



Optimisation d'architecture d'électrode poreuse pour pile à combustible à oxyde solide

Denis Roussel

► **To cite this version:**

Denis Roussel. Optimisation d'architecture d'électrode poreuse pour pile à combustible à oxyde solide. Matériaux. Université Grenoble Alpes, 2015. Français. <NNT : 2015GREAI019>. <tel-01206854>

HAL Id: tel-01206854

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01206854>

Submitted on 29 Sep 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Denis ROUSSEL

Thèse dirigée par **Christophe MARTIN**

préparée au sein **du laboratoire SIMaP**
et de l'**École doctorale IMEP²**

Optimisation d'architecture d'électrode poreuse pour pile à combustible à oxyde solide

Soutenance prévue le **29 janvier 2015**,
devant le jury composé de :

M., Sylvain Meille

Maître de Conférences, HDR, MATEIS, INSA Lyon, Rapporteur

M., Alejandro Franco

Professeur, LRCS, Université de Picardie, Rapporteur

Mme, Deborah Jones

Directeur de Recherche, CNRS, Institut Charles Gerhardt, Montpellier,
Examineur

M., Jérôme Laurencin

Ingénieur de Recherche, HDR, CEA, Grenoble, Examineur

M., Jonathan Deseure

Maître de Conférences, LEPMI, Grenoble, Examineur

M., Christophe Martin

Directeur de recherche, CNRS, SIMaP, Université Grenoble Alpes, Directeur de
thèse



Résumé

Ce projet se place dans le cadre du développement des nouvelles technologies de l'énergie respectueuses de l'environnement. Les piles à combustibles à oxydes solides (SOFC, *Solid Oxide Fuel Cell*) permettent, pour les applications stationnaires, la génération de puissance de 1kW à 2MW avec un rendement électrique pouvant atteindre 70 %. Elles fonctionnent à très hautes températures, typiquement entre 700 °C et 1000 °C. La cellule d'une SOFC est constituée d'un électrolyte dense pris en sandwich entre deux électrodes poreuses (anode et cathode). Les électrodes poreuses, élaborées à partir de poudres céramiques, représentent un élément critique de l'assemblage. En effet, elles doivent être suffisamment poreuses pour optimiser à la fois la diffusion des gaz et les réactions électrochimiques. Cette nécessité est en contradiction avec l'exigence d'une bonne tenue mécanique. Cette contradiction doit pouvoir être résolue en proposant des microstructures d'électrodes poreuses hiérarchisées ou anisotropes. L'objectif de cette thèse est de montrer différentes voies possibles pour optimiser l'électrode en s'appuyant en particulier sur des simulations numériques et sur des caractérisations tomographiques.

Les électrodes sont élaborées en utilisant deux protocoles différents conduisant à des porosités isotropes et anisotropes. Les échantillons anisotropes sont préparés en utilisant la méthode de moulage par congélation à partir de poudres YSZ/LSM, typiques de matériaux d'électrode. Cette méthode de fabrication conduit à une porosité hiérarchisée. La porosité totale est définie par le taux de chargement dans la barbotine initiale. La microporosité diminue avec la température de frittage et la taille des macropores est fonction de la vitesse de solidification. Les échantillons isotropes sont préparés en utilisant des agents porogènes avec des caractéristiques identiques aux échantillons anisotropes.

Ces électrodes sont caractérisées par la technique d'Archimède pour déterminer les taux de porosités (macro et micro) et par microscopie à balayage pour connaître la taille des macroporosités. Des images tridimensionnelles des microstructures sont obtenues par FIB-SEM (Focused Ion Beam, $15 \mu\text{m}^3$) et par nanotomographie-X ($75 \mu\text{m}^3$), avec des résolutions de 10 nm et 75 nm, respectivement. Le rendement énergétique d'une électrode dépend de différents paramètres : composition YSZ/LSM, taux de porosité, taille des particules, conductivités électronique/ionique et résistance électrochimique. Ces paramètres sont étudiés en utilisant des microstructures numériques associées à un réseau de résistance. Les simulations permettent de déterminer les facteurs qui contrôlent la conductivité effective. Ces microstructures numériques sont élaborées à l'échelle de la taille des particules en utilisant le code dp3D basé sur la méthode des éléments discrets (DEM) et développé au sein du laboratoire SIMaP. Nous montrons par exemple qu'en dessous d'une certaine épaisseur, la composition YSZ/LSM a très peu d'influence sur la conductivité effective. Une méthode a également été développée pour calculer cette conductivité effective à partir d'une image de FIB prenant en compte la résistance électrochimique aux points triples (gaz, YSZ, LSM).

La tenue mécanique des différentes microstructures est testée en compression jusqu'à la rupture. En parallèle, des calculs sur image, couplés à la DEM sont effectués pour simuler les propriétés mécaniques. Nous comparons le comportement des microstructures homogènes (obtenues avec des agents porogènes) et celui des microstructures anisotropes. Les modules et les contraintes à rupture sont surestimés par les simulations. Qualitativement, les résultats expérimentaux et de simulation montrent des mécanismes de rupture cohérents entre eux. Par ailleurs, les modules et les contraintes à rupture sont différents entre les deux types d'échantillon (anisotrope et isotrope). Cette anisotropie peut être utilisée pour optimiser les propriétés mécaniques suivant une direction.

Abstract

This project is involved in the development of new green power sources. Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) can achieve an output power of 1kW to 2MW and an energy conversion of up to 70%. Temperatures between 700 °C and 1000 °C are required. A typical cell is made of an electrolyte sandwiched between two porous electrodes (anode and cathode). Porous electrodes are elaborated from ceramic powders and are critical components of the whole structure. These electrodes need to be porous enough to optimize gaz diffusion and electrochemical reactions. This requirement is antagonist to the need of a good mechanical strength. This conflict could be solved using hierarchical or anisotropic electrode microstructures. The aim of this thesis is to investigate possible ways to optimize an electrode. Numerical simulations and nanotomography characterizations are used for this purpose. Electrodes are elaborated using two different protocols leading to anisotropic and isotropic porosities. Anisotropic samples are prepared by freeze-casting from a slurry of YSZ and LSM, which are typical materials for SOFCs. Freeze-casting leads to a hierarchical porosity. The overall porosity is controlled by the loading of the slurry. The microporosity decreases with sintering temperature and the macropore size is function of the freezing rate. Isotropic samples are processed using pore formers. The size and the amount of pore formers are selected to match the characteristics of the anisotropic samples.

These electrodes are characterized with Archimedes technique to determine the porosity, and with scanning electron microscope (SEM) to obtain the size of macropores. Three dimensional images of the microstructures are captured using focused ion beam (FIB-SEM tomography) technique (10 nm resolution) and using X-ray nanotomography (75 nm resolution). The overpotentials in an electrode depend on different parameters: composition of YSZ/LSM, porosity, particle sizes, electronic/ionic conductivities and electrochemical resistance. These parameters are studied on numerical microstructures coupled with a resistor network. These numerical microstructures have been generated at the scale of particles, using a numerical code based on the discrete element method (DEM). Simulations can be used to determine the limiting factor on the effective conductivity. For example, we show that the composition of YSZ/LSM in a sample matters little for electrodes below a certain thickness. A new method has also been developed to compute the effective conductivity from a FIB-SEM image taking into account the electrochemical resistance at the triple point boundaries between gaz, YSZ and LSM.

The mechanical response of the elaborated microstructures are tested in compression up to the fracture. In parallel, DEM simulations are performed to simulate mechanical properties based on 3D images. The mechanical behaviours of homogeneous samples (with pore formers) and anisotropic samples are compared. The yield strength and stiffness are overestimated by simulations. Qualitatively, experimental results and simulations show consistent failure mechanisms. Moreover, the yield strength and stiffness are different in the two types of sample (anisotropic and isotropic). Such an anisotropy could be used to optimize mechanical properties in one direction.

Remerciements

Ainsi s'achève mon projet de recherche commencé il y a trois ans. Une thèse est souvent considérée comme un travail solitaire et j'aimerais profiter de ces quelques lignes pour démontrer le contraire. En particulier, cette thèse rentre dans le cadre d'un projet ANR international comprenant deux groupes de travail, un au SIMaP et un à l'Université de Washington. Nous avons ainsi été cinq à travailler sur ce projet :

- Christophe Martin, mon directeur de thèse
- David Jauffrès, au départ post-doc au SIMaP, puis membre permanent
- Aaron Lichtner, doctorant à l'université de Washington
- Rajendra Bordia, directeur de thèse d'Aaron

Les résultats de ce projet synthétisés dans ce manuscrit sont issus d'une collaboration étroite avec chacune de ces personnes. Je tiens tout d'abord à remercier Christophe qui m'a épauler pendant ces trois ans. Il a su me guider tout au long de ce périple tout en me laissant une certaine liberté d'action. David a également jouer un rôle de mentor pour moi, en particulier au début de l'aventure. Ses compétences et sa pédagogie m'ont permis d'avancer, de comprendre et de visualiser le travail à accomplir. Une grande partie des résultats n'aurait pas pû être présentée sans l'aide d'Aaron. La complicité que nous avons développée au cours des 18 mois à travailler ensemble (9 mois chacun dans le laboratoire de l'autre) nous a permis d'obtenir très rapidement des résultats intéressants. Les rapports professionnels du début ont depuis bien évolués et ceci grâce au tempérament de chacun qui fait que le travail a toujours été agréable à leur côté.

Mais l'environnement de travail ne se cantonne pas uniquement aux membres du projet dans lequel on travaille. J'ai effectué cette thèse en grande partie au laboratoire SIMaP dans le groupe GPM2. Je peux aujourd'hui dire la chance que j'ai eu de tomber dans un laboratoire tel que celui-là. Je ne listerai pas tous les membres permanents qui y travaillent mais ils se reconnaîtront, qu'ils soient chercheurs, membre de l'administration ou technicien. Chacun d'eux, à un moment où à un autre, a été là pour moi. Les discussions sont souvent intéressantes, parfois enrichissantes, de temps en temps bruyantes, mais toujours agréables. Je n'oublie pas, bien entendu, les membres temporaires (labiles, passagers ou éphémères sont également de bons antonymes) dont je fais partie. Qu'ils soient stagiaire, doctorant, post-doctorant ou de passage, ils sont toujours là dans les bons et les (rares) moins bons moments. Là encore je ne listerai pas toutes les personnes que j'ai pu croiser. Je citerai tout de même Jérémy, Édouard et Benjamin. Nous avons commencé ensemble et nous finissons ensemble (à peu de chose près), bien joué les gars !

Cette thèse m'a permis de faire de nombreuses rencontres. J'ai eu la chance de pouvoir participer à plusieurs conférences internationales et les échanges que j'ai pu avoir avec les autres intervenants ont toujours été constructifs. Les formations proposées par l'école doctorale m'ont également permis de découvrir des personnes travaillant sur

des sujets différents et là encore, les rapports ont évolué très vite au fil des rencontres. Enfin les 9 mois passés à l'université de Washington m'ont permis de découvrir un environnement complètement différent. Ce temps passé à Seattle a été l'occasion pour moi de rencontrer des personnes à travers différentes activités, de nouveaux collègues de travail, et des personnes que je n'aurais jamais eu la chance de rencontrer si je n'avais pas fait une mission là-bas.

Cette thèse a été pour moi un projet passionnant et prenant. Et comme toute passion, elle est chronophage et a souvent empiété sur ma vie personnelle. J'aimerais donc pour finir remercier ces personnes pour qui cette thèse n'a pas forcément été synonyme de plaisir. Je veux bien entendu parler de mes parents, qui m'ont hébergé et nourri pendant un certain temps et qui ont toujours été présents. Et enfin, je veux parler de ma copine au début de cette thèse, et qui est maintenant ma femme.

Table des matières

Introduction	1
1 Les piles à combustible	5
1.1 État de l'art	6
1.2 Les piles à combustible à oxyde solide	11
1.3 Électrodes de pile à combustible à oxyde solide	15
1.4 Optimisation d'électrodes poreuses	25
1.5 Conclusion	32
2 Préparation et caractérisation des microstructures	35
2.1 Introduction	36
2.2 Moulage par congélation	38
2.3 Préparation des échantillons isotropes	51
2.4 Caractérisation des microstructures	53
2.5 Simulations par la méthode aux éléments discrets	62
3 Conductivité dans une électrode poreuse	73
3.1 Introduction	74
3.2 Calcul de conductivité par un réseau de résistance	76
3.3 Calcul de conductivité effective par FFT : méthode et validation	94
3.4 Application à des microstructures réelles	104
3.5 Conclusion	114
4 Propriétés mécaniques	115
4.1 Introduction	116
4.2 Essais de compression sur des électrodes poreuses	119
4.3 Simulation du comportement mécanique à partir d'images de tomographie	132
4.4 Conclusion	147
Conclusion et perspectives	149
Bibliographie	155

Liste des figures	III
Liste des tableaux	VII
A Appareillage utilisé pour mouler par congélation	IX
B Granulométrie 2D	XIII
C Résolution d'un système de réseau de résistance	XV
D Vérification de l'état quasi-statique pendant les simulations de compression simple	XVII
E Facteur de taille pour les microstructures numériques	XIX

Introduction

L'humanité est confrontée à un défi grandissant : celui de la demande énergétique. Comme le montre la figure 1, les besoins énergétiques ont pratiquement été multipliés par 10 au cours du siècle dernier.

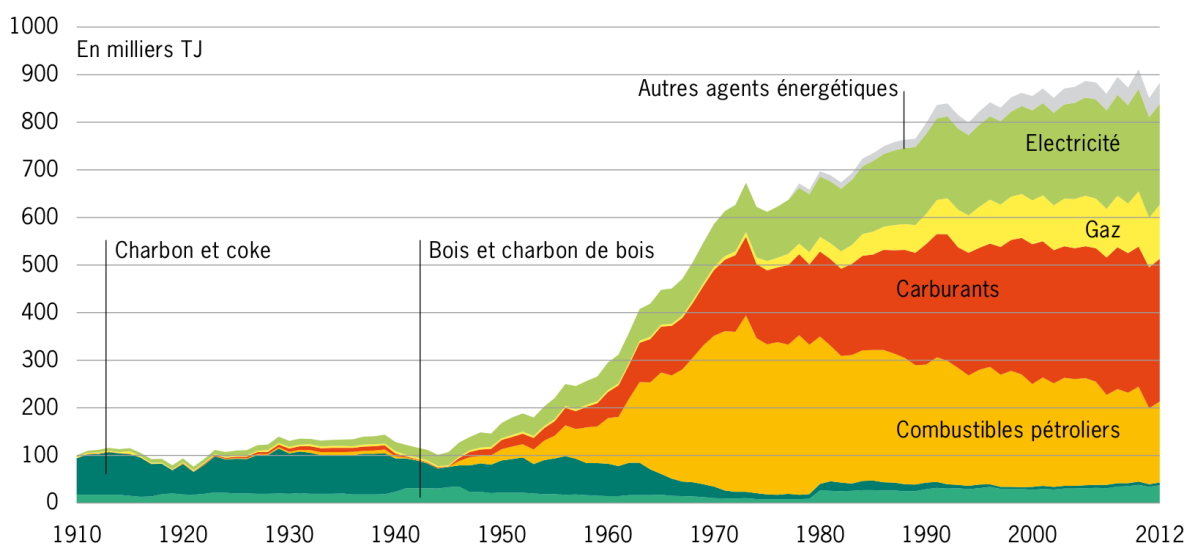


FIGURE 1 – Consommation énergétique dans le monde [Panorama, 2014]

Jusqu'à présent, la majorité de notre énergie est produite à partir de réserves fossiles : charbon, pétrole, gaz. Tôt ou tard, ces réserves viendront à disparaître et ne pourront plus répondre aux besoins énergétiques de la population. D'autres part, une prise de conscience des problèmes de pollution a amené les pays industrialisés à limiter l'utilisation des énergies fossiles et à légiférer sur la diversification des sources d'énergies (protocole de Kyoto en 1997). Des nouvelles techniques de production énergétique doivent donc être développées. Les piles à combustible peuvent contribuer à apporter une part de la solution à ce défi.

Une pile à combustible transforme une énergie chimique en énergie électrique. Cette transformation s'effectue avec un très bon rendement et ne produit pas de pollution lors de son utilisation. Un rendement énergétique est définie comme le rapport de la quantité d'énergie introduite (énergie chimique) par la quantité d'énergie produite (énergie électrique). Le tableau 1 donne quelques exemples de moyens de production d'énergie électrique à partir de différentes sources d'énergie, ainsi que leur rendement et leur impact écologique.

TABLEAU 1 – Liste de différents moyens de productions d’électricité, les énergies utilisées ainsi que la puissance générée [Fritsche, 2007; van der Zwaan, 2013]

Moyen de production	Type d’énergie	Puissance max	Rendement	Pollution
Centrale nucléaire	Nucléaire	1500 MW	33 %	2 à 14 g (CO_2) /kWh
Centrale thermique	Thermique	700 MW	40 %	430 g (CO_2) /kWh
Barrage hydroélectrique	Mécanique	500 MW	60 à 90 %	4 à 39 g (CO_2) /kWh
Éolienne	Mécanique	5 MW	35 %	3 à 22 g (CO_2) /kWh
Photovoltaïque	Rayonnante	1000 W m ⁻²	15 %	60 à 150 g (CO_2) /kWh
Piles à combustible	Chimique	2 MW	60 %	

L’industrialisation des piles à combustible est très récente. La pollution liée au cycle de vie d’une pile à combustible (fabrication, fonctionnement et recyclage) n’est donc pas encore parfaitement établie. Ces émissions sont cependant suffisamment faibles pour envisager le remplacement de certaines unités de production d’électricité par des piles à combustible. Au départ cantonné à des projets de générateur dans des bâtiments, l’utilisation de pile à combustible est aujourd’hui beaucoup plus diverses : automobile, générateur individuel, ...

La cellule d’une pile à combustible à oxyde solide est constituée d’une électrolyte dense prise en sandwich entre deux électrodes poreuses (anode et cathode). Des progrès significatifs ont été accomplis ces dernières années dans le domaine des matériaux d’électrodes et d’électrolyte afin d’améliorer les conductivités effectives et/ou de diminuer les températures de fonctionnement. Des prototypes industriels ont été développés et ont mis en évidence des problèmes de dégradations électrochimique et mécanique. Ce dernier point est particulièrement critique car l’endommagement de la cellule peut conduire à sa destruction complète. Les électrodes poreuses, fabriquées à partir de poudres céramiques, représentent un élément critique de l’assemblage. En effet, elles doivent être suffisamment poreuses pour optimiser la diffusion des gaz. Cette nécessité est en contradiction apparente avec l’exigence d’une bonne tenue mécanique. Cette contradiction doit pouvoir être résolue en proposant des microstructures d’électrodes poreuses innovantes. En particulier, des électrodes poreuses, hiérarchisées, ou présentant une anisotropie, peuvent permettre de répondre à la double préoccupation des performances électrochimique et mécanique.

La thèse présentée ici rentre dans le cadre du projet ANR (Agence Nationale pour la Recherche) international OPTIMA_SOFC. Il a pour objectif de montrer différentes voies possibles pour optimiser une cellule de pile à combustible à oxyde solide. Ce projet a fait l’objet d’une collaboration étroite entre le laboratoire SIMaP et l’Université de Washington à Seattle (USA). Ainsi, la partie expérimentale de la thèse s’est déroulée

à UW pendant une durée de 9 mois. Des analyses de tomographie ont pu être réalisées au synchrotron de Grenoble. Enfin, les simulations ont été effectuées au laboratoire SIMaP.

Dans le premier chapitre, nous établirons un état de l'art des piles à combustible. Nous détaillerons le principe de fonctionnement et le rôle des différents composants. L'optimisation d'une cellule de pile à combustible est l'objet de travaux de recherche qui seront analysés. Dans le second chapitre, nous détaillerons la fabrication d'une électrode de pile à combustible à oxyde solide, à la fois d'un point de vue expérimental mais également par des simulations. Les électrodes sont fabriquées expérimentalement en utilisant deux protocoles différents. La première, relativement classique, consiste à introduire des porogènes. Elle conduit à une porosité homogène. La seconde, fondée sur la congélation de l'eau, conduit à des porosités fortement anisotropes. Cette dernière technique a été mise en œuvre en collaboration avec UW, lors des deux séjours effectués (3 mois et 6 mois). Ces électrodes sont ensuite caractérisées et des outils sont utilisés pour créer des images tridimensionnelles représentatives du cœur de ces microstructures. Enfin, un code de simulation développé au laboratoire SIMaP permet de reproduire des électrodes de piles à combustible à l'échelle de la taille de particule de céramique. Les chapitres 3 et 4 rassemblent les résultats obtenus sur l'optimisation d'une électrode de pile à combustible. Le chapitre 3 se concentre sur l'optimisation de la conductivité électronique et ionique. Le rendement d'une électrode est en effet lié à différents paramètres : composition, densité, taille, . . . Ce chapitre permet, grâce aux simulations, d'explorer ces différents paramètres et de déterminer ceux qui contrôlent la quantité d'électricité produite. Une méthode a également été développée pour permettre le calcul de la conductivité effective d'une électrode fabriquée expérimentalement à partir d'une image tridimensionnelle. Le chapitre 4 discute de l'aspect mécanique en comparant dans un premier temps les microstructures homogènes aux microstructures anisotropes. Dans un second temps, les simulations sont utilisées pour comprendre les mécanismes de rupture dans les électrodes.

Chapitre 1

Les piles à combustible

Sommaire

1.1	État de l'art	6
1.1.1	Historique des piles à combustible	6
1.1.2	Principe de fonctionnement	8
1.1.3	Les différents types	9
1.2	Les piles à combustible à oxyde solide	11
1.2.1	Avantages et inconvénients	11
1.2.2	Architecture d'une SOFC	12
1.3	Électrodes de pile à combustible à oxyde solide	15
1.3.1	Mécanismes	15
1.3.2	Puissance	18
1.3.3	Mise en œuvre	19
1.3.4	Caractérisation	20
1.4	Optimisation d'électrodes poreuses	25
1.4.1	Effets des paramètres de fonctionnement	25
1.4.2	Modélisation par spectroscopie d'impédance	27
1.4.3	Optimisation numérique	28
1.5	Conclusion	32

1.1 État de l'art

1.1.1 Un peu d'histoire¹

On peut considérer l'origine de la pile à combustible à la découverte à la fin du XVIII^e siècle de l'électrolyse de l'eau par les chimistes Anglais William Nicholson et Johann Ritter. L'électrolyse de l'eau consiste à transformer l'eau (H_2O) en dihydrogène (H_2) et dioxygène (O_2). En 1802, Humphry Davy fait une expérience durant laquelle il reçoit une petite décharge électrique au contact de deux électrodes de carbone séparées par un électrolyte d'acide nitrique. Certains considèrent cette expérience comme étant la première pile à combustible construite. Malheureusement pour Humphry Davy, son invention est ignorée par la communauté scientifique à cause du manque de documentation de son expérience.

En 1838, Christian Friedrich Schoenbein de l'Université de Bâle mesure un courant électrique en combinant de l'oxygène et de l'hydrogène entre deux électrodes. Il partage sa découverte avec William Robert Grove qui publie un article un an plus tard décrivant le principe d'une pile à combustible [Grove, 1839]. On parle à l'époque de pile voltaïque à gaz. Grove publie un autre article 4 ans plus tard [Grove, 1843] et crée une batterie appelée « Pile de Grove » qui sera utilisée par la Compagnie de Télégraphe Américaine jusqu'en 1860. Cette pile consiste en deux compartiments étanches, chacun comprenant une électrode poreuse de platine plongée dans de l'acide sulfurique, alimentés respectivement par de l'hydrogène et de l'oxygène. Comme la cellule seule ne produit pas assez d'électricité pour être utilisable, Grove assemble plusieurs électrodes en série ce qui lui permet d'obtenir des tensions plus élevées. Il nomme son invention « batterie à gaz ». Il montre alors qu'un courant constant peut être généré entre les électrodes et observe que de l'eau et de la chaleur sont produits lors de la réaction. Même s'il ne peut quantifier les produits de la réaction, il prédit que le point clé est d'augmenter « la surface d'action » entre les composants.

S'ensuit durant quelques années un débat scientifique sur le fonctionnement de la pile de Grove, avec d'un côté Grove et Schoenbein soutenant que le phénomène est purement chimique (transformation de la matière) et de l'autre côté un groupe de scientifique emmené par Johann Poggendorff expliquant que la pile produit de l'électricité grâce à des lois de contacts (phénomène physique). Il faut attendre 1893 pour que Friedrich Wilhelm Ostwald apporte une contribution décisive à la compréhension de la pile de Grove. Il explique le fonctionnement de la pile en associant des mesures

1. Cette section est tirée des sources suivantes :

- www.americanhistory.si.edu/fuelcells/intro.htm
- www.fueleconomy.gov/feg/fcv_pem.shtml
- Association Française pour l'Hydrogène et les Piles à Combustible [2011]
- Clefs du CEA [2005]

de propriété physique à des analyses chimiques. La réaction ne se fait pas uniquement en fonction des différents composants (électrodes, électrolyte et combustible), mais également en fonction de la thermodynamique et de la cinétique de la réaction du combustible à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte.

Le terme « pile à combustible » semble apparaître pour la première fois en 1889² lorsque Ludwig Mond et son assistant Charles Langer parviennent à fabriquer une pile en utilisant de l'air et du gaz de houille comme combustible. Le développement de la pile de Grove prend son essor 50 ans après son invention lorsque le lien est établi entre l'efficacité de la pile et l'augmentation de la surface de contact entre les différents composants. Les électrodes sont ainsi imprégnées de poudre de platine et sont liées à un matériau poreux dans lequel l'électrolyte liquide est contenu. Les principaux problèmes rencontrés à cette époque sont liés au type de matériau utilisé pour les différents composants et aux fuites de gaz entre les compartiments qui empêchent d'atteindre des hautes tensions même en combinant plusieurs cellules et limitent la durabilité de la pile. Les chercheurs observent également que seuls les métaux précieux tel que le platine, permettent d'obtenir des rendements élevés.

La fin du XIX^e siècle est également le temps d'un grand débat sur la possible production d'électricité à partir de matière première bon marché, c'est-à-dire le charbon et le gaz [Electrical World Journal, 1895]. Un consensus est trouvé sur le fait que les piles à combustible sont des systèmes complexes et coûteux, incapables de rivaliser avec des batteries « classiques ». Dans la période qui suit, le développement de batteries classiques permet de les utiliser dans différentes applications et notamment dans l'automobile. Il est bon de rappeler que dans le premier quart du XX^e siècle, un tiers de toutes les automobiles étaient électriques. Les piles à combustible ne sont alors utilisées à cette époque qu'à des fins de recherche dans les laboratoires. Un siècle plus tard, le marché des véhicules électriques explose et les piles à combustible sont maintenant considérées matures pour y être intégrées.

La pile à combustible devient un sujet de recherche de plus en plus populaire au cours du XX^e siècle. L'importance de la cinétique et des réactions électrochimiques est démontrée. De nouveaux électrolytes fonctionnant à plus haute température sont découverts et conduisent aux piles à combustible qui sont étudiées aujourd'hui : les oxydes solides, l'acide phosphorique, les carbonates fondus. À la fin du XX^e siècle, la pile à combustible arrive dans l'industrie. La NASA l'utilise ainsi dans son programme *American Apollo Program* [Cable and Sofie, 2007]. La recherche s'intensifie, comme le montre la figure 1.1 qui compare le nombre de références contenant le terme *Fuel Cell* au nombre de références contenant le terme *Battery*, on s'aperçoit que même si la recherche sur ce dernier est en constante évolution, la recherche sur les piles à combustible attire de plus en plus depuis le début du XXI^e siècle, au point que les deux

2. Il apparaît officiellement en 1922 dans le journal *Transactions of the Faraday Society* [Rideal, 1922]

sujets contiennent maintenant un nombre de références du même ordre de grandeur³.

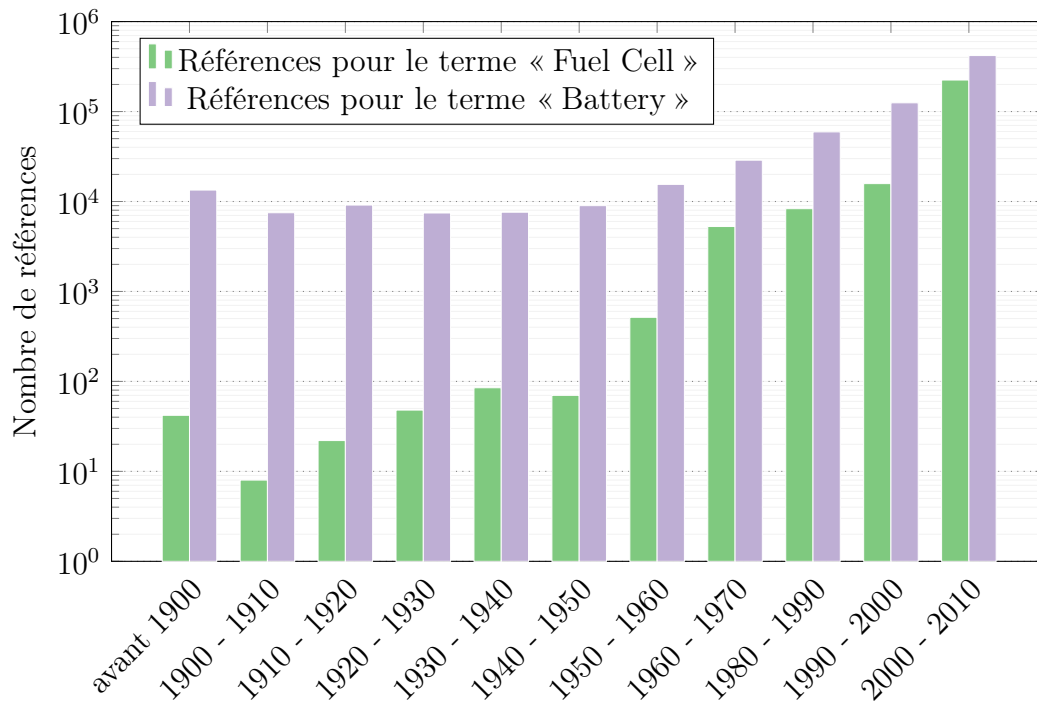


FIGURE 1.1 – Nombre de références dans *Google Scholar* contenant le terme *Fuel Cell* ou *Battery* entre 2 dates spécifiques.

1.1.2 Principe de fonctionnement

Une pile à combustible est un appareil qui permet de convertir l'énergie chimique d'un combustible et d'un oxydant en énergie électrique. Son architecture est similaire à celle d'une batterie. Une pile à combustible est composée de deux électrodes (une anode et une cathode) séparées par un électrolyte (Figure 1.2). Le combustible (hydrogène par exemple) est injecté à l'anode où il est oxydé et libère des électrons dans le circuit. L'oxydant (oxygène par exemple) est injecté à la cathode où il est réduit grâce aux électrons issus du circuit extérieur. Les électrons se déplacent de l'anode à la cathode par un circuit extérieur qui produit un courant électrique continue. Un électrolyte conduit les ions entre les deux électrodes mais pas les électrons. Les produits de la réaction sont de l'eau pure et de la chaleur. Une pile à combustible peut ainsi être vue comme une usine chimique produisant continuellement de l'électricité tant qu'elle est approvisionnée en combustible.

À l'inverse des batteries, les électrodes (cathode et anode) des piles à combustible ne subissent pas, a priori, de transformation chimique pendant l'opération. Elles peuvent ainsi générer du courant tant qu'elles sont approvisionnées en combustible.

3. La comparaison s'effectue en utilisant le nombre de résultats trouvés avec *Google Scholar*. Même si ces chiffres ne sont pas très précis, ils donnent une idée relativement correcte sur l'évolution de la recherche dans un domaine particulier.

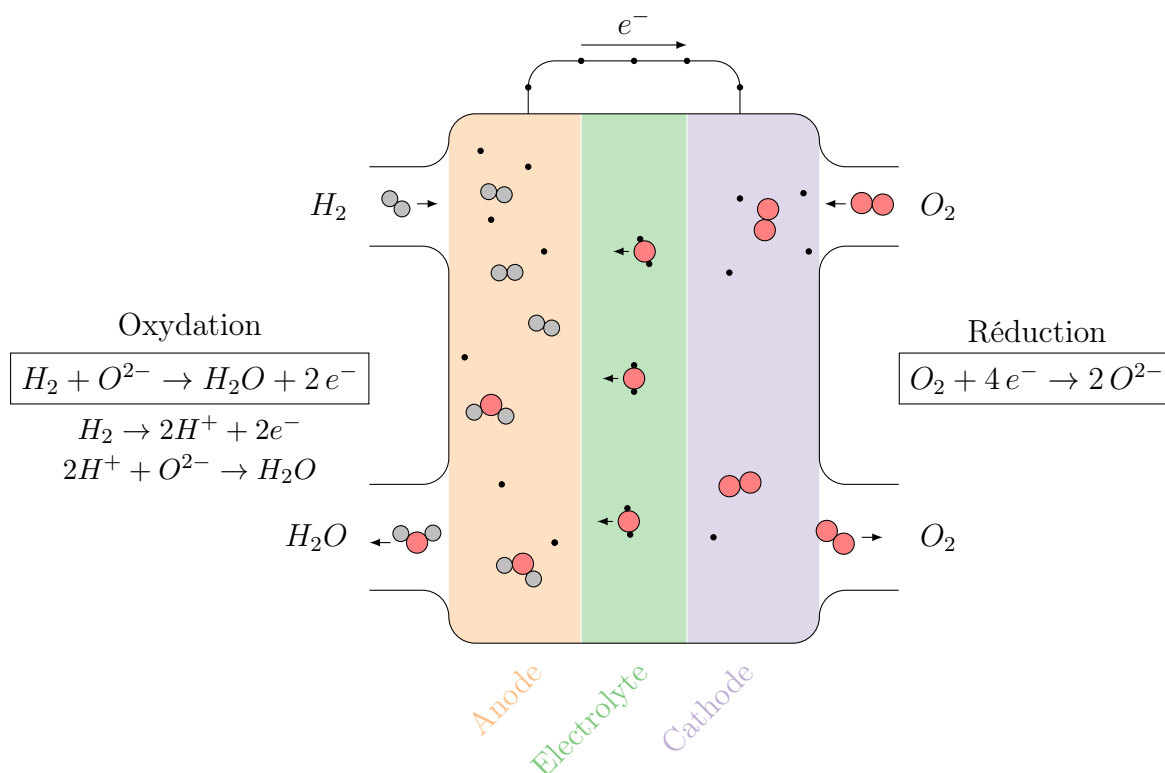


FIGURE 1.2 – Principe général d'une pile à combustible

1.1.3 Les différents types

Une pile à combustible est donc composée de cinq éléments : la cathode, l'anode et l'électrolyte qui constituent la structure de la cellule et l'oxydant et le combustible qui sont les réactants.

La nature de chacun de ces éléments peut varier, modifiant ainsi le(s) produit(s) de la réaction, la température de fonctionnement ou encore la densité d'électron créée. Le tableau 1.1 décrit les principaux types de pile à combustible utilisés ainsi que leurs caractéristiques principales.

TABLEAU 1.1 – Principaux types de pile à combustible.

Appellation	Nom complet Réaction à l'anode Réaction à la cathode Electrolyte (état physique) Température de fonctionnement	Catalyseur utilisé à l'anode Catalyseur utilisé à la cathode Type d'ion échangé
PEMC	Proton Exchange Fuel Cell $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ Polymère acide (solide) 60 à 90 °C	Pt Pt H^+
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell $CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$ $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ Polymère acide (solide) 60 à 90 °C	Pt Pt H^+
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ H_3PO_4 (85 à 100 %) (liquide) 160 à 220 °C	Pt Pt H^+
AFC	Alkaline Fuel Cell $H_2 + 2OH^- \rightarrow 2 H_2O + 2 e^-$ $\frac{1}{2}O_2 + 2H_2O + 2e^- \rightarrow OH^-$ KOH (8 à 12 N) (liquide) 50 à 250 °C	Pt, Ni Pt-Au, Ag OH^-
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell $H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ $\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$ $Li_2CO_3/K_2CO_3/Na_2CO_3$ (liquide) 650 °C	(Ni + 10 %Cr) NiO/Li CO_3^{2-}
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ $\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$ $ZrO_2 - Y_2O_3$ (solide) 700 à 1000 °C	(cermet Ni-ZrO ₂) (perovskites La _x Sr _{1-x} MnO ₃) O^{2-}

1.2 Les piles à combustible à oxyde solide –ou *Solid Oxide Fuel Cell* (SOFC)

Les SOFC sont avec les piles à combustible à échange de proton –ou *Proton Exchange Fuel Cell* (PEMFC), les piles à combustible les plus utilisées par l'industrie, avec plus de 40 acteurs industrielles dans le monde développant activement ces types de pile [Association Française pour l'Hydrogène et les Piles à Combustible, 2011]. Les SOFC travaillent à hautes températures ($> 600\text{ }^{\circ}\text{C}$) et peuvent utiliser différents types de combustible : hydrogène mais également des hydrocarbures. Dans le cas de l'utilisation d'hydrocarbures, les hautes températures de fonctionnement permettent de faire du reformage à l'intérieur même de la pile. Le reformage est une réaction chimique qui transforme des hydrocarbures lourds en hydrogène et en hydrocarbures plus légers. On augmente ainsi le rendement énergétique.

1.2.1 Avantages et inconvénients

Les SOFC possèdent un électrolyte solide. Cette caractéristique leur procure plusieurs avantages comparés à d'autres types de pile à combustible :

- L'utilisation de matériaux céramiques moins onéreux (pas de catalyseurs à partir de métaux précieux).
- L'utilisation de céramique limite les problèmes de corrosion.
- L'électrolyte solide est lié directement aux électrodes (pas besoin de conteneur).
- Une température de fonctionnement ($> 600\text{ }^{\circ}\text{C}$) qui permet des cinétiques de réaction élevées et autorise le reformage à l'intérieur même de la pile lorsque des hydrocarbures sont utilisés comme combustible.
- Production de chaleur en plus d'énergie électrique (cogénération) dû à l'enthalpie négative de la réaction.

Ces propriétés impliquent cependant quelques inconvénients :

- Plusieurs cellules sont liées par des interconnecteurs métallique (Ni le plus souvent) afin d'augmenter la puissance de la pile. Ces interconnecteurs sont situés dans des points chauds et sont sensibles aux hautes températures.
- Le contact entre un matériau dense (électrolyte) et un matériau poreux (électrode) n'est pas aisé.
- La dilatation thermique différentielle des matériaux peut endommager la structure.
- Les procédés de mise en forme des céramiques sont plus complexes à mettre en œuvre que pour les métaux.

Durant ces dernières décennies, les efforts se sont donc concentrés sur la diminution de la température de fonctionnement d'une SOFC (à rendement équivalent) et à mettre au point des techniques de mise en forme qui permettent d'améliorer les propriétés fonctionnelles. Une température de fonctionnement de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ permettrait ainsi d'avoir

des piles plus performantes [Petruzzi et al., 2003]

1.2.2 Architecture d'une SOFC

L'intensité de courant produit par une cellule de pile à combustible est déterminée par la nature des réactants (oxydant et combustible), ainsi que par le potentiel imposé entre l'anode et la cathode. Pour augmenter l'intensité de courant ou le potentiel, plusieurs cellules sont assemblées pour former un empilement. Les cellules de pile à combustible sont alors reliées entre elles par des inter-connecteurs et peuvent être liées de trois façons différentes : en série (augmentation de l'intensité), en parallèle (augmentation du potentiel) ou une combinaison des deux. Plusieurs architectures ont ainsi été développées. Les sous-partie suivantes sont inspirées de la thèse de Rotureau [2005].

Technologie tubulaire

Originellement développée par Siemens-Westinghouse [Hassmann, 2001], la technologie tubulaire est la plus courante. Les cellules, composées d'une cathode, d'un électrolyte et d'une anode, sont fixées sur un support tubulaire (figure 1.3), ouvert à une extrémité et fermé à l'autre ce qui permet de contrôler facilement la pression du gaz à l'intérieur du tube. La longueur du tube peut aller jusqu'à 1.5 m pour un diamètre de 15 à 20 mm. Le support doit être poreux (typiquement 50 % de porosité) afin que l'air puisse réagir avec la cathode. Les cellules sont liées entre elles par un inter-connecteur de nickel.

Le combustible circule librement à l'extérieur des tubes, permettant ainsi la récupération des gaz produits. L'oxydant quant à lui circule à l'intérieur des tubes.

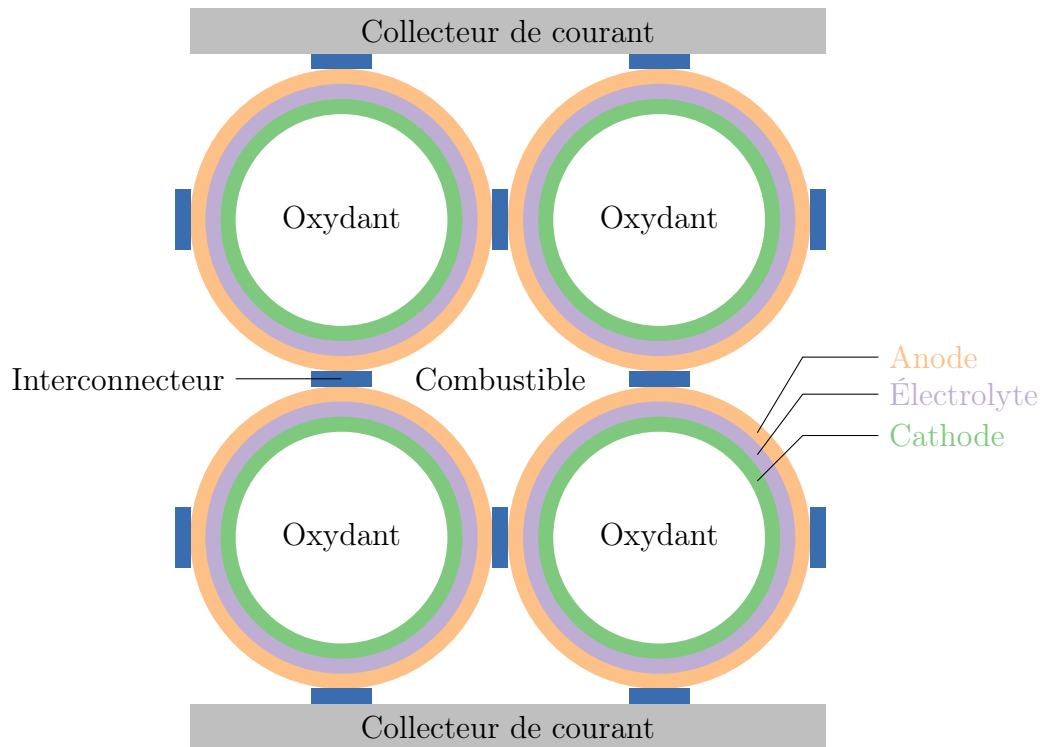


FIGURE 1.3 – Technologie tubulaire

Technologie à configuration rayée

Les cellules sont supportées par un support poreux tubulaire. À la différence de la technologie tubulaire, une cellule n'est pas clairement délimitée (anode et cathode le long du tube) mais forme un ensemble continu (figure 1.4). Les anodes sont séparées par un électrolyte et un inter-connecteur. Les cathodes sont fixées de la même façon mais sont décalées. Ce type d'assemblage permet d'obtenir des piles massives avec la majorité des composants fixés sur le support poreux. Du fait du décalage entre l'anode et la cathode, les lignes de courant ne sont pas optimales au niveau de l'interstice, ce qui peut entraîner des pertes de charge.

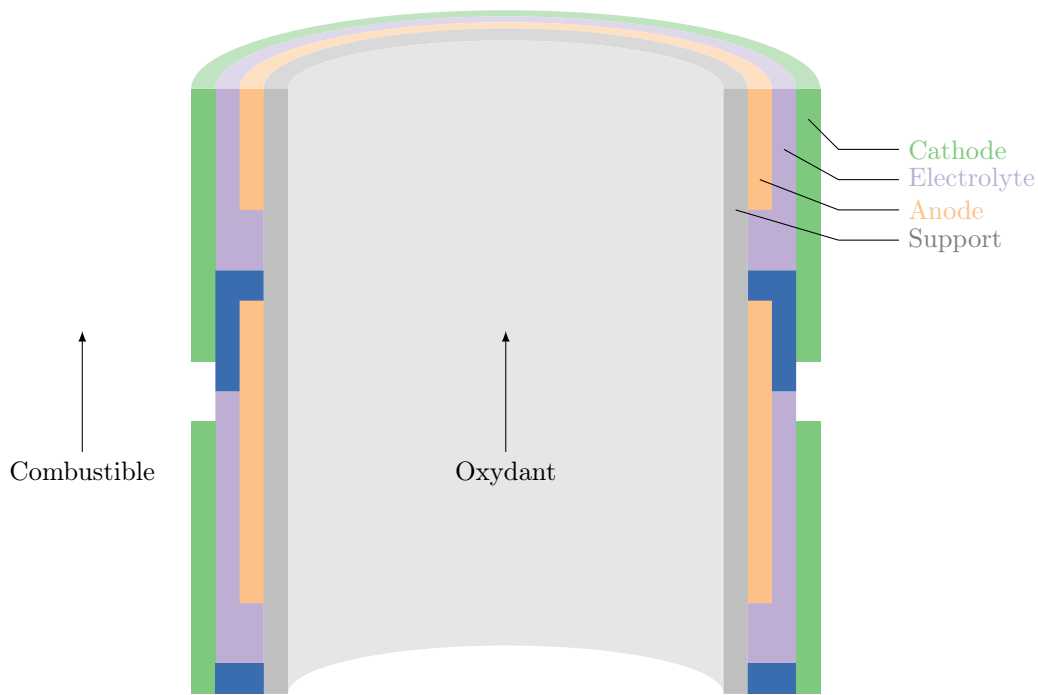


FIGURE 1.4 – Technologie à configuration rayée

Technologie *bell-and-spigot*

Les cellules sont réalisées sous forme conique et sont empilées les unes sur les autres, reliées par un inter-connecteur (figure 1.5). L'avantage ici est que la cathode, l'électrolyte et l'anode sont parfaitement alignés. Les lignes de courant sont donc parallèles. La mise en forme est cependant un peu plus délicate.

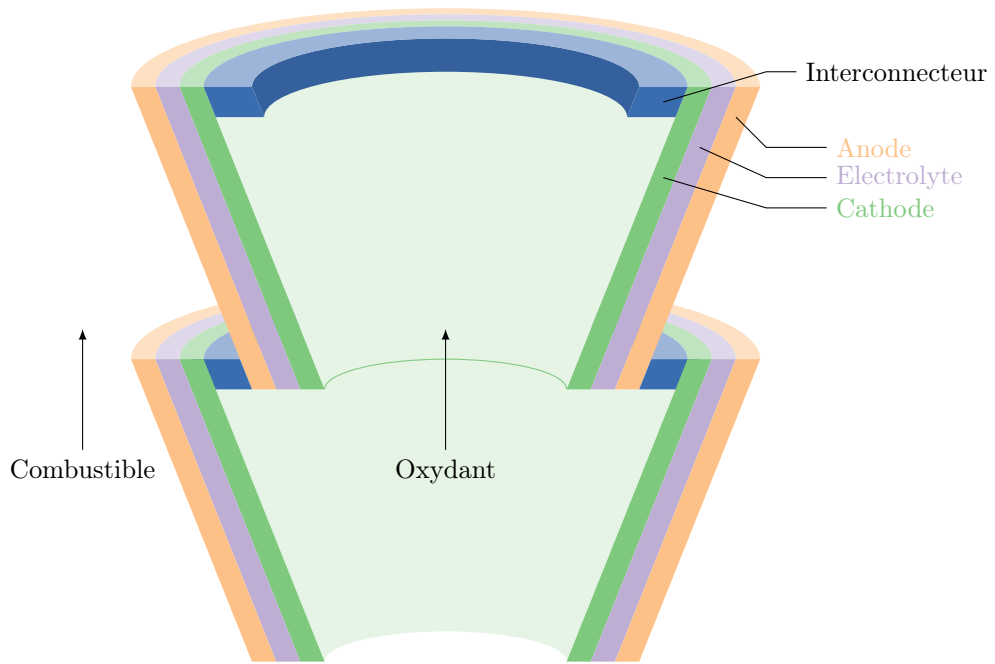


FIGURE 1.5 – Technologie *bell-and-spigot*

Technologie monolithique

Cet agencement schématisé à la figure 1.6 permet d'assembler des cellules à la fois en série et en parallèle. Une structure en nid d'abeille permet de créer des canaux pour laisser circuler les gaz (oxydant et combustible).

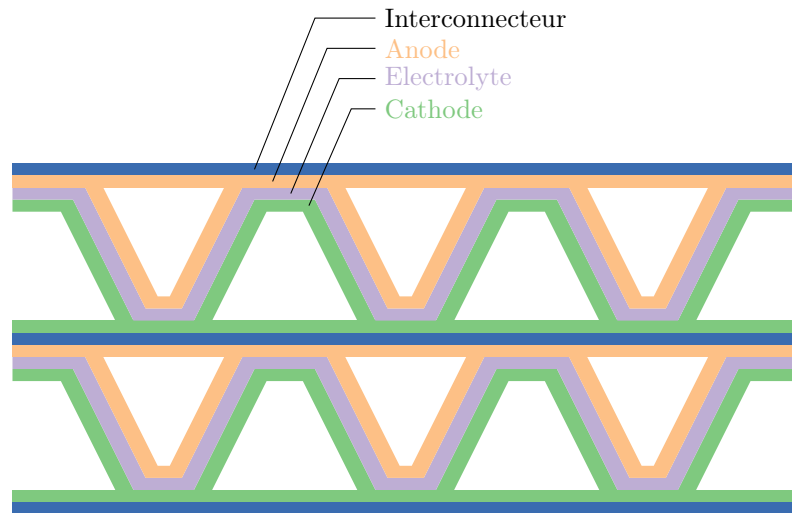


FIGURE 1.6 – Technologie monolithique

1.3 Électrodes SOFC

1.3.1 Mécanismes

Dans les SOFC, l'oxygène et l'hydrogène sont majoritairement utilisés comme oxydant et combustible. Les hydrocarbures peuvent également être utilisés directement comme combustible, la température de fonctionnement d'une SOFC permettant de reformer de l'hydrogène au sein de la pile. L'oxygène se réduit à la cathode suivant la réaction :



L'hydrogène quant à lui s'oxyde à l'anode :



La réaction globale peut donc s'écrire :



Ainsi, à chaque mole d'eau formée, on libère 2 moles d'électrons. Lorsque la réaction s'effectue à température et pression constante, le travail fourni au circuit extérieur est égal à la variation d'enthalpie libre de la réaction également appelée énergie de Gibbs $\Delta_r G$:

$$\Delta_r G_{(T,p)} = -2 \mathcal{F} E \quad (1.4)$$

où \mathcal{F} est la constante de Faraday ($9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$) et E le potentiel de la pile. Cette variation d'enthalpie libre de réaction s'exprime comme une fonction de l'équilibre chimique :

$$\Delta_r G_{(T,p)} = \Delta_r G_{(T,p)}^0 + RT \ln \left(\frac{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}}{p_{H_2O}} \right) \quad (1.5)$$

où $\Delta_r G_{(T,p)}^0$ est la variation standard d'énergie de Gibbs (20 °C, 1 bar), R est la constante des gaz parfait ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T est la température de fonctionnement de la pile en K, p_{O_2} et p_{H_2} sont les pressions partielles en oxygène et en hydrogène à la cathode et à l'anode respectivement, et p_{H_2O} la pression partielle de l'eau produite à l'anode.

La figure 1.7 montre la variation d'enthalpie libre standard en fonction de la température. Cette énergie est négative, ce que signifie que la réaction fournit un travail (réaction exergonique).

On combinant 1.4 et 1.5, on retrouve l'équation de Nernst :

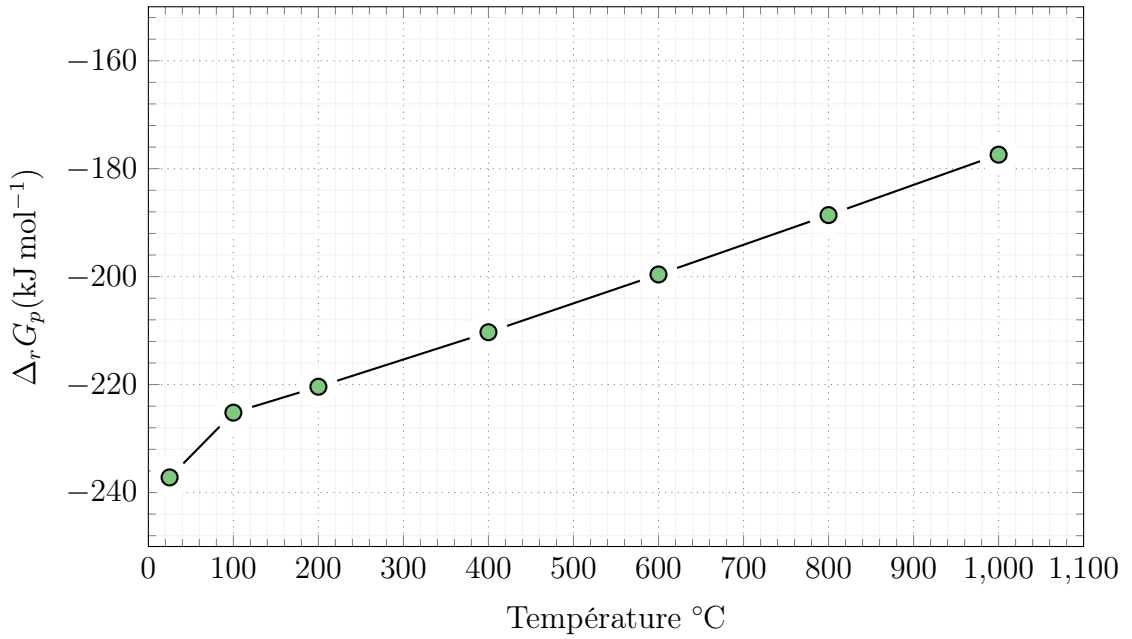


FIGURE 1.7 – Variation d’enthalpie libre de la réaction $O_2 + 2 H_2 \rightarrow 2 H_2O$ [Pukrushpan et al., 2004]

$$E = \frac{\Delta_r G(T,p)}{2 \mathcal{F}} = -\frac{\Delta_r G^0(T,p)}{2 \mathcal{F}} + \frac{RT}{2 \mathcal{F}} \ln \left(\frac{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}}{p_{H_2O}} \right) \quad (1.6)$$

On définit également le potentiel standard E_0 , le potentiel de l’électrode à courant nul, dépendant de la température :

$$E_0 = -\frac{\Delta_r G^0(T,p)}{2 \mathcal{F}} \quad (1.7)$$

Idéalement, le potentiel d’une pile à combustible est égal au potentiel de Nernst (E), qui dépend à la fois des conditions de température et de pression ainsi que de la nature de l’oxydant et du combustible. Dans le cas réel, ce potentiel est inférieur au potentiel de Nernst. Il existe en effet des surtensions au sein de la pile qui sont issues des effets ohmique, de concentration ou d’activation. Le potentiel de la pile s’écrit alors :

$$U = E - \eta_{ohm} - \eta_{con} - \eta_{act} \quad (1.8)$$

η_{ohm} , η_{con} et η_{act} sont respectivement les surtensions ohmique, de concentration et d’activation.

Surtension ohmique

La surtension ohmique est principalement due à la résistance des matériaux au transport des espèces : électrons dans le cas d’un conducteur électronique ou ions dans le cas d’un conducteur ionique. Cette surtension est donnée par la loi d’ohm :

$$\eta_{ohm} = I \cdot R \quad (1.9)$$

où I est la densité de courant en $A m^{-2}$, R est la résistance surfacique en Ωm^{-2} qui inclut à la fois la résistance due aux électrodes mais également la résistance due à l'électrolyte, aux collecteurs de courant, aux inter-connecteurs et également au circuit électrique du système.

Surtension de concentration

La surtension de concentration provient de la diffusion des espèces gazeuses dans les électrodes. Sa valeur dépend donc principalement de la géométrie du système étudié. Les pertes de charges des différents gaz entrant et sortant à l'intérieur des électrodes permettent de déterminer des valeurs de surtension de concentration. Plus la densité de courant est importante, plus cette surtension de concentration devient grande du fait du nombre d'électrons produits ou consommés et donc de la quantité de gaz qui réagit.

Surtension d'activation

À faible courant, la réaction électrochimique est limitée par le transfert d'électron. À haute température, les cinétiques de réaction aux électrodes sont élevées et les surtensions sont alors principalement attribuées à des fuites de gaz à travers la membrane électrolytique, ou à des conductivités électroniques partielles [Haile, 2003]. À des températures moins élevées, l'énergie d'activation ne devient plus négligeable. Les réactions électrochimiques introduisent une surtension d'activation à la fois à l'anode et à la cathode :

$$\eta_{act} \cong \frac{RT}{\alpha n \mathcal{F}} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (1.10)$$

où α est le coefficient de transfert, I_0 est la densité de courant à potentiel nul. Cette équation n'est valable que dans le cas où la réaction se fait dans le sens naturel, c'est-à-dire où la réduction s'effectue à la cathode et l'oxydation à l'anode. C'est une écriture simplifiée d'une loi plus générale, l'équation de Bütler-Volmer :

$$I = I_0 \left\{ \exp \left[\frac{\alpha n \mathcal{F} \eta}{RT} \right] - \exp \left[\frac{(1 - \alpha) \eta \mathcal{F} \eta}{RT} \right] \right\} \quad (1.11)$$

qui est valide pour des réactions dans les deux directions (naturelle type pile ou forcée type électrolyse). L'équation (1.10) peut être approchée par l'équation empirique de Tafel :

$$\eta_{act} = b \log(I_0) - b \log(I) \quad (1.12)$$

où b est la pente de Tafel. L'équation 1.12 implique que les cinétiques de réactions aux électrodes à basse température conduisent à un décalage avec le potentiel standard à courant nul :

$$E_0 - E \cong b \log(I_0) \quad (1.13)$$

Pour les piles à combustibles utilisant le couple oxygène/hydrogène, la réaction à la cathode est limitant (l'électro-oxydation de l'hydrogène étant une réaction rapide) et la surtension d'activation est majoritairement due à la cathode.

1.3.2 Puissance

La puissance d'une pile à combustible est donnée par le produit de la tension aux bornes de la cellule par l'intensité délivrée. La figure 1.8 montre l'évolution typique de la puissance générée d'une cellule de pile à combustible en fonction de l'intensité. À cause de la surtension d'activation, le potentiel à courant nul E_0 est inférieur au potentiel théorique. Cette surtension fait également chuter le potentiel à faible densité de courant. À mesure que le courant augmente, la surtension ohmique n'est plus négligeable et devient prédominante. Les surtensions de concentration apparaissent uniquement à forte densité de courant et leur impact dépend fortement de la microstructure de l'électrode. La puissance atteint ainsi un maximum qui va dépendre des différentes surtensions.

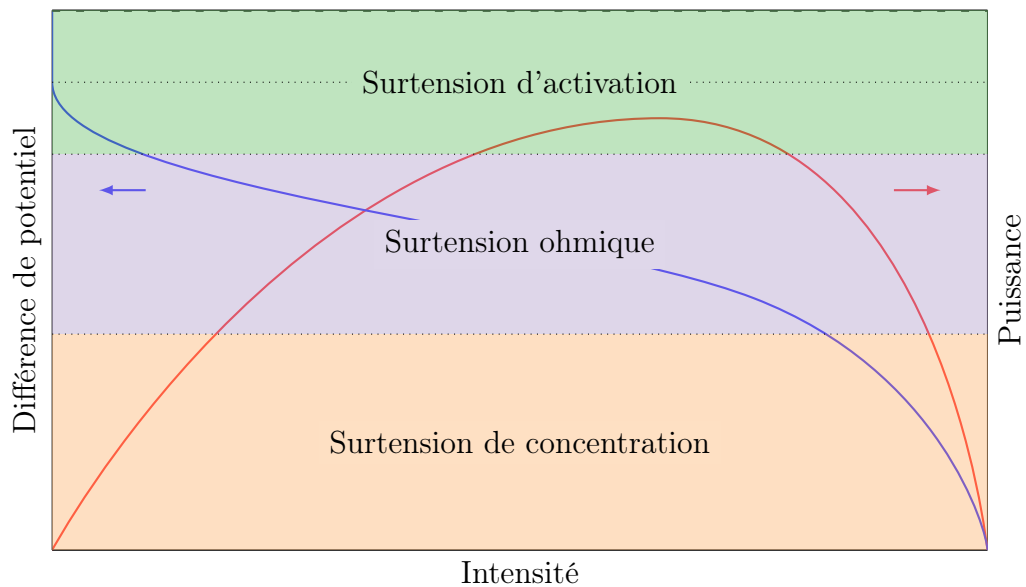


FIGURE 1.8 – Puissance générée par une pile à combustible

1.3.3 Mise en œuvre

Il existe de nombreux procédés de fabrication pour les éléments d'une pile à combustible (anode, cathode, électrolyte). Les réactions d'oxydoréduction à l'anode et à la cathode s'effectuent majoritairement à l'interface avec l'électrolyte. Pour cette raison, les éléments sont empilés en utilisant une couche support (centaine de μm) et deux couches minces (dizaine de μm). Suivant la configuration de la cellule (tubulaire, plan, ...), le support et les couches minces sont synthétisées suivant différentes techniques. [Wincewicz and Cooper \[2005\]](#) détaillent les différents moyens de mise en forme d'une cellule de pile à combustible. Nous nous intéressons dans cette partie à la fabrication d'électrodes poreuses (anodes et cathodes) servant de support, en regardant dans un premier temps les matériaux communément utilisés ainsi que les procédés de fabrication.

Matériaux

Les matériaux d'électrode doivent conduire à la fois les ions et les électrons. Une électrode est donc composée d'un conducteur électronique et d'un conducteur ionique. La conductivité d'un matériau traduit donc l'efficacité du transport de l'espèce considérée. Les mécanismes de conduction sont fortement liés à la structure cristalline du conducteur ionique ou électronique. Du fait de la différence de taille entre un électron et un ion, les mécanismes de conduction sont différents. La figure 1.9 montre la structure cristalline de Zircone Stabilisée à l'Yttrium –ou *Yttrium Stabilized Zirconia* (YSZ) utilisé comme conducteur ionique.

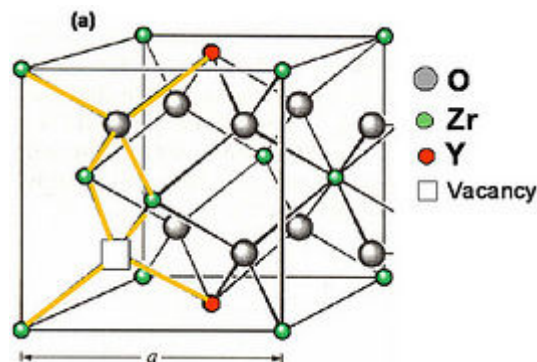


FIGURE 1.9 – Structure cristalline pévroskyte YSZ

La structure est de type pévroskite et l'ajout d'un élément dopant (Y) permet de créer des lacunes dans la microstructure. Les ions migrent donc de lacune en lacune.

Du fait de mécanismes différents, un bon conducteur électronique n'est pas nécessairement un bon conducteur ionique (et réciproquement). C'est pourquoi on utilise généralement une microstructure composite dans lequel on retrouve un conducteur électronique et un conducteur ionique. Depuis quelques années cependant, on peut trouver des structures cristallines qui conduisent à la fois des ions et des électrons, appelées conducteur ionique électronique mixte –ou *Mixt Ionic Electronic Conductor* (MIEC).

Fabrication

La méthode de fabrication influence de manière importante la microstructure des composants de l'électrode et donc in fine les propriétés de l'électrode. On trouvera dans les publications suivantes des travaux sur les relations entre mise en forme et propriétés : Haile [2003]; Inoue et al. [1990]; Singhal [2000]; Steele and Heinzl [2001]; Sun and Stimming [2007]; Tietz et al. [2008]. La couche support est généralement fabriquée par sérigraphie (*screen printing*) ou par coulage en bande (*tape casting*). Ces techniques complètent les techniques conventionnelles pour lesquelles les poudres céramiques sont préparées avec des liants avant d'être pressées pour former un corps à vert. Dans tous les cas, le produit à vert est ensuite fritté à haute température pour former le matériau avec la microstructure souhaitée. Cette étape de frittage permet de consolider la structure en créant des contacts entre les particules de céramique tout en conservant de la porosité par frittage partiel de la microstructure.

Par ailleurs, il existe aussi une grande variété de techniques qui permettent d'obtenir des couches minces, comme la projection plasma atmosphérique –ou *Atmospheric Plasma Spray* (APS), la projection plasma sous vide –ou *Vacuum Plasma Spray* (VPS), la déposition électrochimique en phase vapeur –ou *Electrochemical Vapor Deposition* (EVD) ou encore la déposition réactive au laser –ou *Laser Reactive Deposition* (LRD) [Wincewicz and Cooper, 2005]. Des études récentes utilisent également la déposition par électro-projection –ou *Electro-Spray Deposition* (ESD) [Gaudon et al., 2005]. Cependant le coût important des équipements utilisés pour la plupart de ces alternatives limite pour le moment leur utilisation.

1.3.4 Caractérisation

Une électrode poreuse a deux objectifs principaux :

- permettre aux réactions d'oxydoréduction de se produire le plus efficacement en limitant les surtensions
- offrir une durabilité optimale

Différents paramètres vont donc jouer à la fois sur le fonctionnement de l'électrode (efficacité) et sur la stabilité mécanique (durabilité, stabilité lors de mise en et hors tension, résistance aux fuites de gaz, résistance mécanique lors du montage ...).

Composition chimique

Les ions étant plus gros que les électrons, ils se déplacent moins vite dans la microstructure. La conductivité ionique est donc limitante pour le transport de charge.

Si les MIEC permettent d'avoir des conductivités ioniques proches voire supérieures à des conducteurs composites, la stabilité à long terme est problématique [Sun et al., 2010; Waller et al., 1996; Zhang et al., 2012]. Un autre avantage des structures composites

est le lien fort entre l'électrode et l'électrolyte. L'électrolyte doit conduire les ions de la cathode à l'anode, en filtrant les autres éléments : gaz et électrons. En utilisant une microstructure composite, le conducteur ionique utilisé dans l'électrode est généralement le même que celui utilisé pour l'électrolyte. On diminue ainsi les pertes de charge entre l'électrode et l'électrolyte.

Points triples

La réaction de réduction de l'oxygène s'effectue à la cathode. L'oxygène gazeux s'infiltré dans la cathode poreuse et va s'associer avec des électrons. Les électrons sont amenés par un conducteur électronique depuis le collecteur de courant jusqu'au point de réaction. Le produit est un anion qui va rejoindre l'électrolyte depuis le point de réaction. L'utilisation de MIEC permet de réduire l'oxygène sur toute la surface active du matériau. En revanche, dans le cas d'une microstructure composite, ces deux conducteurs sont de natures différentes et les sites réactionnels sont localisés à la jonction entre les deux conducteurs. Ces points de réaction sont nommés joints aux points triples –ou *Triple Points Boundaries* (TPB) et sont caractérisés par leur longueur. La figure 1.10 schématise un TPB entre deux particules de rayons r_{p1} et r_{p2} . La longueur de TPB est donc définie pour un contact idéalisé entre deux sphères comme :

$$L_{\text{TPB}} = 2 \pi r_c \quad (1.14)$$

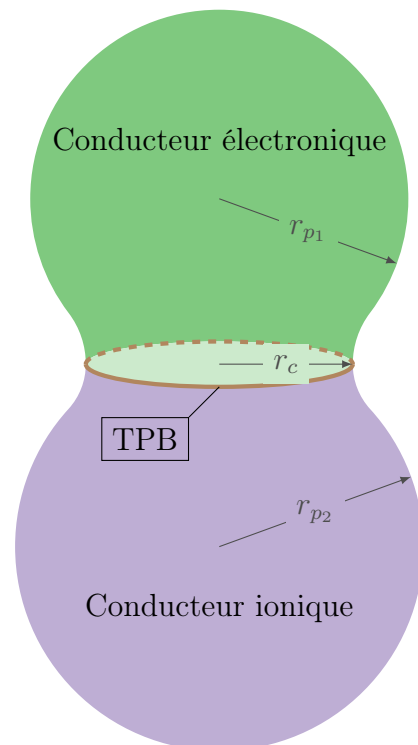


FIGURE 1.10 – Joint au point triple

On appelle densité de TPB la somme des longueurs de tous les TPB ramenée au volume de l'échantillon :

$$d_{TPB} = \frac{\sum l_{TPB}}{V} \quad (1.15)$$

avec l_{TPB} la longueur d'un point triple et V le volume de l'échantillon. La densité de TPB s'exprime généralement en μm^{-2} . Une grande densité de TPB traduit un grand nombre de sites réactionnels, augmentant ainsi le nombre d'ions ou d'électrons produit, ce qui augmente l'efficacité de l'électrode.

Architecture

Une électrode de pile à combustible est poreuse afin que les gaz puissent diffuser jusqu'aux TPB. La taille et l'orientation des pores jouent un rôle prédominant et influent sur les surtensions de concentrations. En règle générale, on distingue deux types de pores :

1. Des macropores (environ 2 à 10 fois la taille d'une particule) qui permettent au gaz de diffuser facilement dans la microstructure sans perte de charge.
2. Des micropores (de taille inférieure ou égale à la taille d'une particule) qui augmentent la surface active. Ils proviennent des porosités laissées entre les particules pendant le frittage.

Les macropores servent de canal principal au transport des molécules gazeuses. La distribution et l'orientation de ces macropores vont donc avoir un effet sur la quantité de gaz qui va pouvoir réagir. Une microstructure isotrope possède des pores qui n'ont pas d'orientations particulières et qui sont uniformément distribués. Au contraire, une microstructure anisotrope possède des pores ayant une direction particulière.

Réduction de O_2 : rôle des TPB

Les conditions de pression et de température d'une pile à combustible influent sur son efficacité. La température influe sur deux paramètres : la thermodynamique et la cinétique de réaction. La thermodynamique, grâce à l'enthalpie de réaction (équation (1.6)), permet de savoir si une réaction est favorable ou non. Lorsque cette enthalpie est négative, la réaction chimique produit un travail (production d'un courant électrique). Plus la valeur d'enthalpie est élevée, plus la réaction est favorisée. La figure 1.7 montre que la réduction de l'oxygène est favorable, quelque soit la température. La cinétique détermine la vitesse de réaction et est reliée au mécanisme de transformation. La réduction de l'oxygène s'effectue en cinq étapes schématisées sur la figure 1.11 :

1. Diffusion de l'oxygène gazeux jusqu'à l'interface
2. Adsorption de l'oxygène
3. Transport des électrons depuis le collecteur de courant

4. Réaction de l'oxygène avec les électrons au point triple
5. Transport de l'ion formé jusqu'à l'électrolyte

Chacune de ces étapes étant thermiquement activées, l'efficacité d'une cellule de pile à combustible va donc dépendre de la température de fonctionnement.

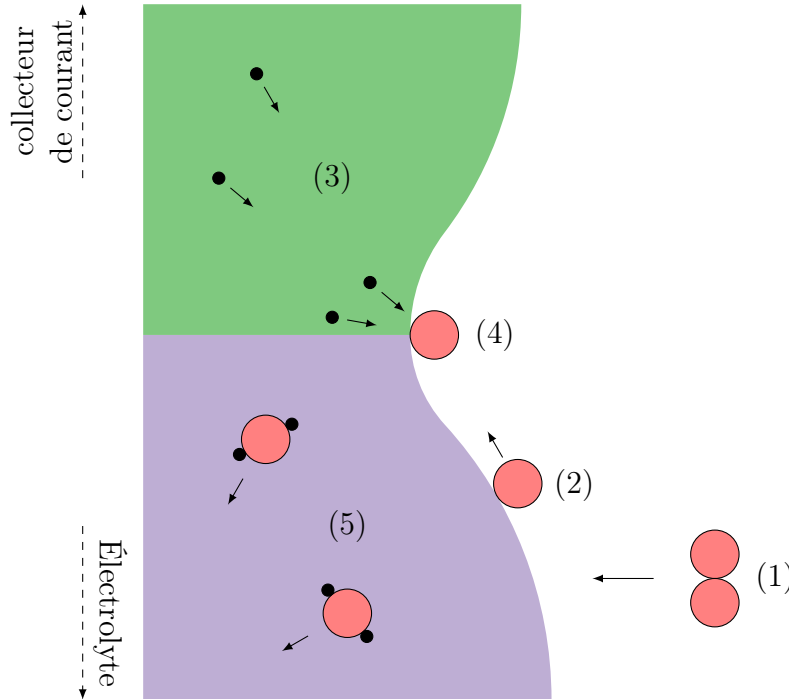


FIGURE 1.11 – Mécanisme de réduction de l'oxygène à la cathode. L'oxygène gazeux (1) s'adsorbe à la surface du conducteur ionique (2) et migre vers le TPB. Les électrons parviennent au TPB depuis le collecteur de courant (3). La réaction d'oxydation s'effectue au TPB entre les électrons et l'oxygène adsorbé (4). L'ion formé migre alors vers l'électrolyte (5).

La pression partielle d'oxygène introduit dans la cathode joue également un rôle important (équation(1.5)). L'avancement d'une réaction (rapport entre la quantité de matière produite sur la quantité de matière réactive) dépend de l'activité des différents produits et réactants. Or, dans le cas d'une réaction utilisant des gaz, cette activité est proportionnelle à la pression partielle. La pression partielle influe donc sur la thermodynamique de la réaction. La cinétique est également dépendante de la pression du fait de la diffusion des molécules de gaz. La loi de Fick permet de déterminer le flux de gaz ϕ_A traversant une surface S :

$$\phi_A = \iint_S -D_{AB} \cdot \vec{\nabla} C_A \cdot d\vec{S} \quad (1.16)$$

où D_{AB} est le coefficient de diffusion en $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ et C_A la concentration en oxygène, qui dépend de sa pression partielle (loi de Henry).

Sollicitation mécanique dans une électrode

Les électrodes de piles à combustible sont soumises à différentes contraintes lors de leur mise en forme, de leur montage et bien sûr de leur utilisation. L'anode est généralement composée de nickel pour permettre l'oxydation de l'hydrogène. Lors de la fabrication de cette anode, le nickel va s'oxyder sous la forme NiO, dilatant ainsi la microstructure. Lors de la première mise sous tension de l'électrode, l'atmosphère réductrice va réduire l'oxyde de nickel pour reformer du Ni, contractant la microstructure et créant des contraintes internes qui ne doivent pas endommager l'électrode. Ces contraintes apparaissent lors de la première mise sous tension, mais également dans le cas où l'électrolyte se fissure et où l'oxygène de la cathode parvient jusqu'à l'anode. Les SOFC travaillent à haute température, ce qui implique une dilatation thermique des composants lors de la montée en température. Ces dilatations thermiques créent également des contraintes internes que l'électrode doit pouvoir supporter [Delette et al., 2013]. Ces contraintes sont à ajouter au poids propre de l'empilement des cellules. Les électrodes, qui possède un grand taux de porosité (30 – 50 %), nécessaire pour optimiser le rendement énergétique, doivent pouvoir endurer ces différentes contraintes. L'architecture de l'électrode joue donc un rôle important. Différents paramètres permettent de contrôler cette résistance mécanique : la porosité totale, le type de matériau, l'isotropie de la microstructure, ... Nakajo et al. [2012] présentent une revue de la durabilité des cellules en fonction des différents type de matériaux utilisés. Ils dressent ainsi une comparaison entre les matériaux les plus utilisés dans les SOFC. L'expansion thermique est prise en compte par des calculs en éléments finis et la rigidité des matériaux est calculée à partir d'équations analytiques.

1.4 Optimisation d'électrodes poreuses

L'optimisation d'une pile à combustible peut se faire vis-à-vis de nombreux facteurs : puissance générée, rendement, coût, durabilité, stabilité thermique, facilité de fabrication et de mise en forme, . . . Cependant, il existe de nombreux couplages et l'optimisation d'un paramètre pour optimiser une propriété (type de matériau, architecture de la microstructure, conditions de fonctionnement) peut conduire à la dégradation d'une autre. Par exemple, l'augmentation de la température de fonctionnement permet d'avoir une meilleure conductivité des matériaux (électronique ou ionique) et diminue les surtensions ohmiques ce qui implique une puissance et un rendement généralement plus élevés [Nielsen and Hjelm, 2014] mais en contrepartie, diminue la durabilité de la pile et pose des problèmes de stabilité thermique [Fang et al., 2013].

L'optimisation des différents paramètres peut se faire à la fois par le biais d'expériences en fabriquant différents types d'électrodes puis en les testant mais également grâce à des modèles analytique et numérique. Dans ce dernier cas, les électrodes sont créées numériquement, puis testées en utilisant des lois physiques [Schneider et al., 2006]. Les modèles analytiques permettent de mettre en valeur l'effet des principaux paramètres physiques et microstructuraux sur les performances de la cellule [Deseure et al., 2007; Völker and McMeeking, 2012]

1.4.1 Effets des paramètres de fonctionnement

Les performances de la pile sont influencées par des paramètres de fonctionnement (température, pression, composition de gaz, densité de courant) ainsi que par d'autres facteurs (les impuretés de gaz et l'état de vieillissement de la pile). Ces paramètres influencent directement les surtensions et la tenue mécanique des électrodes. Cette section s'appuie en particulier sur le handbook : **Fuel Cell Handbook** [2005].

Influence de la température

Lorsque la température de fonctionnement de la pile augmente, les surtensions ohmiques diminuent et la densité de courant augmente. Campanari [2001] a montré que la différence de tension est directement proportionnelle à la densité de courant i et à la différence de températures T_1 et T_2 :

$$\Delta U = K \times (T_1 - T_2) \times i \quad (1.17)$$

avec K une constante calculée par corrélation avec les essais expérimentaux, à différentes températures et à différentes densités de courant.

D'après l'étude de Campanari, la constante K est égale à 0.008 entre 900 °C et 1050 °C avec une densité de courant de 180 mA cm⁻² en mélange de gaz.

Influence de la pression

Des essais expérimentaux ont été réalisés par Siemens Westinghouse sur une cellule AES⁴ sur une plage de pression 1 à 15 atm à une température de fonctionnement voisine de 1000 °C. Les résultats expérimentaux ont permis d'établir la corrélation suivante :

$$\Delta U = 59 \log \left(\frac{p_2}{p_1} \right) \quad (1.18)$$

avec p_1 et p_2 les pressions de la cellule. Lorsque la pression de la cellule augmente de 1 atm à 3 atm, la tension de la cellule augmente de 28 mV.

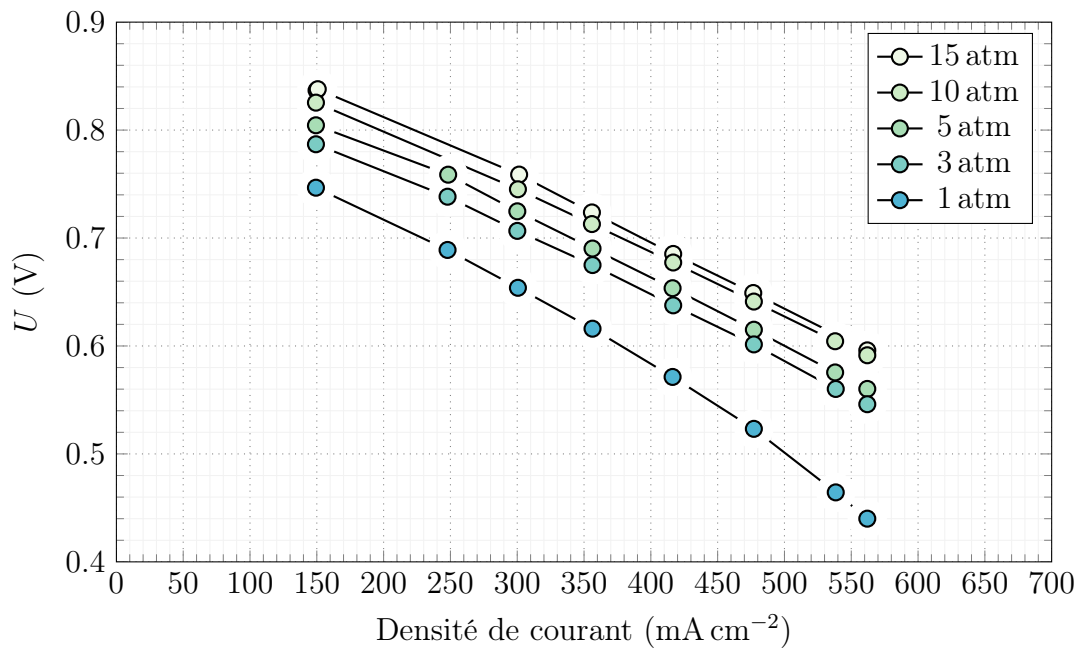


FIGURE 1.12 – Influence de la pression sur la tension d'une cellule fonctionnant avec 89% H_2 + 11% H_2O à l'anode et sous air à la cathode [Singhal, 2000]

Influence de la composition de gaz à la cathode

L'utilisation de l'oxygène pur au lieu de l'air ou d'un mélange d'oxygène avec d'autres gaz change la pression partielle de l'oxygène à la cathode ce qui influence la tension de Nernst ainsi que les surtensions de concentration. La différence entre la tension de la pile en oxygène pur et en air augmente lorsque la densité de courant augmente. La figure 1.13 montre l'influence de la composition du gaz cathodique sur les performances de la pile. L'anode est alimentée en mélange de gaz (67% H_2 , 22% CO_2 et 11% H_2O) à 1000 °C. La différence de tension entre les deux conditions

4. Air Electrode Supported (prototype commercial développé par Westinghouse)

de fonctionnement est donnée par :

$$\Delta\eta_{\text{ohm}} = K \log \left(\frac{(p_{\text{O}_2})_2}{(p_{\text{O}_2})_1} \right) \quad (1.19)$$

avec (P_{O_2}) la pression partielle d'oxygène dans le mélange et K une constante obtenue expérimentalement ($K = 92 \text{ V}$ Singhal [2000]).

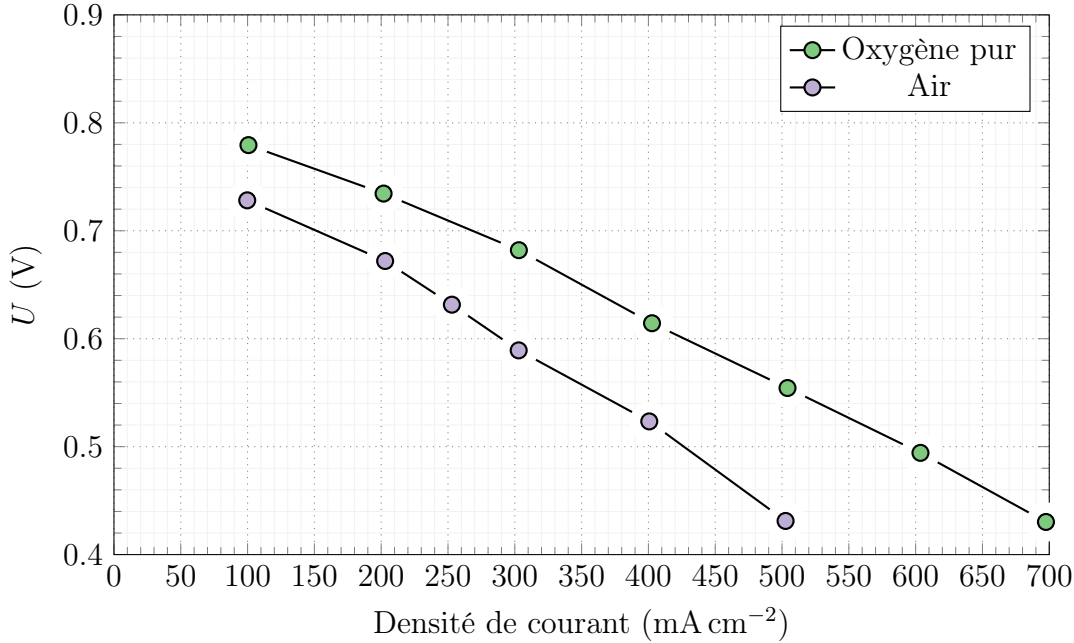


FIGURE 1.13 – Influence de la composition de gaz cathodique sur l'évolution de la tension en fonction de la densité de courant [Fuel Cell Handbook, 2005]

Influence de la composition de gaz à l'anode

Les performances de la pile sont meilleures avec un mélange de gaz qu'avec de l'hydrogène pur. Lorsque la composition de gaz anodique passe d'un état 1 à l'état 2, la différence de tension entre les deux cas est calculée par l'expression :

$$\Delta\eta_{\text{ohm}} = K \log \left(\frac{(p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}})_2}{(p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}})_1} \right) \quad (1.20)$$

K_{anode} est une constante obtenue expérimentalement ($K = 172$ [Fuel Cell Handbook, 2005])

1.4.2 Modélisation par spectroscopie d'impédance

La modélisation électrochimique par la spectroscopie d'impédance a été utilisée par plusieurs auteurs pour décrire les phénomènes électrochimiques au sein de la pile et c'est l'une des méthodes les plus couramment utilisées pour la caractérisation d'une cellule ou

d'un empilement SOFC. Les travaux de [Wagner et al. \[1998\]](#) et [Lang et al. \[2008\]](#) ont été spécialement consacrés à la modélisation de la SOFC par spectroscopie d'impédance électrochimique. Des relevées en courant/tension de la pile à différentes fréquences permettent d'établir un circuit électrique équivalent (voir figure 1.14). Le modèle est enrichi grâce aux différents tests (différentes températures de fonctionnement, différentes compositions de gaz, différents débits de gaz et différents courants de charge). Les différents composants du circuit électrique sont calés par régression pour approcher les spectres d'impédance.

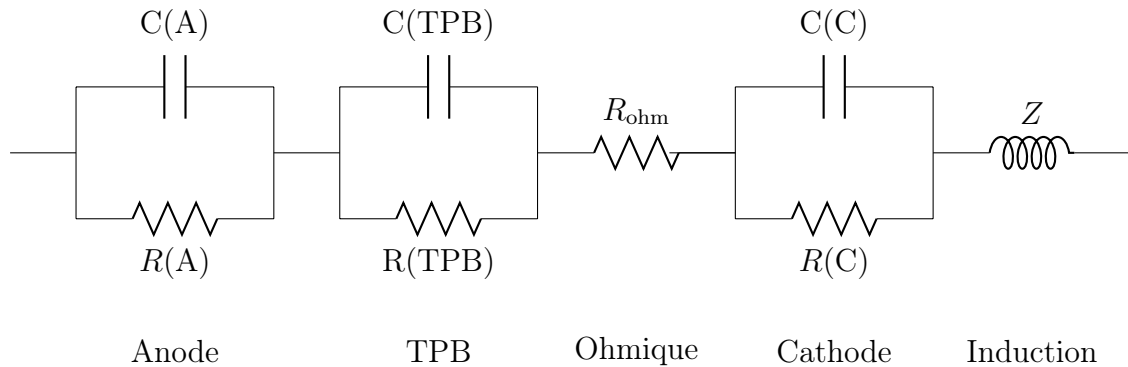


FIGURE 1.14 – Circuit électrique équivalent d'une SOFC [[Lang et al., 2008](#)]

1.4.3 Optimisation numérique

La spectroscopie d'impédance décrite ci-dessus apporte des renseignements précieux sur le fonctionnement de la pile. Cependant, elle reste limitée à une description phénoménologique. L'optimisation de la pile peut bénéficier des techniques de simulations numériques. En effet, la connaissance des phénomènes physiques mis en jeu dans une pile permet de proposer des modélisations à différentes échelles pour comprendre plus finement puis proposer des voies d'optimisation. Ici nous allons décrire succinctement les travaux à l'échelle macroscopique (anode+électrolyte+cathode) et mésoscopique (échelle de la microstructure d'une l'électrode).

Simulations numériques

De nombreux auteurs ont modélisé des piles SOFC sur la base d'une représentation tridimensionnelle, notamment en utilisant la mécanique des fluides dynamiques (CFD). Les modèles développés permettent de donner la distribution de la température, la concentration de gaz, le profil de vitesse et la densité de courant à l'intérieur d'une cellule [[Achenbach, 1994](#); [Autissier et al., 2004](#); [Ferguson et al., 1996](#); [Khaleel et al., 2003](#); [Petruzzi et al., 2003](#); [Recknagle et al., 2003](#); [Yakabe et al., 2001](#)]. [Tanaka et al. \[2007\]](#) proposent un modèle en 3D incluant également des transferts de chaleurs par radiation dans une cellule tubulaire. Ce type de modélisation (3D) demande une

grande puissance de calcul, en particulier lors de la simulation de processus transitoires qui impliquent un grand nombre de paramètres à étudier. Ces modèles nécessitent également une simplification raisonnable de la cellule étudiée (géométrie), et une bonne connaissance des propriétés physiques.

Certains auteurs simplifient le modèle 3D soit en le dégénéralisant en deux dimensions, soit en considérant le volume d'une cellule comme la somme de sous-volumes répétitifs. [Roos et al. \[2003\]](#) considèrent un sous-volume moyen dont les propriétés sont identiques au volume total étudié. [Song et al. \[2005\]](#) considèrent que le transfert de charge et de chaleur s'effectuent le long de l'électrode, simplifiant ainsi le modèle à un modèle 2D. Ils retrouvent ainsi le profil de densité de courant et de température le long de la direction longitudinale. D'autres auteurs se ramènent à une modélisation 1D seulement [[Chan et al., 2002](#); [Damm and Fedorov, 2006](#); [Völker and McMeeking, 2012](#)]. Dans ces modèles, la direction étudiée est seulement le long de la direction du flux. Les surtensions de concentration et de polarisation sont modélisées et l'influence de l'épaisseur des composants (anode, cathode et électrolyte) sur la tension de la cellule est calculée. Certains auteurs utilisent l'approche des volumes de contrôle (CV). C'est le cas de [Haynes \[2002\]](#); [Nagata et al. \[2001\]](#); [Xue et al. \[2005\]](#). Cette méthode de modélisation permet de diviser la cellule en plusieurs segments perpendiculaires au sens du flux des espèces. Chaque segment comprend des volumes de contrôle : anode, cathode, électrolyte et canaux. Dans chaque volume de contrôle, les bilans de conservation de masse et le bilan énergétique sont donnés ; la tension est calculée par la relation de Nernst. Ce type de modélisation permet de donner la distribution de température dans chaque segment, la distribution de courant et la tension le long du canal.

Le nombre élevé de phénomènes physiques couplés au sein de la SOFC pousse certains auteurs à présenter un système SOFC par des schémas graphiques explicites appelés Bond Graph (principe d'analogie entre les domaines) [[Saisset et al., 2006](#); [Vijay et al., 2009](#)] (figure 1.15).

La modélisation par des équations d'état permet de relier l'ensemble des grandeurs qui décrivent l'état d'un système SOFC (ex : température, débit, pression...). [Wen et al. \[2013\]](#) montrent ainsi que l'architecture de l'électrode et les conditions opératoires sont les éléments clés pour optimiser la puissance maximale d'une pile à combustible.

Dans les méthodes décrites ci-dessus, la microstructure des électrodes n'est décrite que sommairement sous la forme de grandeurs moyennes (taux de porosité, coefficient de diffusion, conductivité macroscopique, ...). Une méthode récente pour simuler de manière plus fine les microstructures réelles tridimensionnelles est la méthode aux éléments discrets [[Cundall and Strack, 1979](#); [Jefferson et al., 2002](#)]. Elle est utilisée au laboratoire SIMaP pour décrire une microstructure à partir de particules sphériques [[Liu et al., 2010, 2009](#); [Schneider et al., 2007](#)]. D'autres équipes ont proposé des démarches similaires pour rendre compte de la microstructure granulaire des électrodes

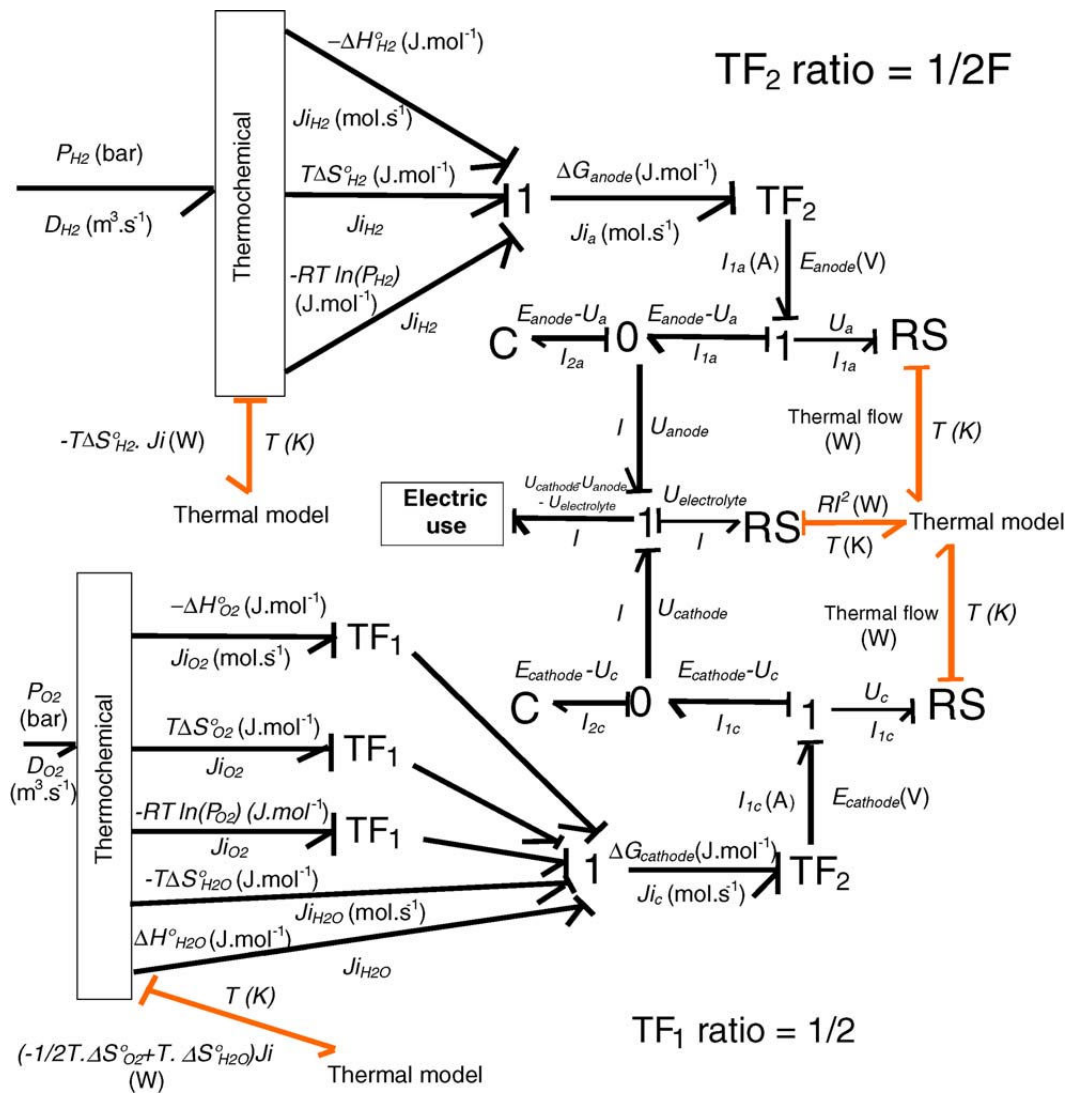


FIGURE 1.15 – Exemple de Bond Graph pour une PEMFC [Saisset et al., 2006]

poreuses [Abbaspour et al., 2010; Golbert et al., 2008; Metcalfe et al., 2010; Nishida and Itoh, 2011; Sanyal et al., 2010; Sunde, 2000]. Les électrodes étant fabriquées à partir de particules de céramique partiellement frittées, la modélisation de ces granules par des objets sphériques permet de simuler des microstructures relativement réalistes. L'essentiel de ces travaux propose une modélisation des propriétés électrochimiques des électrodes (conductivité effective, longueur de TPB). Un nombre plus limité s'attache à la modélisation des propriétés mécaniques. Dans ce cas, des lois de contacts entre les particules sont utilisées pour permettre par exemple d'établir des relations entre résistance à la rupture ou ténacité et microstructure [Jaufrès et al., 2012a,b; Liu et al., 2010]. Nous rentrerons plus dans le détail de ces modèles à la section 2.5.

Modélisation à partir de microstructures réelles

Si les simulations numériques permettent d'obtenir des liens entre certains paramètres ou d'établir de nouveaux modèles, les échantillons simulés sont généralement plus simplistes comparés aux microstructures réelles. Certaines techniques expérimentales permettent d'obtenir des images tridimensionnelle de microstructures réelles. C'est le cas de la tomographie par microscopie à balayage, couplée à un faisceau d'ion focalisé (tomographie FIB-SEM) d'un matériau [Duong and Mumm, 2012; Scott Cronin et al., 2012; Vivet et al., 2011]. La tomographie-X est une technique de visualisation d'une microstructure 3D en utilisant l'absorption des rayons X par les matériaux. Le synchrotron offre des énergies suffisantes pour obtenir des résolutions spatiales pouvant atteindre 15 nm Chu et al. [2008]. Laurencin et al. [2012] caractérisent une anode support nécessitant un champ de vue important et montre une isotropie des différentes phases. La tomographie-X est également un instrument puissant pour la compréhension de mécanismes in-situ de certains phénomènes. Yan et al. [2013] utilise par exemple des images tridimensionnelles pour montrer les effets d'un frittage contraint. Les techniques permettant de modéliser des phénomènes physiques à partir de ces images tridimensionnelles se sont donc grandement développées ces dernières années. La méthode aux éléments finis et la méthode aux volumes finis ont été utilisées par différents auteurs pour calculer des propriétés effectives de microstructures réelles [Doraswami et al., 2011; Kishimoto et al., 2011; Lynch et al., 2013] (modélisation multiphysique). Nous verrons au chapitre 4 comment il est possible à partir d'une microstructure générée par la méthode aux éléments discrets, de sculpter cette dernière en utilisant une image tridimensionnelle comme moule. Il est ainsi possible de construire un modèle réaliste d'une microstructure à partir de ce modèle afin de calculer des propriétés effectives.

1.5 Conclusion

Bien que des progrès considérables aient été réalisés dans le domaine des piles SOFC ces dernières années, certains obstacles doivent être surmontés pour que cette technologie soit adoptée à une plus large échelle. Les piles SOFC restent chères à construire, à faire fonctionner et à maintenir et doivent donc par conséquent être améliorées en ce sens. Afin de construire des piles plus fiables, la dégradation de la microstructure en cours de fonctionnement doit être contrôlée [Liu et al., 2009; Tsipis and Kharton, 2008; Yokokawa et al., 2008].

Les méthodes de fabrication d'électrodes traditionnelles souffrent d'un manque de contrôle à différentes échelles [Ruiz-Morales et al., 2010b; Vohs and Gorte, 2009]. On utilise généralement une pâte ou un mélange de poudre, qui peuvent contenir des agents porogènes, que l'on va d'abord appliquer sur un électrolyte par sérigraphie ou par coulage en bande pour ensuite le fritter [Duong and Mumm, 2012; Moon et al., 2003; Wincewicz and Cooper, 2005]. Le résultat est une microstructure isotrope avec une grande tortuosité et des longs chemins de percolation qui opposent une résistance au flux de gaz augmentant ainsi les surtensions de concentration et réduisant l'efficacité de l'électrode. Ce type de microstructure avec une grande porosité, possède des propriétés mécaniques et thermiques isotropes qui ne sont pas idéales pour ce type d'utilisation où les contraintes sont anisotropes [Molenda et al., 2007; Moon et al., 2003; Sofie, 2007].

Les efforts engagés pour améliorer la performance, le coût et la durabilité des piles SOFC se sont majoritairement concentrés sur la diminution des températures de fonctionnement, permettant l'utilisation de matériaux plus économiques et durables pour les interconnecteurs (aciers par exemple) [Ruiz-Morales et al., 2010b]. Des températures de fonctionnement plus basses conduisent aussi à réduire les effets de la dégradation de la microstructure qui peuvent se produire à hautes températures. Les performances se trouvent diminuées à température intermédiaire, d'où une demande pour des électrodes optimisées.

Le développement des piles SOFC doit s'intéresser à l'architecture des électrodes en combinant à la fois des bonnes propriétés mécaniques et des porosités suffisantes afin d'optimiser l'efficacité de la cellule. Une solution possible est de créer des structures anisotropes [Bettge et al., 2005; Deville, 2008; Moon et al., 2003]. En utilisant des microstructures poreuses anisotropes, une électrode peut conduire le gaz de façon optimale avec des chemins de percolations plus directs jusqu'aux TPBs où la réaction électrochimique a lieu. Une architecture anisotrope pourrait également renforcer les propriétés mécaniques dans la direction où la cellule est la plus sollicitée, c'est-à-dire perpendiculaire au plan de la cellule. Ainsi, une microstructure architecturée anisotrope pourrait idéalement optimiser la taille des pores, améliorer le flux de gaz, augmenter les propriétés mécaniques et de ce fait améliorer l'efficacité et la durabilité d'une cellule [Duong and Mumm, 2012; Kenney and Karan, 2007; Sanson et al., 2008].

C'est dans cette direction que ce travail de thèse est construit. Les objectifs sont de trouver les voies d'optimisations possibles pour améliorer une électrode à la fois du point de vue de la conductivité de l'électrode que du point de vue de sa résistance mécanique. Le chapitre 2 détaille la préparation des électrodes poreuses ainsi que la méthode utilisée pour les simuler. Le chapitre 3 montre comment la conductivité d'une électrode peut être optimisé en modifiant différents paramètres tel que la taille de l'électrode, la densité ou encore la composition de la microstructure. Enfin le chapitre 4 s'intéresse au comportement mécanique à rupture d'électrodes poreuses. L'influence de l'anisotropie des porosités est mis en avant. Les outils d'analyses tomographiques et les simulations permettent également d'améliorer les connaissances sur les mécanismes de la rupture de ces électrodes.

Chapitre 2

Préparation et caractérisation des microstructures

Sommaire

2.1	Introduction	36
2.2	Moulage par congélation	38
2.2.1	Principe	38
2.2.2	Mécanisme	40
2.2.3	Méthode expérimentale	44
2.3	Préparation des échantillons isotropes	51
2.3.1	Principe	51
2.3.2	Méthode expérimentale	51
2.4	Caractérisation des microstructures	53
2.4.1	Densité - Test d'Archimède	53
2.4.2	Microscopie Électronique à Balayage	53
2.4.3	Faisceau d'ion focalisé	54
2.4.4	Tomographie-X	57
2.5	Simulations par la méthode aux éléments discrets	62
2.5.1	Introduction	62
2.5.2	Création d'une microstructure numérique	63
2.5.3	Comportement mécanique d'une céramique partiellement frittée	68

2.1 Introduction

Cette thèse a pour but d'étudier le fonctionnement d'électrodes poreuses de SOFC à l'échelle de la microstructure. Le contrôle de la porosité dans une microstructure est un des paramètres clé pour l'optimisation d'une électrode (section 1.4). La porosité est une propriété inhérente à la préparation de l'échantillon et peut-être présente à différentes échelles. La microporosité définit des pores dont la taille est inférieure (ou du même ordre de grandeur) à la taille des particules. Elle est généralement due à un frittage partiel de la microstructure (section 1.3.3). Un matériau architecturé possède également des macropores dont la taille est supérieure à la taille des particules. Il existe différentes techniques pour créer des porosités contrôlées dans les céramiques. Les sol-gels consistent à mélanger deux phases qui sont ensuite gélifiées en utilisant des composés organiques. Les gels sont enfin calcinés pour créer différents niveaux de porosité [Lenormand et al., 2008]. Une autre méthode consiste à incorporer du gaz dans la céramique pour créer une mousse de céramique [Studart et al., 2006], ou d'incorporer un agent porogène dans la barbotine de céramique avant le frittage [Sanson et al., 2008]. Ces agents porogènes sont généralement des particules de polymère ou de carbone, qui s'évaporent pendant le frittage laissant derrière eux une porosité [Reynier, 2012]. Ce type de structure, bien qu'architecturé, est isotrope.

Plusieurs techniques existent pour créer des structures anisotropes, chacune avec leurs avantages et leurs inconvénients. Une technique particulièrement flexible pour créer des porosités contrôlées est appelée méthode de moule sacrificiel –ou *sacrificial template method*, utilisée notamment par Ruiz-Morales et al. [2010b] pour créer des cellules de piles SOFC complètes. Ces auteurs utilisent un moule en polymère (Nomex[®]) en forme de nid d'abeille sur lequel est déposé l'électrolyte dense par peinture au trempé –ou *deep coating*. Durant l'étape de frittage, le moule de polymère est éliminé, laissant une structure architecturée de céramique. Ce type de procédé permet d'obtenir des structures anisotropes très régulières à des échelles de l'ordre du centimètre [Ruiz-Morales et al., 2010a]. Les électrodes SOFC sont généralement plus petites, de l'ordre du millimètre ou même de la centaine de micromètres.

D'autres techniques pour créer des structures existent comme la filtration-compression, où une pression est appliquée sur une barbotine contenant des agents porogènes, alignant ainsi ces agents porogènes le long de l'axe où la pression est exercée [Eljaouhari et al., 2006]. La technique que nous avons retenue pour créer des céramiques architecturées anisotropes est appelée moulage par congélation directionnelle –ou *directionnal freeze-casting* [Deville et al., 2006; Sofie, 2007].

L'objectif est de construire des cathodes de pile SOFC qui permettent d'amener le gaz à l'intérieur de l'électrode avec une résistance minimale, de conduire les électrons du collecteur de courant jusqu'aux TPB et les ions formés des TPB jusqu'à l'électrolyte, le tout en gardant des propriétés mécaniques suffisantes pour pouvoir supporter les

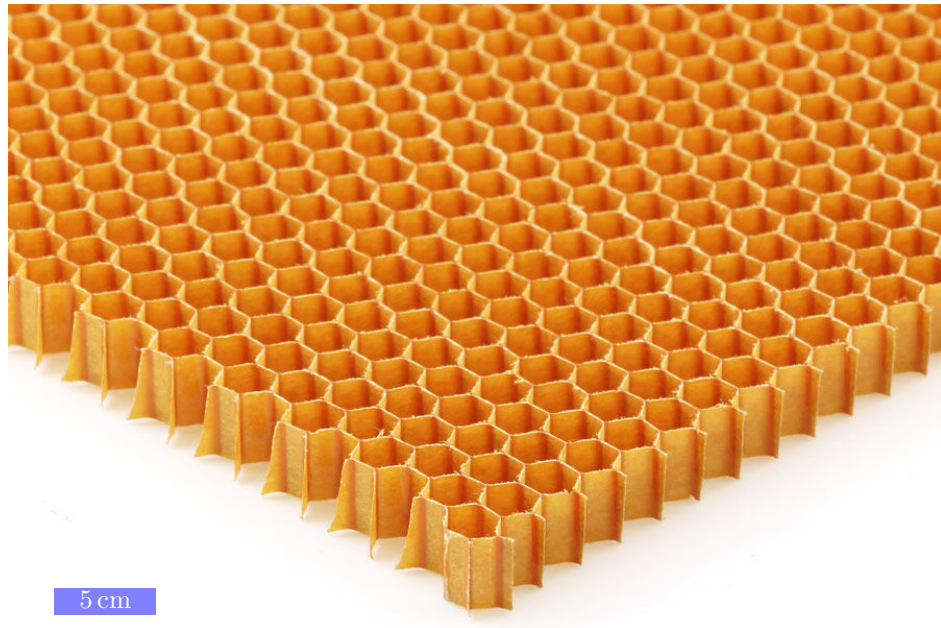


FIGURE 2.1 – Structure en nid d’abeille Nomex®

différentes contraintes soumises à la cellule. Les matériaux anisotropes permettent de ce point de vue d’amener une grande quantité de gaz par des chemins directs (macropores) à la périphérie des TPB. Les gaz peuvent ensuite s’infiltrer jusqu’aux TPB grâce à la microporosité laissée par le frittage partiel. Pour conduire à la fois les ions et les électrons, deux types de particules sont utilisés, le Manganite de Lanthane Strontium –ou *Lanthane Strontium Manganite* (LSM) est utilisé en tant que conducteur électronique et la YSZ est quant à elle utilisée comme conducteur ionique.

2.2 Moulage par congélation

2.2.1 Principe

Le moulage par congélation utilise le fait que certains composés cristallisent de façon anisotrope. En observant le diagramme de phase de l'eau (figure 2.2), on s'aperçoit que la cristallisation s'effectue sous la forme I_c dans des conditions normales de température et de pression. Lors de la cristallisation, les molécules d'eau s'arrangent dans un plan

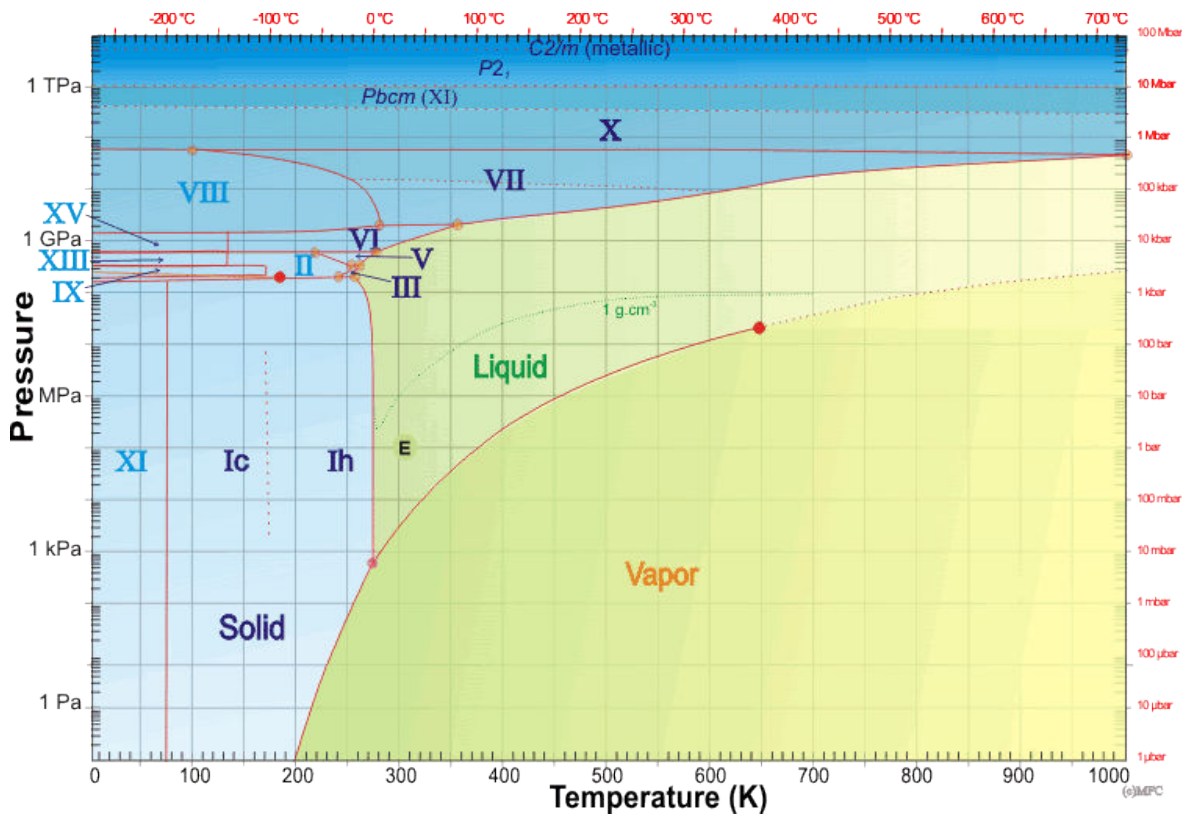


FIGURE 2.2 – Diagramme de phase de l'eau [London South Bank University, 2014]

sous une forme hexagonale. L'empilement de plusieurs plans permet d'obtenir la forme I_c (figure 2.3). L'eau cristallise donc par couche successive de manière anisotrope.

En utilisant ce type de composé comme solvant dans une barbotine dans laquelle de la poudre céramique a été dispersée, il est possible de créer une microstructure dont les pores sont alignés [Deville, 2008]. En appliquant un gradient de température à une barbotine contenant des particules de céramique et de l'eau, des cristaux vont germer là où la température est la plus basse puis croître le long du gradient de température. Durant la croissance des cristaux de glace, les particules de céramique sont repoussées et compactées pour former des parois. Quand toute la barbotine est gelée, la glace est alors sublimée en utilisant un lyophilisateur, laissant derrière elle une structure dite « à vert », contenant des macropores anisotropes qui sont la réplique des cristaux de glace sublimés et des micropores entre les particules de céramique [Bettge et al., 2005]. L'échantillon est alors partiellement fritté afin de lier les particules entre elles tout en

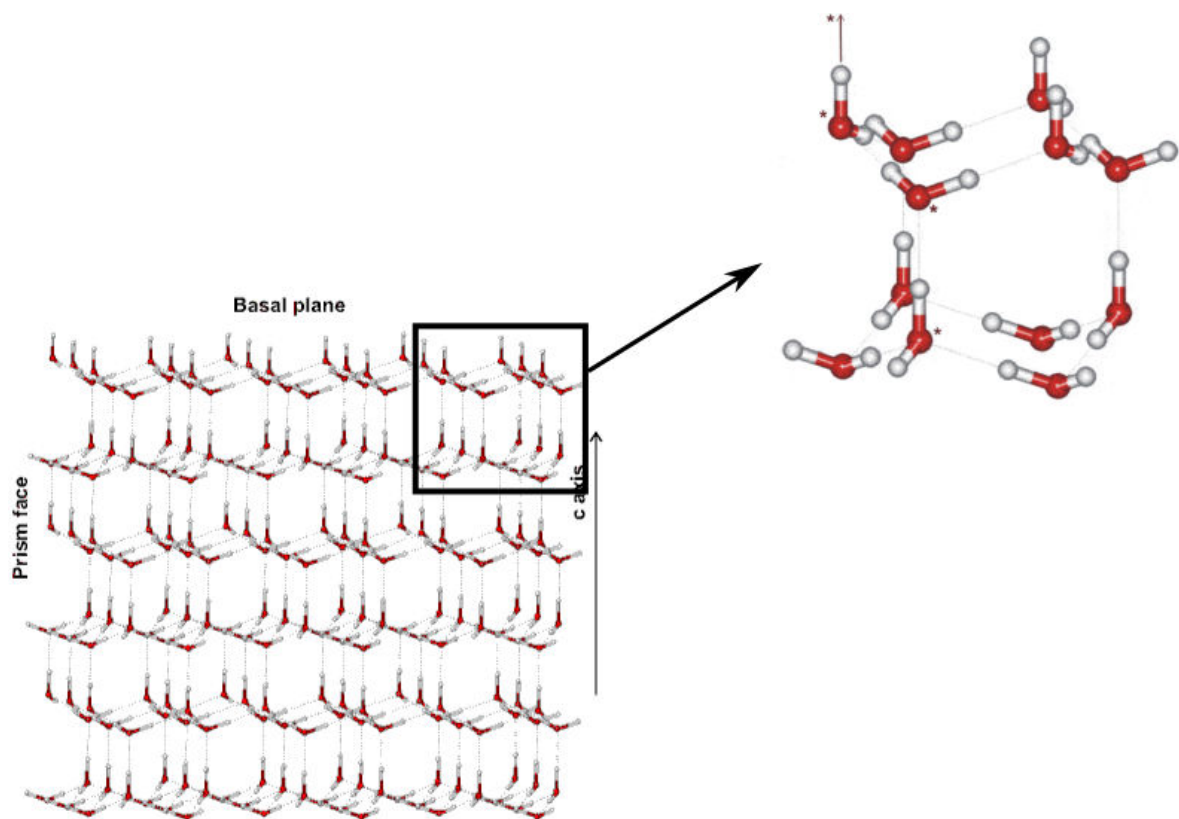
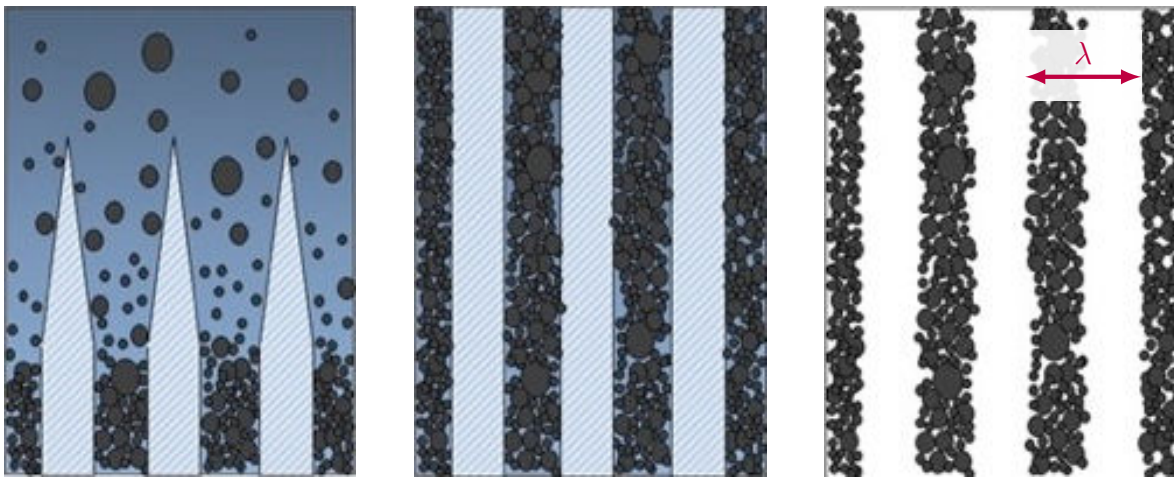


FIGURE 2.3 – Cristallisation de l'eau sous la forme d'un empilement de molécules d'eau structuré sous une forme hexagonale [London South Bank University \[2014\]](#)

gardant une certaine microporosité (figure 2.4).

En sectionnant un échantillon moulé par congélation directionnelle, on distingue trois régions aux morphologies différentes (figure 2.5). La solidification commence à la base de l'échantillon, dans une région isotrope sans porosité apparente, appelée région initiale. Juste au-dessus de cette zone initiale se trouve la zone de transition, où les pores commencent à se former et s'aligner les uns par rapport aux autres. Une compétition se joue entre la nucléation des cristaux de glace et leur croissance dans la direction de solidification. Dans la troisième zone, la zone d'équilibre, les pores sont alignés les uns par rapport aux autres et croissent de façon régulières.



(a) Début de la solidification, les particules de céramique sont repoussées par la croissance des cristaux de glace

(b) Fin de la solidification, la microstructure est composée d'une alternance de murs de glace et d'un empilement de particules de céramique

(c) Sublimation de l'eau, obtention d'un corps à vert

FIGURE 2.4 – Procédé de moulage par congélation directionnelle [Deville, 2008]

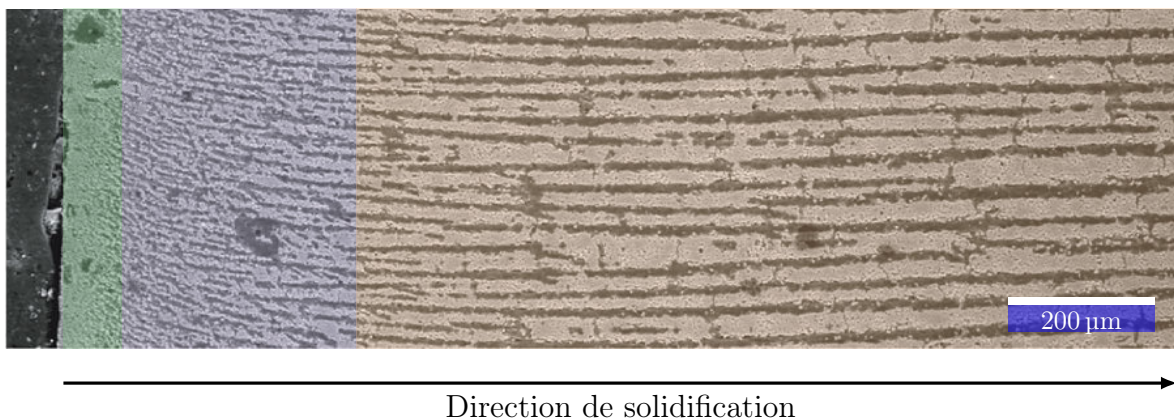


FIGURE 2.5 – Microstructure d'un échantillon moulé par congélation directionnelle [Deville et al., 2007]. ■ région initiale isotrope et compacte. ■ région de transition, compétition entre nucléation et croissance directionnelle. ■ région d'équilibre, croissance des grains dans la direction de congélation permettant une structure anisotrope

2.2.2 Mécanisme

Bien que la capacité de la glace à exclure des particules de céramiques soit connue depuis longtemps, le mécanisme exact est encore débattu aujourd'hui. Il a été admis pendant longtemps que les particules étaient éjectées du front de cristallisation juste après la nucléation des cristaux de glace, permettant ainsi la formation d'une zone surfondue juste après le front de solidification. Cette zone métastable est alors éventuellement perturbée, provoquant la rupture du front de glace en colonnes. Ce phénomène est connu sous le nom d'instabilité de Mullins-Serkerka [Deville et al., 2007]. Après cette

zone, les cristaux de glace croissent le long du gradient de température, poussant les particules de céramiques en dehors des colonnes qui vont alors s'accumuler pour former des parois. Des tomographies-X in-situ de congélation directionnelle de suspensions d'alumine ont cependant révélé un mécanisme différent (figure 2.6). Ces tests in-situ montrent que le moulage par congélation est un phénomène de croissance compétitive. Juste avant la nucléation, la suspension est dans un état métastable surfondue. La nucléation est homogène dans l'espace. La croissance est extrêmement rapide (environ $800 \mu\text{m s}^{-1}$) et toutes les particules suspendues sont englouties dans cette formation de glace à l'état initial. Au fur et à mesure que la solidification ralentit, la cinétique de croissance devient le facteur limitant et les cristaux commencent à exclure les particules suspendues en les redistribuant dans la barbotine. Les cristaux s'alignent alors rapidement sur le gradient de température et une compétition de croissance commencent entre deux populations de cristaux, ceux dont le plan basal est aligné sur le gradient de température (cristal-z) et ceux orientés aléatoirement (cristal-r) [Deville et al., 2009].

Dans la zone de transition, les cristaux-r arrêtent de croître ou se transforment en cristaux-z, qui devient alors la direction préférentielle et conduit à la zone d'équilibre. Ce phénomène se produit pour plusieurs raisons. Tout d'abord, pendant la congélation, la croissance du cristal tend à s'aligner sur le gradient de température qui est la configuration thermodynamiquement la plus stable. En supposant que le gradient de température est vertical, la croissance des cristaux peut soit être parallèle (cristaux-z) ou perpendiculaire (cristaux-r) à ce gradient. Les cristaux qui restent horizontaux peuvent toujours grossir le long du gradient de température, mais cela implique alors de grandir le long d'une face plutôt que d'une arête (figure 2.3). Parce que la conductivité thermique de la glace est faible ($1.6 - 2.4 \text{ W mK}^{-1}$) comparée à la plupart des céramiques (par exemple $\text{Al}_2\text{O}_3 = 40 \text{ W mK}^{-1}$), la croissance de la glace aura un effet isolant sur la température locale dans la barbotine. Quand les cristaux de glace sont alignés sur le gradient de température, l'alternance entre les cristaux de glace (cristaux-z) et les parois en céramique peut être représentée par deux résistances en parallèle. La résistance thermique des parois céramiques étant sensiblement inférieure à celle de la glace, on peut donc assimiler la résistance totale comme la résistance la plus faible, c'est-à-dire $R_{\text{céramique}}$. Si les cristaux de glace sont alignés perpendiculairement au gradient de température (cristaux-r), ils peuvent alors être approximés par deux résistances en série. Dans ce cas, R_{glace} est limitant et déterminera la température locale. La croissance des cristaux de glace est une combinaison de ces deux scénarios. La résistance thermique plus faible des cristaux-z permet d'atteindre des températures plus faibles et un plus grand flux de chaleur à l'extrémité du cristal, conduisant à une croissance dans cette direction alors que dans le même temps, la grande résistance de la glace empêche la croissance des cristaux-r (figure 2.7).

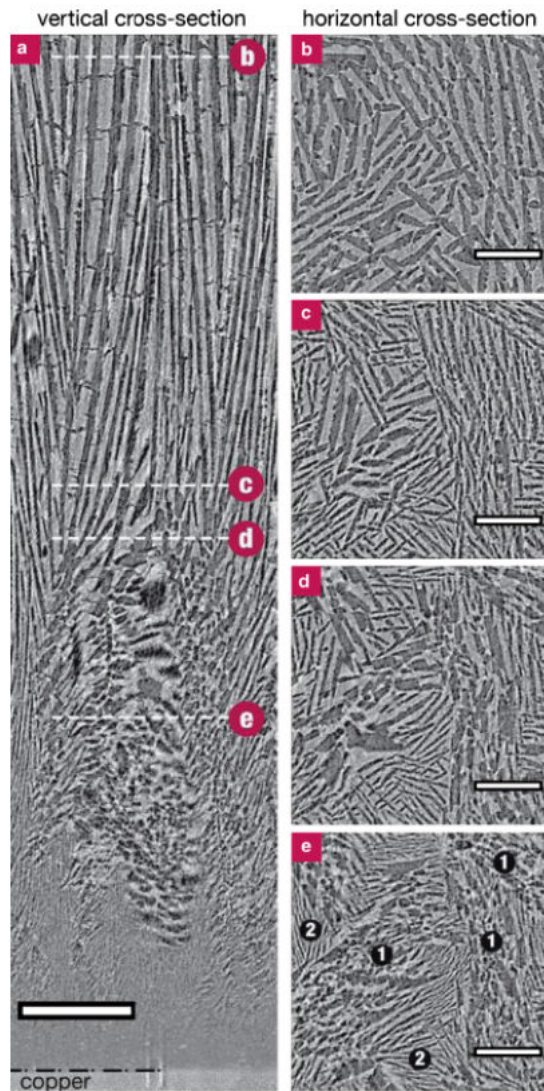


FIGURE 2.6 – (a) Coupe d’une microstructure en alumine moulée par congélation montrant les différentes régions (initiale, transition, équilibre). (b)-(e) Micrographies MEB prises perpendiculairement au gradient de température à différentes hauteur de l’échantillon [Deville et al., 2009].

La thermodynamique dicte que tous les cristaux tendent vers un alignement préférentiel avec des gradients de températures préférentiels menant des cristaux-r à former des cristaux-z.

La zone d’équilibre est une région qui contient de longues lamelles alignées alternant des cristaux de glace et des parois en céramique [Deville, 2008; Deville et al., 2009]. Plus un échantillon est congelé rapidement, plus les cristaux du solvant seront fins (et donc la macroporosité finale). Dans cette zone d’équilibre, les vitesses classiques utilisées dans des solutions colloïdales sont de l’ordre de $20 - 100 \mu\text{m s}^{-1}$ [Deville et al., 2009] conduisant à des cristaux de solvant de l’ordre de $2 - 200 \mu\text{m}$ d’épaisseur .

Une microstructure moulée par congélation est définie par une longueur d’onde (λ) qui est l’épaisseur moyenne d’une paroi et d’un macropore adjacent [Deville et al., 2007]. Plusieurs articles ont rapporté les effets de la cinétique de solidification sur une

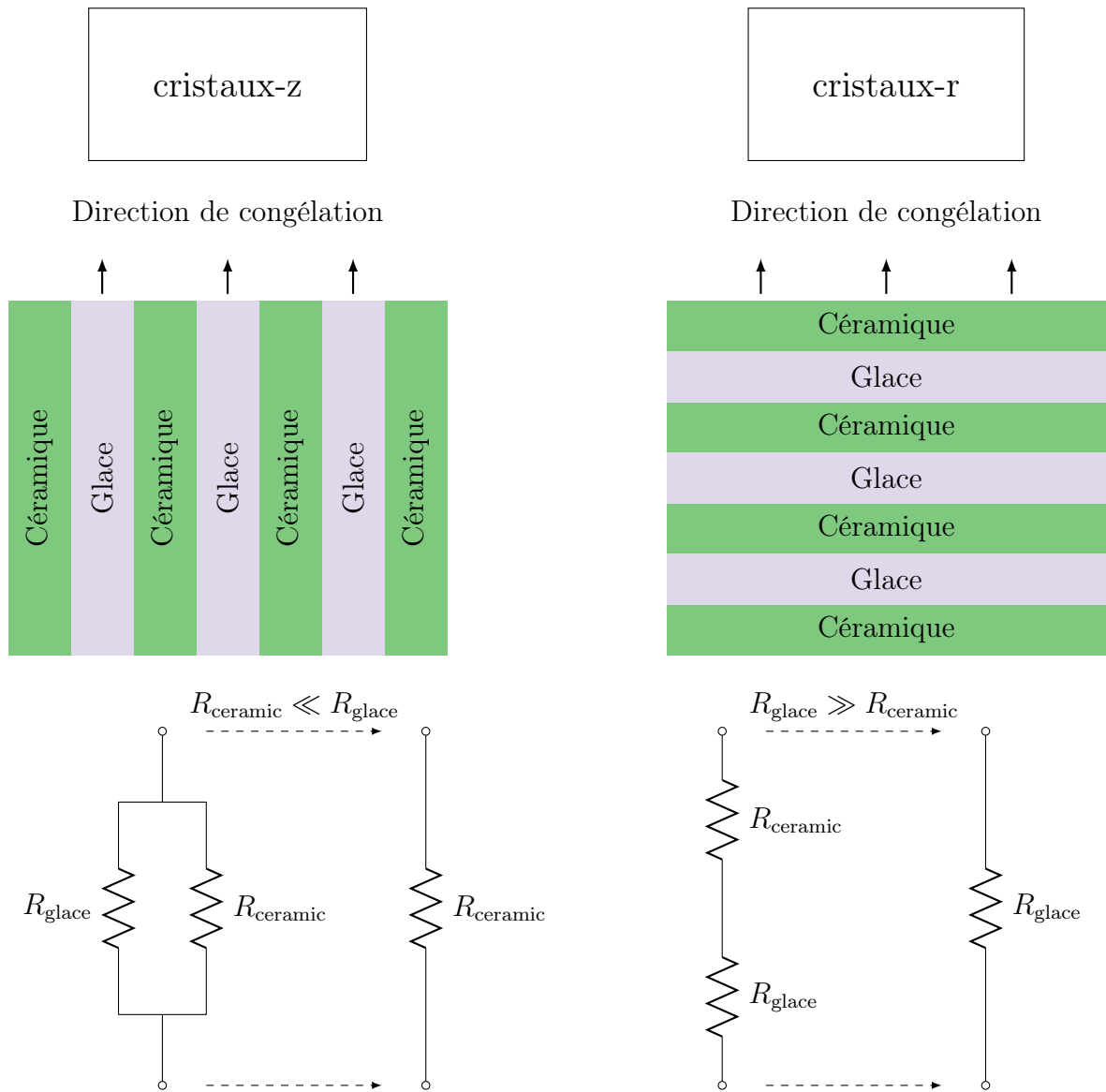


FIGURE 2.7 – Schéma représentatif des résistances thermiques dues à la croissance de cristaux-z et de cristaux-r.

microstructure moulée par congélation [Bettge et al., 2005; Deville et al., 2007; Moon et al., 2003]. Deville et al. [2007] ont montré empiriquement que λ suit une loi puissance avec la vitesse de solidification v :

$$\lambda = A \cdot v^{-n} \quad (2.1)$$

où A est une fonction des caractéristiques de la barbotine (viscosité, taux de chargement, taille des particules, ...), et n est la sensibilité de λ sur v qui est également sensible à la barbotine. Pour une vitesse de solidification constante, λ est constant, ce qui signifie que les macropores et les parois sont parallèles.

On distingue deux types de moulage par congélation : la congélation statique et la congélation dynamique. Dans le premier cas, l'échantillon est posé sur une surface froide dont la température est fixée ($< 0^\circ\text{C}$ avec de l'eau comme solvant). Un flux de

chaleur s'établit d'abord entre la barbotine et le support, puis entre la phase liquide et la phase solide, lorsque l'eau commence à cristalliser au contact du support. Au fur et à mesure que l'épaisseur de glace augmente, la température au niveau du front de solidification augmente, diminuant ainsi le flux de chaleur entre la phase liquide et la phase solide. De ce fait, la vitesse de solidification diminue également. D'après l'équation (2.1), une diminution de la vitesse de solidification entraîne une augmentation de la longueur d'onde. Dans le cas d'une congélation statique, la largeur des macropores et des parois augmente donc le long du gradient de température.

Une congélation dynamique consiste à garder une vitesse de solidification constante. Pour ce faire, la température du support sur lequel l'échantillon est posé est ajustée au cours du temps de façon à ce que le flux de chaleur entre la phase liquide et la phase solide soit constante. Dans la pratique, la température du support est abaissée linéairement. On parvient ainsi à obtenir des vitesses de solidification constantes (section 2.2.3, figure 2.8). Une congélation dynamique permet de contrôler la vitesse du front de solidification, et donc la taille de cristal, en modifiant le gradient de température au cours du temps. [Waschkies et al. \[2009\]](#) ont montré qu'une diminution linéaire de la température sur un côté du moule, et une température constante ($\geq 0^\circ\text{C}$) de l'autre côté permet d'obtenir des vitesses de solidification quasi-constantes, conduisant à des cristaux de glace d'épaisseur constante le long de la zone d'équilibre.

2.2.3 Méthode expérimentale

Cette partie détaille les différents procédés utilisés lors de la préparation des échantillons ainsi que les techniques d'analyses. La technique de moulage par congélation a été réalisée en collaboration avec l'Université de Washington. La mise en œuvre du procédé est décrite dans l'article de [Lichtner et al. \[2013\]](#).

Préparation de la barbotine

Une barbotine est un mélange entre un solvant et une poudre de céramique. En éliminant le solvant, on obtient une structure à vert. La barbotine est préparée en mélangeant de l'eau avec des poudres de céramique. La fraction volumique d'eau contenue dans la barbotine détermine la macroporosité à l'intérieur de la microstructure. Une petite quantité de dispersant (1.6 – 2.0 % en masse) de polyméthacrylate d'ammonium (Darvan C-N, R.T. Vanderbilt Co., Norwalk, CT) est mélangée à de l'eau déminéralisée à pH neutre. Le dispersant permet une bonne homogénéisation des particules de céramiques dans la barbotine. Du polyéthylène glycol (PEG, Union Carbide Inc., Danbury, CT), qui joue le rôle de liant, est également ajoutée dans l'eau (3 % en masse). Le liant apporte une cohésion entre les particules céramiques et permet ainsi une bonne tenue mécanique de l'échantillon une fois que l'eau est sublimée. La solution est agitée pendant 20 min pour assurer la dissolution complète du dispersant. Le pH de la solution est ajustée si

nécessaire pour garder un pH neutre en utilisant de l'acide nitrique. La poudre de YSZ ($d_{50} = 0.3 \mu\text{m}$, TZ-8Y, Tosoh, Japan) est ajoutée lentement tout en continuant d'agiter la solution. Le pH est encore une fois réajusté pour garder un pH entre 7 et 8 avec de l'acide nitrique. La poudre de LSM ($d_{50} = 0.8 \mu\text{m}$, LSM20-P, NexTech Materials, Lewis Center, OH) est ajoutée lentement en agitant par sonication (S-450A, Branson Ultrasonics, Danbury, CT). Le ratio YSZ/LSM est fixé constant à 60/40 en volume. Ce ratio a été suggéré comme optimal par plusieurs modèles [Schneider et al., 2006; Völker and McMeeking, 2012] et sera discuté dans le chapitre 3. Deux taux de chargement ont été utilisés pour la préparation des échantillons : 20 % et 30 % en volume de céramique par rapport au volume d'eau incorporé. Le tableau 2.1 reprend les quantités nécessaires de chaque produit pour la préparation des barbotines.

TABLEAU 2.1 – Préparation de la barbotine pour les taux de chargement étudiés

Élément	Quantité (20 %)	Quantité (30 %)
YSZ	39.8 g	39.8 g
LSM	29.6 g	29.6 g
Eau	43.2 mL	22.8 mL
Darvan	1.3 mL	1.3 mL
PEG	3 mL	3 mL

Cette barbotine est utilisée à la fois pour créer des structures anisotropes (moulage par congélation) et des structures isotropes (coulage en barbotine décrit à la section 2.3). Dans le cas des structures anisotropes, le chargement de la barbotine détermine la macroporosité de l'échantillon. En effet, comme vu précédemment, les cristaux de glace grandissent parallèlement au gradient de température. Les particules de céramique sont comprimées entre les cristaux de glace, formant ainsi des parois. Lorsque la solidification est complète, le volume d'eau contenue dans le solvant au départ est solidifié et la fraction volumique de céramique n'a pas changée. La sublimation de l'eau laisse derrière elle une macroporosité correspondant au volume d'eau sublimé. Le tableau 2.2 donne les macroporosités mesurées par la méthode d'Archimède (voir section 2.4.1) pour les deux chargements de barbotine étudiés.

TABLEAU 2.2 – Effet du chargement de la barbotine sur la macroporosité avant frittage

Chargement (volume céramique / volume eau)	Macroporosité
20 %	49.3 %
30 %	36.4 %

Moulage par congélation

L'appareillage utilisé consiste en un support sur lequel l'échantillon est posé. Le support est refroidi à vitesse constante ($1 - 40\text{ °C min}^{-1}$) créant ainsi un gradient de température à l'intérieur de l'échantillon. On forme donc des murs de glace et des parois en céramique d'épaisseurs constantes (section 2.2.1). Les appareils utilisés sont décrit à l'annexe A. La température est mesurée grâce à un thermocouple situé sur le support, proche de l'interface avec l'échantillon (figure A.1 et A.2). La figure 2.8 montre un profil de température ainsi que l'évolution de la hauteur solidifiée au cours du temps pour un échantillon anisotrope moulé par congélation avec une vitesse de solidification d'environ 30 °C min^{-1} . Dans l'exemple illustré ici, la vitesse de refroidissement est linéaire durant

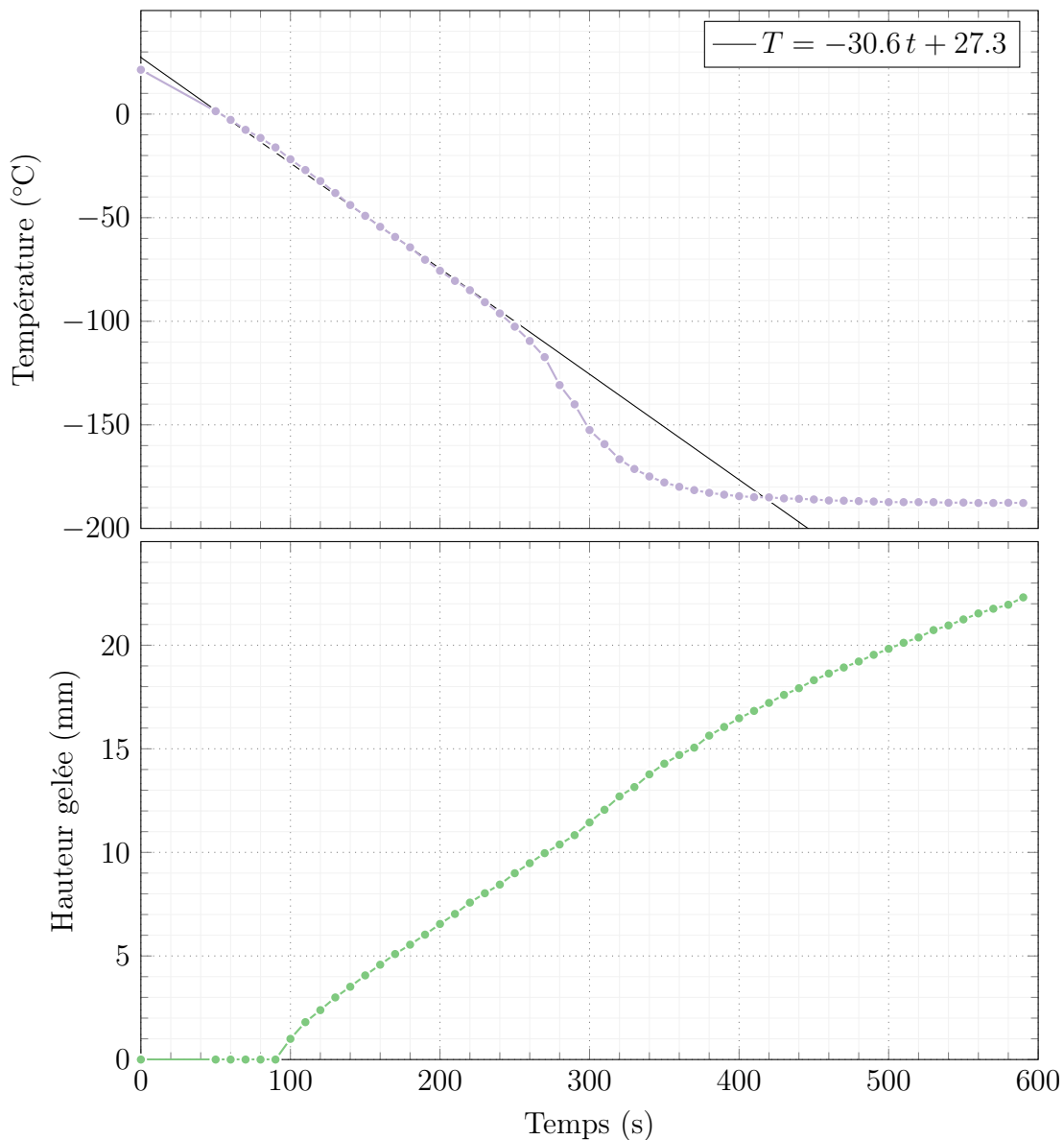


FIGURE 2.8 – Profil de température et vitesse de solidification d'un échantillon moulé par congélation

les trois premières minutes. Au-delà, la température d'ébullition de l'azote liquide est

atteinte ($\approx -195^\circ\text{C}$) et la température à l'interface entre le support et l'échantillon reste constante. Lorsque la température atteint -120°C approximativement, on observe une augmentation de la vitesse de refroidissement. On suppose que ce phénomène provient de l'effet Leidenfrost [Leidenfrost, 1966]. En effet, le support de cuivre est en contact direct avec l'azote liquide. Au début de l'expérience, la température du cylindre est bien supérieure à la température d'ébullition de l'azote liquide. Au contact du support « chaud », l'azote liquide s'évapore et une couche de gaz se forme entre l'azote liquide et la surface solide du support en cuivre. Cette couche de gaz possède une résistance thermique plus élevée que l'azote liquide ce qui limite le transfert thermique. Lorsque la température du cylindre de cuivre dans le réservoir est suffisamment basse (c'est-à-dire proche de la température d'ébullition de l'azote liquide), cette couche de gaz résistive disparaît et le cylindre de cuivre se retrouve alors directement en contact avec l'azote liquide, ce qui augmente le transfert thermique et par conséquent la vitesse de refroidissement. Ce phénomène n'a cependant pas d'influence sur la vitesse de solidification. La solidification commence aux alentours de $-5 - -20^\circ\text{C}$ suivant le profil de température utilisé. Plus la vitesse de refroidissement est élevée, plus la température à laquelle la solidification de l'échantillon débute sera faible. La vitesse de solidification évolue ensuite linéairement. Sur la figure 2.8, la vitesse de solidification ralentit au bout de 4 min environ. En effet, à ce moment la température du support de cuivre a atteint la température d'ébullition de l'azote liquide et n'évolue plus. Étant donné que les échantillons sont ensuite découpés à une hauteur de 15 mm, ce changement de profil n'a pas d'influence sur les propriétés observées.

La vitesse de solidification influe sur la longueur d'onde formé par le couple macropore - paroi. On reporte à la figure 2.9 les tailles des macropores et des parois formés à différentes vitesses de solidification pour les deux taux de chargement étudiés (20 % et 30 % de solide dans la barbotine). La taille des macropores et des parois est calculée en analysant des images Microscope Électronique à Balayage (MEB) et en utilisant un algorithme de dilatation-érosion. Les écart-types sur les vitesses de refroidissement sont calculées à partir de 5 échantillons minimum. Pour chacun des échantillons, 6 micrographies MEB sont utilisées pour déterminer la taille des pores et des parois, l'écart type est donc calculé à partir d'au moins 30 micrographies. Il est clair que la vitesse de solidification est le facteur principal qui contrôle la taille des parois et des macropores. Pour chaque échantillon, une vitesse de refroidissement a été mesurée. Pour une vitesse de refroidissement visée, il existe une dispersion (reportée sous forme d'une barre horizontale à la figure 2.9). La dispersion de ces vitesses de refroidissement augmentent lorsque les vitesses de refroidissement sont plus élevées. Le contrôle de la température, qui se fait principalement grâce au niveau d'azote déversé manuellement dans le réservoir, est en effet plus précis pour des faibles vitesses de refroidissement. Au contraire de la dispersion des vitesses de refroidissement, la dispersion des tailles de

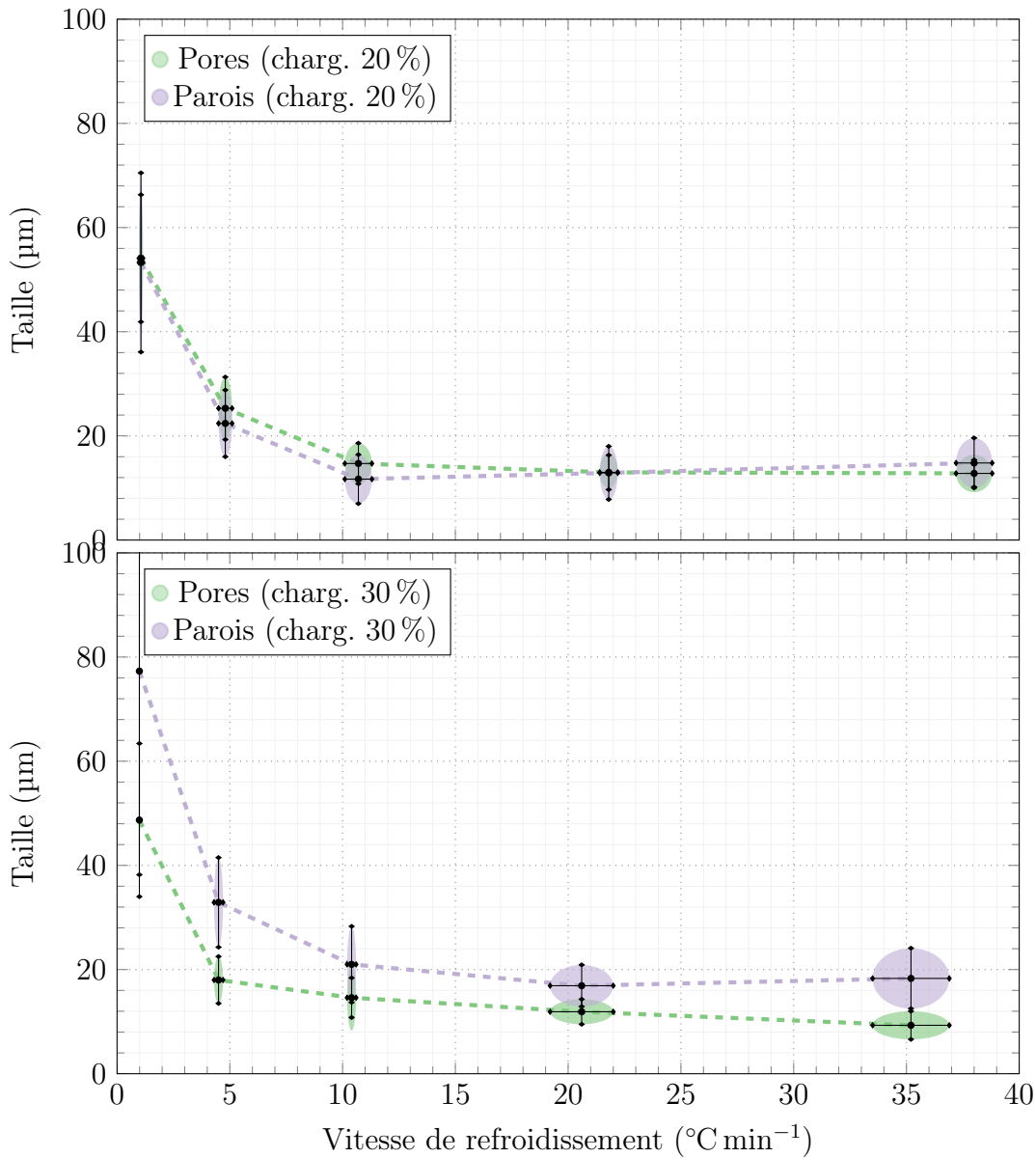


FIGURE 2.9 – Effet de la vitesse de refroidissement sur la taille des macropores et des parois pour deux chargements de barbotines (20 % et 30 %)

pores et de parois diminue lorsque la vitesse de refroidissement augmente. En effet, pour des vitesses de refroidissement faibles, les cinétiques de croissances sont plus faibles et la cristallisation est alors plus sensible aux perturbations dans la barbotine (courant de convection, agglomérats de particules, ...). Lorsque la vitesse de refroidissement est plus élevée, la solidification est principalement guidée par le gradient de température conduisant à des parois et des macropores plus réguliers. Il est intéressant de noter que la longueur d'onde caractéristique (somme des tailles d'un pore et d'une paroi) atteint une limite aux alentours de 10 °C min^{-1} à $\approx 30\text{ }\mu\text{m}$. Cette observation n'est à notre connaissance pas rapportée dans la littérature, les vitesses de solidification étant généralement de l'ordre de $1 - 5\text{ °C min}^{-1}$ [Deville et al., 2007]. En utilisant l'équation (2.1), on trouve $A \approx 4000$ et $n = 1.5$. Ce résultat est proche des mesures

faites sur des échantillons en alumine [Deville et al. \[2007\]](#). Le chargement de la barbotine a également une influence à la fois sur la longueur d'onde caractéristique mais également dans une moindre mesure sur la vitesse de solidification. En effet, une concentration en céramique plus importante dans la barbotine conduit à des vitesses plus faibles et à des parois plus épaisses. De ce fait, la conductivité thermique de la phase gelée augmente (figure 2.7).

Nous avons vérifié, pour un échantillon congelé à 10 °C min^{-1} , la variation de la taille des pores et des parois le long de l'axe de solidification par imagerie MEB. Sur une longueur de 16 mm, les parois sont plus fines d'environ $5\text{ }\mu\text{m}$ à la fin de la région d'équilibre. La largeur des pores et des parois est donc pratiquement constante le long de l'échantillon.

Sublimation

À la fin de la solidification, la structure à vert est composée de parois céramiques et de glace. La glace est alors sublimée dans un lyophilisateur afin de ne garder que la structure céramique. Cette étape est importante et l'échantillon ne doit pas se réchauffer entre la fin de la solidification et la sublimation, au risque de liquéfier l'eau et de reformer une barbotine. L'échantillon est placé dans une chambre à -60 °C environ et la pression est ajustée à une centaine de Pa pendant 12 h minimum. À cette pression et cette température, la glace se sublime (figure 2.2). Le temps de lyophilisation permet de s'assurer que toute l'eau est éliminée, ce que confirme les micrographies (pas de destruction de la microstructure).

Les particules de céramique dans cette structure à vert sont liées entre elles, grâce au polymère intégré à la barbotine (PEG, liant) lors de la préparation. Le liant permet d'avoir une structure compacte mais la tenue mécanique de la structure reste très fragile et un frittage est nécessaire pour créer des liens solides entre les particules.

Frittage

Afin de créer des liens solides entre les particules, on procède à un frittage de l'échantillon, qui consiste à chauffer l'échantillon à une température inférieure à la température de fusion. La diminution de l'énergie de surface de l'empilement fournit la force motrice du frittage. Pour notre système YSZ - LSM, des ponts solides se forment ainsi entre les particules en contact par des mécanismes de diffusion aux joints de grain et de diffusion en surface [\[Reynier, 2012\]](#). Cependant, la macroporosité issue du moulage par congélation est quasiment conservée lors de l'opération de frittage.

On effectue un frittage partiel sur les échantillons préparés précédemment en chauffant lentement jusqu'à 450 °C et en observant un palier de 2 h pour permettre aux composés organiques de s'évaporer. Un chauffage de 5 °C min^{-1} est ensuite imposé jusqu'à la température de frittage finale (1200 °C ou 1300 °C) et maintenue pendant 2 h. Les

échantillons sont ensuite refroidis jusqu'à température ambiante à l'air libre. Le tableau 2.3 donne les deux températures de frittage utilisées ainsi que les microporosités correspondantes (porosité à l'intérieur des parois).

TABLEAU 2.3 – Influence de la température de frittage sur la microporosité

Température	Microporosité
1200 °C	25 %
1300 °C	10 %

2.3 Préparation des échantillons isotropes

2.3.1 Principe

La méthode la plus utilisée pour créer des électrodes supports poreuses est l'utilisation d'agents porogènes. Une électrode support est généralement épaisse de plusieurs centaines de μm voire quelques mm. La mise en forme des matériaux céramiques qui constituent l'électrode se fait par frittage. Un frittage partiel permet d'obtenir un certain taux de porosité tout en assurant une cohésion entre les particules céramiques. Moins le frittage est poussé (température moins élevée ou temps de frittage moins long), plus la résistance à la conduction des ions et des électrons est grande. De même, un frittage très partiel conduit à une tenue mécanique très faible. Ces points seront abordés aux chapitres 3 et 4. Un frittage très poussé conduit à une porosité plus faible et donc à une diffusion plus limitée des gaz dans l'électrode. C'est pourquoi, deux échelles de porosité sont habituellement utilisées. Les macropores connectés permettent d'acheminer les gaz à l'intérieur de la microstructure. Les micropores laissés par le frittage partiel permettent de conduire les gaz des macropores jusqu'aux TPB.

On utilise des agents porogènes pour créer ces macropores. Un agent porogène est un matériau incorporé à la barbotine et dont la température d'évaporation est inférieure à la température de frittage. Ainsi, lors du frittage de la céramique, l'évaporation de l'agent porogène laisse derrière lui un macropore. On utilise ici des composés organiques (polymères) comme agents porogènes dont la taille et la forme sont facilement contrôlées. Ils sont incorporés dans une barbotine contenant les particules de céramiques et éliminés lors de l'étape du frittage.

2.3.2 Méthode expérimentale

Dans un premier temps, on prépare une barbotine contenant les particules de céramique, le solvant (eau) et le liant. Le protocole suivi est le même que pour la préparation de la barbotine pour des échantillons moulés par congélation directionnelle (voir 2.2.3). On ajoute à la barbotine préparée précédemment une certaine quantité de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) qui joue le rôle d'agent porogène. La quantité de PMMA ajoutée permet de déterminer la fraction volumique de macroporosité dans la microstructure. Cette quantité a été calculée de façon à obtenir des porosités équivalentes à celles des échantillons anisotropes. La taille des particules de PMMA ont été choisit pour correspondre à la taille des macropores dans les échantillons anisotropes.

Pour les échantillons moulés par congélation, la quantité de macroporosité a été déterminée en utilisant le rapport entre le volume d'eau et le volume total de céramique introduit (taux de chargement). Pour comparer les échantillons isotropes et anisotropes entre eux, on ajoute ainsi un volume d'agent porogène équivalent au volume d'eau utilisé pour la préparation d'un échantillon anisotrope. L'agent porogène se présente

sous forme de particules sphériques. Nous utilisons cinq tailles de porogène : 5 μm , 10 μm , 20 μm , 30 μm et 40 μm . Ces tailles permettent d'obtenir des macropores comparables aux échantillons anisotropes. La barbotine est désaérée en la plaçant sous vide et est versée dans des moules cylindriques en Teflon posés sur la surface de gypse poreux. Le gypse absorbe l'eau présent dans la barbotine laissant derrière elle les particules de céramique, l'agent porogène et les différents additifs. La barbotine sèche ainsi pendant 2 à 3 jours. Une fois sèche, la structure à vert est partiellement frittée dans les mêmes conditions de temps et de température que les structures anisotropes. Pendant le frittage, les particules de polymères s'évaporent et laissent derrière elle une macroporosité. Les mesures de la taille des macropores sur les microstructures finales montrent que les macropores sont environ 20 % plus petits à la fin du frittage.

2.4 Caractérisation des microstructures

Nous présentons ici les techniques de caractérisation qui ont été utilisées afin de contrôler les différents types d'échantillons produits.

2.4.1 Densité - Test d'Archimède

La porosité des échantillons est mesurée par le test d'Archimède. L'échantillon est d'abord pesé une première fois à sec (m_{sec}). Il est ensuite plongé dans de l'eau déminéralisée et pesé lorsqu'il est immergé. Connaissant la densité du matériau dense (c'est-à-dire sans porosité) d_{mat} , la masse d'un échantillon immergé est égale à :

$$m_{immergee} = m_{vide} - m_{sec} \frac{d_{eau}}{d_{mat}} \frac{1}{1 - P} \quad (2.2)$$

où P est la porosité totale. L'échantillon est ensuite imbibé d'eau et pesé émergé. La nouvelle masse imbibée de l'échantillon est alors égale à :

$$m_{imbibee} = m_{sec} + m_{eau} \quad (2.3)$$

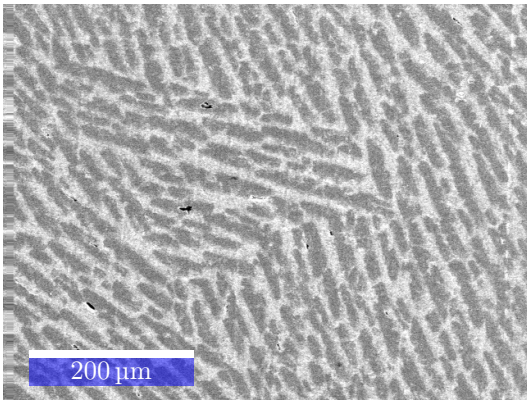
où m_{eau} est la masse d'eau contenue dans la porosité ouverte. Ce type de test permet donc d'obtenir des informations sur la porosité totale et le type de porosité dans l'échantillon (ouverte ou fermée).

2.4.2 MEB

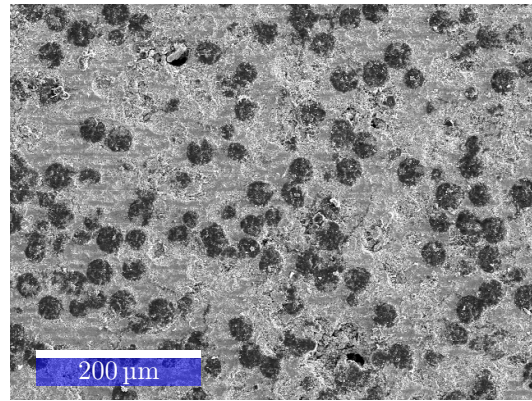
Les micrographies permettent de caractériser visuellement des échantillons. Pour ce faire, ceux-ci sont généralement enrobés avec de la résine pour permettre une meilleure tenue mécanique. Ils sont ensuite polis d'abord avec du papier abrasif puis avec de la pâte de diamant jusqu'à une taille de 1 μm . Les échantillons enrobés sont ensuite montés sur un support. L'évacuation des électrons se fait grâce à une couche Au/Pd sur l'échantillon, obtenue par pulvérisation pendant 50 s et de l'adhésif carbone.

La topologie de la microstructure est analysée en observant les électrons secondaires (SE) à 20 keV sur des échantillons moulés par congélation (figure 2.10a) et sur des échantillons préparés en barbotine (figure 2.10b). Les images obtenues permettent de caractériser la taille des parois ou des pores grâce à l'analyse d'image. Pour le cas des échantillons isotropes, ces images permettent également de vérifier la dispersion des agents porogènes dans la microstructure. Nous n'avons pas observé d'agglomérats au niveau des macropores dans les échantillons isotropes et la dispersion des porogènes semble homogène.

Pour observer les différentes phases, on utilise l'analyse dispersive en énergie (EDS). Une tension de 10 kV est généralement utilisée pour cartographier une image à une



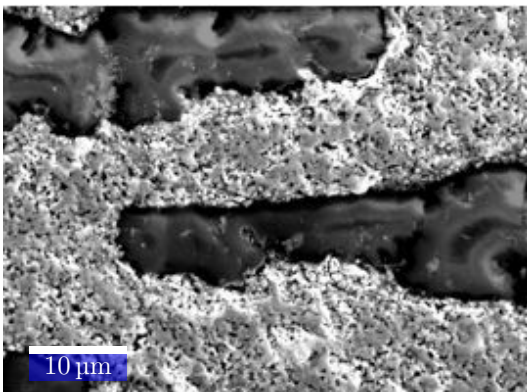
(a) Structure anisotrope, barbotine à 20 % de solide, moulée à 10 °C min^{-1} et frittée à 1200 °C



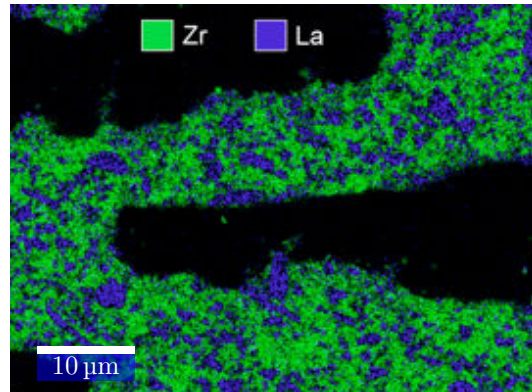
(b) Structure isotrope, barbotine contenant 55 % d'agent porogène (en volume), porogène à 40 μm de diamètre et frittée à 1200 °C

FIGURE 2.10 – Image MEB des différentes structures architecturées

distance de travail de 20 mm. Le système a été calibré pour rechercher les éléments Zirconium et Lanthane afin de repérer respectivement les phases de YSZ et LSM. Le Zirconium a une raie $L\alpha$ à 2.0 keV et le Lanthane une raie $L\alpha$ à 4.6 keV (figure 2.11). La



(a) Électrons secondaires



(b) Cartographie EDS

FIGURE 2.11 – Dispersion des phases YSZ et LSM

cartographie obtenue permet de vérifier la dispersion des éléments dans les échantillons anisotropes et isotropes. Les résultats montrent ainsi que le LSM et YSZ se dispersent de façon homogène dans la microstructure (voir [Lichtner et al. \[2013\]](#)).

2.4.3 Faisceau d'ion focalisé –ou *Focused Ion Beam* (FIB)

Le FIB est une technique de tomographie 3D permettant d'obtenir une visualisation tridimensionnelle d'une microstructure. Une image MEB est prise sur la surface de l'échantillon, puis un faisceau d'ion est projeté afin d'abraser la surface sur une certaine

épaisseur. Le procédé est ensuite répété jusqu'à obtenir le volume souhaité. Le volume typique reconstruit est de l'ordre de $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$.

La technique a été utilisée par exemple sur des électrodes LSM fixées à un électrolyte YSZ [Smith et al., 2009], sur NiO-YSZ et Ni-YSZ [Shearing et al., 2009] et plus récemment sur des LSCF [Sar et al., 2014].

Obtention des images

Des images de tomographie FIB ont été réalisées en utilisant un microscope électronique avec une pointe à effet tunnel (FEG-SEM NVISION 40, Carl Zeiss) couplé à une bi-colonne FIB (ion Ga) avec un angle de 54° entre les colonnes.

Ces images ont été acquises au Consortium des Moyens Technologiques Communs (CMTC) de Grenoble-INP avec l'aide de Frédéric Charlot. Des échantillons moulés par congélation sont préalablement enrobés avec une résine à faible viscosité (EpoHeat, Buehler, Irvine, CA) puis polis mécaniquement jusqu'à obtenir un aspect miroir. Le FIB nous permet d'observer une paroi en céramique dans un échantillon. Une fois la zone d'intérêt choisie, une image MEB est prise avec une résolution permettant d'obtenir une paroi sur la totalité de la largeur. Le faisceau d'ion vient ensuite abraser une certaine épaisseur du mur, avant qu'une autre image MEB ne soit prise, et ainsi de suite. Le volume reconstruit est donc composé d'une pile d'images prises au même endroit de l'échantillon mais à des profondeurs différentes. La résolution de chaque image est déterminée par la résolution du MEB. Quant à l'espacement entre les images, il est déterminé à partir de l'énergie du faisceau d'ion. Le faisceau d'ion est ainsi calibré pour abraser une épaisseur égale à la résolution d'une image MEB (résolution identique dans les trois directions de l'espace). Les voxels ainsi créés ont une forme cubique de 20 nm de côté.

Les échantillons étant imprégnés avec de la résine, les images prises avec les électrons rétro-diffusés permettent d'obtenir les différentes phases contenues dans l'échantillon (LSM, YSZ et résine i.e. pores). Les électrons secondaires permettent d'observer les pores fermés (isolés) qui n'ont pas été infiltrés par la résine (figure 2.12).

Ces images permettent de montrer que les deux phases (YSZ et LSM) sont bien dispersées dans la microstructure [Lichtner et al., 2015, 2013].

Traitement des images

Du fait de l'échauffement à la surface de l'échantillon dû à l'abrasement par les ions, les images MEB se décalent au fur et à mesure des acquisitions. La première étape consiste donc à aligner les images. Pour cela, nous utilisons le logiciel *ImageJ*¹ [Schneider et al., 2012] avec le plugin *Stackreg*² [Thevenaz et al., 1998]. Afin de réduire le

1. Logiciel libre de droit : <http://rsb.info.nih.gov/ij/>

2. disponible à l'adresse : <http://bigwww.epfl.ch/thevenaz/stackreg/>

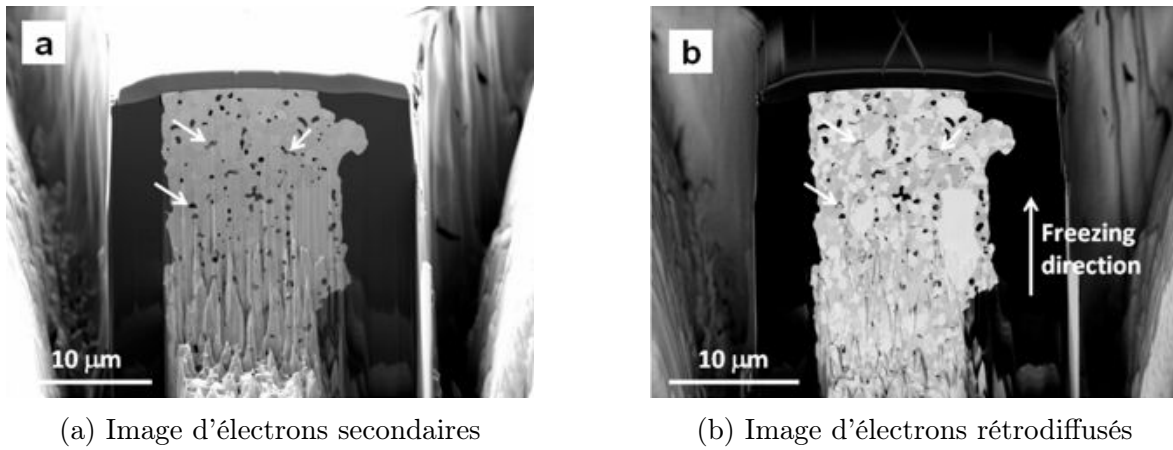


FIGURE 2.12 – Images MEB d’une paroi d’un échantillon moulé par congélation puis fritté à 1300 °C.

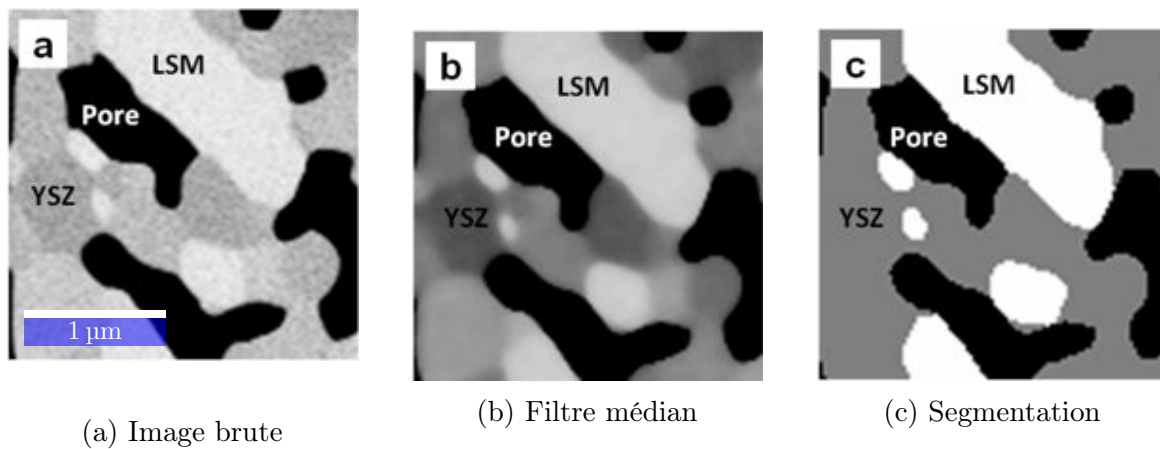


FIGURE 2.13 – Traitements effectués sur les images FIB

bruit sur les images, un filtre médian est ensuite appliqué en utilisant le plugin *Analysis 3D*³ [Boulos et al., 2012]. L’étape finale consiste à segmenter les images, c’est-à-dire séparer les différentes phases (YSZ, LSM, pore). Si la phase pore se distingue bien de la céramique, le contraste entre les particules de LSM et les particules de YSZ est moins prononcé. La segmentation s’effectue donc à l’œil en ajustant la limite pour que l’image segmentée corresponde au mieux à l’image initiale. Cette segmentation arbitraire est ensuite ajustée afin que les fractions volumiques des différentes phases correspondent à celles attendues. L’image 2.13 montre les différentes étapes pour segmenter une image. Cette image ne représente qu’une petite partie du volume total (cf. figure 2.14).

Reconstruction du volume

Deux échantillons moulés par congélation (voir section 2.2) ont été analysés par FIB. Les deux échantillons ont une composition de 60 %YSZ - 40 %LSM en volume et préparés dans une barbotine à 20 % en volume. La vitesse de solidification est fixée à

3. Disponible à l’adresse : http://imagejdocu.tudor.lu/doku.php?id=plugin:morphology:analysis_3d:start

$5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ pour les deux échantillons. La différence entre les deux échantillons provient de la température de frittage. Le premier échantillon (figure 2.14a) est fritté à une température de $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Quant au deuxième, il est fritté à une température de $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (figure 2.14b).

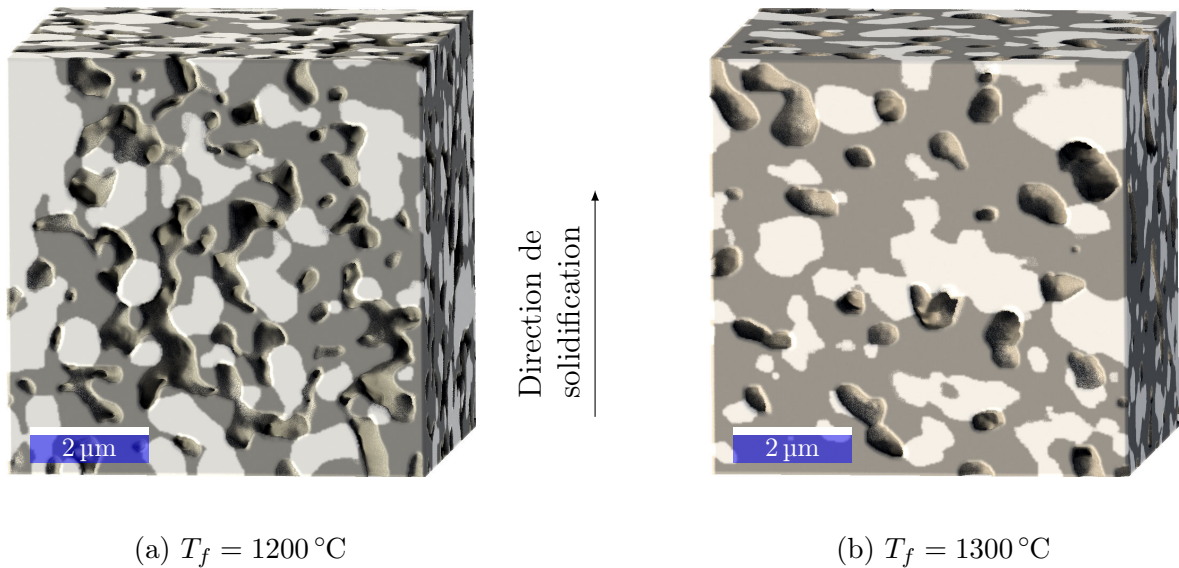


FIGURE 2.14 – Reconstructions d’images FIB, LSM est en blanc et YSZ en gris

Les caractéristiques détaillées de chacune des phases, obtenues à partir de ces images seront discutées dans le chapitre 3.

2.4.4 Tomographie-X

Principe

Comme le FIB, la nanotomographie-X permet de reconstruire un volume d’un échantillon donné. C’est un outil très puissant pour comprendre les liens entre performance électrochimique et microstructure. Cette technique a été utilisée sur différents types d’électrodes [Grew et al., 2010; Laurencin et al., 2012]. Elle a aussi permis récemment d’étudier les problèmes de délamination dans les couches CGO-LSM [Björk et al., 2014]. Les avantages et les inconvénients des deux techniques (FIB et nanotomographie) ont été discuté par ? et Nelson et al. [2011].

Différentes tomographies au rayon X ont été réalisées au synchrotron de l’European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) de Grenoble, sur la ligne 19 et sous la direction du Dr. Julie Villanova. Le principe consiste à envoyer un faisceau de rayon X avec une énergie donnée sur un échantillon. Les matériaux absorbent une partie de l’énergie et un détecteur mesure l’énergie résultante lorsque le rayon X a traversé l’échantillon. Cette différence d’énergie permet de connaître la composition d’un échantillon dans une direction donnée, connaissant l’absorbance de chacun des matériaux. En scannant ainsi l’échantillon dans toutes les directions (360°), il est possible de reconstruire un

volume de l'échantillon. La limite de la taille de l'échantillon ne dépend ainsi que de l'énergie du faisceau incident et de l'absorbance des différents matériaux, qui ne doivent pas absorber toute l'énergie envoyée sur l'échantillon. La ligne 19 de l'ESRF permet d'avoir un faisceau de rayon X incident avec une énergie de 29.6 keV. À cette énergie, pour un échantillon de composition en volume de 60/40 de YSZ/LSM, et une porosité de 45 % au minimum, l'épaisseur de pénétration maximale est d'environ 200 μm . Les échantillons analysés doivent donc être usinés pour atteindre ces dimensions.

Préparation des échantillons

Cette section détaille le protocole utilisé pour préparer un échantillon (isotrope ou anisotrope) afin de réaliser une analyse par nanotomographie-X. La figure 2.15 schématise les différentes étapes pour mettre en forme un échantillon. L'échantillon est

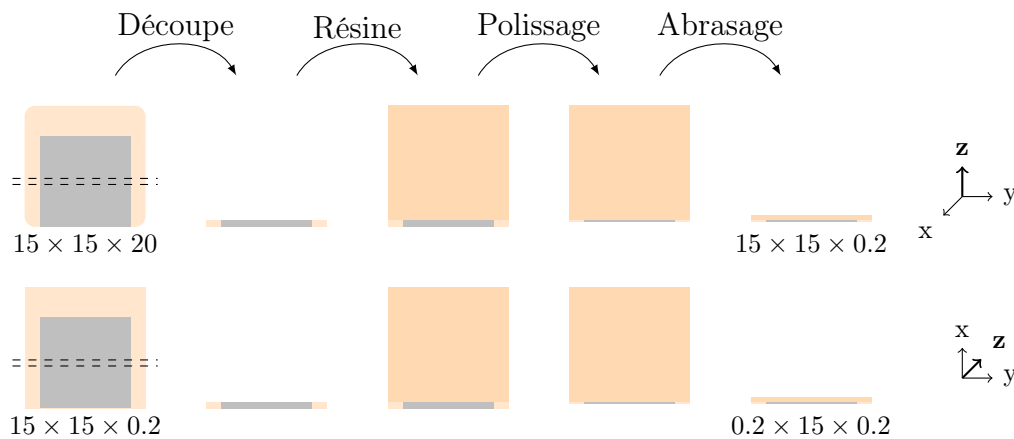
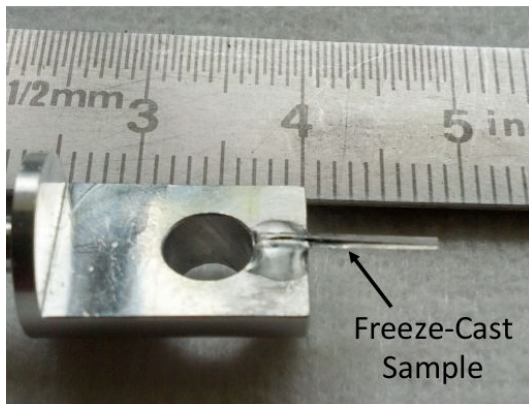


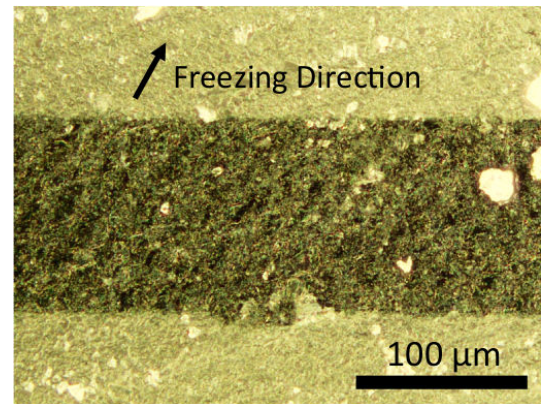
FIGURE 2.15 – Préparation d'un échantillon pour une analyse de nanotomographie-X. Pour des échantillons anisotropes, l'axe z correspond à la direction de congélation (macropores et parois parallèles à l'axe z). Les dimensions données sont celles de l'échantillon en mm.

dans un premier temps enrobé dans de la résine à faible viscosité (EpoHeat, Buehler, Irvine, CA) afin de rendre l'échantillon plus solide. Une tranche de 1 mm d'épais est découpée en utilisant une lame diamantée (épaisseur 0.15 mm). La découpe s'effectue avec une faible vitesse de rotation de la lame et un bain d'eau permet de la refroidir et la nettoyer. Pour un échantillon moulé par congélation, cette première découpe s'effectue parallèlement à la direction de solidification. La tranche est ensuite posée au fond d'un moule et est enrobée une nouvelle fois. Cette opération permet de maintenir l'échantillon pour pouvoir le polir jusqu'à ce que l'échantillon ait une épaisseur de 0.15 mm. Le contrôle de l'épaisseur est effectué grâce à un microscope optique. La résine est par la suite abrasée sur la face opposée pour obtenir de nouveau une tranche d'environ 1 mm d'épaisseur. L'échantillon à l'intérieur de la résine a donc des dimensions de $15 \times 15 \times 0.2$ mm et la résine qui l'englobe des dimensions de $15 \times 15 \times 1$ mm. L'échantillon est alors tourné et les opérations de découpe, polissage et abrasage sont

de nouveaux effectuées pour obtenir l'échantillon final avec des dimensions de $0.2 \times 15 \times 0.2$ mm et une résine englobante de $1 \times 15 \times 15$ mm. Finalement la résine est découpée manuellement pour obtenir un bâtonnet d'environ $1 \times 15 \times 1$ mm qui peut alors être fixé et analysé par nanotomographie-X (figure 2.16).



(a) Bâton de résine contenant l'échantillon moulé par congélation et monté sur un pore-échantillon en aluminium



(b) Image prise au microscope optique de l'échantillon dans la résine

FIGURE 2.16 – Échantillon analysé par nanotomographie-X

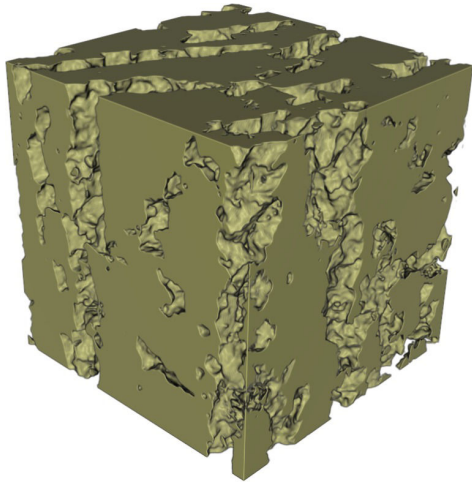
Volumes reconstruits

Six nanotomographies ont été réalisées et exploitées (voir tableau 2.4). La résolution (taille d'un voxel) est de 75 nm, ce qui permet d'obtenir une description de la géométrie des parois et des macropores. Cette résolution n'est en revanche pas suffisante pour segmenter les phases à l'intérieur des parois (YSZ, LSM et micropores). La segmentation d'une image de tomographie-X ne comprend ainsi que deux phases : une phase solide correspondant aux parois de céramique et une phase vide correspondant au macropores de la structure. Le volume exploité est d'environ $150 \mu\text{m}^3$, ce qui permet de visualiser plusieurs parois dans un échantillon anisotrope et plusieurs macropores sphériques dans un échantillon isotrope.

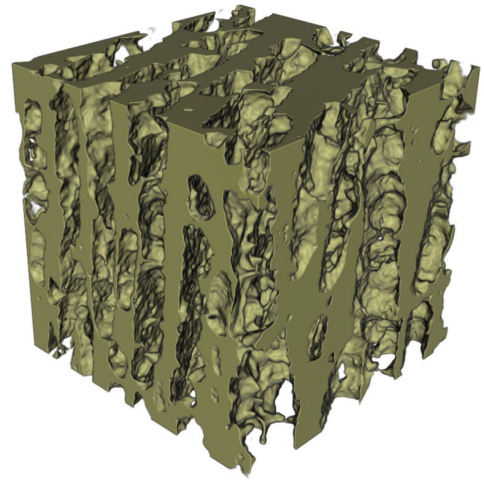
Les volumes reconstruits sont présentés à la figure 2.17. Ces volumes sont ensuite utilisés au chapitre 4 pour étudier l'effet de l'anisotropie sur les propriétés mécaniques.

TABLEAU 2.4 – Synthèse des échantillons analysés par nano-tomographie-X. La porosité est calculée en faisant l’hypothèse d’une microporosité de 25 %.

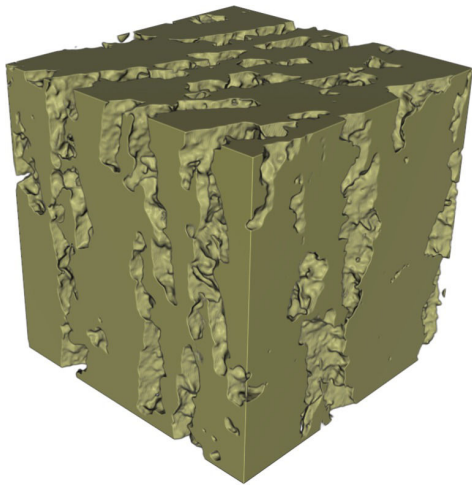
Nom	Anisotropie	Porosité (%) (Archimède)	échantillon	Porosité tomographie (%) (analyse d’image)
Tomo1	Anisotrope	47		44
Tomo2	Anisotrope	66		69
Tomo3	Anisotrope	47		46
Tomo4	Anisotrope	66		69
Tomo5	Isotrope	42		44
Tomo6	Isotrope	57		61



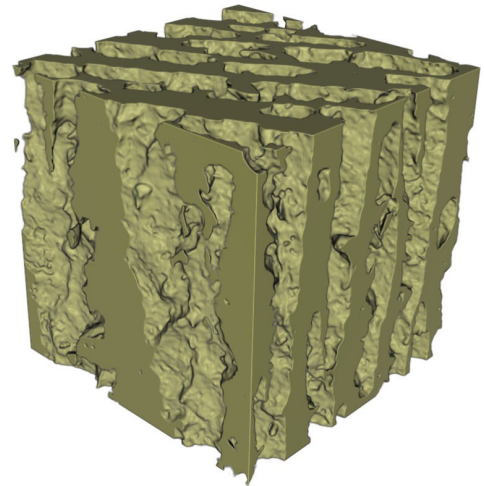
(a) Tomo 1



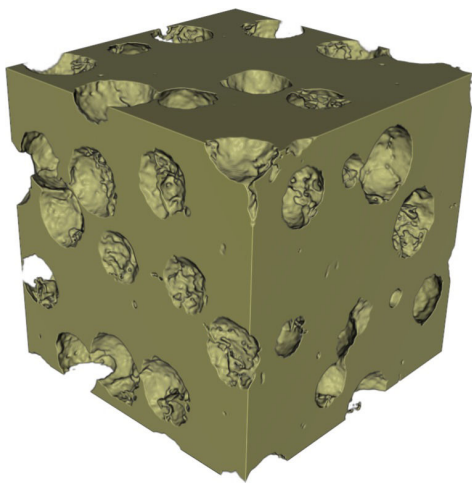
(b) Tomo 2



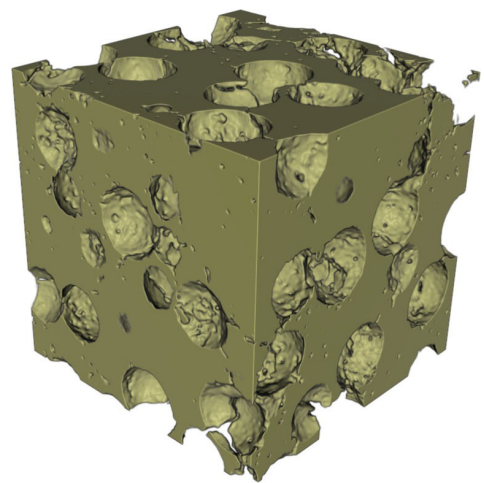
(c) Tomo 3



(d) Tomo 4



(e) Tomo 5



(f) Tomo 6

FIGURE 2.17 – Reconstructions des images de nanotomographie-X. Le volume représenté par une image est de $75 \mu\text{m}^3$, résolution de pixel de 75 nm .

2.5 Simulations par la méthode aux éléments discrets –ou *Discrete Element Method* (DEM)

2.5.1 Introduction

La DEM simule des évènements à l'échelle mésoscopique. Elle permet de simuler l'interaction entre des objets discrets (ici des sphères, figure 2.18a), contrairement à la méthode aux éléments finis –ou *Finite Element Simulation* (FEM) qui maille le système et qui repose sur la mécanique des milieux continus (figure 2.18b). Parce que les céramiques poreuses sont obtenues à partir de poudres, les particules initiales sont encore observables dans la microstructure partiellement frittée (figure 2.11). Nous utilisons les simulations discrètes pour fritter numériquement des microstructures réalistes puis calculer leurs propriétés effectives. Dans ce travail, la DEM nous permet donc de modéliser une structure partiellement frittée en assimilant chaque particule de céramique à une sphère. Dans la DEM, les particules interagissent mécaniquement entre elles via des lois de contact. Ces lois doivent pouvoir modéliser simplement les mécanismes physiques mis en jeu (frittage, élasticité, rupture, ...).

Une fois ces lois définies, il s'agit d'écrire l'équilibre mécanique de chaque particule à chaque pas de temps. Ici, cet équilibre quasi-statique (termes d'inertie négligeables) est écrit de manière explicite en utilisant la deuxième loi de Newton. Au début du pas de temps, les contacts entre particules sont déterminés ainsi que leurs caractéristiques. Les lois de contact permettent alors de calculer la force totale qui s'applique à chaque particule. L'intégration explicite de la deuxième loi de Newton via un algorithme de Verlet-vitesse donne la translation à imposer à la particule à la fin du pas de temps pour tendre vers l'équilibre quasi-statique. Le même schéma est utilisé pour les rotations des particules [Martin et al., 2003]. De plus, la DEM permet de réduire les temps de calculs comparés à la FEM pour les tailles de système que nous allons étudier. Le code de simulation *discrete powder 3D* (dp3D) est développé et utilisé au laboratoire SIMAP pour simuler des microstructures de caractère particulaire en utilisant la DEM. Il est spécialement développé pour la science des matériaux. Dans cette section, nous allons décrire brièvement les lois de contact que nous avons utilisées et la méthode pour créer des microstructures numériques. Les simulations DEM seront mises en œuvre au chapitre 3 pour créer des microstructures numériques sur lesquelles des calculs de conductivité seront effectués. Des calculs mécaniques utilisant la DEM, sur la rupture des microstructures issues du procédé de moulage par congélation seront décrits au chapitre 4.

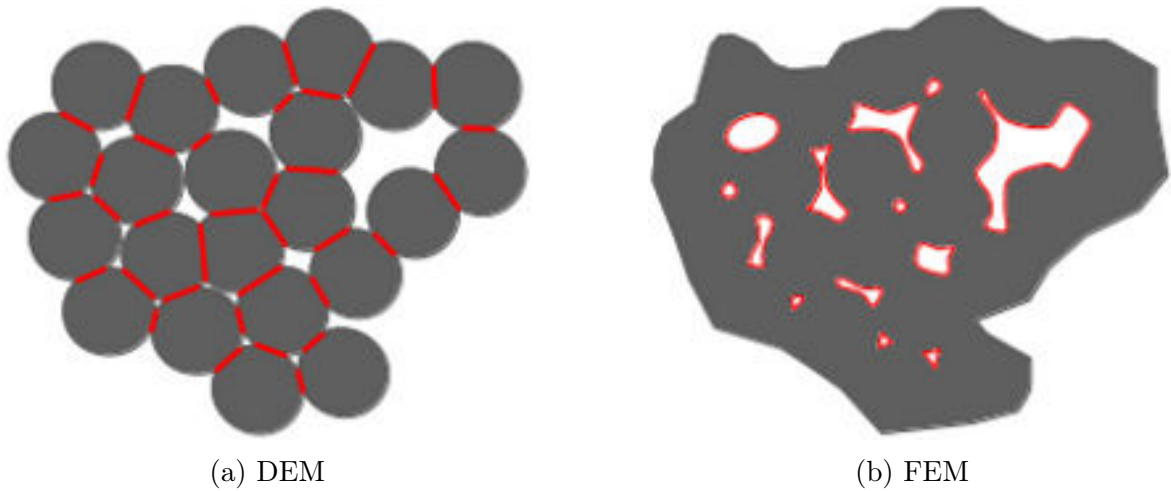


FIGURE 2.18 – Méthodes pour simuler un assemblage de particules partiellement frittées.

2.5.2 Création d'une microstructure numérique

La création d'une microstructure numérique à l'aide de la DEM s'effectue en trois étapes (figure 2.19) [Liu et al., 2011].

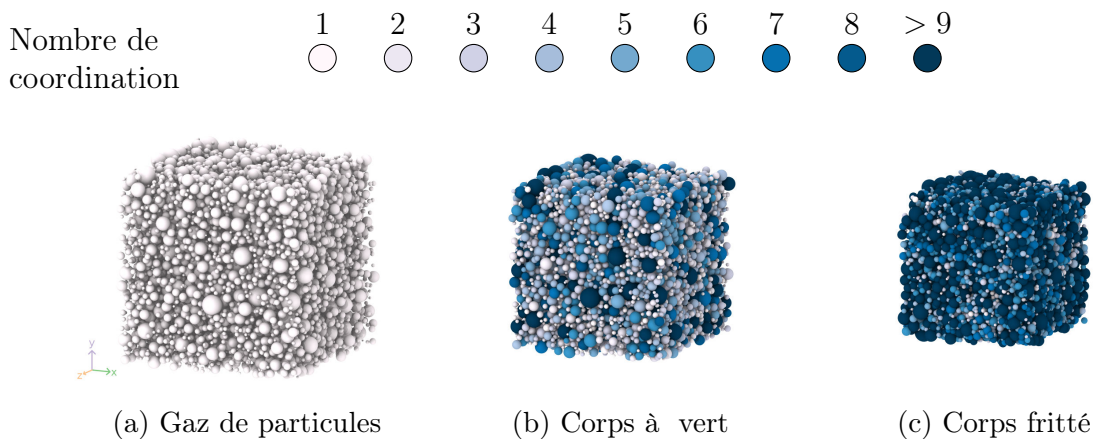


FIGURE 2.19 – Création d'une microstructure par DEM pour une distribution log-normale de taille de particule

Génération d'un gaz de particule

Dans un premier temps, un « gaz » de particules est généré dans une boîte de simulation. Une particule est caractérisée par son type, sa position dans les trois coordonnées de l'espace et son rayon. Un type de particule possède des propriétés qui lui sont propres, comme par exemple des propriétés mécaniques (module d'Young, coefficient de Poisson) ou de conduction (conductivité). Un gaz de particules peut ainsi avoir différents types de particule, ayant chacun une distribution de taille différente (figure 2.20). On définit pour le contact entre deux particules de rayon r_{p_1} et r_{p_2} un rayon équivalent :

$$r_{eq} = \frac{r_{p1} r_{p2}}{r_{p1} + r_{p2}} \quad (2.4)$$

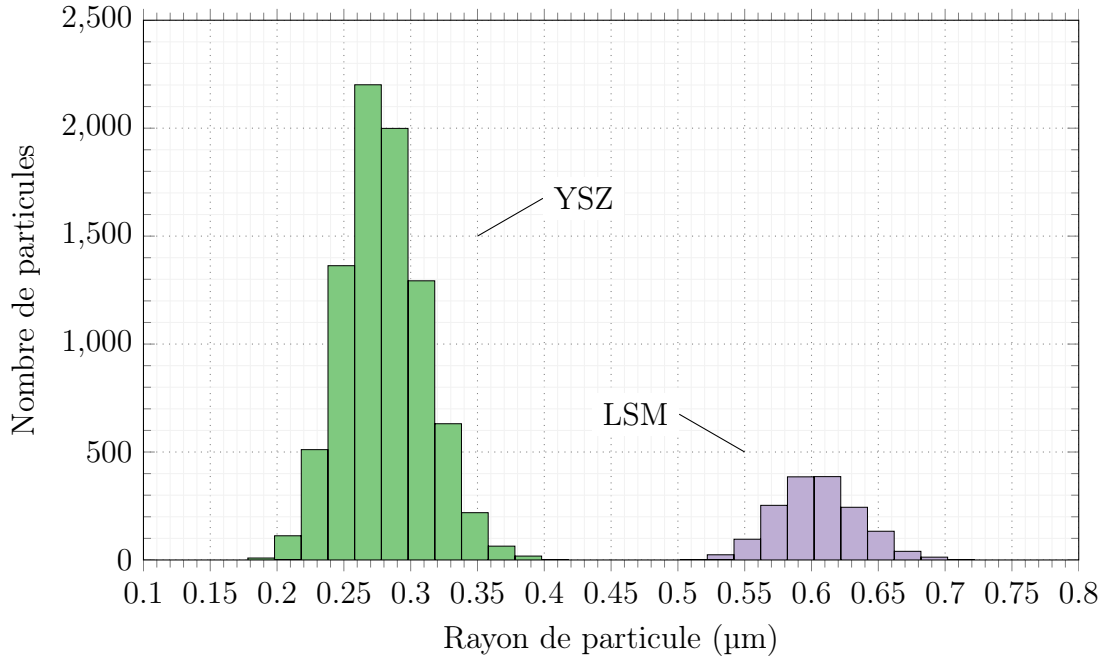


FIGURE 2.20 – Distribution de taille de particules dans une microstructure numérique contenant 10 000 particules

Il est également possible de faire varier le type de particule en fonction de la position, créant ainsi des gradients de concentration [Schneider et al. \[2007\]](#).

Obtention d'un comprimé à vert

Les particules sont ensuite compactées en réduisant la taille de la boîte de simulation, jusqu'à une densité correspondant à la densité à vert de la microstructure. Pour ce faire, un déplacement est imposé aux bords de la boîte de simulation entraînant un réarrangement des particules les unes par rapport aux autres. La densité d'une microstructure numérique est définie comme :

$$d = \frac{V_{part}}{V_{tot}} \quad (2.5)$$

où V_{part} est le volume occupé par l'ensemble des particules et V_{tot} est le volume de la boîte de simulation. Lors de cette première étape de densification, les interactions entre les particules sont purement élastiques (ni frottement, ni adhésion entre particules). Dans ce cas, pour deux particules 1 et 2 (figure 2.21) de rayon r_{p1} et r_{p2} , la force de contact est donnée par la loi de Hertz :

$$N_e = \frac{2}{3} \frac{E}{1 - \nu^2} \sqrt{r_{eq} h^3} \quad (2.6)$$

où E et ν sont le module d'Young et le coefficient de Poisson des particules et h est l'indentation entre les deux particules (figure 2.21). À l'issu de cette première étape, les microstructures numériques générées ont une densité à vert de 0.5, typique de poudre céramique.

Frittage

Il s'agit ensuite de fritter numériquement une structure à vert jusqu'à une densité finale. Le frittage correspond à la création de ponts solides entre particules. On utilise le modèle de [Parhami and McMeeking \[1998\]](#) [[Martin et al., 2006](#)] pour simuler les forces de contact lors du frittage. Une force normale est appliquée au contact entre deux particules (figure 2.21) :

$$N_s = \frac{\pi r_c^4}{8 \Delta_b} \frac{dh}{dt} - \pi \gamma_s \left[4 r_{eq} \left(1 - \cos \frac{\phi}{2} \right) + r_c \sin \frac{\phi}{2} \right] \quad (2.7)$$

où r_c est le rayon de contact fritté, ϕ l'angle diédral, γ_s l'énergie de surface et

$$\Delta_b = \frac{\Omega}{kT} \delta_b D_b \quad (2.8)$$

avec $D_b = D_{0_b} \exp(-Q_b/RT)$ le coefficient de diffusion des lacunes aux joints de grains avec une épaisseur δ_b et une énergie d'activation Q_b , et Ω est le volume atomique. Au cours du frittage, la taille des ponts solides entre particules augmente. En s'appuyant sur une simple loi de conservation du volume, [Coble \[1958\]](#) a proposé que le rayon de contact entre deux particules sphériques évoluent avec la vitesse de rapprochement entre les deux centres de particules (dh/dt) :

$$r_c \frac{dr_c}{dt} = 2 r_{eq} \frac{dh}{dt} \quad (2.9)$$

Nous utilisons cette loi simple, généralisée pour des particules de tailles différentes par [Parhami and McMeeking \[1998\]](#) et validée numériquement par [Pan et al. \[1998\]](#) pour des rapports de taille jusqu'à 4 ($r_{p1}/r_{p2} = 4$). De manière similaire, une force tangentielle est appliquée [[Raj and Ashby, 1971](#)] :

$$T_s = -\eta \frac{\pi r_c^2 r_{eq}^2}{24 \Delta_b} \frac{du}{dt} \quad (2.10)$$

où μ est un paramètre sans dimension caractérisant la viscosité et u est le déplacement tangentiel relatif au contact entre les deux particules.

Le tableau 2.5 donne les paramètres matériaux utilisés pour la compaction à vert des empilements et leur frittage. Concernant le frittage, nous ne disposons pas dans la littérature des paramètres matériaux pour YSZ et LSM. Nous avons donc repris ceux issus du frittage de poudre fine (submicronique) d'alumine [[Henrich et al., 2007](#); [Wonisch et al., 2007](#)]. Cela implique que la cinétique de densification n'est pas correcte

dans la simulation. Par contre, si l'on fait l'hypothèse que les contacts YSZ-YSZ, LSM-LSM et YSZ-LSM frittent avec la même cinétique, la microstructure finale devrait être représentative de la microstructure réelle. On discutera de cette hypothèse forte et de ses conséquences aux chapitres 3 et 4.

TABLEAU 2.5 – Paramètre matériaux utilisés pour la simulation d'une électrode poreuse [Martin et al., 2006]

Paramètre	YSZ	LSM
E	220 GPa	122 GPa
ν	0.316	0.377
γ_s	1 J m^{-2}	1 J m^{-2}
Ω	$1.18 \times 10^{-29} \text{ m}^3$	$1.18 \times 10^{-29} \text{ m}^3$
T	1100 °C	
$\delta_b D_{0b}$	$5.12 \times 10^{-15} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$	$5.12 \times 10^{-15} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$
Q_b	105 kJ mol^{-1}	105 kJ mol^{-1}
η	0.001	0.001

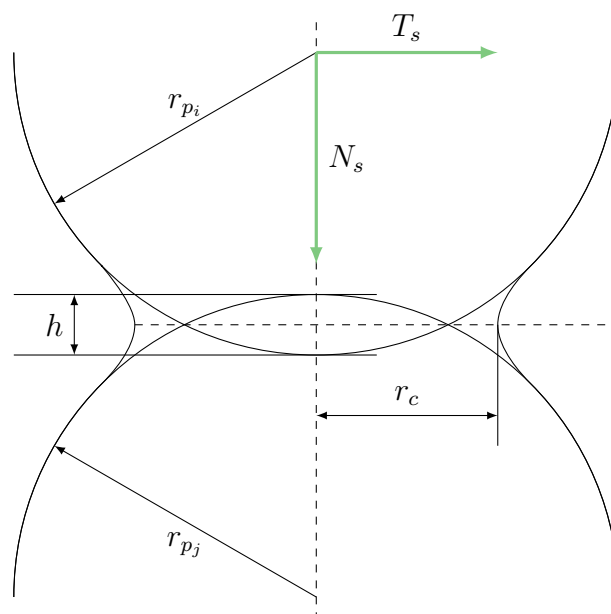


FIGURE 2.21 – Schéma de la zone de contact entre deux particules

Les simulations utilisées ici servent essentiellement à créer une microstructure numérique frittée réaliste. Elles ne permettent pas d'étudier la cinétique de frittage puisque nous ne disposons pas des coefficients de diffusion pour les matériaux en présence. De même, nous n'avons pas intégré le grossissement des particules dans les simulations. Nous avons donc fait le choix d'utiliser la taille ou éventuellement la distribution de taille de

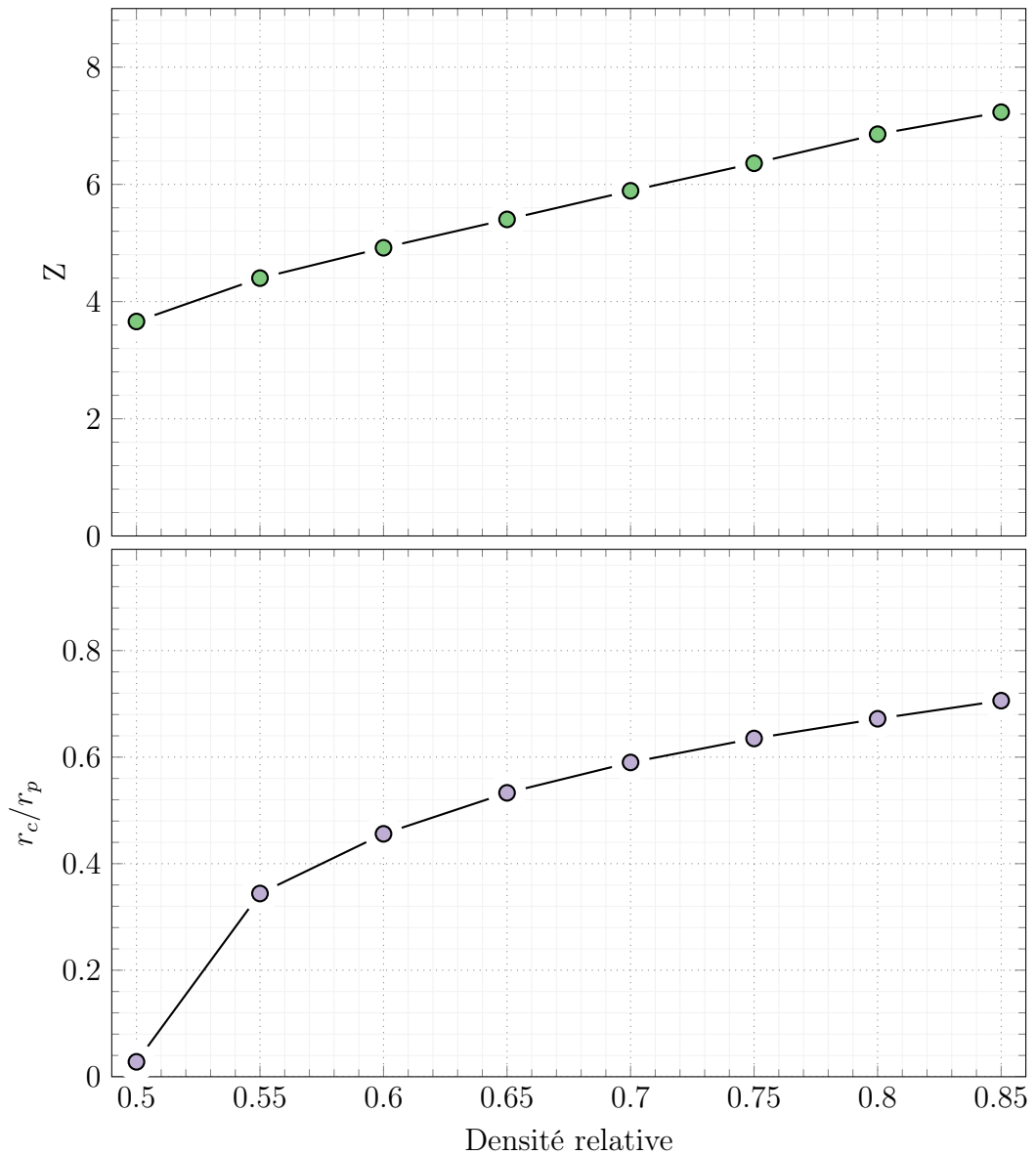


FIGURE 2.22 – Évolution du nombre de coordination et de la taille de contact pendant le procédé de frittage.

particule qui correspond à la microstructure finale partiellement frittée et caractérisée par analyse d'image. Lors de la densification par frittage, les particules créent des ponts solides de rayon r_c . Au cours de la densification la taille de ces contacts augmente (équation 2.9) et de nouveaux contacts apparaissent.

La microstructure finale est caractérisée par des contacts dont la taille dépend de l'histoire mécanique du comprimé (compression et frittage). Il existe donc une distribution de taille de contacts. Pour l'illustrer, nous avons préparé un empilement monomodal de 1000 particules et tracé le nombre moyen de coordination (Z nombre de contact par particule) ainsi que le rayon moyen de contact normalisé r_c/r_p en fonction de la densité (figure 2.22).

Avant l'étape de frittage ($d = 0.5$), les particules ont en moyenne quatre contacts et un rayon de contact pratiquement nul. En effet, lors de la compaction, les contacts

restent purement élastiques. Le rayon de contact moyen augmente par la suite au fur et à mesure de la densification et de nouveaux contacts apparaissent. À la fin de la simulation ($d = 0.85$), les particules ont en moyenne 7 voisins. Dans la première phase du frittage, la taille des petits contacts initiaux augmente rapidement avec la densité. De nouveaux contacts apparaissent au cours du frittage. Bien que la taille des particules soit monomodale, il existe donc une distribution de tailles de contacts ainsi qu'une distribution du nombre de contact. La figure 2.23 montre ces distributions pour une simulation typique du frittage d'un empilement de 1000 particules.

La DEM permet ainsi d'avoir des informations sur tous les contacts de la microstructure et de suivre leur évolution. La figure 2.23 montre ainsi les distributions de taille de contact pour un empilement à vert ($d = 0.5$) et pour une microstructure frittée ($d = 0.85$).

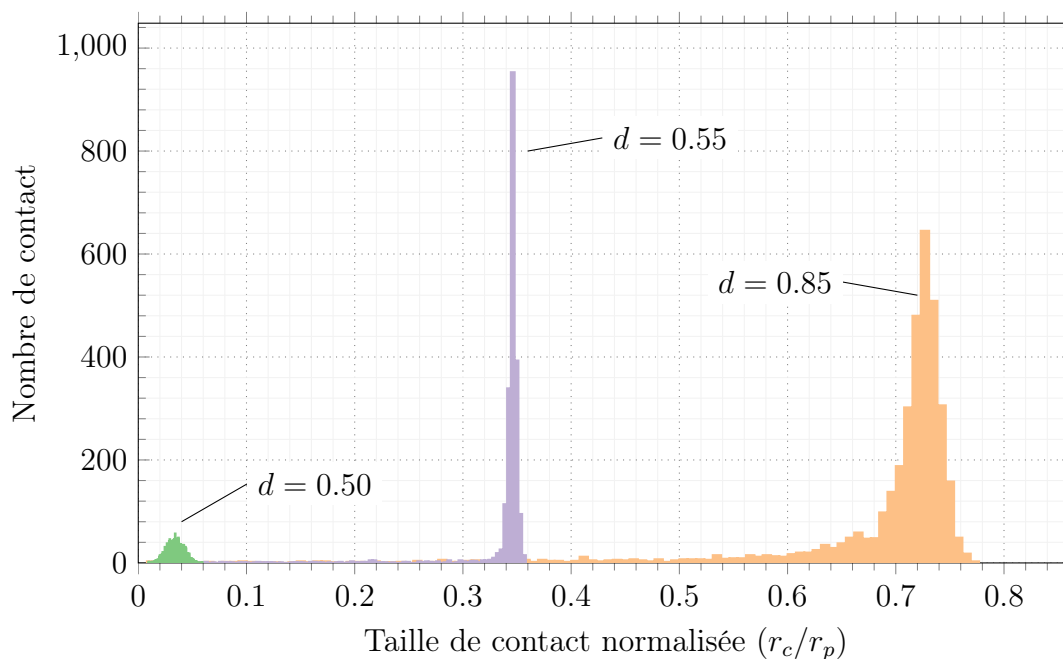


FIGURE 2.23 – Distribution de la taille de contact à trois densités différentes pour une microstructure monomodale ($r_p = 0.5 \mu\text{m}$) de 1000 particules

2.5.3 Comportement mécanique d'une céramique partiellement frittée

Comme nous l'avons vu dans la section précédente, des ponts solides se créent entre les particules pendant l'étape de frittage. Une fois frittée, la microstructure numérique peut être modélisée comme un empilement de particules sphériques dont les contacts sont des ponts solides élastiques. Un pont solide est caractérisé par son rayon r_c (équation 2.9).

Les lois de contact décrivent le comportement élastique d'un pont solide entre deux particules. Les quatre degrés de liberté considérés dans le repère local du contact

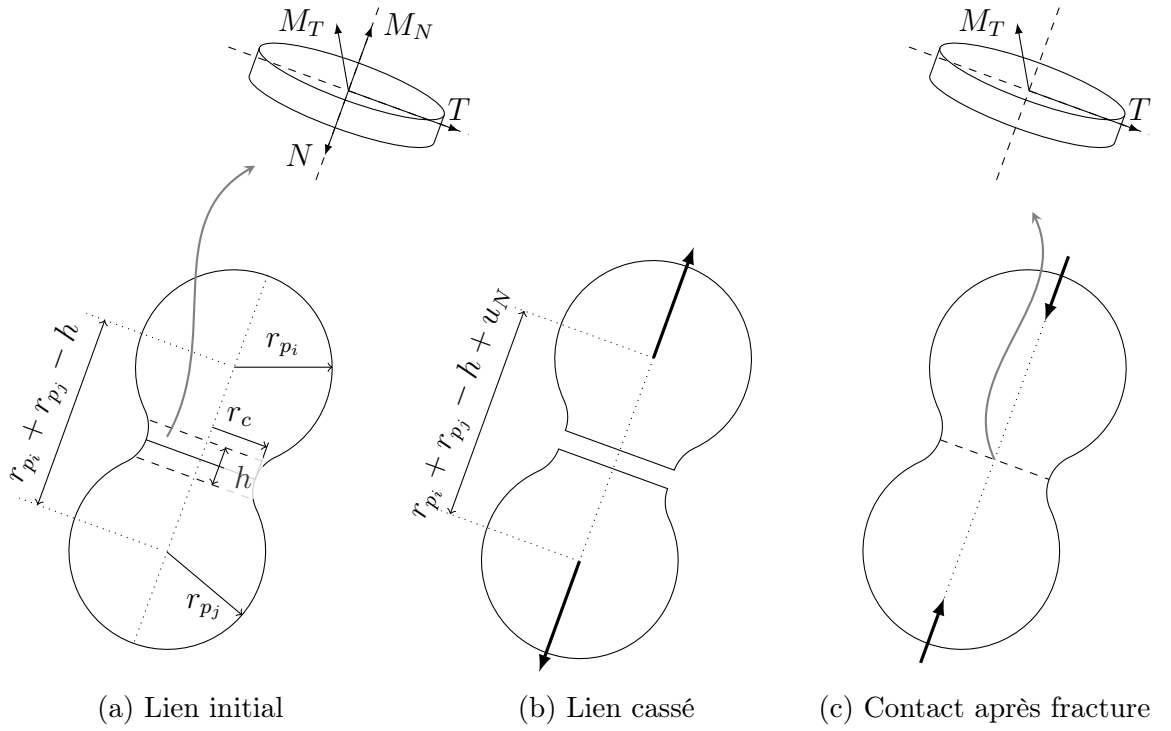


FIGURE 2.24 – Modèle de rupture

(figure 2.24) sont [Jauffrès et al., 2012a] :

- Le déplacement normal u_N entre les deux centres des particules
- Le déplacement tangent u_T
- Les rotations α_N et α_T

En considérant deux particules (avec des constantes élastiques E et ν) en contact qui s'indentent d'une profondeur h et ayant accumulées un déplacement normal u_N , la force normale au contact est donnée par :

$$N = E' f_N(r_c^*, \nu) r_c u_N \quad (2.11)$$

avec

$$E' = \frac{E}{1 - \nu^2} \quad (2.12)$$

La force N entre deux particules liées par un pont solide peut donc transmettre des efforts de compression ou de traction (la force de Hertz (équation 2.6) ne transmet que des efforts de compression). Le modèle décrit ici des particules dont le type et les dimensions sont égaux par souci de clarté. Le modèle est cependant facilement généralisable à des multi-matériaux utilisant différentes valeurs de module d'Young et de coefficient de Poisson et des tailles de particules différentes. La fonction $f_N(r_c^*, \nu)$ introduite par Jefferson et al. [2002] permet de prendre en compte de l'effet d'un pont solide de grande taille. Cette fonction dépend du rayon de contact normalisé $r_c^* = r_c/r_p$ où r_p est le rayon de la particule, ainsi que du coefficient de poisson ν . Lorsque les

contacts sont suffisamment petits, $f_N = 1$. Cette fonction est déduite de calculs FEM en appliquant une force normale entre deux sphères en contact. [Jefferson et al. \[2002\]](#) donnent une expression pour f_N pour des valeurs de ν et r_c^* comprises entre $0.1 \leq \nu \leq 0.5$ et $0 \leq r_c^* \leq 0.55$:

$$f_N(r_c^*, \nu) = \frac{1 + r_c^* \left[\frac{\pi}{6} (1 - \nu^2) (1 + 2r_c^*) - r_c^* \right]}{\sqrt{1 - r_c^{*2}} - \frac{c_0 + 4c_1}{\pi} \left[r_c^* + r_c^{*2} \left[\frac{\pi}{6} (1 - \nu^2) (1 + 2r_c^*) - r_c^* \right] \right]} \quad (2.13)$$

avec

$$c_0 = 0.5650 + 0.048 \nu^2 + 1.036 \nu^4 \quad (2.14)$$

et

$$c_1 = 0.1396 - 0.03061 \nu + 0.3395 \nu^2 \quad (2.15)$$

Et de la même façon, la force tangentielle peut s'exprimer :

$$T = -E'' f_T(r_c^*, \nu) r_c u_T \quad (2.16)$$

avec

$$f_T(r_c^*, \nu) = \frac{1 + r_c^{*2} \left[\frac{\pi}{6} (1 - \nu^2) (1 + 2r_c^*) - r_c^* \right]}{\sqrt{1 - r_c^{*2}}} \quad (2.17)$$

et

$$E'' = \frac{2E}{(2 - \nu)(1 + \nu)} \quad (2.18)$$

Enfin, les moments résistants sont calculés en prenant en compte les rotations relatives α_N et α_T [\[Potyondy and Cundall, 2004\]](#) :

$$M_N = -\frac{1}{2} E'' f_T r_c^3 \alpha_N \quad (2.19)$$

$$M_T = -\frac{1}{4} E' f_N r_c^3 \alpha_T \quad (2.20)$$

Dans les simulations DEM, les particules ne peuvent pas se rompre. En revanche, les ponts solides formés entre des particules en contact durant le frittage peuvent se casser en mode I (traction) ou en mode II (cisaillement). La force nécessaire pour séparer deux particules liées est déterminée par une contrainte critique σ_c . Cette contrainte critique est alors comparée à la contrainte au niveau du contact $N/\pi r_c^2$ et $T/\pi r_c^2$. En considérant le périmètre d'un lien comme un front de fissure, [Jaufrès et al. \[2012b\]](#) déterminent cette contrainte critique par :

$$\sigma_{cN} = 2 \sqrt{\frac{\Gamma}{\pi r_c} E' f_N} \quad (2.21)$$

$$\sigma_{cT} = 2 \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sqrt{\frac{\Gamma}{\pi r_c} E'' f_T} \quad (2.22)$$

Γ est l'énergie de fracture par unité de surface. Dans ce modèle, on néglige la contribution énergétique des joints de grains ainsi que les défauts à l'échelle du contact. La rupture du pont solide est considérée comme fragile : aucune contribution plastique n'est envisagée. Ainsi on peut calculer Γ simplement comme la somme de deux énergies de surface :

$$\Gamma = \gamma_{S,i} + \gamma_{S,j} \quad (2.23)$$

Lorsque le pont solide entre deux particules en contact est rompu, des surfaces libres sont créées. Un pont solide rompu ne transmet donc plus de force de traction. Par contre il peut toujours transmettre une force en compression, avec la même rigidité qu'avant la rupture. Deux particules en contact mais avec un pont solide rompu transmettent un moment résistant dans la direction tangente mais pas dans la direction normale. De même, il existe une force de frottement entre les deux particules en contact dont le pont solide a rompu. Cette force de friction limite la force tangente et est prise en compte en utilisant la loi de Coulomb :

$$T \leq \mu N \quad (2.24)$$

avec μ le coefficient de frottement que l'on définit arbitrairement à 0.5 pour les matériaux utilisés [Liu et al., 2010].

Chapitre 3

Conductivité dans une électrode poreuse

Sommaire

3.1	Introduction	74
3.2	Calcul de conductivité par un réseau de résistance	76
3.2.1	État de l'art	76
3.2.2	Description du modèle	77
3.2.3	Influence des conductivités intrinsèques sur la conductivité effective	80
3.2.4	Influence de la densité	83
3.2.5	Influence de la composition	86
3.2.6	Influence de l'épaisseur de l'électrode	89
3.2.7	Conclusion	93
3.3	Calcul de conductivité effective par FFT : méthode et validation	94
3.3.1	Méthodologie	94
3.3.2	Calculs FFT sur image	95
3.3.3	Comparaison des deux méthodes de calcul de conductivité effective	99
3.4	Application à des microstructures réelles	104
3.4.1	Caractérisation de la microstructure	104
3.4.2	Analyse des phases de la microstructure	105
3.4.3	Connectivité des phases	107
3.4.4	Calcul de tortuosité	108
3.4.5	Calcul de la longueur de TPB	109
3.4.6	Calcul de la conductivité effective	111
3.5	Conclusion	114

3.1 Introduction

En fonctionnement, une pile SOFC ne transforme pas toute l'énergie chimique disponible en électricité. Les pertes sont principalement dues aux différentes surtensions : ohmiques, de concentration et d'activation (section 1.3.1). À la cathode, l'oxygène se réduit en ion O^{2-} et doit passer une barrière d'activation pour ce faire. La surtension d'activation provient du transfert de charge et de l'irréversibilité de cette réaction électrochimique. Elle est généralement calculée en résolvant l'équation de Bütler-Volmer (équation (1.11)) ou en utilisant des équations empiriques. En pratique, la densité de TPB a prouvé avoir une influence non négligeable sur l'activation de la réaction [Janardhanan et al., 2008; Kim et al., 2009]. Les TPB sont principalement affectés par la microstructure de l'électrode (section 1.3.4). Plusieurs modèles ont été développés pour calculer la densité et la longueur des TPB sur des microstructures numériques [Deng and Petric, 2005; Kenney et al., 2009; Liu et al., 2011; Nam and Jeon, 2006; Schneider et al., 2006] ou en utilisant des images tridimensionnelles [Wilson et al., 2006]. La surtension ohmique est due à la résistance des matériaux au passage des ions et des électrons. Elle a une influence significative y compris dans d'autres types de pile à combustible et elle est proportionnelle à la densité de courant. Enfin, la surtension de concentration est générée par le transport de masse dans les électrodes. Elle est souvent négligée en supposant des diffusions de gaz élevées à hautes températures lorsque la porosité est suffisante [Costamagna et al., 2001; Petruzzi et al., 2003].

L'optimisation des surtensions ohmiques passe généralement par la recherche de nouveaux matériaux permettant d'avoir des conductivités ionique et électronique plus élevées. L'optimisation des surtensions d'activation, bien que dépendant également des matériaux utilisées, est principalement liée à la microstructure de l'électrode et à la densité de TPB.

L'objectif dans cette partie est d'étudier l'influence des paramètres liés à la microstructure et au matériau composant l'électrode sur les surtensions ohmique et d'activation. Pour ce faire, nous utilisons la DEM pour simuler des microstructures composites contenant un conducteur ionique et un conducteur électronique. À partir de ces microstructures numériques, il est possible de calculer une conductivité effective prenant en compte à la fois les effets de transport de charge (surtension ohmique) mais également d'introduire une résistance électrochimique pour prendre en compte le transfert de charge (surtension d'activation). La possibilité de simuler différents matériaux (conducteurs ionique et électronique) et de prendre en compte la résistance électrochimique permettra de calculer une conductivité effective (surfactive)¹ de l'électrode. Cette conductivité nous renseignera sur les phénomènes limitant (transport ou transfert de charge). Parce que

1. La conductivité effective surfactive s'exprime en $S\text{ cm}^{-2}$. Elle est l'inverse de l'ASR (*Area Specific Resistance*, $\Omega\text{ m}^2$) couramment utilisé dans la littérature comme critère de performance d'une électrode SOFC

la conductivité électronique est différente de la conductivité ionique dans un matériau composite, la composition de la microstructure joue également un rôle important.

Ce chapitre est consacré au calcul de la conductivité effective prenant en compte à la fois le transport et le transfert de charge. Nous utilisons deux méthodes pour calculer la conductivité effective. Un modèle de réseau de résistance, introduit pour le problème thermique par [Argento and Bouvard \[1996\]](#) et pour l'électrochimie des électrodes par [Schneider et al. \[2006\]](#). Il permet de calculer une conductivité effective en assimilant les contacts entre les particules à des résistances électriques, ioniques et électrochimiques. On simule ainsi un circuit équivalent à partir duquel on en déduit une conductivité effective. Ce modèle est utilisé sur des microstructures numériques discrètes (section 2.5) et permet de prendre en compte l'effet du transfert de charge de manière directe. La deuxième méthode utilise des images voxélisées qui peuvent être issu de FIB, de tomographie-X ou de microstructures discrètes. La conductivité est calculée par une méthode de transformée de fourier rapide –ou *Fast Fourier Transform* (FFT). Dans ce cas, le transfert de charge n'est pas pris en compte directement. Une méthodologie a donc été développée pour modifier les images afin d'introduire une interface au niveau des TPB qui permette de prendre en compte cet effet d'activation. Cette méthodologie est validée en comparant les résultats de conductivité effective sur des microstructures numériques.

On montre ainsi que les TPB jouent un rôle central dans le fonctionnement des électrodes, en particulier pour des électrodes de faible épaisseur. La méthode par FFT permet par la suite de comparer des images issues d'analyse FIB avec des microstructures numériques.

3.2 Calcul de conductivité par un réseau de résistance

On utilise la méthode aux éléments discrets pour créer des microstructures numériques. Cette méthode a été décrite à la section 2.5. Le réseau de résistance est une approche fréquemment utilisée pour simuler différents types de conduction. Cette technique a été utilisée pour calculer des conductivités thermique [Argento and Bouvard, 1996; Chen et al., 2010] et électronique/ionique [Abbaspour et al., 2010, 2008; Schneider et al., 2006].

3.2.1 État de l'art

Le modèle du réseau de résistance est utilisé par certains auteurs pour étudier les différents paramètres influençant l'efficacité d'une pile SOFC. Sunde [1996] montre par exemple qu'une phase (conducteur électronique ou ionique) peut être catégorisée en trois types : percolé, connecté ou isolé. Un type percolé est une phase qui relie l'électrode d'un bout à l'autre. Si elle n'est rattachée qu'à une des extrémités de l'électrode, c'est un type connecté, sinon elle est isolée. Il définit ainsi un diagramme où les différents types coexistent en fonction de la fraction volumique de conducteurs ioniques et électroniques et de la taille des particules. Plusieurs modèles permettant de prédire la percolation d'une phase entre deux points ont été produits depuis [Bertei and Nicoletta, 2011; Chen et al., 2009]. Ces modèles de percolation déterminent à partir de quelle composition et en quelle quantité une phase sera connectée à une extrémité de l'électrode. Une électrode SOFC est composée de deux phases qui doivent, pour contribuer au transport des charges, percoler entre un TPB et un électrolyte ou un collecteur de courant. Par conséquent, les facteurs gouvernant la conductivité effective sont : la composition, la taille de particule, la distribution de taille, l'épaisseur de l'électrode, la distribution spatiale des particules ou encore la distribution de composition. Il est montré par exemple que la longueur de TPB est optimale pour une fraction volumique de 50/50 si les deux types de particules sont identiques et de la même taille mais que la conductivité effective est optimale pour une composition de 60/40 (60 % en volume de conducteur ionique) [Abbaspour et al., 2010, 2008; Deng and Petric, 2005; Schneider et al., 2006]. Ceci est dû au fait que la conductivité électronique est bien supérieure à la conductivité ionique, qui est donc le facteur limitant. L'épaisseur de l'électrode joue également un rôle important : la conductivité augmente avec l'épaisseur de l'électrode pour des épaisseurs inférieures à 20 μm (pour des particules de taille micrométrique) mais n'augmente plus par la suite [Abbaspour et al., 2010; Deng and Petric, 2005; Schneider et al., 2006]. Pour des électrodes fines, la densité de TPB actif est liée au volume de l'électrode et une électrode plus épaisse permet donc d'augmenter le nombre de site réactionnel. Au-delà de 20 μm , les surtensions ohmiques deviennent trop importantes et les TPB situés au delà de cette limite ne sont plus considérés comme actifs. Parce que

les conducteurs ioniques et électroniques doivent percoler à des extrémités opposées de l'électrode (collecteur de courant et électrolyte), certains auteurs se sont penchés sur la gradation des différentes phases [Deseure et al., 2005, 2007; Schneider et al., 2007]. Ils notent cependant que créer une microstructure avec une composition qui varie le long de l'électrode tend à diminuer la densité de TPB mais que dans le cas où le transfert de charge est le facteur limitant, ce type d'électrode donne de meilleurs résultats qu'une électrode dont la composition est homogène [Deseure et al., 2005]. Enfin, de nombreux auteurs se sont appliqués à déterminer la longueur de TPB dans une électrode en fonction des différents paramètres (rayon de particule, composition, densité, ...) [Abbaspour et al., 2008; Bertei and Nicoletta, 2011; Chen et al., 2009; Deng and Petric, 2005; Janardhanan et al., 2008; Schneider et al., 2006; Völker and McMeeking, 2012].

Les différentes études montrent que l'efficacité d'une électrode est liée à la fois à des phénomènes d'activation (densité de TPBs) et ohmiques. Ce chapitre montre qu'en fonction des paramètres matériaux (conductivité ionique et électronique, résistance électrochimique) il est possible de déterminer un facteur limitant (surtension d'activation ou ohmique).

3.2.2 Description du modèle

Le réseau de résistance consiste à remplacer les contacts entre les particules par des résistances (Figure 3.1).

La microstructure est composée de deux types de particules ((1) et (2)), représentant un conducteur ionique ou électronique. Chaque particule est caractérisée par sa position et son rayon (r_p). On distingue trois sortes de contact : (1)-(1), (2)-(2) et (1)-(2).

La résistance ohmique est prise en compte en assimilant le contact entre deux particules par une résistance ($2R_1$ et $2R_2$ sur la figure 3.1). La surtension d'activation est prise en compte en rajoutant une résistance supplémentaire au contact entre deux particules de type différent (R_{12} pour un contact (1)-(2)).

La résistance d'une demi-sphère R_i est calculée en utilisant une expression analytique proposé par Argento and Bouvard [1996] et basé sur des calculs en éléments finis :

$$\begin{aligned}
 R_i &= 0.899 \times \frac{r_c}{r_p} \times \frac{R_{i,cyl}}{\sqrt{1 - \left(\frac{r_c}{r_p}\right)^2}} & \frac{r_c}{r_p} < 0.744 \\
 R_i &= R_{i,cyl} & \frac{r_c}{r_p} \geq 0.744
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

où r_p est le rayon de la particule, r_c est le rayon de contact et $R_{i,cyl}$ est la résistance électrique d'un cylindre homogène de rayon r_c :

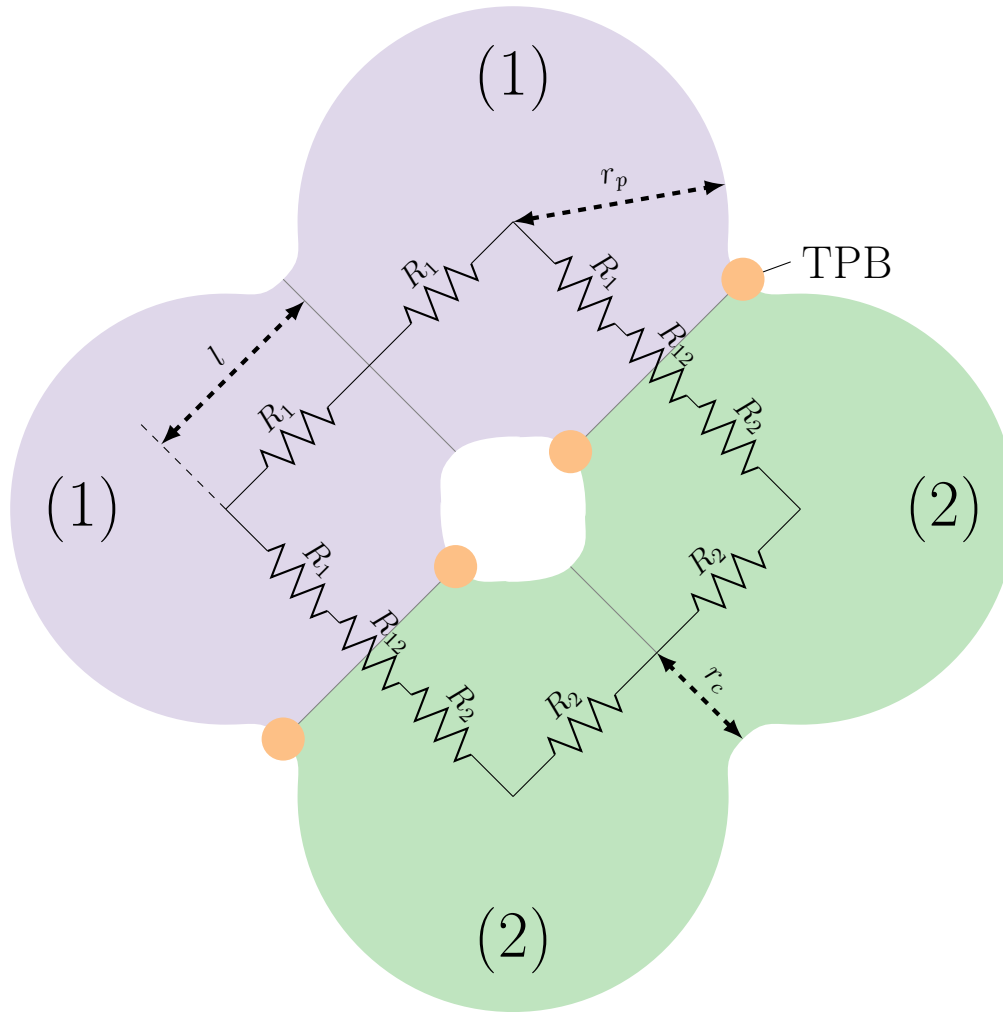


FIGURE 3.1 – Schéma d’un réseau de résistance avec deux matériaux différents ((1) et (2)). Un contact entre deux conducteurs de même type est représenté par une résistance unique ($2R_1$ ou $2R_2$). Une résistance additionnelle (R_{12}) est ajoutée lorsque le contact est entre deux particules de type différent. Cette résistance additionnelle permet de simuler la résistance de transfert de charge.

$$R_{i,cyl} = \frac{1}{\sigma_i} \cdot \frac{l}{\pi r_c^2} \quad (3.2)$$

avec σ_i la conductivité intrinsèque de la particule (σ_{io} ou σ_{el} suivant le type de particule) et l la distance entre le centre de la particule et le point de contact (figure 3.1). Lorsque le rayon de contact est grand ($r_c/r_p \geq 0.744$), la résistance est simplement approximée par la résistance du cylindre pour éviter que R_i ne diverge vers des valeurs irréalistes.

La surtension d’activation est décrite par l’équation de Bütler-Volmer pour le cas d’une cathode réduisant de l’oxygène (équation (1.11))

Dans le cas où la densité de courant est faible, cette équation peut-être linéarisée pour obtenir une résistance électrochimique inversement proportionnelle à la longueur de points triples [Schneider et al., 2006; Virkar et al., 2000] :

$$R_{ec} = \frac{1}{\sigma_{ec}} \times \frac{1}{L_{TPB}} \quad (3.3)$$

où R_{ec} est la résistance électrochimique, σ_{ec} est la conductivité intrinsèque liée à cette résistance électrochimique et L_{TPB} est la longueur de TPB ($L_{TPB} = 2\pi r_c$).

Dans les piles SOFC, l'électrode est connectée à un collecteur de courant et à un électrolyte. Dans une microstructure numérique, un côté de l'électrode est arbitrairement désigné comme étant l'électrolyte et le côté opposé comme étant le collecteur de courant. Si un conducteur électronique se trouve dans la zone de l'électrolyte, il est modifié et devient un conducteur ionique (figure 3.2). Le même principe est effectué pour un conducteur ionique se trouvant dans la zone de collecteur de courant. Dans la pratique,

- conducteur électronique
- conducteur ionique

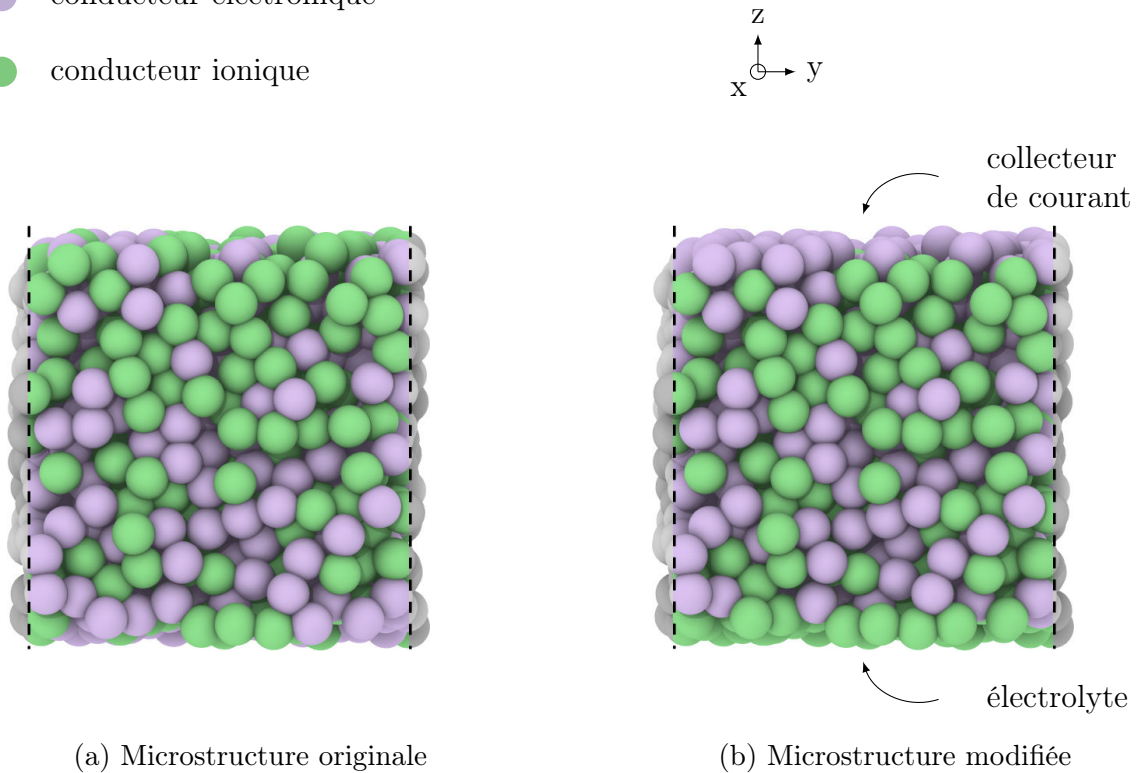


FIGURE 3.2 – Microstructure numérique utilisée pour calculer des conductivités effective surfacique. Des conditions périodiques sont appliquées suivant les axes x et y .

une couche de l'épaisseur d'une particule est suffisante pour que la taille de la zone du collecteur de courant et de l'électrolyte n'ai pas d'influence sur les résultats de conductivité effective [Abbaspour et al., 2010; Schneider et al., 2006]. On obtient donc une microstructure prise en sandwich entre un collecteur de courant et un électrolyte. Nous appliquons des conditions périodiques dans les deux autres directions afin de simuler une électrode infiniment grande dans ces directions (axes x et y sur la figure 3.2). Dans une structure périodique, une particule au bord de l'échantillon est en contact avec le bord opposé.

La mise en place d'un collecteur de courant et d'un électrolyte est nécessaire car

la conductivité électrochimique (équation (3.3)) a une valeur plus faible de plusieurs ordres de grandeurs par rapport aux conductivités intrinsèques des matériaux [Argento and Bouvard, 1996; Radhakrishnan et al., 2005; Sunde, 1996; Wilson et al., 2009]. De ce fait, en l'absence de collecteur de courant ou d'électrolyte, si une des phases percole entre les deux extrémités de l'électrode, le transport de l'espèce chargée passera par ce chemin de percolation et ne sera pas issue d'un transfert de charge, ce qui faussera la conductivité effective.

Dans un premier temps, le réseau de résistance est écrit sous la forme d'une matrice des conductances $[K]$ de taille $N \times N$ où N correspond au nombre de particules. Cette matrice est ensuite inversée pour pouvoir calculer le potentiel de chaque particules ($[V]$) (voir annexe C pour la résolution d'un système simple). En multipliant la matrice des conductances $[K]$ calculées à partir des résistances des contacts (R_1, R_2, R_{12}) par le vecteur $[V]$, on calcule l'intensité de courant $[I]$ traversant les particules :

$$[K][V] = [I] \quad (3.4)$$

Les intensités de courant dans la zone du collecteur de courant et de l'électrolyte doivent être identiques et correspondent à la valeur d'intensité entrant et sortant de l'électrode. La conductivité effective est ensuite déduite de cette intensité I , de la différence de potentiel entre le collecteur de courant (V_1) et l'électrolyte (V_2) ainsi que des paramètres géométrique de l'électrode :

$$\sigma_{\text{eff}} = \frac{I}{V_1 - V_2} \times \frac{1}{S} \quad (3.5)$$

avec S la surface de l'électrode normale à la direction selon laquelle la conductivité est calculée (surface du collecteur de courant et de l'électrolyte). La conductivité effective s'exprime en S cm^{-2} .

3.2.3 Influence des conductivités intrinsèques sur la conductivité effective

Une microstructure numérique est générée par DEM contenant 1000 particules de diamètre $1 \mu\text{m}$, compactée jusqu'à une densité de 0.5 puis densifiée par frittage comme décrit à la section 2.5. Deux types de particules sont utilisées, un conducteur électronique et un conducteur ionique (50/50 vol%) et sont dispersées spatialement de façon homogène dans la microstructure. Le calcul de conductivité effective est effectuée grâce à la méthode du réseau de résistance défini précédemment. La figure 3.3 présente la génération d'une carte de conductivité effective d'une microstructure ($d = 0.75$) en fonction du rapport des conductivités ionique et électronique ($\sigma_{\text{io}}/\sigma_{\text{el}}$), et du rapport des conductivités ionique et électrochimique ($\sigma_{\text{io}}/\sigma_{\text{ec}}$).

La conductivité ionique est fixée à 1 S cm^{-1} , la conductivité électronique varie de

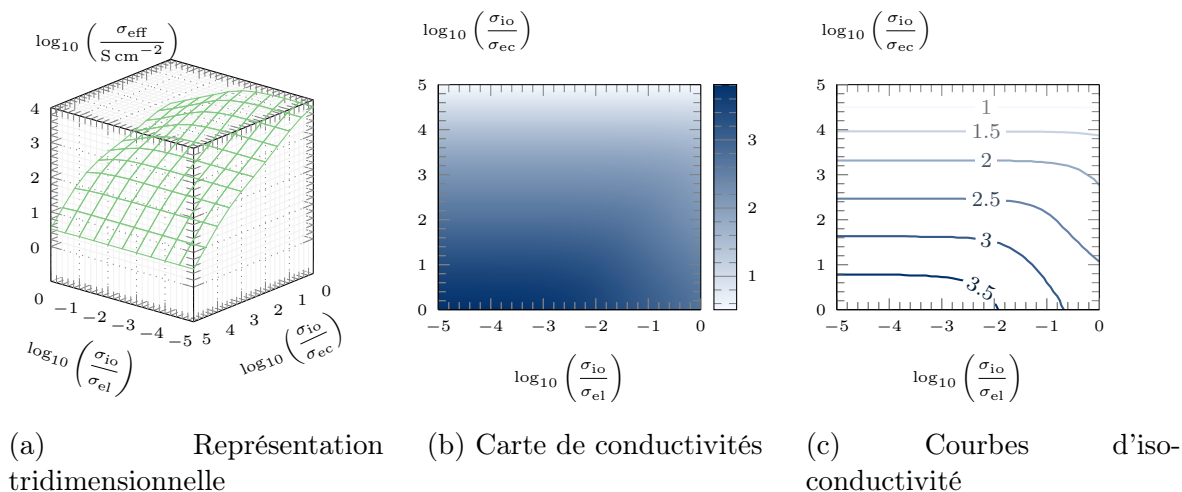


FIGURE 3.3 – Génération d’une carte d’iso-conductivité à partir de conductivités effectives calculées pour différentes conductivités intrinsèques.

1 à 10^5 S cm^{-1} , et la conductivité électrochimique entre 1×10^{-5} et 1 S cm^{-1} . Ces conductivités intrinsèques permettent d’avoir des ratios de conductivité typiques des matériaux utilisés Sunde [1996]. Pour une microstructure donnée, la carte est générée à partir de 2500 mesures de conductivité effective. La création d’une carte de conductivité demande donc des calculs rapides à exécuter. Dans ce cadre, la DEM et la méthode des réseaux de résistances permettent d’obtenir une carte détaillée en quelques heures sur un ordinateur personnel. La figure 3.3a montre la conductivité effective calculée pour une microstructure en fonction d’un couple de conductivités électronique et électrochimique donné. À partir de ces valeurs de conductivités effectives, une carte est construite en assimilant une valeur de conductivité effective à une couleur (figure 3.3b). Enfin, des lignes de contours sont tracées à différentes valeurs de conductivités effectives (figure 3.3c). Ces lignes d’iso-conductivités permettent de connaître les ratios de conductivités intrinsèques pour lesquels la conductivité effective reste constante. La figure 3.4 montre une carte d’iso-conductivité construite pour une microstructure densifié à 75 %.

Ce type de carte fournit de nombreuses informations. La teinte générale de la carte permet de déterminer la conductivité effective pour un couple donné de conductivités intrinsèques. Pour une microstructure numérique frittée à une densité relative de 0.75, la conductivité effective σ_{eff} est maximale lorsque les conductivités électronique et électrochimique sont les plus importantes ($\sigma_{io}/\sigma_{ec} = 1$ et $\sigma_{io}/\sigma_{el} = 1 \times 10^{-5}$). L’espacement entre les lignes d’iso-conductivités permet d’apprécier les variations plus ou moins importantes de conductivité effective en fonction des ratios de conductivités.

L’objectif est de connaître quels sont les facteurs limitants qui déterminent la conductivité effective d’un échantillon. Trois cas sont possibles :

1. Le transport ohmique est limitant. Dans ce cas, la conductivité électrochimique ne joue pas un rôle important et est négligeable. Si la conduction des électrons est limitante, on observe une courbe d’iso-conductivité parallèle à l’axe σ_{io}/σ_{ec} . Si

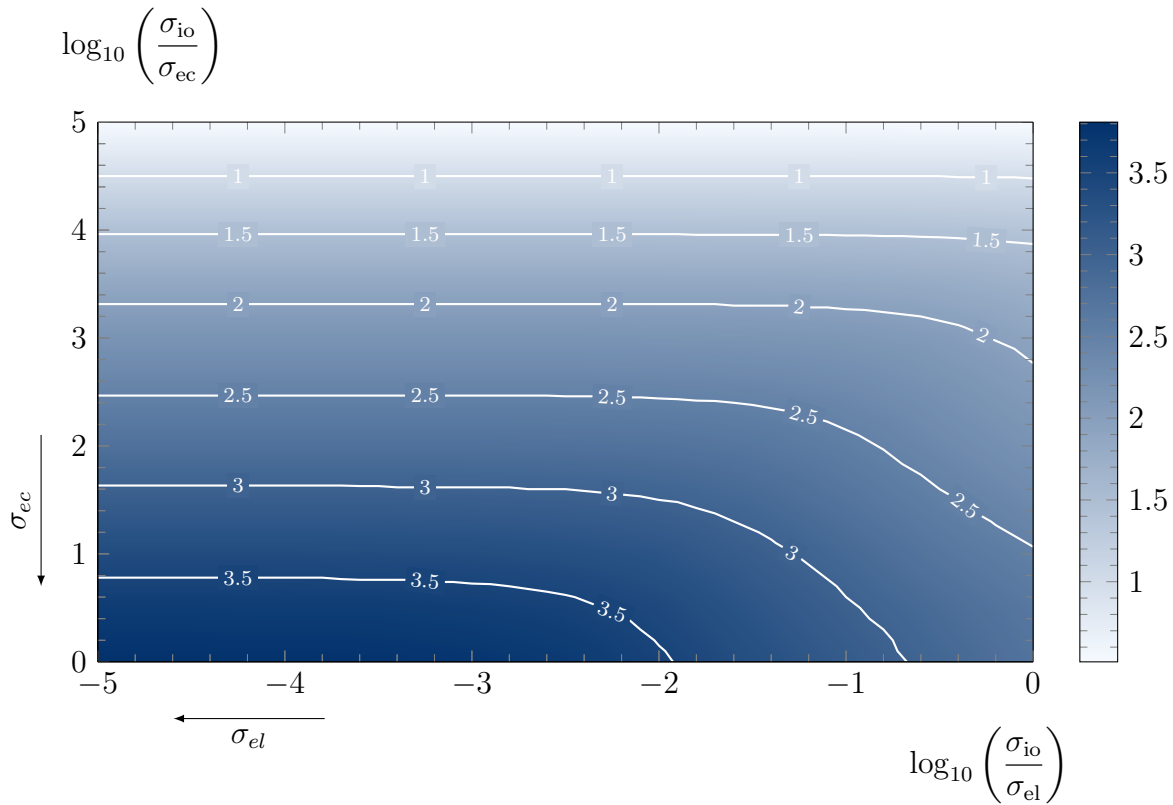


FIGURE 3.4 – Carte d’iso-conductivité effective d’une microstructure ($d = 0.75$).

- la conduction des ions est limitante, les courbes d’iso-conductivité sont espacées (faible gradient) le long de l’axe σ_{io}/σ_{el} .
2. Les phénomènes d’activation sont limitants. Dans ce cas, le transport ohmique est négligeable et les courbes d’iso-conductivité sont parallèles à l’axe σ_{io}/σ_{el} et les courbes d’iso-conductivité sont rapprochées le long de l’axe σ_{io}/σ_{ec} (fort gradient).
 3. La conductivité effective dépend à la fois des effets ohmiques et d’activation. Il y a alors une évolution des courbes d’iso-conductivité en fonction des conductivités intrinsèques. Dans ce cas, les courbes d’iso-conductivité ne longent pas un axe particulier et l’espacement entre deux courbes d’iso-conductivité varie.

Dans le cas d’une microstructure frittée à une densité relative de 0.75, on peut ainsi distinguer différentes zones reportées sur la figure 3.5. Ces zones permettent de déterminer quels sont les facteurs limitants. Dans la zone σ_{ec} par exemple, le facteur limitant est la conductivité électrochimique. Ainsi, si les conductivités intrinsèques des matériaux utilisés pour la fabrication d’une électrode poreuse se trouvent dans cette zone, la composition sera optimisée si la longueur de TPB est maximisée (composition 50/50). Inversement, si la conductivité électrochimique est bonne ($\log_{10}(\sigma_{io}/\sigma_{ec}) < 3$), il faudra privilégier le transfert de charge par exemple en augmentant la fraction volumique de conducteur ionique.

Pour une électrode YSZ/LSM avec des conductivités intrinsèques respectives de

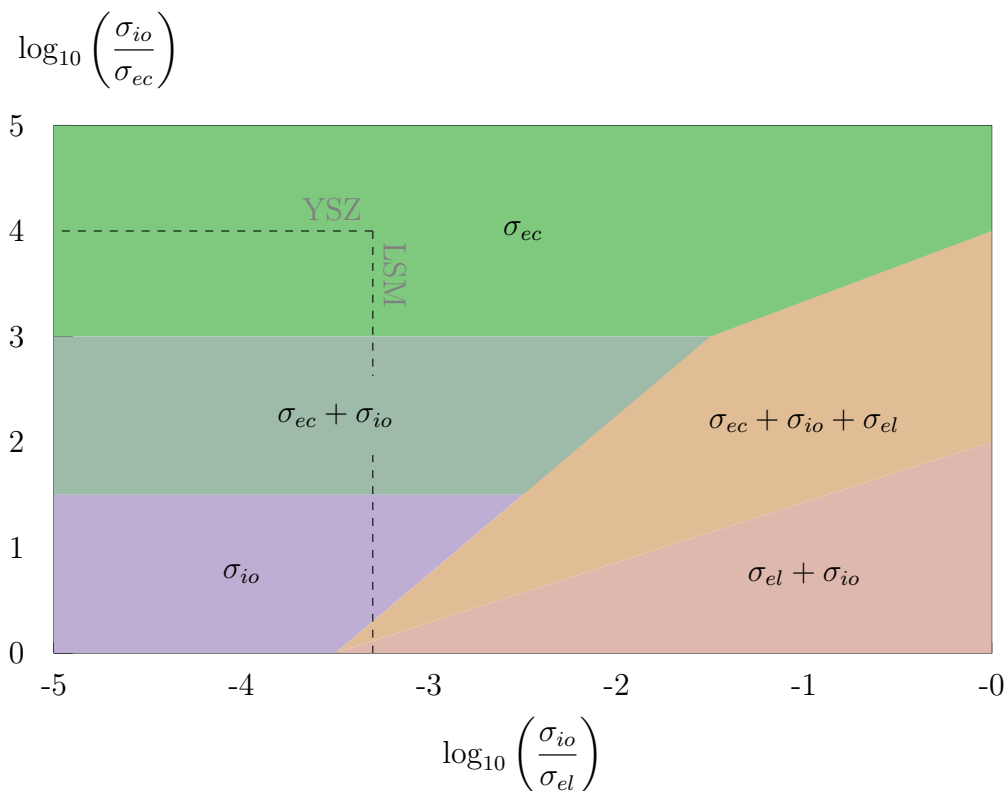


FIGURE 3.5 – Détermination des facteurs limitant pour le calcul de conductivité effective

0.1 S cm^{-1} et 200 S cm^{-1} , et une conductivité électrochimique de $1 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$, on se trouve dans la zone où la réaction électrochimique est limitante. Pour ce type de microstructure, il sera donc préférable de privilégier la densité de TPB en modifiant la composition, la densité du matériau ou encore la géométrie de l'échantillon. Cependant, chaque changement dans la microstructure entraîne une modification des cartes d'iso-conductivités.

3.2.4 Influence de la densité

Pendant la densification de la microstructure, la taille des contacts entre les particules augmente, diminuant ainsi les résistances de contacts (équation 2.7). Des cartes de conductivité effective ont été construites pour une microstructure composite (50/50 en volume) à différentes densités en suivant la même méthodologie que précédemment (figure 3.6).

Au début de la densification ($d = 0.55$), les contacts de petite taille entre les particules conduisent à une grande résistance aux contacts et donc à des conductivités effectives faibles. Le long de l'axe σ_{io}/σ_{ec} , les lignes d'iso-conductivités sont très rapprochées ce qui montre que l'activation joue un rôle très important. La densification d'une microstructure numérique conduit à l'augmentation à la fois du rayon entre deux particules et du nombre de contacts (création de nouveaux contact lors de la densification,

voir section 2.5). La figure 2.22 montre qu'au début du frittage, le rayon de contact augmente rapidement mais que peu de nouveaux contacts sont créés. Les contacts étant peu nombreux, la densité de TPB est faible et la conductivité effective dépend donc essentiellement de ces TPB. Pour les densités plus élevées, le nombre de contact entre particules augmente et la conductivité effective dépend à la fois du transfert de charge et des conductivités intrinsèques. On remarque cependant un espacement de plus en plus important entre les courbes d'iso-conductivité lorsque la densité augmente. La conductivité ionique devient donc de plus en plus importante pour la détermination de la conductivité effective. Les simulations présentées ici ne prennent pas en compte le rôle potentiellement limitant d'une trop faible porosité sur la diffusion des gaz. Il n'est donc pas étonnant qu'elles prédisent qu'il est toujours favorable d'augmenter la densité de l'électrode. On peut raisonnablement supposer que tant que la porosité est supérieure à 25 %, la diffusion des gaz ne devrait pas être limitante.

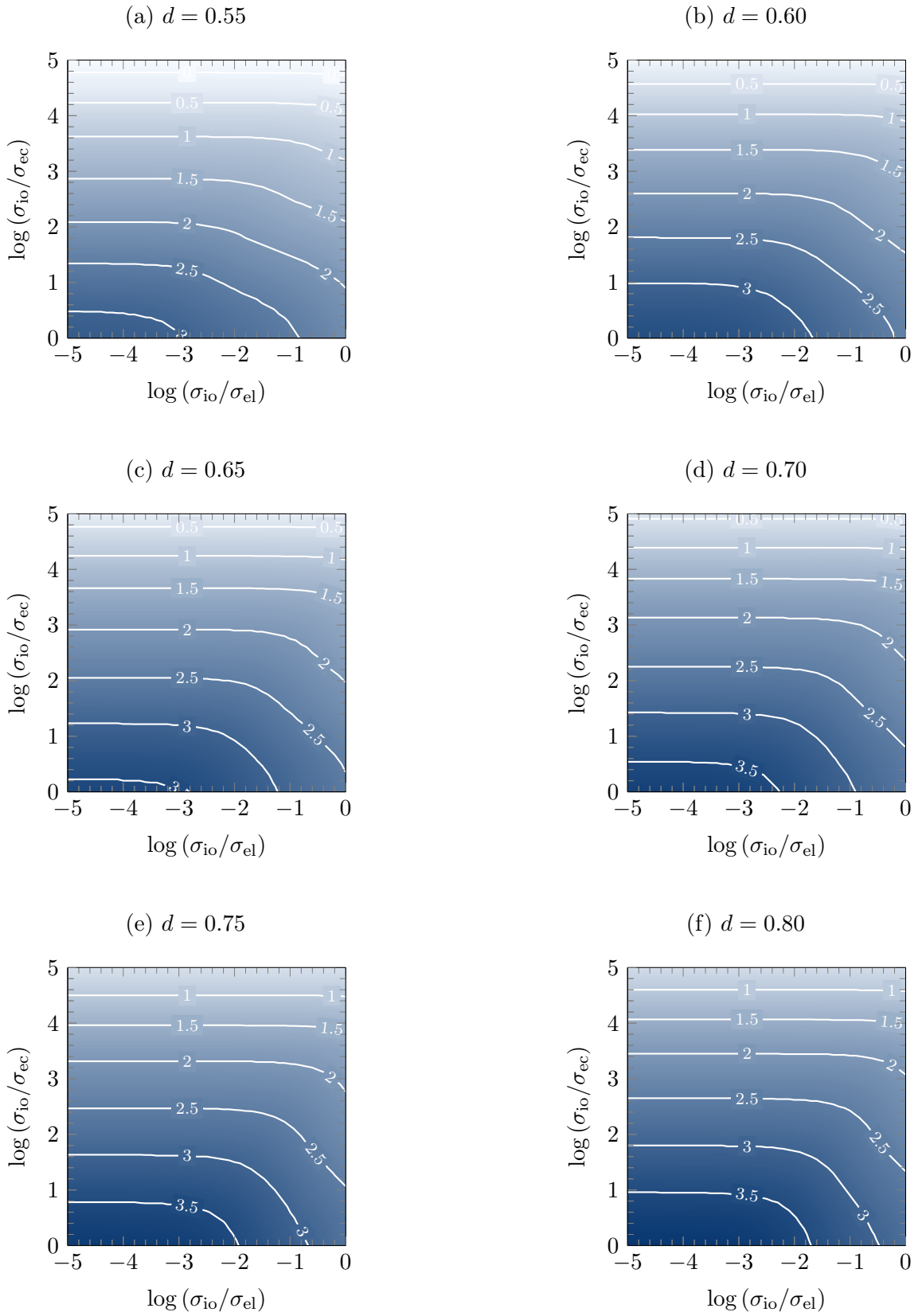


FIGURE 3.6 – Cartes de conductivité effective pour différentes densités

3.2.5 Influence de la composition

La composition est un paramètre essentiel dans l'optimisation d'une électrode composite. Comme expliqué en introduction de ce chapitre, la conductivité effective dépend d'un certain nombre de facteurs tel que la taille et la distribution des particules ou la conductivité intrinsèques des matériaux. La section précédente a permis de déterminer que la conductivité effective pouvait dépendre soit des pertes ohmiques, soit de l'activation de la réaction ou d'une contribution des deux suivant la densité et le type de matériau utilisé. En faisant varier la composition, il est possible de modifier ces comportements pour optimiser l'un ou l'autre de ces effets.

Plusieurs microstructures contenant 1000 particules ont été réalisées en faisant varier la fraction volumique de conducteur électronique Φ_{el} . L'épaisseur des électrodes est d'environ $10\ \mu\text{m}$ suivant z et avec des conditions périodiques suivant les axes x et y comme discuté plus haut. Les cartes de conductivité sont montrées sur la figure 3.8.

Lorsque la composition en conducteur électronique est faible ($\Phi_{el} = 0.3$), la conductivité effective dépend principalement de la conductivité électrochimique. En effet, la densité de TPB est faible à cette composition (figure 3.7), et l'activation de la réaction devient alors prédominante.

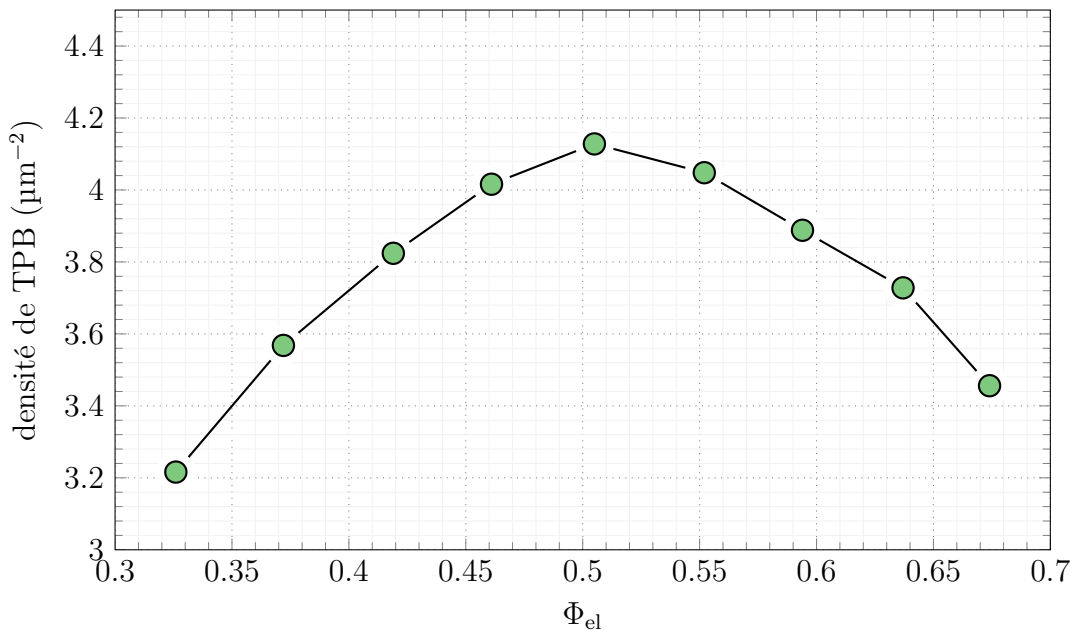


FIGURE 3.7 – Densité de TPB en fonction de la composition en conducteurs ionique et électronique

Cela se traduit par une conductivité effective faible lorsque σ_{io}/σ_{ec} est élevé. Du fait de la grande quantité de conducteur ionique, la résistance dû au transport des ions augmente. Pour cette raison, l'effet de la conductivité ionique n'est pas négligeable lorsque $\sigma_{io}/\sigma_{ec} < 10^3$ et elle devient même un facteur limitant pour $\sigma_{io}/\sigma_{ec} < 10^2$ (courbe d'iso-conductivités qui s'écartent le long de l'axe σ_{io}/σ_{ec}). Le même raisonnement s'applique lorsque la composition en conducteur électronique est élevée ($\Phi_{el} = 0.7$). La conductivité

électrochimique est limitante dans la plupart des cas notamment parce que la conductivité électrochimique est très inférieure à la conductivité électronique ($\sigma_{io}/\sigma_{ec} = 1 - 1 \times 10^5$ et $\sigma_{io}/\sigma_{el} = 1 - 1 \times 10^{-5}$). Le faible gradient de conductivité effective traduit une faible influence de la conductivité ionique. En effet, les TPB sont localisés en majorité à la surface entre l'électrolyte et l'électrode, et la résistance au passage des ions est donc faible. Lorsque la composition du conducteur électronique se trouve entre 0.4 et 0.6, la densité de TPB est maximale (figure 3.7). De ce fait, la résistance ohmique devient plus influente (les courbes d'iso-conductivités s'écartent le long de l'axe σ_{io}/σ_{ec} et elles diminuent lorsque σ_{io}/σ_{el} augmente). On en conclue qu'avec ce type de géométrie, c'est-à-dire une microstructure d'environ 10 μm composée de particules monomodales, une composition de 50/50 correspond à une conductivité effective optimale. Ce résultat est en accord avec d'autres études [Abbaspour et al. \[2008\]](#); [Schneider et al. \[2006\]](#).

La composition ne semble donc pas avoir une grande influence sur la conductivité effective pour des électrodes fines. En effet, on imagine facilement que quelque soit la composition, les deux phases (électronique et ionique) percolent entre les deux extrémités de l'électrode. Dans ce cas, la densité de TPB dicte la conductivité de l'électrode. Pour des électrodes fines ($\approx 10 \mu\text{m}$), il est donc préférable d'optimiser la densité de TPB pour améliorer la conductivité effective.

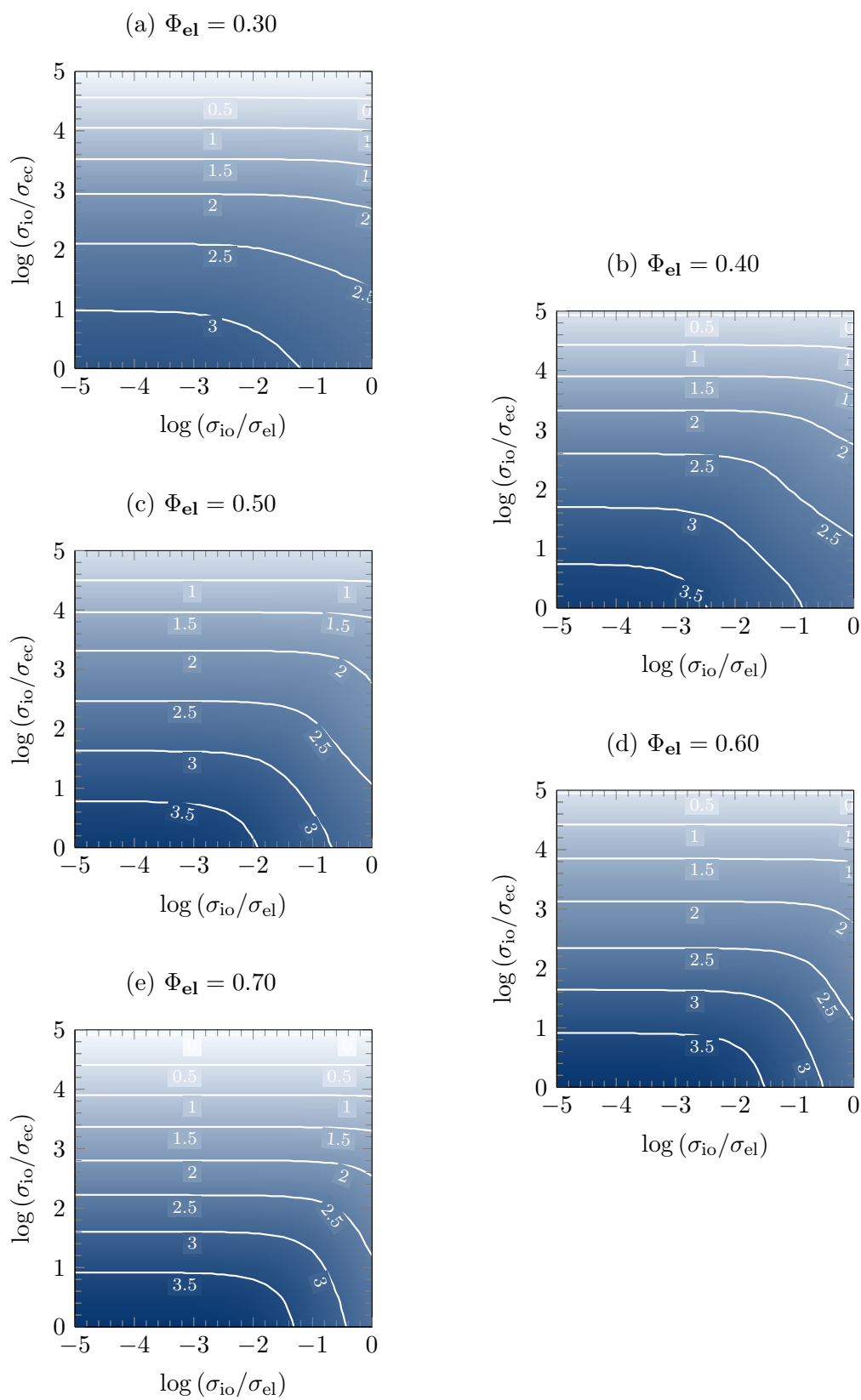


FIGURE 3.8 – Cartes de conductivité effective pour différentes compositions

3.2.6 Influence de l'épaisseur de l'électrode

Schneider et al. [2006] ont montré que l'épaisseur de l'électrode (la distance entre l'électrolyte et le collecteur de courant) jouait un rôle non négligeable sur la conductivité effective, en particulier pour des épaisseurs $\leq 20 \mu\text{m}$. Pour des microstructures fines, comme celles étudiées précédemment, la conductivité effective dépend principalement de la conductivité électrochimique et donc de la densité de TPB. Pour des électrodes plus épaisses, le chemin parcouru par les ions et les électrons est plus grand, augmentant ainsi la résistance ohmique (transport de charge).

Cette section a pour but de présenter des cartes d'isoconductivité pour des microstructures plus épaisses de 13 000 particules (figure 3.9).

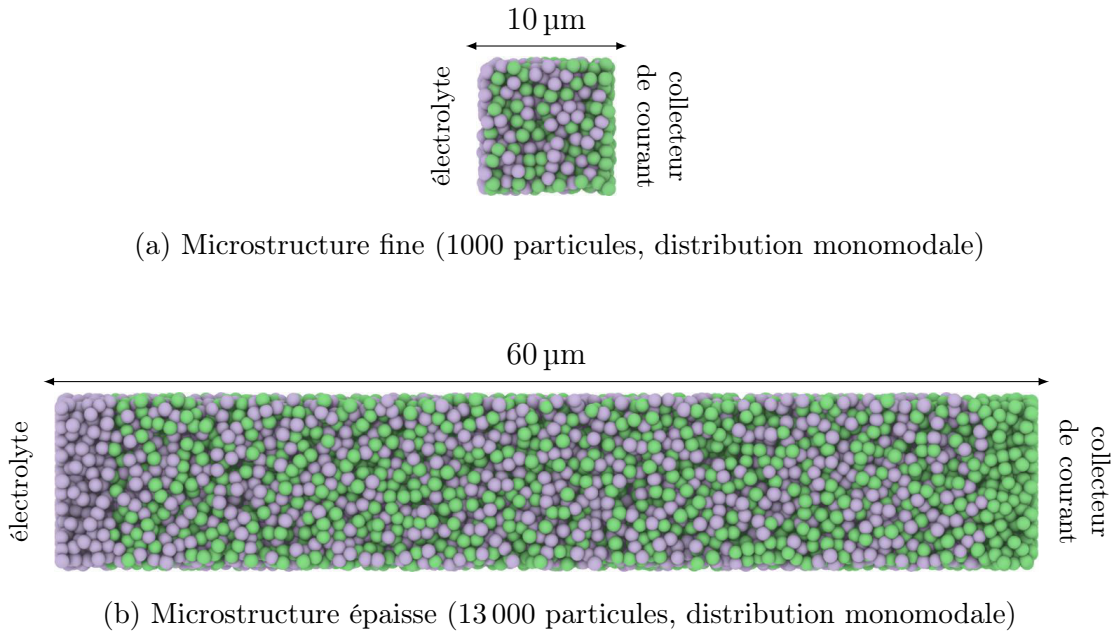


FIGURE 3.9 – Comparaison des géométries entre deux microstructures numériques frittées à une densité de 0.75 avec une composition en conducteur électronique/ionique de 40/60 respectivement. Des conditions périodiques sont appliquées comme sur la figure 3.2

La figure 3.10 montre qu'en effet l'épaisseur de l'électrode joue un rôle important sur la conductivité effective.

Le comportement entre ces deux microstructures sont très différents. La figure 3.10a montre des zones relativement bien délimitée avec une conductivité électrochimique limitante pour des valeurs σ_{io}/σ_{ec} élevées et une résistance ohmique qui devient de plus en plus important lorsque σ_{io}/σ_{ec} diminue. Dans le cas d'une microstructure épaisse (figure 3.10b), les courbes d'iso-conductivités sont très éloignées le long de l'axe σ_{io}/σ_{ec} (faible gradient), ce qui montre que la conductivité ionique joue un rôle important. Plusieurs facteurs permettent d'expliquer ces évolutions. Dans un premier temps, la contribution de la conductivité électrochimique est due à la densité de TPB. Dans le cas d'une microstructure fine, on mesure $L_{TPB} = 4.13 \mu\text{m}^{-2}$. Dans le cas d'une

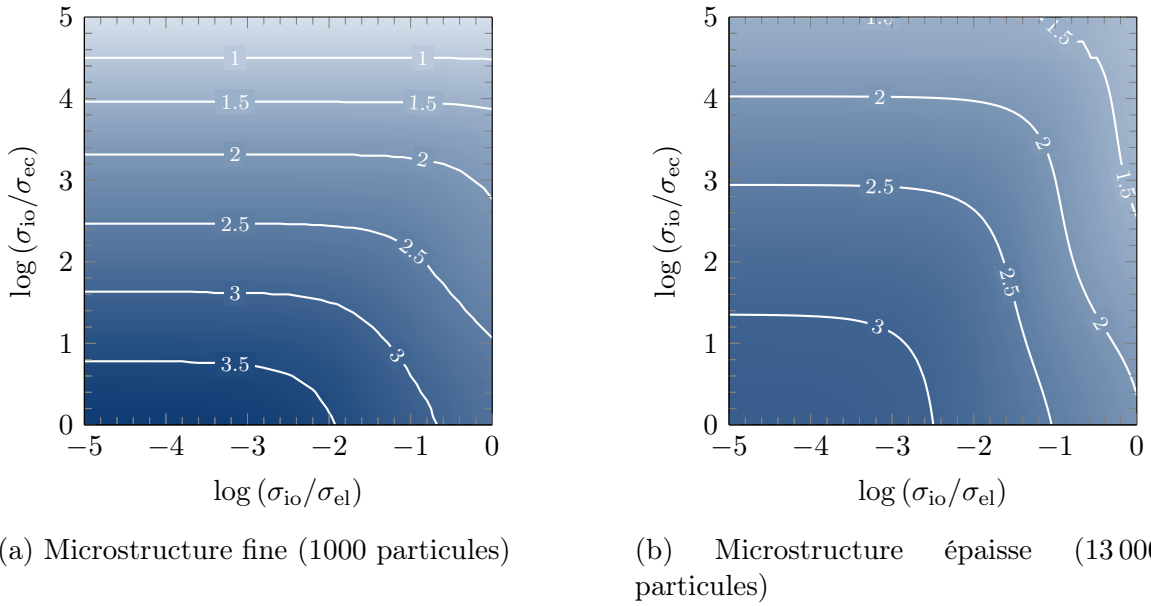


FIGURE 3.10 – Comparaison des conductivités effectives entre deux microstructures numériques

microstructure épaisse, $L_{\text{TPB}} = 4.56 \mu\text{m}^{-2}$. Les microstructures sont identiques, il est donc normal que la longueur de TPB ne varie pas beaucoup entre les deux échantillons. Les différences de conductivités effectives proviennent donc d'un autre paramètre. Dans le cas d'une microstructure fine avec 1000 particules (rayon : $0.5 \mu\text{m}$), la taille de l'électrode est de $10 \mu\text{m}$. Ainsi, il suffit de 10 particules environ pour qu'une phase percole entre le collecteur de courant et l'électrolyte. Dans ce cas de figure, la plupart des particules seront actives car il est peu probable qu'une particule soit isolée. De plus, le chemin à parcourir pour les ions et les électrons est relativement court, ce qui signifie que la résistance ohmique sera faible. Dans le cas où l'électrode est plus épaisse, le chemin à parcourir pour les espèces chargées sera beaucoup plus long et donc les résistances ohmiques seront plus importantes. De même, certaines particules de conducteur ionique peuvent être isolées de l'électrolyte (absence de contact ou contact seulement avec un conducteur électronique). Dans ce cas, ces particules ne seront pas actives. Le même schéma s'applique à des particules de conducteur électronique isolées du collecteur de courant. Pour des matériaux classiques ($\sigma_{io}/\sigma_{ec} \approx 10^4$ et $\sigma_{io}/\sigma_{el} \approx 10^{-3}$), la conductivité ionique est un facteur limitant dans des électrodes de taille $\geq 30 \mu\text{m}$, ce qui est en accord avec d'autres études [Schneider et al., 2006]. La figure 3.11 montre l'évolution de la conductivité effective en fonction de la composition pour différentes taille d'électrodes. Les conductivités intrinsèques utilisés pour ces calculs sont reportés dans le tableau 3.1. La température de 1200 K peut raisonnablement être utilisée pour se rapprocher du fonctionnement typique d'une SOFC.

Pour des électrodes fines, la conductivité effective est plus importante pour des compositions entre 0.45 et 0.50 en conducteur électronique, ce qui correspond au maximum de la densité de TPB (figure 3.7). Pour des électrodes supérieure à $30 \mu\text{m}$,

TABLEAU 3.1 – Conductivités intrinsèques utilisées pour les structures composites

	Conductivité à la température T correspondante	Ref
Conducteur électronique	200 S cm^{-1} ($800 \text{ K} < T < 1200 \text{ K}$)	Sunde [1996]
Conducteur ionique	0.1 S cm^{-1} ($T = 1200 \text{ K}$)	Sunde [1996]
Conductivité électrochimique	$1 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ ($T = 1200 \text{ K}$)	Radhakrishnan et al. [2005]; Wilson et al. [2009]

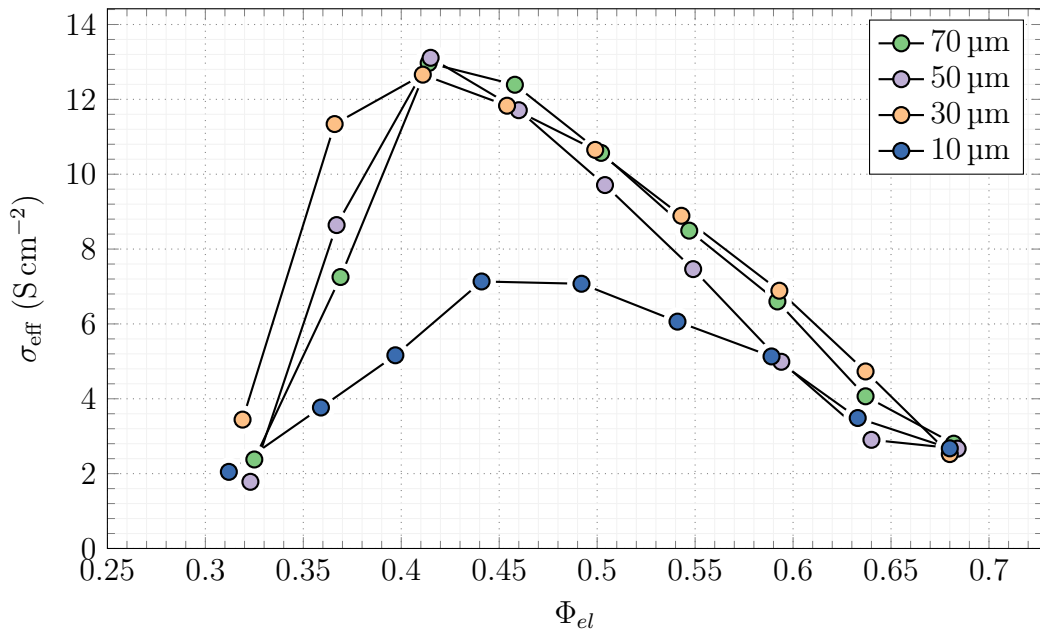


FIGURE 3.11 – Influence de la composition sur la conductivité effective pour différentes tailles d'électrode

la conductivité effective n'évolue plus avec la taille de l'électrode et on obtient un maximum de conductivité effective pour une composition de 0.40 en conducteur électronique. Dans ce cas, la conductivité ionique est le facteur prédominant tant que le conducteur électronique percole entre les TPB et le collecteur de courant. La figure 3.11 montre aussi que pour le jeu de paramètres utilisé (tableau 3.1), les électrodes relativement épaisses exhibent une conductivité effective plus grande que l'électrode fine. En effet, pour ces électrodes, la zone électroactive est plus grande. Au delà de 30 μm , la figure 3.11 indique que l'épaisseur ne joue pas un rôle important.

Il n'est pas possible d'entreprendre des simulations pour des très grandes épaisseurs qui seraient trop coûteuses en temps de calcul. Cependant, il paraît raisonnable d'avancer que l'optimum de composition à 60 % de conducteur ionique devrait être conservé. Dans la suite, nous allons étudier des électrodes très épaisses (plusieurs mm). Nous

utiliserons une composition de 60/40 en accord avec les résultats de simulation. Une telle composition a été utilisée dans des études expérimentales [Barbucci et al., 2002; Deng and Petric, 2005], même si une composition de 50/50 est très souvent utilisée [Gong et al., 2011; Scott Cronin et al., 2012]. La composition optimale de 60/40 a été retrouvée par les modèles qui prennent en compte les conductivités des phases conductrices ioniques et électroniques (et pas seulement les effets géométriques liés à la longueur de TPB) pour des tailles de particule identique entre les phases conductrices ioniques et électroniques [Völker and McMeeking, 2012].

3.2.7 Conclusion

La conductivité effective dépend de plusieurs facteurs qui doivent être ajustés. La connaissance des effets limitants permet d'optimiser la microstructure. On montre que pour des microstructures composites, la densification de la microstructure améliore la conductivité effective grâce au grossissement des ponts solides entre les particules. L'effet de la composition a également été investigué et on montre que pour les microstructures testées, la conductivité effective est améliorée lorsque la densité de TPB est maximale. Cette dernière affirmation n'est cependant valable que pour des électrodes fines (10 μm). En effet, la taille de l'électrode a une grande influence sur la conductivité effective. Pour des électrodes supérieures à 30 μm , la résistance ohmique devient un facteur limitant et il convient donc d'optimiser le transport de charge (électronique et ionique) pour améliorer la conductivité effective. On retrouve ainsi les résultats d'autres études qui préconisent une proportion plus importante de conducteur ionique que de conducteur électronique afin de favoriser le passage des ions dans la microstructure [Deseure et al., 2005; Schneider et al., 2006].

3.3 Calcul de conductivité effective par FFT : méthode et validation

La méthode du réseau de résistance, décrite dans la section précédente, permet de calculer une conductivité effective sur des structures numériques. Cette méthode prend en compte les différentes conductivités intrinsèques des matériaux mais également la conductivité électrochimique due à l'activation de la réaction. La partie suivante montre comment cette conductivité électrochimique peut-être prise en compte pour le calcul de conductivités effectives sur des images tridimensionnelles. Ces images peuvent provenir de tomographie X ou de reconstructions à partir de FIB. Afin de valider cette méthodologie, nous utilisons dans un premier temps des microstructures numériques pour lesquelles la méthode des réseaux de résistance donne une référence.

3.3.1 Méthodologie

La figure 3.12 présente les deux méthodes utilisées pour calculer la conductivité effective d'une microstructure numérique. Une image est générée à partir d'une microstructure numérique en utilisant la DEM (a). L'image est alors traitée pour remplacer les contacts entre les particules de type différent (conducteur ionique et électronique) par une couche d'interface. Cette couche d'interface simule la résistance électrochimique (b). La conductivité effective est calculée en utilisant le logiciel [GeoDict \[2012\]](#). La conductivité effective est alors comparée à celle calculée par un réseau de résistance.

Une microstructure numérique est générée à partir de 1000 particules de diamètre 1 μm placées aléatoirement dans une boîte de simulation. La boîte de simulation est ensuite compactée jusqu'à une densité relative de 0.5, puis frittée jusqu'à une densité de 0.8. La génération d'une microstructure numérique est détaillée à la section 2.5. La conductivité est calculée en utilisant deux méthodes différentes. Dans un premier temps, la nature discrète de la microstructure est utilisée pour construire un réseau de résistance comme décrit à la section 3.1.

La seconde méthode consiste à voxéliser la structure numérique pour obtenir une image tridimensionnelle. Cette image est ensuite utilisée pour calculer la conductivité à partir d'un outil de calcul sur image par FFT [[Wiegmann and Zemitis, 2006](#)]. Dans cette méthode, la résistance de transfert de charge est prise en compte en remplaçant les voxels à l'interface entre un conducteur ionique et un conducteur électronique par une couche résistive. Nous décrivons en détail cette méthode dans la section suivante.

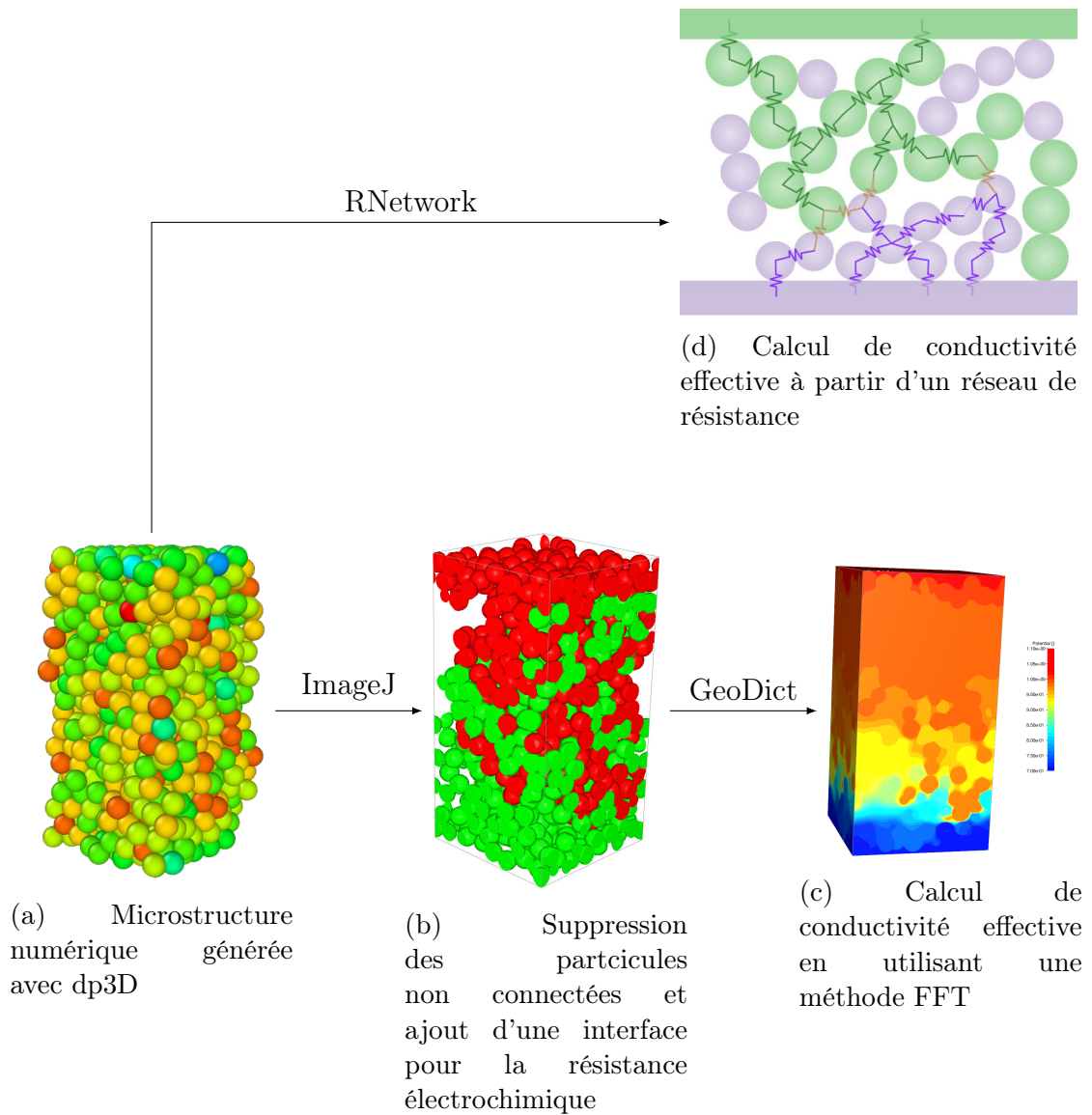


FIGURE 3.12 – Principe général des deux méthodes utilisées pour le calcul de conductivité effective

3.3.2 Calculs FFT sur image

Création d'une image tridimensionnelle

Une structure numérique est composée d'un ensemble de particules caractérisées par leur position spatiale et leur rayon. L'ensemble de la boîte est alors discrétisée en voxels et chaque voxel se trouvant à l'intérieur d'une particule se voit assigné une valeur correspondant au type de la particule. L'algorithme permettant de voxeliser une microstructure est détaillé dans la thèse de [Kallel \[2013\]](#). On utilise l'approche de [Sweeney and Martin \[2003\]](#) pour détecter les contours des particules. La forme des contacts est alors représentée en utilisant le modèle géométrique de [Coble \[1958\]](#) qui se base sur la conservation du volume (équation 2.9). Le modèle de Coble est généralisé pour un couple de particules avec des rayons différents. (figure 3.13).

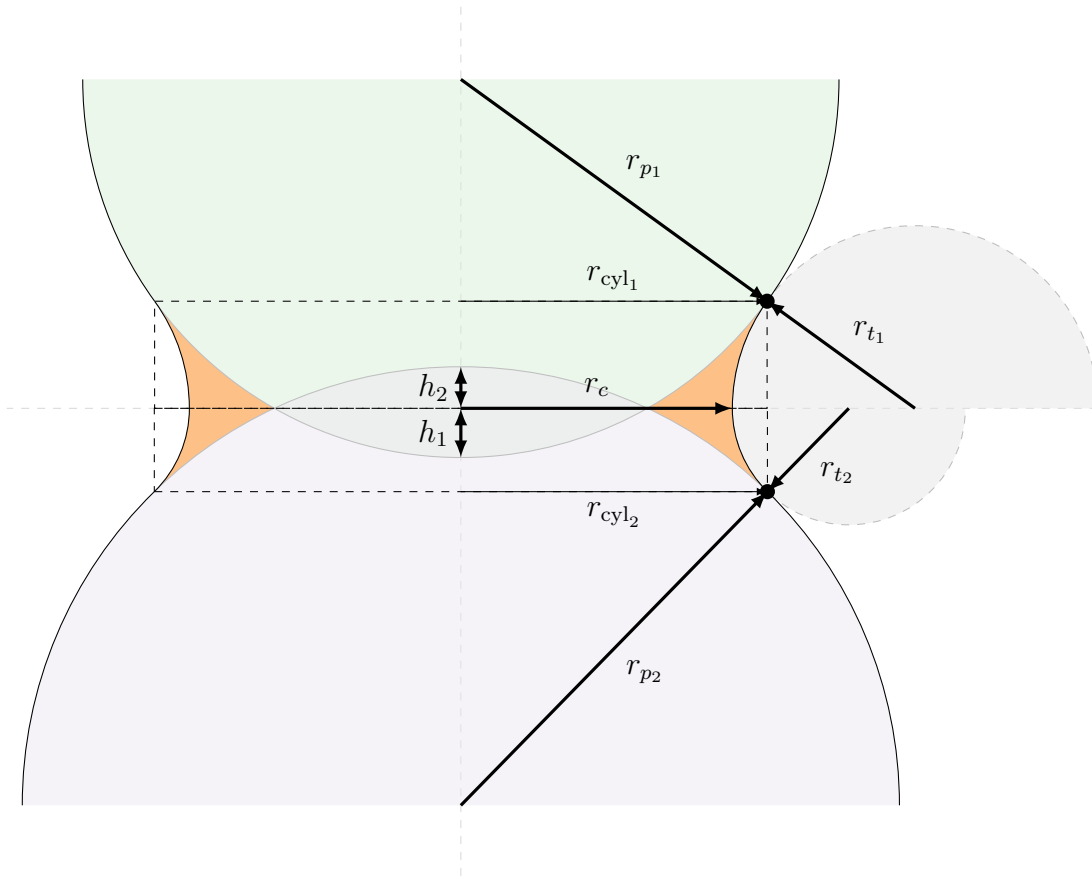


FIGURE 3.13 – Voxelisation d'un pont entre deux particules en contact

Les ponts solides au contact sont traités individuellement pour chaque particule. Un modèle simple permet de rendre compte de la géométrie du pont solide à la périphérie des deux particules. Deux tores de rayons r_{t_i} ($i = 1$ ou 2) délimitent la surface extérieure du pont solide tangent pour chaque particule :

$$r_{t_i} = \frac{r_c^2 - 2r_{p_i}h_i + h_i^2}{2r_{p_i} - 2r_c} \quad (3.6)$$

La distance entre le centre géométrique du tore et le point d'intersection des deux particules est $r'_{t_i} = r_c + r_{t_i}$.

Le pont solide est défini par le volume se situant à l'intérieur du cylindre de rayon r_{cyl_i} (figure 3.13), à l'extérieur de la sphère représentant la particule et à l'extérieur du tore délimitant le pont solide.

L'algorithme permettant de voxeliser une microstructure numérique peut être décrit en trois étapes :

1. Normalisation et création du volume : la taille de voxel est déterminé en fonction de la taille de la boîte de simulation ainsi que de la résolution des images souhaitée.
2. Création des particules : les sphères sont remplies de voxel dont la couleur est définie par le type de matériau.

3. Les ponts solides sont identifiés et voxelisés.

Calcul de la conductivité effective par FFT

Le code commercial GeoDict est utilisé pour calculer des propriétés effectives sur des images tridimensionnelles [GeoDict, 2012]. Ce logiciel est basé sur une méthode de transformée de Fourier rapide (*Fast Fourier Transform - FFT*) et de gradient biconjugué stabilisé (*Biconjugate gradient stabilized - Bi-CGSTAB*) pour résoudre des systèmes d'équations linéaires [van der Vorst, 1992]. Pour le calcul de conductivité effective, on assigne à chaque voxel une conductivité intrinsèque et on résout l'équation de conservation de la charge électrique :

$$\Delta (\vec{J}) = 0 \quad (3.7)$$

avec \vec{J} la densité de courant obtenue par la loi d'Ohm qui stipule que le flux d'une espèce donnée (ions ou électrons) est proportionnel à l'opposé du gradient de potentiel local :

$$\vec{J} = -\sigma \nabla \phi \quad (3.8)$$

où ϕ est le potentiel électronique/ionique, et σ est la conductivité électronique/ionique. La conductivité effective est un scalaire dans le cas d'un matériau isotrope. Afin de pouvoir calculer le potentiel d'un voxel sur le bord de la microstructure, des conditions périodiques sont appliquées. Cette limitation est inhérente à l'utilisation de la FFT pour résoudre l'équation 3.8.

La résolution de l'image est un paramètre important. Plus la résolution de l'image sera grande, c'est-à-dire plus le nombre de voxels représentant la microstructure sera important, plus l'échantillon sera représenté de manière précise. L'augmentation de la résolution permet donc de se rapprocher de la microstructure réelle mais au prix de temps de calcul plus longs. Il faut donc trouver un compromis entre la précision du résultat attendu et le temps de calcul. La Figure 3.14 montre l'évolution de la conductivité effective pour une microstructure numérique qui a été convertie en image 3D à différentes résolutions. La structure numérique est composée de 1000 particules de même type (pas de résistance électrochimique) et de diamètre 1 μm . L'assemblage de particules est compacté jusqu'à une densité de 0.5 puis fritté jusqu'à une densité de 0.7. La microstructure numérique est ensuite voxelisée en une image tridimensionnelle pour différentes résolutions. La résolution d'une image est déterminée par le nombre de voxels nécessaires pour décrire le rayon d'une particule (n_{vox} / r_p). Par exemple, une boîte de simulation cubique contenant 1000 particules frittées jusqu'à une densité relative de 0.7 et convertie en une image de 400 vox de côté a une résolution de $22 n_{\text{vox}} / r_p$. À cette résolution, le temps de calcul est de 200s sur des processeurs Xeons (six processus en parallèle). La conductivité calculée à $22 n_{\text{vox}} / r_p$ est 1 % inférieure à celle obtenue avec

une résolution de $66 n_{\text{vox}} / r_p$, qui prend 20 fois plus de temps pour le calcul. Pour les calculs de conductivité effective qui suivent, la résolution choisie est celle qui conduit à obtenir 25 voxels pour le rayon de la plus petite particule de l'empilement, en accord avec les travaux de Kallel [2013].

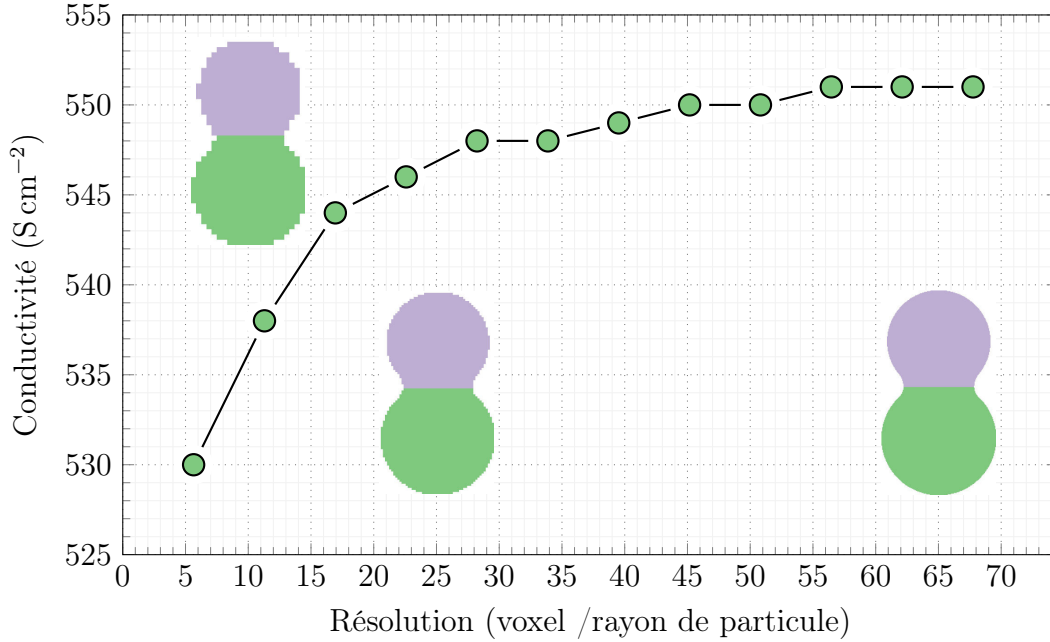


FIGURE 3.14 – Évolution de la conductivité pour différentes résolutions d’une même microstructure. Les doublets de particules illustrent le rendu graphique associé à 3 résolutions typiques : $10 n_{\text{vox}} / r_p$, $25 n_{\text{vox}} / r_p$, $65 n_{\text{vox}} / r_p$

Pour des structures composites, la conductivité électrochimique est prise en compte en introduisant une couche résistive à l’interface entre deux types de conducteur comme montré sur la figure 3.15. Une interface est définie comme un voxel de type 1 en contact avec un voxel de type 2. En supposant que l’épaisseur de l’interface est petite et constante, la résistance de cette interface résistive R_{int} peut être exprimée comme une fonction de l’épaisseur de la couche e et de sa surface A :

$$R_{\text{int}} = \frac{1}{\sigma_{\text{int}}} \times \frac{e}{A} \quad (3.9)$$

avec σ_{int} la conductivité d’un voxel de la couche d’interface.

On impose que la résistance de l’interface (équation (3.9)) soit égale à la résistance de transfert de charge (équation (3.3)). Les deux équations conduisent à la conductivité de la couche d’interface :

$$\frac{\sigma_{\text{int}}}{\sigma_{\text{ec}}} = \frac{L_{TPB} \cdot e}{A} \quad (3.10)$$

Ainsi, la conductivité intrinsèque affectée aux voxels de la couche d’interface peut s’exprimer comme une fonction de la géométrie de l’interface (L_{TPB} , e et A) et de

la conductivité électrochimique σ_{ec} . Le résultat est donc que la couche résistive à l'interface entre les deux conducteurs permet de modéliser l'activation de la réaction électrochimique.

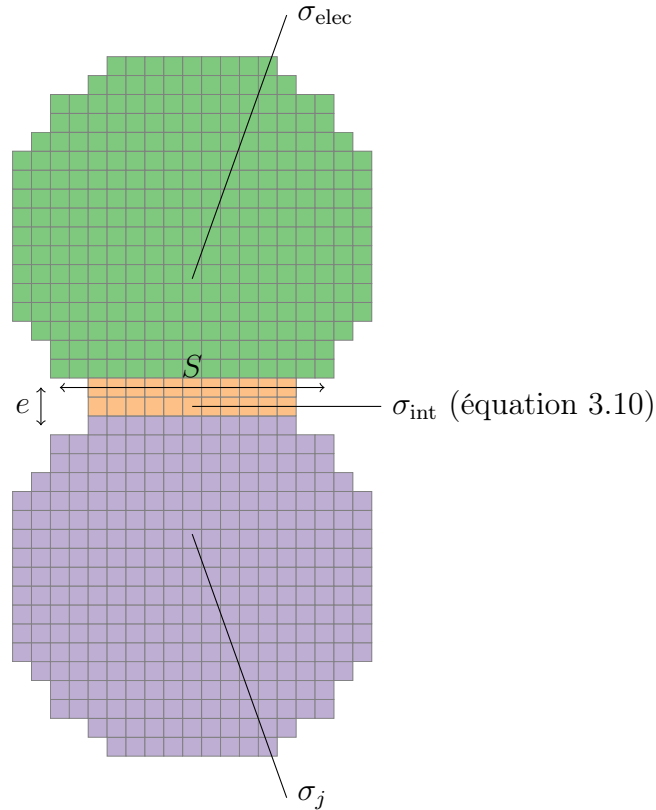


FIGURE 3.15 – Calcul de la conductivité effective à partir d’une image tridimensionnelle. L’activation de la réaction est prise en compte en remplaçant l’interface entre deux particules par une couche résistive.

Le logiciel ImageJ est utilisé pour prétraiter les images 3D avant de calculer la conductivité. Une macro a été développée pour introduire la résistance de transfert de charge dans une image voxelisée. Elle prend comme paramètre une image segmentée contenant les trois phases (pore, conducteur électronique et conducteur ionique) et en produit une nouvelle contenant quatre phases : les trois phases précédentes et une phase à l’interface entre les conducteurs ionique et électronique. La valeur de conductivité de la couche d’interface est donnée par l’équation (3.10). Cette couche résistive est créée avec une épaisseur de 2 voxels quelle que soit la résolution de l’image. La conductivité intrinsèque de la couche résistive est donc ajustée en conséquence afin que la conductivité électrochimique reste indépendante de la résolution.

3.3.3 Comparaison des deux méthodes de calcul de conductivité effective

Dans cette section, nous comparons les résultats des deux méthodes de calcul de la conductivité effective décrite précédemment. Les conductivités intrinsèques des différents composants, utilisées pour le calcul de conductivité effective sont reportées dans le tableau 3.1.

Conductivité effective sur un matériau homogène

Différentes microstructures sont créées à partir de simulation discrètes comme décrit à la section 3.1. La conductivité effective est ensuite calculée de deux façons différentes : avec le modèle du réseau de résistance et avec une méthode de traitement et d'analyse d'image décrit dans la section précédente. Dans un premier temps, les deux techniques sont comparées sur un échantillon ne contenant qu'un seul type de particule (sans résistance au transfert de charge) (Figure 3.16). Le modèle du réseau de résistance

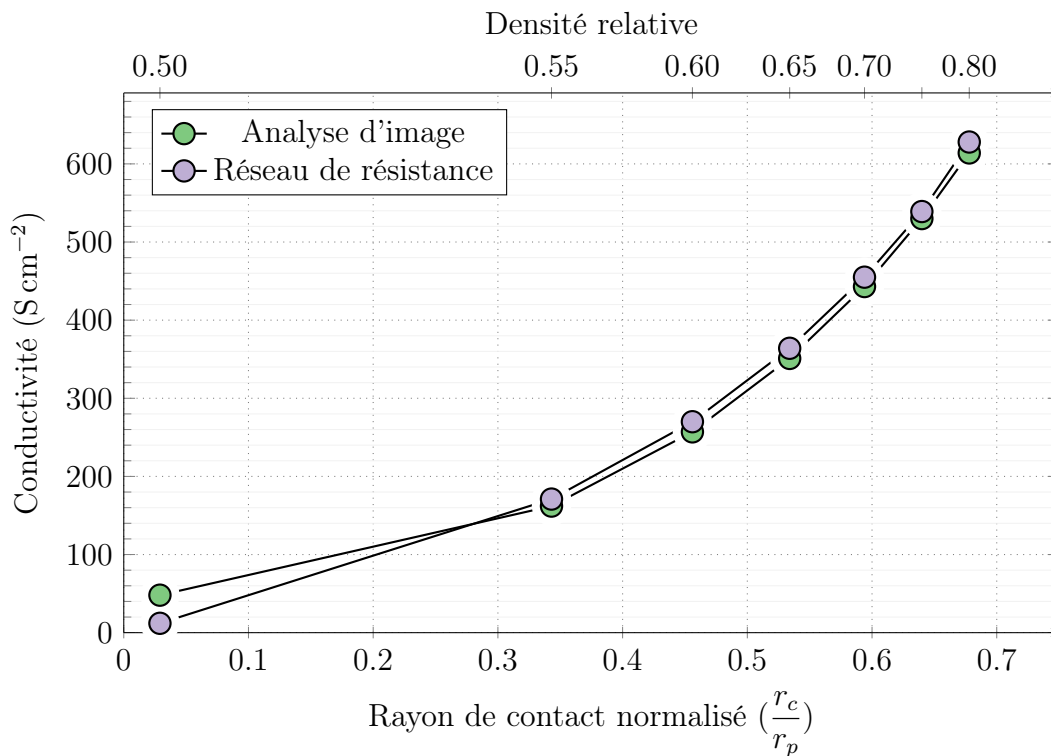


FIGURE 3.16 – Conductivité effective calculé suivant les deux méthodes : réseau de résistance et analyse d'image. La microstructure est constitué de 1000 particules. La conductivité intrinsèque d'une particule est de 1 S cm^{-1}

(équation (3.1)) est en accord avec les valeurs issues du calcul sur image. On observe un écart pour les densités extrêmes (0.5 et 0.85, qui correspondent respectivement à $r_c/r_p = 0.02$ et $r_c/r_p = 0.72$). Avant le frittage ($d = 0.5$), les particules sont liées par des ponts solides de taille très faible, la résistance de contact est très élevée ($r_c \ll 0$)

et la conductivité est donc quasi nulle. Cette situation est correctement représentée par la méthode du réseau de résistance (équation (3.1)). La représentation en voxel des particules ne permet pas de représenter correctement un pont solide de faible rayon. La voxelisation, basée sur des voxels cubiques, surestime la surface de contact et donc la conductivité. Lorsque la microstructure est frittée au delà de $d = 0.80$, un nombre non négligeable de contacts ont une taille normalisée supérieure à 0.744. Au delà de cette valeur, le modèle du réseau de résistances utilise la résistance d'un cylindre qui sous-estime la résistance du contact. Les différences entre les deux méthodes sont donc limitées aux deux extrémités de la plage de densification. Elles sont par ailleurs relativement modérées ($< 2\%$).

Conductivité effective sur un matériau composite

Les deux méthodes de calculs de conductivité effective sont également comparées sur des microstructures composites contenant deux types de particule, des conducteurs ioniques et électroniques. Dans un premier temps, les propriétés géométriques (longueur de TPB, surface spécifique) d'une microstructure frittée à une densité de 0.75 sont calculées à partir de l'analyse d'image et comparées aux valeurs issues de la DEM. Ces propriétés sont calculés sur des images issues d'une même microstructure voxelisée à différentes résolutions (Figure 3.17). La valeur de densité de TPB converge lorsque

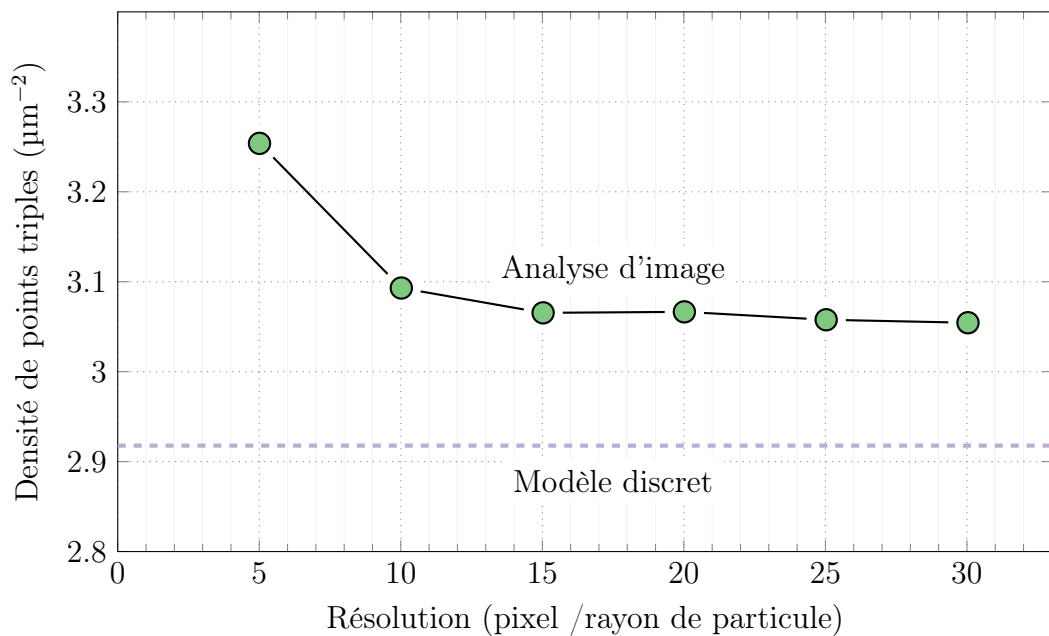


FIGURE 3.17 – Comparaison des propriétés géométriques d'une microstructure composite de 1000 particules frittées jusqu'à une densité de 0.65.

la résolution atteint approximativement $16 \text{ vox} / r_p$. À cette résolution, l'erreur est inférieure à 5 % par rapport à la valeur pour $32 \text{ vox} / r_p$ (le maximum de résolution testé). Cette erreur est également inférieure à 5 % pour des microstructures relativement

denses ($d = 0.80$). Les microstructures composites numériques sont donc voxélisées avec la même résolution que pour les microstructures homogènes ($25 n_{\text{vox}} / r_p$).

L'évolution de la conductivité effective d'une microstructure composite (composition 60/40 en volume en conducteur ionique/électronique) est donnée sur la figure 3.18 en fonction du rayon de contact normalisé par le rayon de particule (r_c/r_p). La conductivité

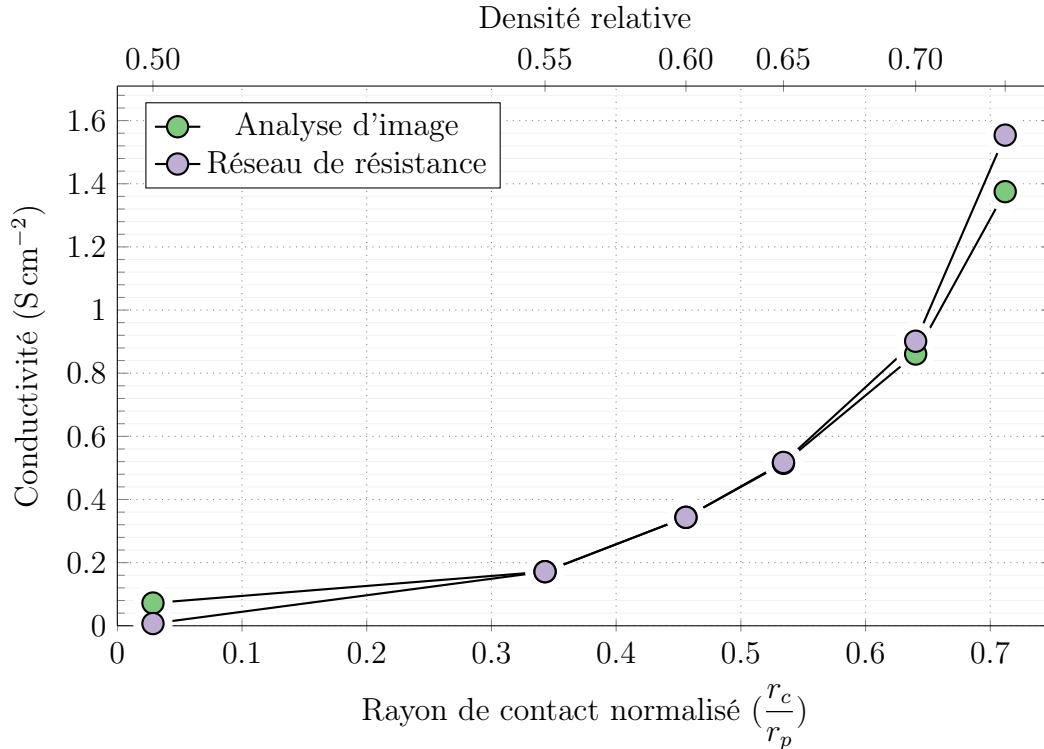


FIGURE 3.18 – Comparaison entre les deux méthodes de calcul de conductivité effective sur un matériau composite, prenant en compte la résistance du transfert de charge

effective calculée à partir de l'analyse d'image (FFT) est comparée avec la méthode du réseau de résistance. Les deux méthodes se comparent raisonnablement bien, validant ainsi l'approche générale. Comme pour le cas d'une microstructure homogène (figure 3.16), l'analyse d'image donne des valeurs un peu plus élevées que le modèle basé sur le réseau de résistance pour des petits contacts. De la même façon que pour la microstructure homogène, le réseau de résistance, qui décrit de façon plus fine les résistances de contact entre deux sphères qui s'interpénètrent légèrement, est plus adapté. Réciproquement, pour les grandes tailles de contact, le réseau de résistance amène à des valeurs plus élevées que l'analyse d'image. L'explication est la même que pour les microstructures homogènes : aux densités élevées ($d \geq 0.80$), la résistance des grands rayons de contacts ($r_c/r_p \geq 0.744$) dans la microstructure est simplement décrite par un cylindre équivalent (équation 3.2) sous-estimant ainsi la valeur de la résistance. Les résultats montrent cependant qu'en remplaçant l'interface entre un conducteur ionique et un conducteur électronique par une couche résistive sur une image tridimensionnelle, il est possible de prendre en compte l'activation de la résistance électrochimique lors du calcul de

conductivité effective dans une microstructure composite. Certains auteurs parviennent à prendre en compte le transfert de charge sans simplification de la loi de Bütler-Volmer par des calculs en éléments finis [Bertei et al., 2013; Lynch et al., 2013]. Notre approche permet cependant de traiter le problème du transfert de charge de manière linéaire et non couplée, ce qui conduit à plusieurs avantages :

- pas de maillage, la discrétisation de l'image est naturelle (voxels)
- les équations non couplées permettent l'utilisation de la FFT et donc un gain en temps de calcul
- la convergence est assurée.

La méthode proposée ici est suffisamment versatile pour être appliquée à d'autres problèmes où l'interface entre deux matériaux doit être pris en compte. Il est également possible d'utiliser un matériau composite contenant plus de trois phases. Dans ce cas, le nombre d'interfaces augmente et chacune d'entre elles doit être pris en compte. Dans le cas d'un matériau composite contenant trois phases (1,2,3), il faut gérer quatre interfaces (1-2, 1-3, 2-3, 1-2-3). Dans le cas d'un matériau contenant quatre phases, le nombre d'interfaces est de 10. Il faudrait alors paramétrer ces différentes interfaces ce qui demande une compréhension claire de la physique derrière chacune d'entre elles.

3.4 Application à des microstructures réelles

Dans la partie précédente, nous avons vu comment une image tridimensionnelle provenant d'une microstructure numérique pouvait être utilisée pour calculer une conductivité effective prenant en compte à la fois les effets de transport et de transfert de charge. La méthode a été validée en la confrontant à la méthode du réseau de résistances sur deux exemples types (microstructure homogène et microstructure composite). L'objectif ici est d'utiliser la méthode développée précédemment sur des images provenant de microstructures réelles, afin de pouvoir les comparer aux microstructures numériques.

On utilise les images FIB développées à la section 2.4.3 pour calculer des conductivités effectives. Ces images permettent l'observation d'une paroi d'un échantillon moulé par congélation.

3.4.1 Caractérisation de la microstructure

Les images ainsi obtenues sont traitées en utilisant un logiciel de traitement d'image (ImageJ). À partir de ce logiciel, on peut extraire plusieurs propriétés microstructurales : fractions volumiques, connectivité des différentes phases et longueur de TPB.

La composition d'un matériau est généralement connue avant la reconstruction 3D. La fraction volumique des différentes phases peut ainsi être utilisée pour vérifier que le volume analysé a été segmenté correctement et est représentatif de la structure complète. La fraction volumique est simplement calculée en comptant les voxels correspondant à chaque phase.

Dans le cas d'une cathode SOFC, l'oxygène est réduit en ions au niveau des sites réactionnelles (TPB). La phase pore est définie comme active si elle est connectée aux parois latérales de l'image jusqu'aux TPB. Rappelons qu'un TPB est défini par l'interface entre les trois phases en présence : pore, conducteur ionique et conducteur électronique. Chaque phase est caractérisée par un état : actif, inactif ou inconnu. Les états des différentes phases sont définis dans le tableau 3.2. Un conducteur électronique est défini actif s'il est connecté au collecteur de courant. De même, un conducteur ionique est actif s'il est connecté à l'électrolyte. Une phase est inactive si elle est isolée, c'est-à-dire qu'elle n'appartient pas à un réseau percolant qui la relie au collecteur de courant (pour la phase conductrice d'électrons), à l'électrolyte (pour la phase conductrice d'ions).

L'état inconnu est nécessaire pour caractériser les images qui proviennent de microstructures réelles et tomographiées. Les images tridimensionnelles des électrodes proviennent de microtomographies (FIB, tomographie-X) et représentent seulement une petite partie de la microstructure. Par conséquent, certains chemins de percolation peuvent être coupés. L'état inconnu d'une phase correspond donc à une phase connectée seulement à une face de l'électrode pour laquelle elle n'est pas active. Par exemple, une phase

TABLEAU 3.2 – Conditions nécessaires pour qu’une phase soit active. Les dispositions spatiales (latéral, extrémités haute et basse) font références à la figure 2.14.

Phase	Actif	Inactif	Inconnu
Pore	Ouvert sur un côté latéral de la microstructure	Fermé	Connecté seulement sur l’extrémité haute ou basse de la microstructure
Conducteur électronique	Connecté à l’extrémité haute de la microstructure	Non connecté à un bord de la microstructure	Connecté seulement à un bord autre que l’extrémité haute de la microstructure
Conducteur ionique	Connecté à l’extrémité basse de la microstructure	Non connecté à un bord de la microstructure	Connecté seulement à un bord autre que l’extrémité basse de la microstructure

conductrice électronique connectée seulement à l’électrolyte est considérée inconnue.

Ces états sont également définis pour les TPBs : un TPB est actif si toutes les phases qui le forment sont actives, il est inactif si au moins une des phases est inactive, sinon il est défini comme inconnu. On retrouve ces définitions dans la littérature [Chen et al., 2009; Cronin et al., 2011; Wilson et al., 2009].

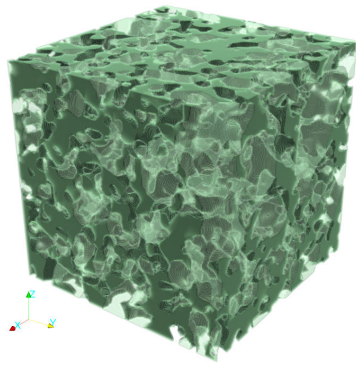
3.4.2 Analyse des phases de la microstructure

Le FIB permet de différencier les différentes phases LSM, YSZ et pores. Les microstructures reconstruites permettent de se rendre compte de l’effet de la température de frittage. La figure 3.19 représente les différentes phases séparément.

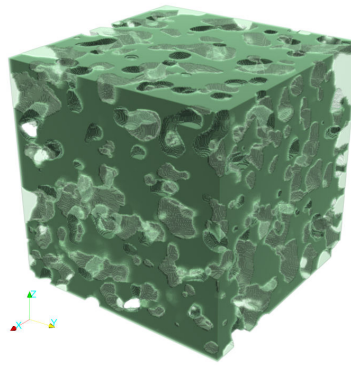
On distingue clairement les différences entre les deux températures de frittage. Le tableau 3.3 décrit les évolutions qualitatives entre les différentes phases entre un échantillon fritté à 1200 °C et un échantillon fritté à 1300 °C.

TABLEAU 3.3 – Évolution des différentes phases entre un échantillon fritté à 1200 °C et un échantillon fritté à 1300 °C

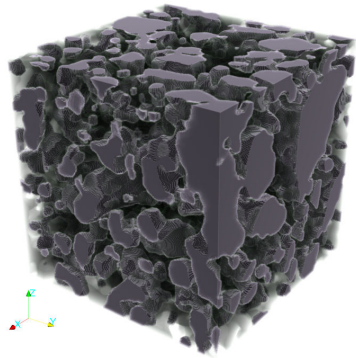
YSZ	D’une structure granulaire à 1200 °C, celle-ci devient plus compacte et homogène à 1300 °C.
LSM	Peu de changement visible, une grande disparité de taille de grain est à noter.
Pores	Diminution significative de la porosité en passant de 1200 – 1300 °C. La porosité est homogène dans le matériau, la taille des pores augmente légèrement lorsque la température de frittage augmente de 1200 à 1300 °C.



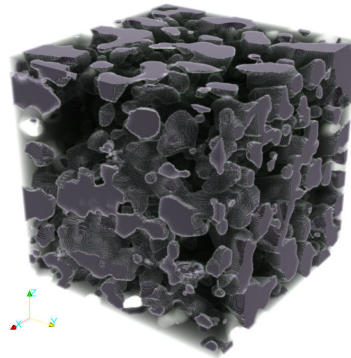
(a) $T_f = 1200\text{ °C}$; YSZ; 43 %



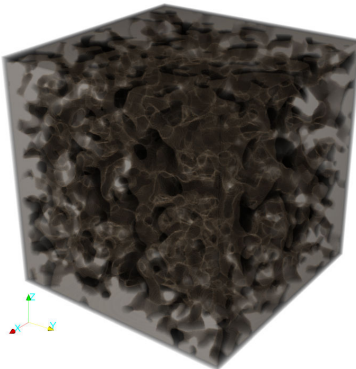
(b) $T_f = 1300\text{ °C}$; YSZ; 50 %



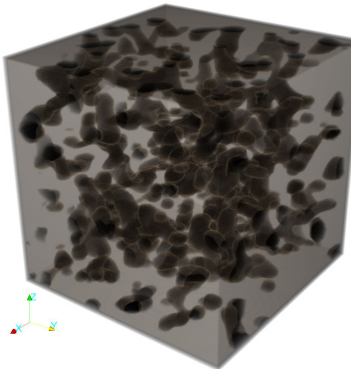
(c) $T_f = 1200\text{ °C}$; LSM; 32 %



(d) $T_f = 1300\text{ °C}$; LSM; 35 %



(e) $T_f = 1200\text{ °C}$; pore; 25 %



(f) $T_f = 1300\text{ °C}$; pore; 15 %

FIGURE 3.19 – Visualisation des différentes phases pour les deux images FIB réalisées. La fraction volumique est donnée en % du volume total. Le volume occupé par une image est de $7\text{ }\mu\text{m}^3$.

Afin de compléter cette analyse qualitative, les tailles des différentes phases sont comparées en utilisant un algorithme d'érosion-dilatation (figure 3.20) sur chacune des phases.

La figure 3.20 montre ainsi que la phase LSM grossit légèrement et possèdent plus de grosses particules à 1300 °C (élargissement de la distribution de taille). Ainsi, les petites particules coalescent et la taille des particules peut atteindre $2\text{ }\mu\text{m}$. De la même

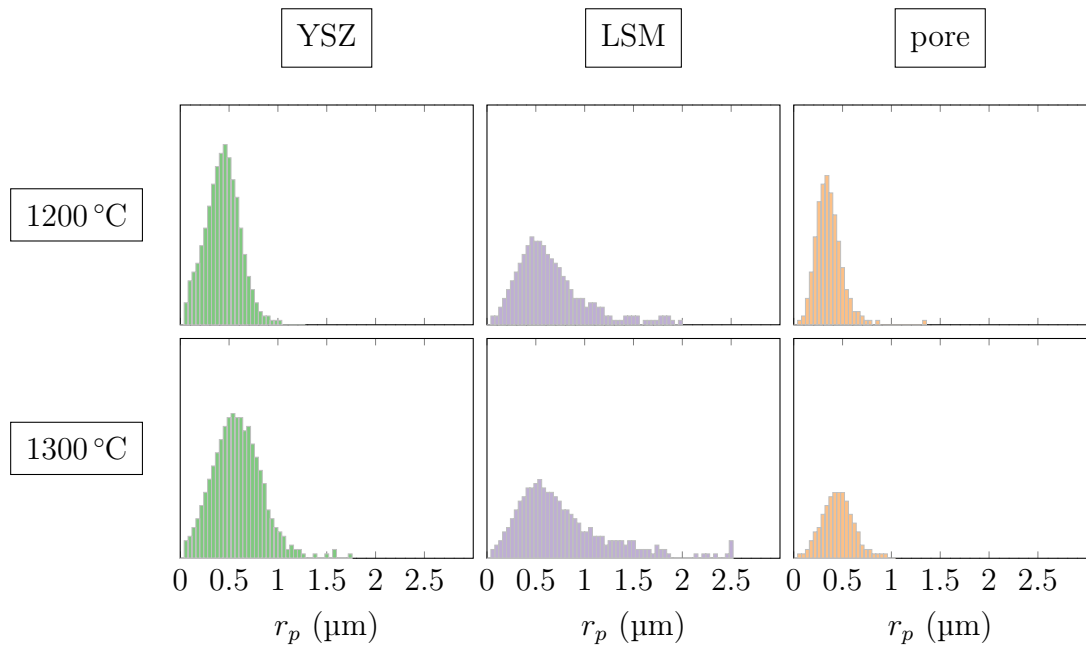


FIGURE 3.20 – Granulométrie des différentes phases pour les deux images tomographiques

manière, la phase YSZ grossit de près de 35%. Ce grossissement correspond à ce que l'on peut voir à la figure 3.19a et 3.19b. Enfin la porosité suit le même schéma que les autres phases avec une coalescence des pores. Si les pores sont effectivement plus gros, ils sont également bien moins nombreux (voir figure 3.19e et 3.19f). Ces résultats montrent que YSZ semble fritter plus rapidement que LSM (grossissement de grain plus rapide) et que les pores ont également tendance à coalescer. Il est à noter qu'une différence de 100 °C permettent une diminution de la porosité de près de 40 % (25 % de porosité à 1200 °C contre 15 % à 1300 °C).

3.4.3 Connectivité des phases

Dans un premier temps, l'analyse de la connectivité des phases permet de se rendre compte de la quantité de matière réellement active dans la microstructure pour chaque phase. La manière de définir la connectivité est expliquée dans la section 3.4.1. La connectivité des différentes phases est représentée sur la figure 3.21. La phase majoritaire YSZ (entre 45 % et 50 % par rapport au volume total) est complètement connectée à l'électrolyte. Autrement dit, la totalité de YSZ participe au transport des ions dans la microstructure quelque soit la température de frittage. La phase LSM possède 10 % de phase inconnue ou non connectée à 1200 °C et seulement 3 % à 1300 °C. Un frittage à plus haute température permet donc sans doute d'améliorer la connectivité entre la phase LSM et le collecteur de courant. La porosité est le paramètre le plus affecté par le changement de température de frittage, c'est aussi la phase la moins présente (25 % à 1200 °C et 15 % à 1300 °C). La connectivité de la phase poreuse est donc fortement

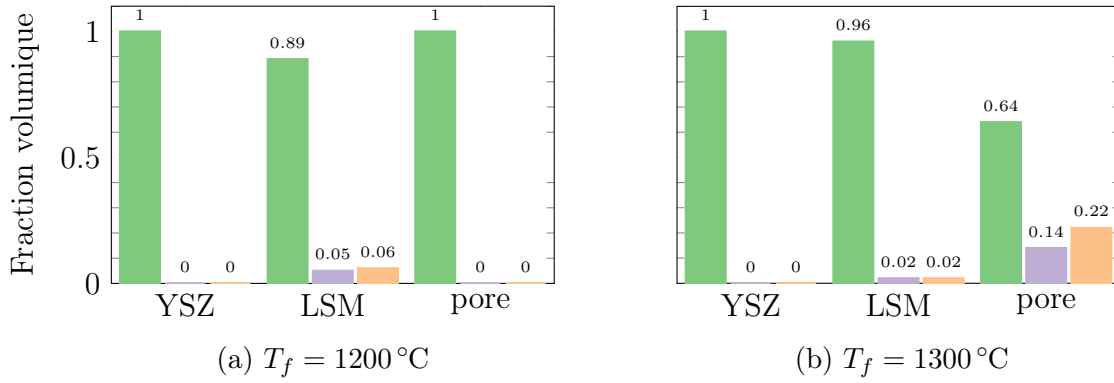


FIGURE 3.21 – Connectivité des différentes phases des microstructures FIB, connecté ■ non connecté ■ et inconnu ■

diminuée à haute température.

3.4.4 Calcul de tortuosité

Une première approche pour comparer les échantillons consiste à calculer la tortuosité des conducteurs ionique et électronique. Une tortuosité proche de 1 signifie un déplacement facile de l'espèce considérée (ion ou électron). Les calculs sont réalisés à l'aide de Geodict en résolvant l'équation de Laplace :

$$\Delta C_i = 0 \quad (3.11)$$

où C_i est la concentration de l'espèce i qui peut être un ion ou un électron. Pour le calcul de la concentration sur les bords de l'échantillon, des conditions périodiques sont assurées en utilisant une symétrie miroir (Dirichlet). La tortuosité τ selon une direction k ($k = x, y$ ou z) est donnée par :

$$\tau_k = \frac{\phi D_{\text{int}}^0}{D_k^{\text{eff}}} \quad (3.12)$$

où D_{int}^0 est la diffusivité intrinsèque de l'espèce dans la phase correspondante et ϕ représente la fraction volumique de la phase considérée. La diffusivité intrinsèque est normalisée par la diffusivité effective D_k^{eff} dans la structure testée. La figure 3.22 donne ainsi la tortuosité moyenne pour les trois directions. Les écarts entre les trois directions montrent une erreur de moins de 10% entre les différentes directions. Ce résultat confirme des phases isotropes dans une paroi d'un échantillon moulé par congélation, comme le laissait supposer les images MEB et en particulier l'EDS (section 2.4). On montre ainsi que la tortuosité des conducteurs ionique et électronique diminue lorsque la température de frittage augmente. Ce résultat est cohérent avec l'augmentation de la connectivité des phases et avec la croissance des ponts solides entre les particules. À 1300 °C, la phase pore n'est plus connectée entre deux bords de l'échantillon et la

tortuosité ne peut donc pas être calculé pour cette échantillon. La connectivité limitée de la phase pore va donc avoir une influence sur les performance de l'électrode, en particulier sur la longueur de TPB.

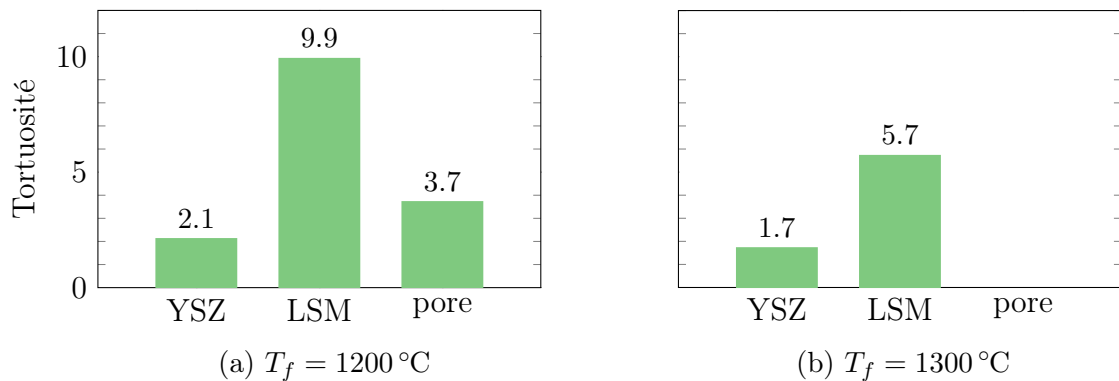
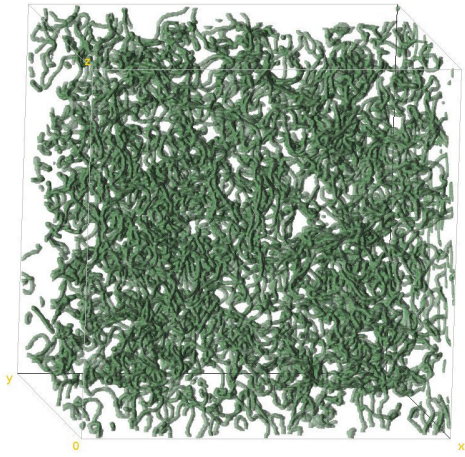


FIGURE 3.22 – Tortuosité des différents conducteurs (électronique et ionique)

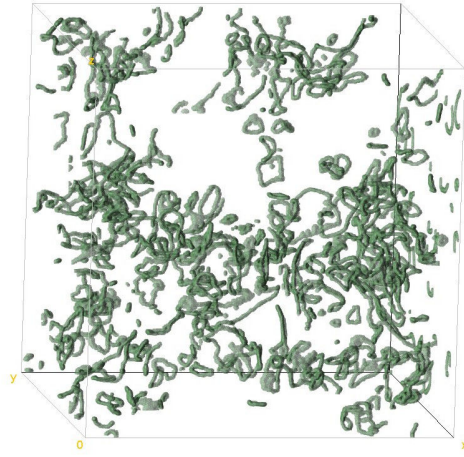
3.4.5 Calcul de la longueur de TPB

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 3.2.1, la conductivité effective d'une microstructure ne dépend pas uniquement de la conductivité de chacun de ses composants, mais dépend également de l'activation de la réaction chimique. La mesure de la longueur de TPB est de ce point de vue un paramètre critique. La figure 3.23 montre les TPB ainsi que leur état (actif, inactif ou inconnu) pour les deux microstructures étudiées.

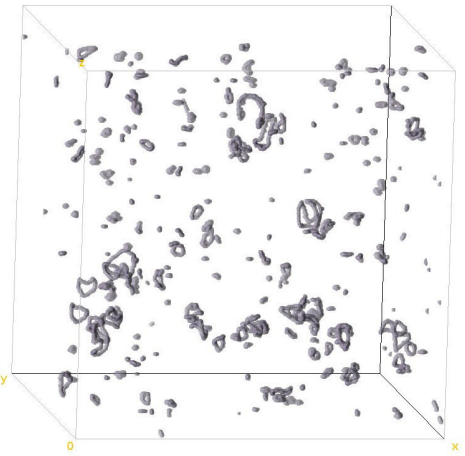
On exprime la densité de TPB comme le rapport entre la longueur totale de TPB par le volume total de l'échantillon. La quantité de TPB est plus élevée pour l'échantillon fritté à 1200 °C ($8.30\ \mu\text{m}^{-2}$) que pour celui à 1300 °C ($6.03\ \mu\text{m}^{-2}$). À 1200 °C, la plupart des TPB sont actifs, c'est-à-dire qu'ils permettent à une réaction électrochimique de se produire. À 1300 °C, environ la moitié des TPB sont soit inactifs, soit inconnus. Autrement dit, à cette température, seulement la moitié des sites réactionnels permettent de réduire l'oxygène, diminuant ainsi l'efficacité de l'électrode. Une température de frittage de 1300 °C ne permet donc pas d'utiliser tout le potentiel de l'électrode.



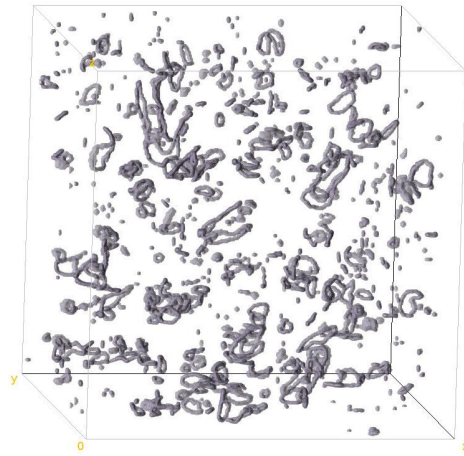
(a) 1200 °C, actif



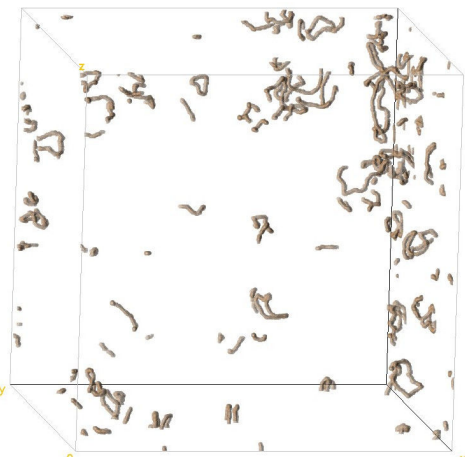
(b) 1300 °C, actif



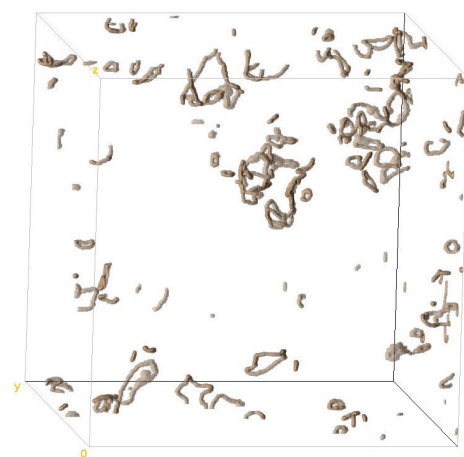
(c) 1200 °C, inactif



(d) 1300 °C, inactif



(e) 1200 °C, inconnu



(f) 1300 °C, inconnu

FIGURE 3.23 – Visualisation des TPB

3.4.6 Calcul de la conductivité effective

De manière similaire à la simulation des microstructures numériques, il est nécessaire d'installer aux extrémités de l'image deux phases représentant respectivement le collecteur de courant et l'électrolyte. Ceci est effectué en ajoutant une couche de voxels de phase appropriée aux deux extrémités de l'image. L'augmentation de la température de frittage conduit donc à deux effets aux conséquences opposées : diminution de la tortuosité et diminution du nombre de sites réactionnels disponibles. L'intérêt de l'outil développé dans la partie précédente est de prendre en compte à la fois les effets de conductivités des matériaux et la résistance électrochimique dû à l'activation de la réaction. La conductivité effective a été calculée en utilisant la méthode développée sur les images FIB. Les paramètres de conductivités utilisés sont ceux du tableau 3.1.

La figure 3.24 montre un champ de potentiel calculé par FFT à partir de l'image FIB de l'échantillon fritté à 1300 °C. À partir de la microstructure initiale (figure 2.14b), une couche résistive est installée à l'interface entre le conducteur ionique (YSZ) et le conducteur électronique (LSM) (figure 3.24a). La conductivité effective est alors calculée par FFT et un champ de potentiel peut-être visualisé (figure 3.24b). Ce champ de potentiel n'est pas homogène. On observe un fort gradient au niveau des interfaces qui correspondent à la résistance électrochimique.

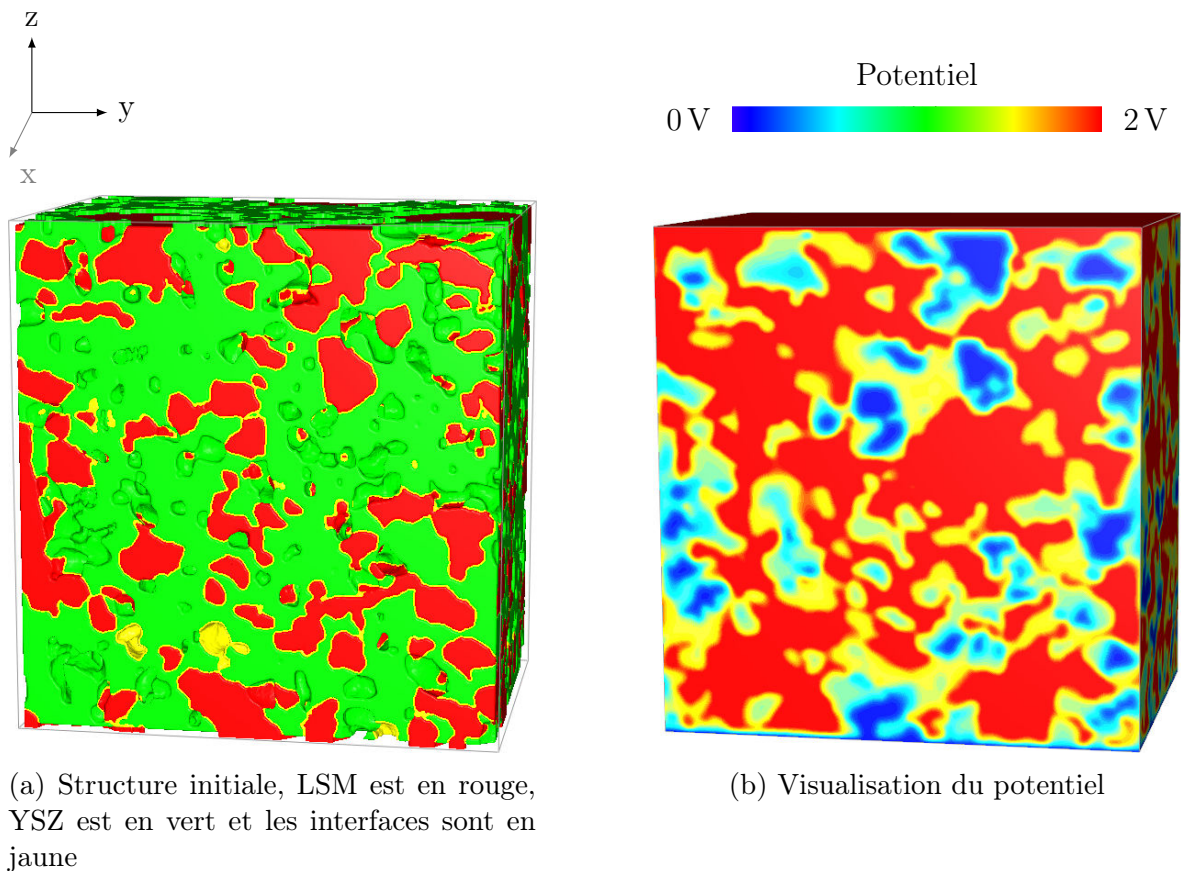
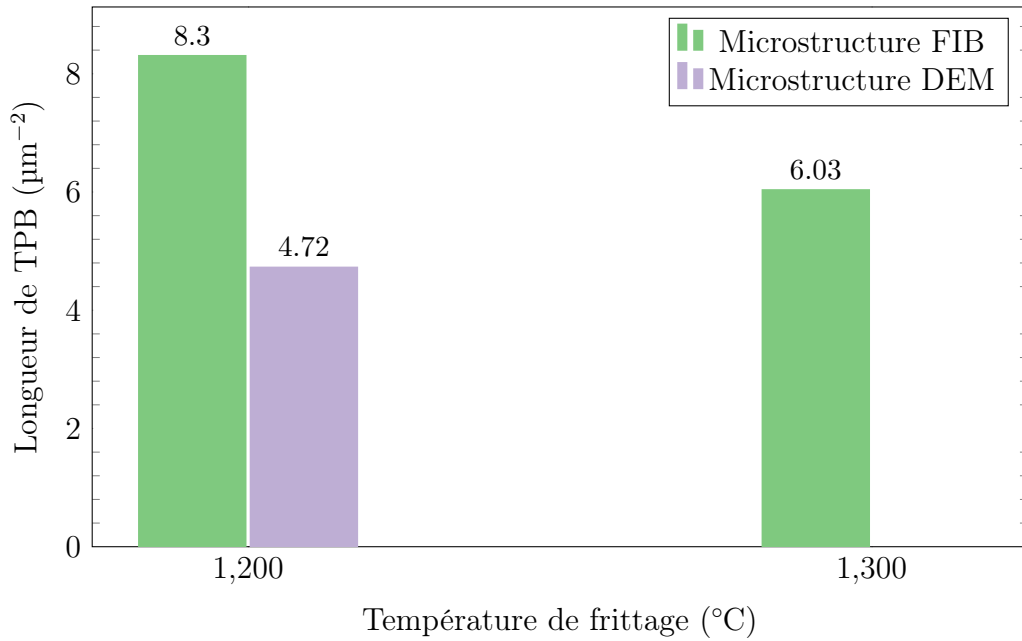


FIGURE 3.24 – Effet de la microstructure sur le champ de potentiel

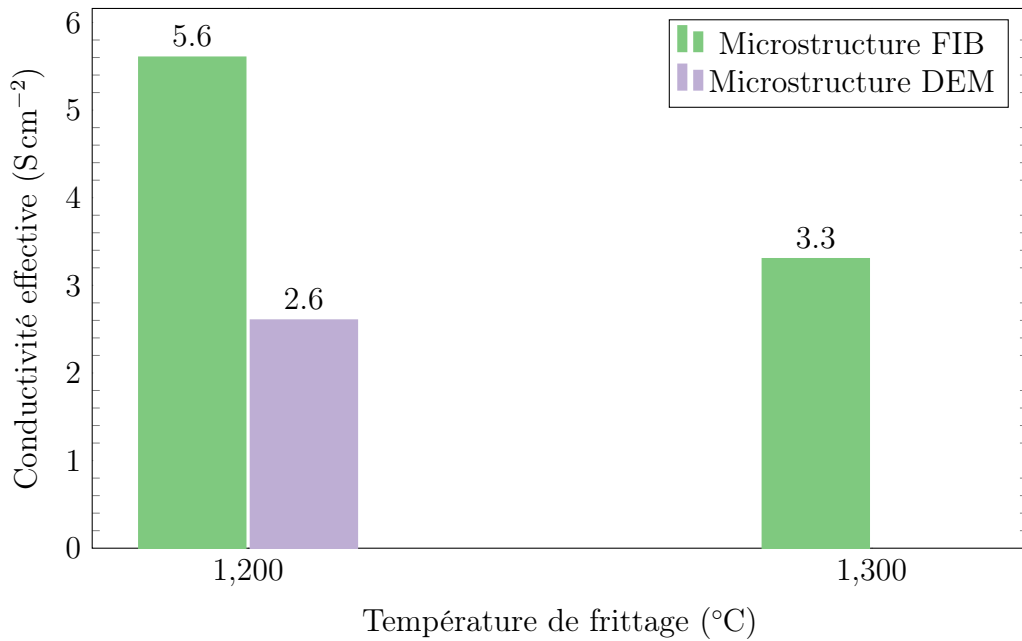
On calcule ainsi une conductivité effective de 5.6 S cm^{-2} pour la microstructure frittée à 1200°C et 3.3 S cm^{-2} pour la microstructure frittée à 1300°C (figure 3.25a). L'augmentation de la température de frittage diminue ainsi de près de moitié la conductivité effective de la microstructure.

On peut comparer ces résultats à la conductivité effective calculée aux microstructures numériques discrètes simulées à la section 3.1. La densité de l'échantillon fritté à 1300°C ($d = 0.85$) est trop importante pour pouvoir être simulé de façon réaliste par DEM. L'échantillon fritté à 1200°C peut-être simulée par une microstructure composite de composition 60/40 en conducteur ionique/électronique et une densité de 0.75. On calcule ainsi une conductivité effective de 2.6 S cm^{-2} . Pour une microstructure fine ($7 \mu\text{m}$ dans le cas du FIB et $10 \mu\text{m}$ pour la DEM), nous avons vu que le transfert de charge dicte la conductivité effective. La densité de TPB dans le cas du FIB est de $8.30 \mu\text{m}^{-2}$ et de $4.72 \mu\text{m}^{-2}$ pour la microstructure numérique (figure 3.25b). La distribution de taille des conducteurs ionique et électronique permet d'expliquer cette différence de densité de TPB, comme plusieurs auteurs ont pu le reporter [Chaichanawong et al., 2005; Duong and Mumm, 2012]. Le rapport de la densité de TPB correspond pratiquement au ratio des conductivités effectives entre les deux échantillons, confirmant de ce fait l'importance du transfert de charge pour ce type de microstructure. En plus d'une densité de TPB plus importante, la taille des contacts YSZ-YSZ, LSM-LSM et YSZ-LSM est différente. Pour les échantillons FIB, la phase YSZ forme une « matrice ». On peut donc supposer que la taille des contacts YSZ/YSZ normalisé par le rayon des particules soit proche de 1. Les microstructures numériques conduisent à un rayon de contact normalisé de l'ordre de 0.6 qui sous-estime donc la conductivité ionique par rapport à la microstructure réelle. La microstructure numérique tend donc à sous-estimer la longueur de TPB et la conductivité ionique, ce qui explique la sous-estimation de la conductivité effective. Le traitement des images étudiées ici (avec l'ajout d'une fine couche pour le collecteur de courant et l'électrolyte) conduit à la simulation d'une électrode fine. Nous avons montré que pour de telles électrodes, c'est essentiellement le transfert de charge qui est limitant. Il est donc raisonnable d'avancer que la différence observée entre les résultats de calcul sur image et sur la microstructure numérique provient surtout de la différence de longueur de TPB.

Par ailleurs, ces images nous renseignent sur les cinétiques de densification du composite YSZ-LSM. En particulier, elles montrent que les contacts YSZ-YSZ frittent plus facilement (YSZ forment une matrice continue). Ceci questionne notre hypothèse simplificatrice dans le modèle de frittage qui supposait que les cinétiques de frittage pour YSZ-YSZ, LSM-LSM et LSM-YSZ étaient identiques (équation 2.7).



(a) Longueur de TPB



(b) Mesures de conductivité effective

FIGURE 3.25 – Comparaison des résultats entre les images FIB et DEM

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié par simulation l'influence de différents paramètres sur le calcul de la conductivité effective. Dans un premier temps, nous utilisons la méthode aux éléments discrets pour générer une microstructure numérique. Un réseau de résistances est ensuite construit en remplaçant les contacts entre particules par une résistance. Une résistance supplémentaire est ajoutée au contact entre deux particules de type différent (conducteurs électronique et ionique) afin de simuler l'effet de l'activation de la réaction. La valeur de cette résistance est issue d'une linéarisation de la loi de Bütler-Volmer. Ce réseau de résistance permet alors de calculer une conductivité effective en utilisant la loi d'Ohm. En faisant varier les différentes conductivités intrinsèques et la résistance électrochimique, des cartes de conductivité ont été établies. Ce type de carte permet de connaître les effets limitants qui peuvent être dus au transport ou au transfert de charge (surtensions ohmiques ou d'activations). Pour les matériaux utilisés couramment, les effets d'activation sont plus importants que les effets de transport de charge. Cependant ces derniers ne sont pas négligeables et varient en fonction de la densité de la microstructure ainsi que de la composition.

Dans un second temps, un outil a été développé afin de calculer une conductivité effective à partir d'images tridimensionnelles en prenant en compte la résistance électrochimique. Pour cela, une couche résistive est ajoutée au contact entre deux particules de type différent. Connaissant les détails géométriques de la couche résistive, il est possible d'en déduire une conductivité électrochimique pour représenter l'activation de la réaction. Cet outil a été utilisé sur des microstructures numériques et comparé avec le réseau de résistance. Les résultats ont été concluants à la fois avec une microstructure homogène (sans résistance électrochimique) et avec une microstructure composite. Cet outil permet de prendre en compte la connectivité des différentes phases, y compris des pores qui ne sont pas pris en compte dans le réseau de résistance.

Enfin, cet outil a montré son intérêt en utilisant des images FIB issus d'échantillons moulés par congélation et frittés à deux températures différentes : 1200 °C et 1300 °C. Il apparaît que la température de frittage modifie fortement la porosité de l'échantillon, ce qui a une influence sur les différentes connectivités. L'augmentation de la température de frittage permet d'améliorer le transport des ions et des électrons en densifiant la microstructure. Cependant, la diminution de la porosité diminue aussi considérablement la densité de TPB, et en particulier la quantité de TPB actifs. Alors que le calcul de la tortuosité des différentes phases ou la connaissance de la densité de TPB ne permet pas de conclure, l'outil développé ici permet de calculer une conductivité effective en prenant en compte ces deux effets.

Chapitre 4

Propriétés mécaniques

Sommaire

4.1	Introduction	116
4.2	Essais de compression sur des électrodes poreuses	119
4.2.1	Procédure expérimentale	119
4.2.2	Résultats des essais de compression	124
4.2.3	Discussion	130
4.3	Simulation du comportement mécanique à partir d'images de tomographie	132
4.3.1	Génération des microstructures numériques	132
4.3.2	Résultats des essais de compression sur des microstructures numériques	136
4.3.3	Discussion	140
4.4	Conclusion	147

4.1 Introduction

Les céramiques poreuses sont utilisées non seulement pour la conversion et le stockage d'énergie [Chan et al., 2002; Deville, 2008; Ormerod, 2003] mais aussi pour l'isolation, la filtration, le support de catalyse ou encore les biomatériaux [Deville et al., 2006; Jun et al., 2006; Singhal, 2000; Yoon et al., 2008]. Augmenter la quantité de pores pour ces applications permet généralement d'améliorer les propriétés fonctionnelles recherchées (électrochimique, diffusivité des gaz, résistance thermique, recolonisation pour les cellules biologiques, . . .) mais diminue la résistance mécanique du matériau Liu et al. [2010]; Meille [2014]. Il est cependant possible d'utiliser des matériaux architecturés afin d'améliorer à la fois les propriétés fonctionnelles et la tenue mécanique suivant une direction donnée [Hunger et al., 2013]. Pour ces structures, la forme, l'homogénéité ou la dispersion des pores jouent un rôle sur les propriétés mécaniques [Herakovich and Baxter, 1999; Meille et al., 2012; Rice, 1996; Vandeperre et al., 2004].

La prédiction des propriétés mécaniques en fonction des différents paramètres a fait l'objet de nombreuses recherches et plusieurs lois de comportement ont été présentées pour prédire l'élasticité et la contrainte à rupture d'une céramique poreuse. Ces lois phénoménologiques se divisent en trois catégories : les relations linéaires, puissances et exponentielles.

Dewey [1947] propose un modèle simple pour décrire une céramique poreuse basé sur la loi des mélanges :

$$E = E_0 (1 - a P) \quad (4.1)$$

où E est le module élastique de la céramique poreuse, E_0 est le module élastique du matériau dense, P la porosité et a un facteur dépendant de la géométrie des pores. Cette loi permet de décrire des céramiques poreuses dont les pores sont indépendants et n'interagissent pas. Ces hypothèses limitent alors ce modèle à des porosités faibles et des matériaux isotropes.

Les lois puissances ont été développées pour modéliser les performances mécaniques pour des échantillons plus poreux (typiquement 40 – 50 % de porosité) [Choren et al., 2013]. Ces lois sont de la forme :

$$H = H^* (1 - a P)^b \quad (4.2)$$

où H est la propriété mécanique étudiée (module élastique ou contrainte à rupture), a et b sont des paramètres ajustés qui peuvent être liés à la microstructure. Fan et al. [2012] proposent ainsi un modèle pour prédire la contrainte à rupture d'un matériau poreux :

$$\frac{\langle \sigma \rangle}{\sigma_0} = A_\sigma \left(1 - \frac{P}{P_V} \right)^n = A_\sigma (\Phi)^n \quad (4.3)$$

où $\langle \sigma \rangle$ est une moyenne de contrainte à rupture pour un groupe de céramique poreuse

avec la même valeur de P , σ_0 est la contrainte à rupture pour le matériau dense, P_V est la porosité du matériau à vert (avant frittage) et $\Phi = (1 - P/P_V)$ est définie comme le degré de densification. Les paramètres matériaux A_σ et n sont des paramètres expérimentaux. **Fan et al.** donnent ainsi des valeurs pour quelques matériaux, en particulier pour YSZ : $\sigma_{0\text{YSZ}} = 800$ MPa, $A_{\sigma\text{YSZ}} = 1.01$ et $n_{\text{YSZ}} = 1.53$. Le modèle a été validé pour des porosités atteignant 49%. Ce modèle prend donc en compte non seulement la porosité de l'échantillon poreux, mais également la porosité de l'échantillon à vert. **Fan et al.** décrivent de la même manière le module élastique en se basant sur les travaux de **Green and Hardy [1996]** :

$$\frac{\langle E \rangle}{E_0} = A_E \left(1 - \frac{P}{P_V} \right)^n = A_E (\Phi)^q \quad (4.4)$$

Ils montrent ainsi que la contrainte à rupture peut s'écrire comme une fonction du module élastique tel que :

$$\frac{\langle \sigma \rangle}{\sigma_0} = A \left(\frac{\langle E \rangle}{E_0} \right)^r \quad (4.5)$$

avec r un paramètre ajustable suivant le type de matériau ($r_{\text{YSZ}} = 1.25$).

Wagh et al. [1993] utilisent une loi exponentielle pour prédire la contrainte à rupture d'une céramique poreuse testée en flexion. Ils montrent que le module élastique et la contrainte à rupture sont une fonction du coefficient de poisson :

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = (1 - P)^{(m+x)} \quad (4.6)$$

$$\frac{E}{E_0} = (1 - P)^{(m)} \quad (4.7)$$

où m un facteur qui dépend de la morphologie de la porosité (généralement ≈ 2) et $x = 0.5$.

Il existe donc plusieurs modèles phénoménologiques pour décrire les propriétés mécaniques d'une microstructure de matériau fritté. **Jernot et al. [1982]** ont proposé un modèle qui s'appuie sur des paramètres microstructuraux pour le module élastique :

$$E = E_0 \left(Z(1 - P) - (Z - 1)(1 - P)^{(2/3)} \right) \quad (4.8)$$

où Z est le nombre de coordination, c'est-à-dire le nombre moyen de contacts entre les particules de céramique. **Tancret et al. [2006]** généralisent ce modèle à des structures à deux niveaux de porosités en combinant les équations (4.8) et (4.7) :

$$E = E_0 \left(Z(1 - P_{\text{micro}}) - (Z - 1)(1 - P_{\text{micro}})^{(2/3)} \right) \times (1 - P_{\text{macro}})^m \quad (4.9)$$

L'anisotropie dans les céramiques est souvent recherchée pour améliorer les propriétés de perméabilité ou augmenter la connectivité des pores à travers la structure dans

une direction donnée. Mais la nature directionnelle des pores crée également une anisotropie des caractéristiques mécaniques du matériau. Les études rapportant les propriétés mécaniques sur des matériaux moulés par congélation sont relativement peu nombreuses [Bouville, 2013; Farhangdoust et al., 2013; Hunger et al., 2013; Launey et al., 2009; Munch et al., 2009]. Dans ces études, seules les propriétés mécaniques dans la direction parallèle à direction de solidification sont reportées. Donius et al. [2014] est un des seuls à notre connaissance à avoir testé des échantillons moulés par congélation à la fois dans la direction parallèle et transverse. Bouville [2013] prend soin de couper les extrémités des échantillons pour ne garder que la région d'équilibre mais la plupart de ces études ne prennent pas en compte les différentes régions de la microstructure (région initiale, de transition et d'équilibre). L'effet de la vitesse de solidification a été étudié [Deville et al., 2006; Hunger et al., 2013]. Deville et al. montre que l'augmentation de la vitesse de solidification (diminution de la taille des macropores) augmente la contrainte à rupture jusqu'à un certain point. Il explique ce résultat en suggérant que les macropores sont des défauts dans la microstructure. La diminution de la taille de ces défauts entraîne donc une augmentation de la contrainte à rupture. Hunger et al. proposent un autre mécanisme pour expliquer l'augmentation de la contrainte à rupture et du module élastique avec la vitesse de solidification. Pour eux, la vitesse de solidification a pour conséquence de modifier la forme des macropores transverse à la direction de solidification. Lorsque les vitesses de solidification sont importantes, les macropores passeraient d'une forme lamellaire à une structure en nid d'abeille. Ce changement structural serait responsable de l'amélioration des performances mécaniques en rigidifiant les liens entre les parois de céramique. Le rôle de ces ponts entre les parois a été mis en évidence par d'autres études [Farhangdoust et al., 2013; Munch et al., 2008].

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'effet de l'anisotropie sur les propriétés mécaniques d'une électrode SOFC. Pour ce faire, des essais de compression ont été réalisés sur des échantillons poreux moulés par congélation et sur des échantillons isotropes préparés par coulée. Les essais de compression permettent de remonter à la contrainte à rupture et à la rigidité du matériau. Les deux types d'échantillons sont comparés et l'effet de l'anisotropie est mis en évidence. La compréhension des mécanismes de rupture dans les céramiques poreuses est un exercice délicat et passe par la caractérisation tridimensionnelle de la microstructure. Notre approche consiste à coupler des images réalisées par nano-tomographie-X avec la DEM pour créer des microstructures numériques réalistes. Ces microstructures sont alors soumises à une compression simple. La connaissance fine de la position des particules, des contacts et des forces de contact apporte des informations utiles à la compréhension des mécanismes de rupture pour expliquer les différences entre les échantillons.

4.2 Essais de compression sur des électrodes poreuses

4.2.1 Procédure expérimentale

Des essais de compression ont été réalisés à la fois sur des structures isotropes et anisotropes. L'élaboration des échantillons a été décrite au chapitre 2 dans les sections 2.2 et 2.3. Deux facteurs ont été étudiés : le taux de macroporosité et la taille des macropores. Pour les échantillons anisotropes, la macroporosité est déterminée par le taux de chargement de la barbotine. Pour les échantillons isotropes, elle provient de la quantité d'agent porogène introduit dans la barbotine. Deux taux de chargement ont été réalisés, conduisant à des macroporosité de 45 % et 55 % environ. La taille des macropores résulte de la vitesse de solidification dans le cas d'échantillon moulé par congélation. Cinq vitesses de solidification ont été utilisées : 1 °C min^{-1} , 5 °C min^{-1} , 10 °C min^{-1} , 20 °C min^{-1} et 40 °C min^{-1} . La taille de macropore est liée à la vitesse de solidification par la mesure de longueur d'onde caractéristique λ (équation (2.1)). Pour les échantillons moulés en barbotine, la taille des macroporosités dépend de la taille des particules de polymère (agent porogène) qui a été choisie pour correspondre à la taille des macropores des échantillons anisotropes. Ainsi, cinq tailles de particule ont été utilisées pour les échantillons isotropes : $5\text{ }\mu\text{m}$, $10\text{ }\mu\text{m}$, $20\text{ }\mu\text{m}$, $30\text{ }\mu\text{m}$ et $40\text{ }\mu\text{m}$. La température de frittage est fixée à 1200 °C . Ainsi, le taux de microporosité reste inchangé. Au total, 10 conditions opératoires ont été testées. Pour les échantillons anisotropes, les essais de compression sont effectués dans deux directions : parallèlement à la direction de solidification, et perpendiculairement. Afin d'obtenir une estimation de la dispersion, entre 5 et 10 échantillons ont été réalisés pour chaque condition et dans chaque direction.

Comme vu à la section 2.2, on distingue trois régions sur les échantillons moulés par congélation (figure 2.5). La base de l'échantillon (par rapport à la direction de solidification) est isotrope et dense. Cette région initiale correspond à la zone où les cristaux de glace se forment. La région de transition constitue la zone où les cristaux de glace commencent à s'aligner dans le sens du gradient de température. Enfin, les cristaux de glace atteignent une zone d'équilibre dans laquelle ils croissent parallèlement au gradient de température. [Munch et al. \[2009\]](#) ont effectué des essais de compression sur des échantillons moulés par congélation en gardant la structure entière. Cependant, nous pensons que les différences importantes entre ces régions impactent le comportement mécanique de la structure. Pour cette raison, les échantillons sont découpés de façon à ce que la zone testée corresponde à la région d'équilibre uniquement. Pour ce faire, les échantillons sont infiltrés avec une résine *EpoHeat* pour les manipuler sans les endommager. La préparation des échantillons est schématisée sur la figure 4.1. Dans un premier temps, les extrémités inférieures et supérieures de l'échantillon (par rapport à la direction de solidification) sont retirées. La première découpe s'effectue

à 2 mm au-dessus de la base de l'échantillon. La zone initiale et la zone de transition s'étendent sur quelques μm (figure 2.5). On ne garde ainsi que la zone d'équilibre. Le haut de l'échantillon est également découpé pour obtenir une hauteur de 16 mm. Les moules utilisés pour le moulage par congélation sont cylindriques. Afin de pouvoir effectuer les essais de compression dans le sens transverse (perpendiculaire à la direction de solidification), un cube est taillé dans le cylindre. On obtient alors des dimensions finales d'environ $12\text{ mm} \times 12\text{ mm} \times 16\text{ mm}$. Avant l'essai de compression, les arêtes du cube sont polies pour éviter des concentrations de contraintes à ce niveau.

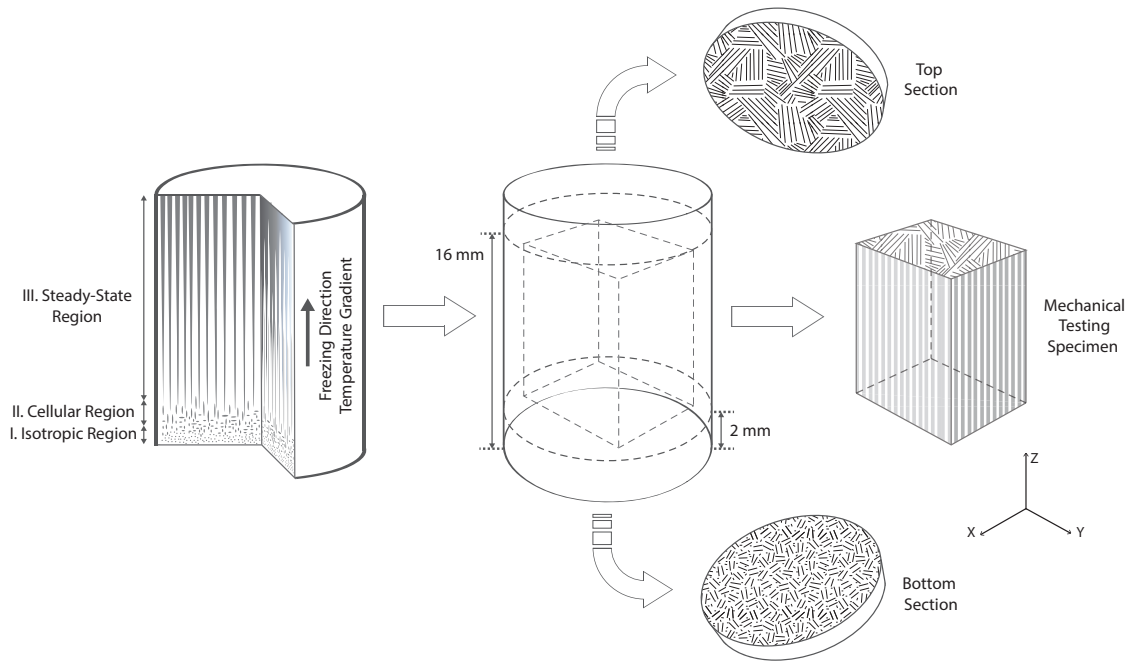


FIGURE 4.1 – Préparation d'échantillon anisotrope. La région initiale (isotrope) se trouvant en bas de l'échantillon est retirée et les échantillons sont découpés pour être à la même hauteur (16 mm).

Une fois découpé, les six côtés de l'échantillon sont peints avec de l'encre et pressés sur une feuille de papier. L'empreinte laissée permet de calculer la surface exacte de chaque échantillon pour les essais mécaniques. Celles-ci sont alors utilisées pour calculer la contrainte et la déformation axiale à partir de la force et du déplacement. La résine est éliminée avant les essais en chauffant l'échantillon à $600\text{ }^\circ\text{C}$ (chauffage à $3\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) pendant au minimum 4 h. Cette température, bien inférieure à la température de frittage ($1150\text{ }^\circ\text{C}$), permet d'éliminer complètement la résine sans modifier ou endommager la microstructure.

Les essais de compression sont effectués sur un banc d'essai électro-mécanique *Instron 5585H* avec une cellule de force de 2 kN et un déplacement constant de 0.01 mm s^{-1} . Les échantillons isotropes sont testés dans une seule direction (direction z par rapport à la figure 4.1). Les échantillons anisotropes sont testés dans deux directions différentes : parallèlement et perpendiculairement à la direction de solidification. Sur la figure 4.1,

la direction parallèle se trouve suivant l'axe z . Dans le sens transverse (perpendiculaire à la direction de solidification), l'échantillon est isotrope. Ainsi, les axes x et y sont équivalents. Les échantillons ont été testés en utilisant des cycles de charge-décharge (figure 4.2). Les rigidités sont mesurées lors de la phase de décharge en utilisant la pente de la courbe force-déplacement.

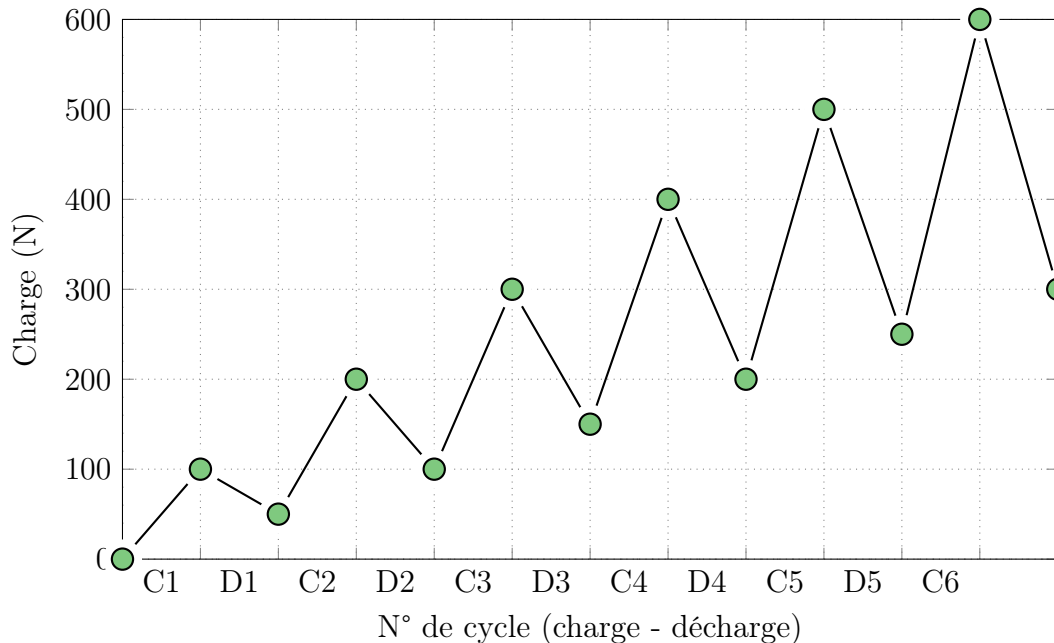


FIGURE 4.2 – Exemple de consigne d'un essai de compression. Le chargement augmente par segment de 100 N et le déchargement jusqu'à la moitié du chargement.

Idéalement pour l'évaluation des propriétés mécaniques, l'essai de compression devrait être caractérisé par une portion élastique suivi de la rupture plus ou moins fragile du matériau. Les matériaux étudiés ici sont loin de ce cas idéal. Cette difficulté a pour conséquence d'interdire une caractérisation précise des propriétés mécaniques de ces matériaux poreux. En particulier, il est difficile de discerner clairement un domaine élastique réversible. Nous préférons donc dans la suite utiliser le terme de rigidité apparente plutôt que de module élastique. La figure 4.3 montre les résultats d'un essai typique de compression pour différents échantillons.

La microstructure des échantillons anisotropes est hétérogène à l'échelle des parois (figure 2.10a). L'épaisseur, la direction, et sans doute aussi la porosité résiduelle des parois varie dans l'échantillon. Certaines parois sont donc plus fragiles que d'autres et il existe des concentrations de contrainte dans l'échantillon qui conduisent à des ruptures locales et des réorganisations des parois. Ces ruptures participent à une densification locale du matériau, typique des matériaux cellulaires. Par ailleurs, la création de nouveaux contacts entre parois contribue à rigidifier le matériau. Les mêmes observations sont valables pour la microstructure isotrope, des concentrations de contrainte existent aussi dans les échantillons isotropes qui possèdent un grand taux de porosité. La contrainte maximale est définie comme la valeur maximale de la

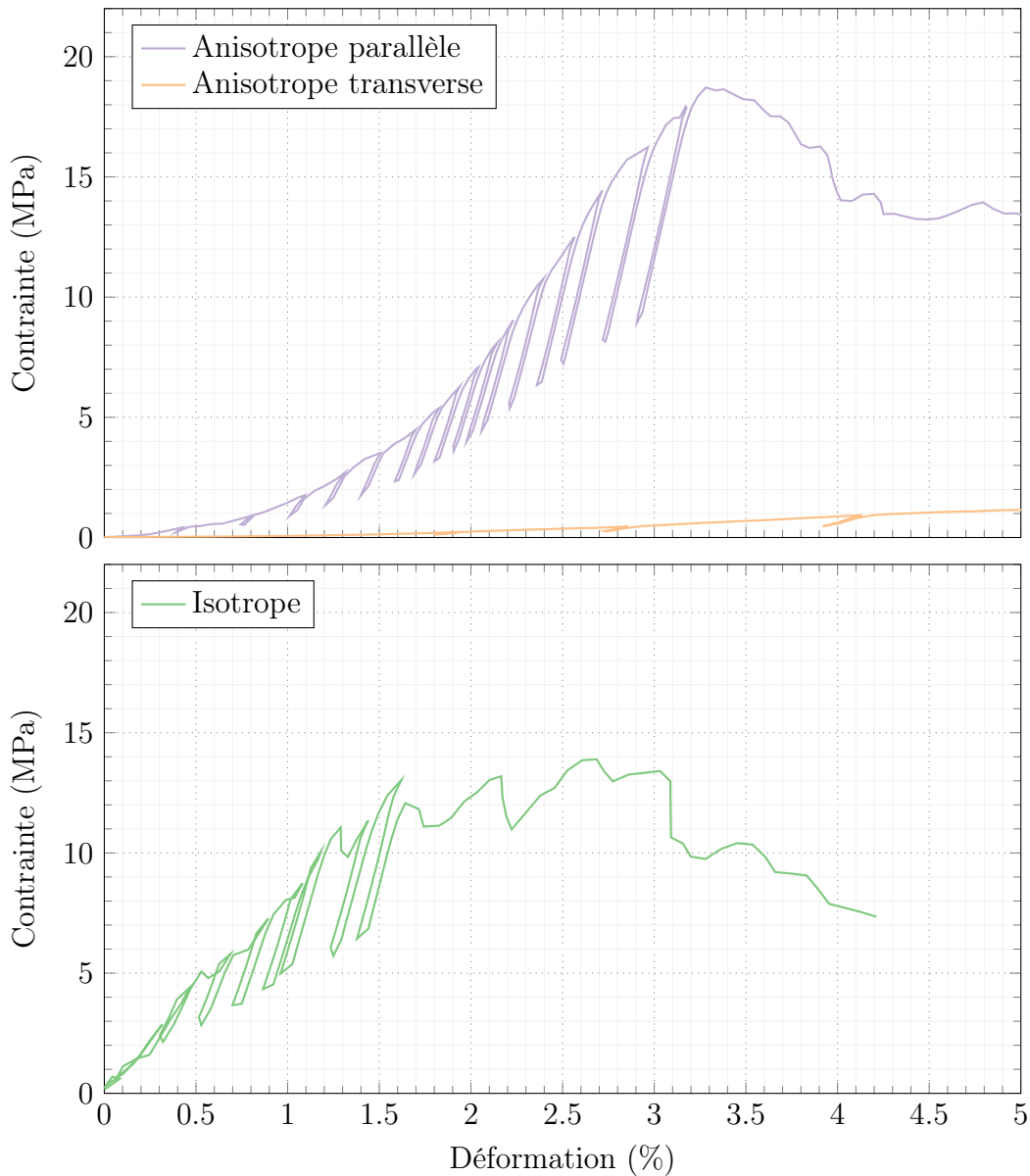


FIGURE 4.3 – Exemple de la réponse d’un essai de compression pour un échantillon avec $\approx 55\%$ de porosité et une taille de macropore d’environ $10\ \mu\text{m}$

contrainte avant une chute d’au moins 10% par rapport à cette contrainte maximale. Cette définition de la contrainte à rupture est bien sûr arbitraire mais elle permet de définir approximativement une contrainte à partir de laquelle un endommagement significatif de l’échantillon est observé. On note que la détermination des contraintes à rupture pour les échantillons anisotropes testés dans le sens transverse à la direction de solidification est délicat. En effet, pour ce type d’échantillon, on observe trois phases. Dans un premier temps, la contrainte augmente avec la déformation. Puis, la contrainte se stabilise pendant que la déformation augmente. Enfin, la contrainte augmente de nouveau avec la déformation. Ce comportement est discuté plus en détail dans la section 4.2.3. Pour ce type d’échantillon, la contrainte à rupture est alors déterminée lorsque la contrainte atteint un plateau.

On définit la déformation à rupture de la même manière que pour la contrainte à rupture.

La rigidité de la microstructure est calculée à partir de la pente de la droite lors du déchargement. La figure 4.4 montre la rigidité calculée pour les échantillons précédents. Pour tous les échantillons, la rigidité augmente avec la déformation. Cette augmentation de la rigidité s'explique par une densification locale de l'échantillon par effondrement des parois les plus fines sur les surfaces d'appui et sera discuté dans la section suivante.

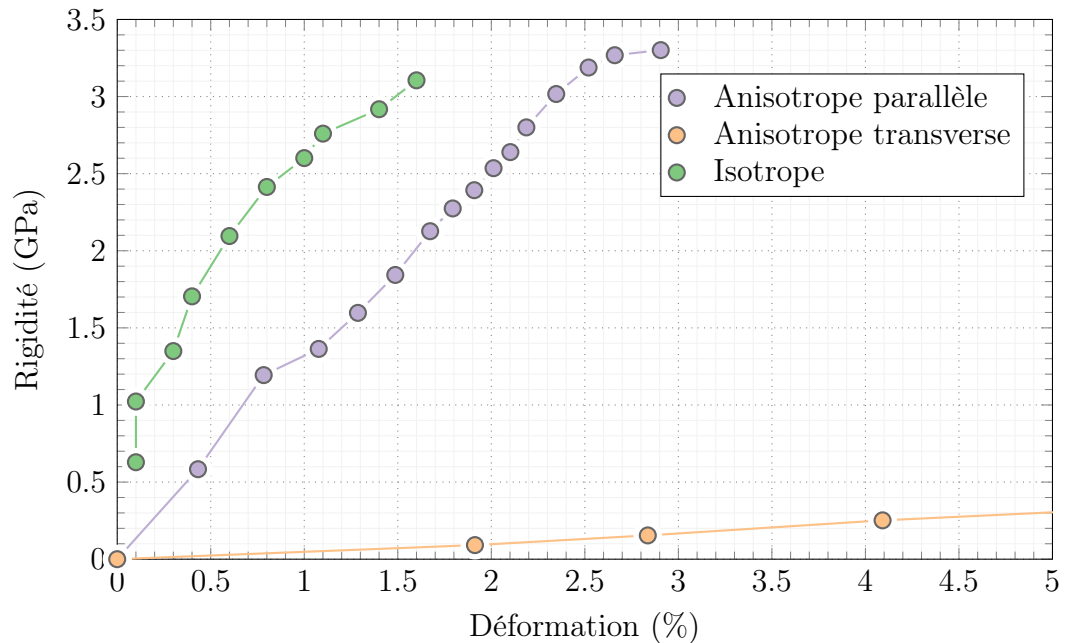


FIGURE 4.4 – Rigidité typique calculée pour différents types d'échantillon, chaque point correspond à un déchargement.

Afin de pouvoir comparer les échantillons, la valeur de rigidité retenue est celle calculée au plus proche de la contrainte maximale. La mesure de la contrainte maximale est également un exercice délicat. En effet, comme on peut le voir à la figure 4.3, la réponse de l'échantillon est loin d'un comportement linéaire élastique fragile. Il est clair que l'échantillon subit un endommagement très important avant la rupture finale. Ainsi pour l'échantillon isotrope à la figure 4.3, on remarque que la contrainte chute une première fois à 1.3% de déformation, puis continue d'augmenter par la suite. La tenue mécanique après 1.3% de déformation est donc altérée. Nous justifions ainsi le critère utilisé pour déterminer la contrainte à rupture (contrainte mesurée avant une chute d'au moins 10%).

Rappelons que le type de microstructure obtenu par congélation directionnelle est lié à la nucléation de la barbotine pour des faibles vitesses de solidification (section 2.2). À $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, l'énergie thermique est faible, ce qui a pour conséquence un faible nombre de nucléats et une croissance des cristaux limitée.

La conséquence de ces discontinuités est un désordre plus important dans la microstructure et donc un matériau plus fragile. On note d'ailleurs que les échantillons gelés à $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$

sont si fragiles que leur manipulation est très délicate. Pour cette raison et parce que les échantillons ont pu être endommagés avant les tests, les résultats issus de ces échantillons ne sont pas inclus dans l'analyse des résultats.

4.2.2 Résultats des essais de compression

Il existe des différences significatives entre les échantillons isotropes et les deux directions testées des échantillons anisotropes (parallèle et transverse). Les échantillons anisotropes testés dans le sens parallèle montrent une contrainte maximale clairement plus élevée que pour la direction transverse ou que pour l'échantillon isotrope.

La figure 4.5 montre clairement que le comportement à la rupture est très différent pour les trois échantillons. L'échantillon anisotrope testé dans le sens parallèle démontre que la rupture est relativement diffuse dans l'ensemble de la structure puisqu'on distingue les parois initiales de la microstructure qui ont subi à la fois des décohésions et des ruptures. Toute la structure participe à la déformation. On remarque également que l'échantillon s'ouvre par le haut de l'échantillon qui correspond à l'endroit où les murs sont les plus fins. En effet, lors d'une congélation dynamique, les murs s'affinent d'environ $5\ \mu\text{m}$ sur une longueur de $16\ \text{mm}$ lors de la solidification (section 2.2). On observe ce phénomène pour tous les échantillons anisotropes testés dans le sens parallèle à la direction de solidification. Dans le sens transverse, le mécanisme est différent. La force est appliquée parallèlement aux parois qui vont s'empiler. Cet empilement se densifie ensuite lors de la compression. Enfin, l'échantillon isotrope subit une déformation localisée. Une seule fissure longitudinale se propage le long de l'échantillon.

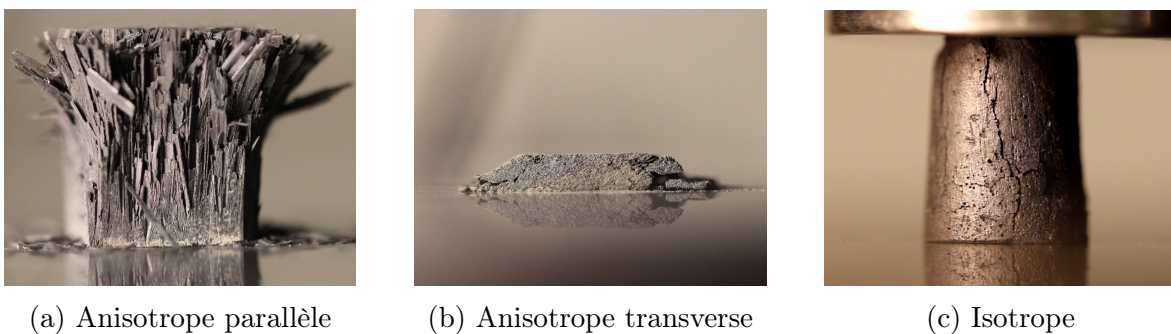


FIGURE 4.5 – Photos d'échantillons cassés après un essai de rupture

La figure 4.6 montre les déformations à rupture pour les différents types d'échantillon. La déformation à rupture des échantillons anisotropes est très différente suivant la direction testée. Dans le sens transverse, les valeurs de déformation sont beaucoup plus importantes que dans la direction parallèle. Nous restons cependant prudent sur ce résultat étant donné les valeurs très faibles de contraintes à rupture et la difficulté à déterminer la rupture du matériau pour des échantillons anisotropes testés dans le sens transverse. Les valeurs de déformation à rupture pour les échantillons isotropes sont

équivalentes aux déformations des échantillons anisotropes testés dans le sens parallèle à la direction de solidification. On peut noter la faible dispersion des résultats, ce qui laisse penser que le taux de porosité et la taille de pore n'a pas une grande influence sur la déformation à rupture.

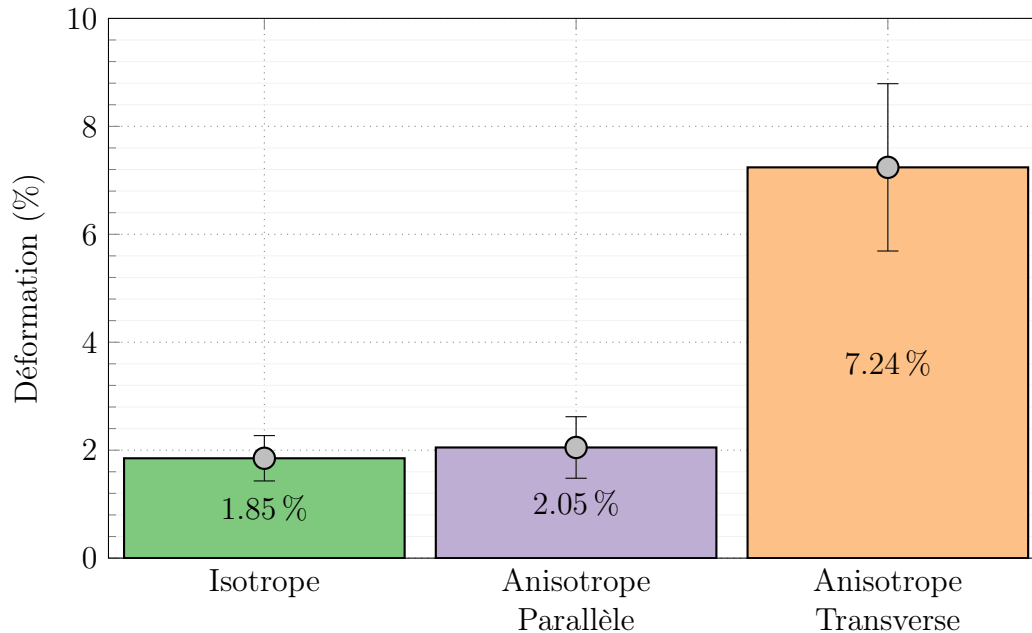


FIGURE 4.6 – Déformations à rupture. Pour les échantillons isotropes, 72 mesures ont été effectuées. Pour les échantillons anisotropes, 55 mesures ont été effectuées dans le sens parallèle et 48 mesures dans le sens transverse à la direction de solidification.

La figure 4.7 compare la rigidité et la contrainte à rupture pour des échantillons isotropes et anisotropes dont la taille de macropore est identique ($\approx 12 - 14 \mu\text{m}$). Cette taille de macropore correspond à des agents porogènes de $20 \mu\text{m}$ pour la fabrication des échantillons isotropes et une vitesse de solidification de $40 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ pour les échantillons anisotropes. Chaque barre d'erreur correspond à 6 mesures pour les échantillons anisotropes et 10 mesures pour les échantillons isotropes. On observe une grande dispersion des résultats, typique des matériaux céramiques. Malgré tout, on observe une diminution de la rigidité et de la contrainte à rupture avec la porosité (moins évident pour la rigidité des échantillons isotropes). On montre aussi que pour les échantillons anisotropes, la direction parallèle est 4 à 5 fois plus rigide que la direction transverse. De même, la contrainte à rupture dans la direction parallèle est 4 à 5 fois plus élevée que celle dans la direction transverse. Les échantillons isotropes ont des propriétés mécaniques comprises entre celles de la direction parallèle et celles de la direction transverse. On note d'ailleurs que les propriétés mécaniques mesurées pour les échantillons isotropes sont plus faibles que celles mesurées pour les échantillons anisotropes dans le sens parallèle alors même que la porosité est globalement plus élevée pour les échantillons anisotropes. La porosité seule ne permet donc pas de caractériser la réponse mécanique d'un matériau. Cette tendance a pu être observée pour les autres tailles de pores,

à l'exception des échantillons anisotropes solidifiés à 1 °C min^{-1} pour lesquels nous n'avons pas d'équivalent isotrope (taille des agents porogènes trop petite).

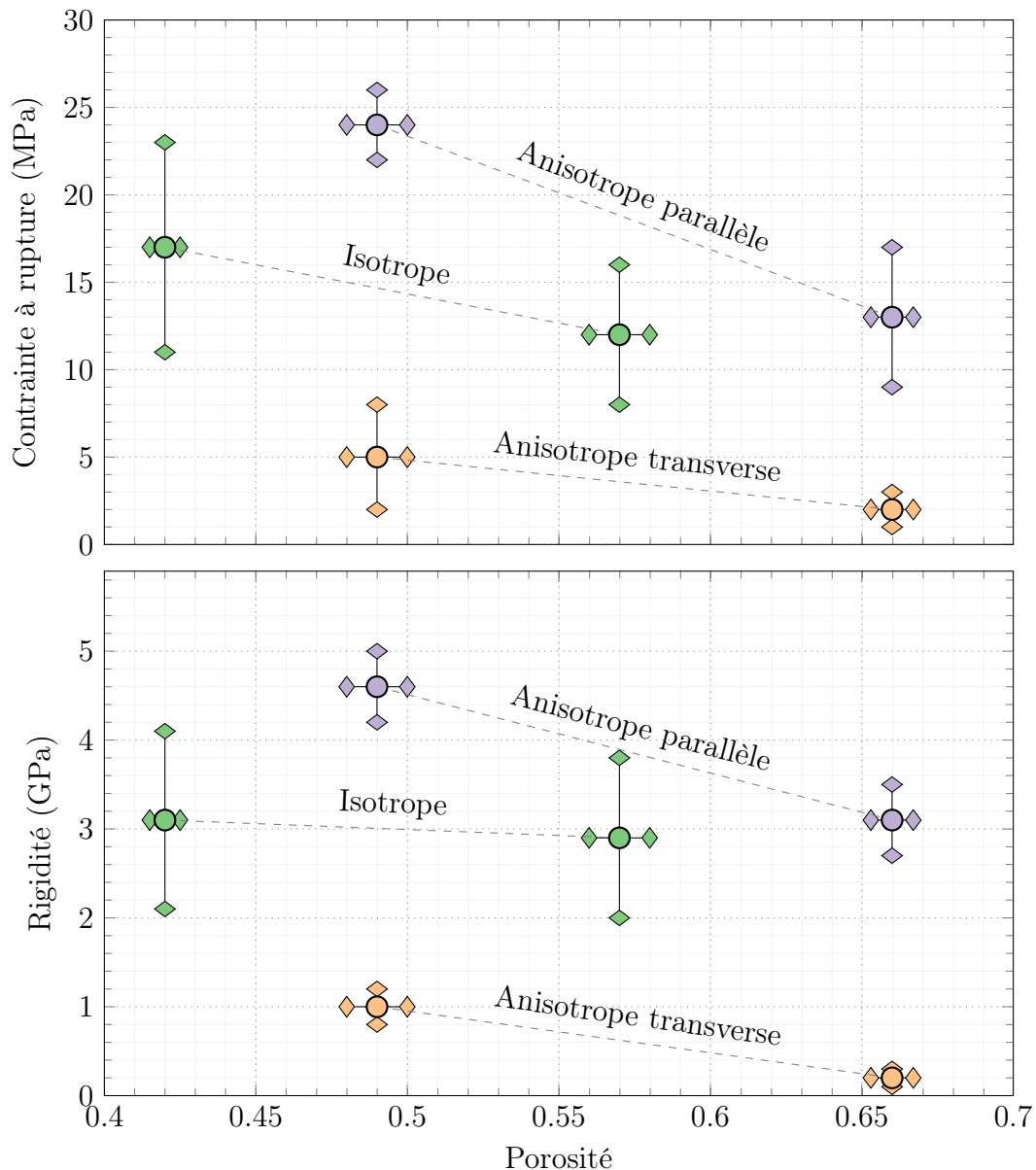


FIGURE 4.7 – Rigidité et contrainte maximale mesurées sur les différents échantillons. Pour chaque point, entre 5 et 10 échantillons ont été testés. Les barres d'erreur correspondent à une déviation standard.

La figure 4.8 montre l'influence de la taille de pore sur la rigidité pour les trois types de structure (anisotrope transverse, anisotrope parallèle et isotrope) et une porosité de 66 % pour les échantillons anisotropes et 56 % pour les échantillons isotropes. Comme précédemment, les barres d'erreurs sont des déviations standards sur 5 à 10 échantillons. Pour rappel, la taille de pore est contrôlée par la vitesse de congélation dans le cas des échantillons anisotropes et par la taille des agents porogènes pour les échantillons isotropes (sections 2.2 et 2.3). D'après l'équation (2.1), la longueur d'onde caractéristique dans un échantillon moulé par congélation (somme de la taille d'un pore et d'une paroi)

est inversement proportionnelle à la vitesse de solidification. Nous avons vu dans notre cas, que cette longueur d'onde atteint une limite pour des vitesses de solidification supérieures à $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ pour lesquelles la taille de pore est comprise entre 10 et $15\text{ }\mu\text{m}$. D'après la figure 4.8, la rigidité diminue légèrement lorsque la taille de pore augmente. Cependant, on observe que les rigidités pour les tailles de pore supérieure à $30\text{ }\mu\text{m}$ sont proches. Cette tendance est observée pour les échantillons avec une plus faible porosité (49% de porosité pour les échantillons anisotropes et 42% pour les échantillons isotropes). Au vu de la grande dispersion des résultats, nous estimons donc que la taille de pore a une influence mineure sur la rigidité, à l'exception des échantillons moulés à $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. De même, la contrainte à rupture ne semble pas dépendre des tailles de pore considérées, à l'exception toujours des échantillons moulés à $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Les macroporosités mesurées sont également plus grandes ($> 130\text{ }\mu\text{m}$). Pour les échantillons moulés à $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, la rigidité et la contrainte à rupture sont 2 à 3 fois plus faibles que pour des échantillons solidifiés à des gradients plus élevés. Ce cas sera discutés plus en détail à la section 4.2.3.

On peut observer un comportement similaire en ce qui concerne les contraintes à ruptures (figure 4.9).

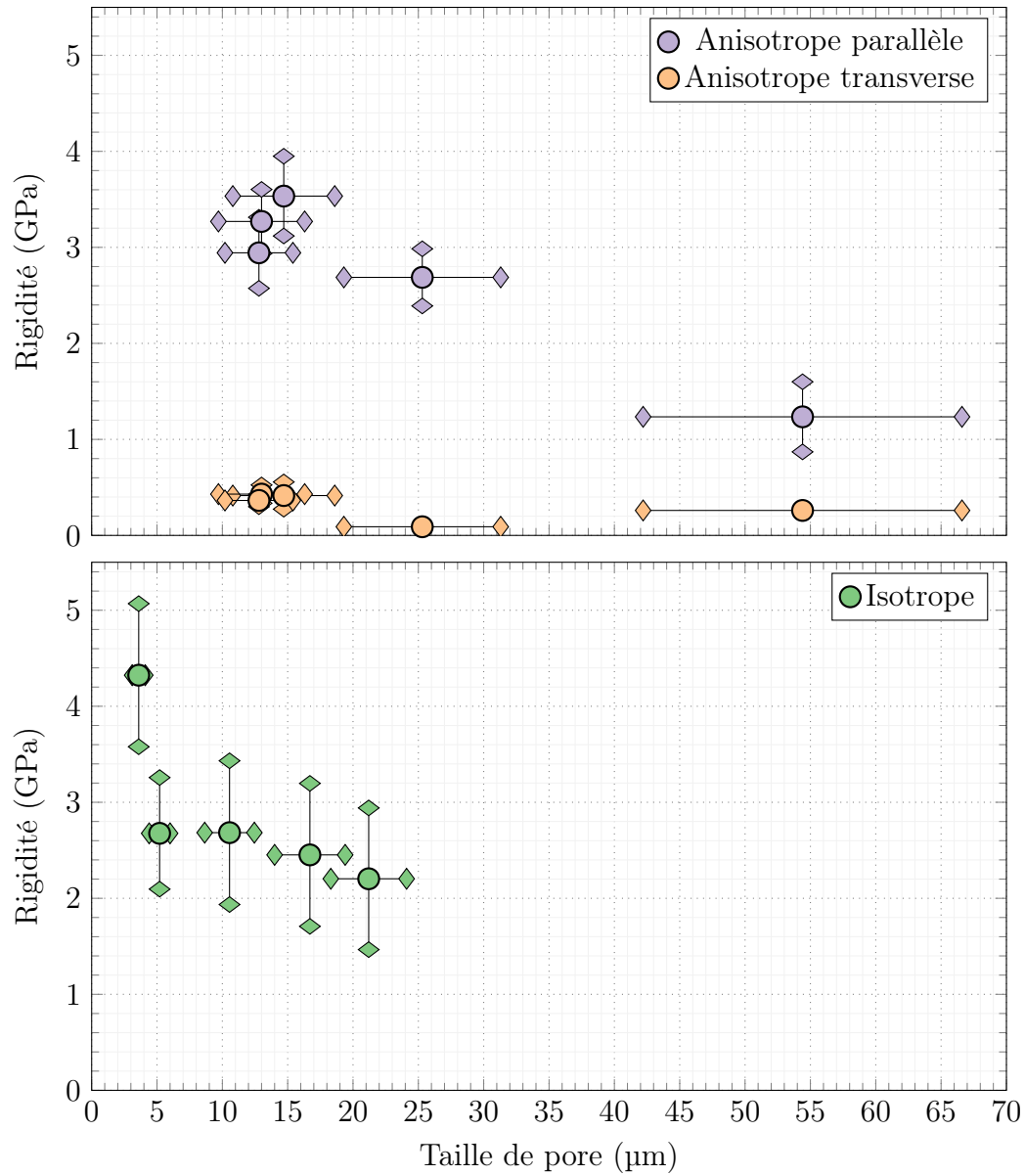


FIGURE 4.8 – Effet de la taille de pore sur la rigidité. La porosité est d'environ 56 % pour les échantillons isotropes et 66 % pour les échantillons anisotropes

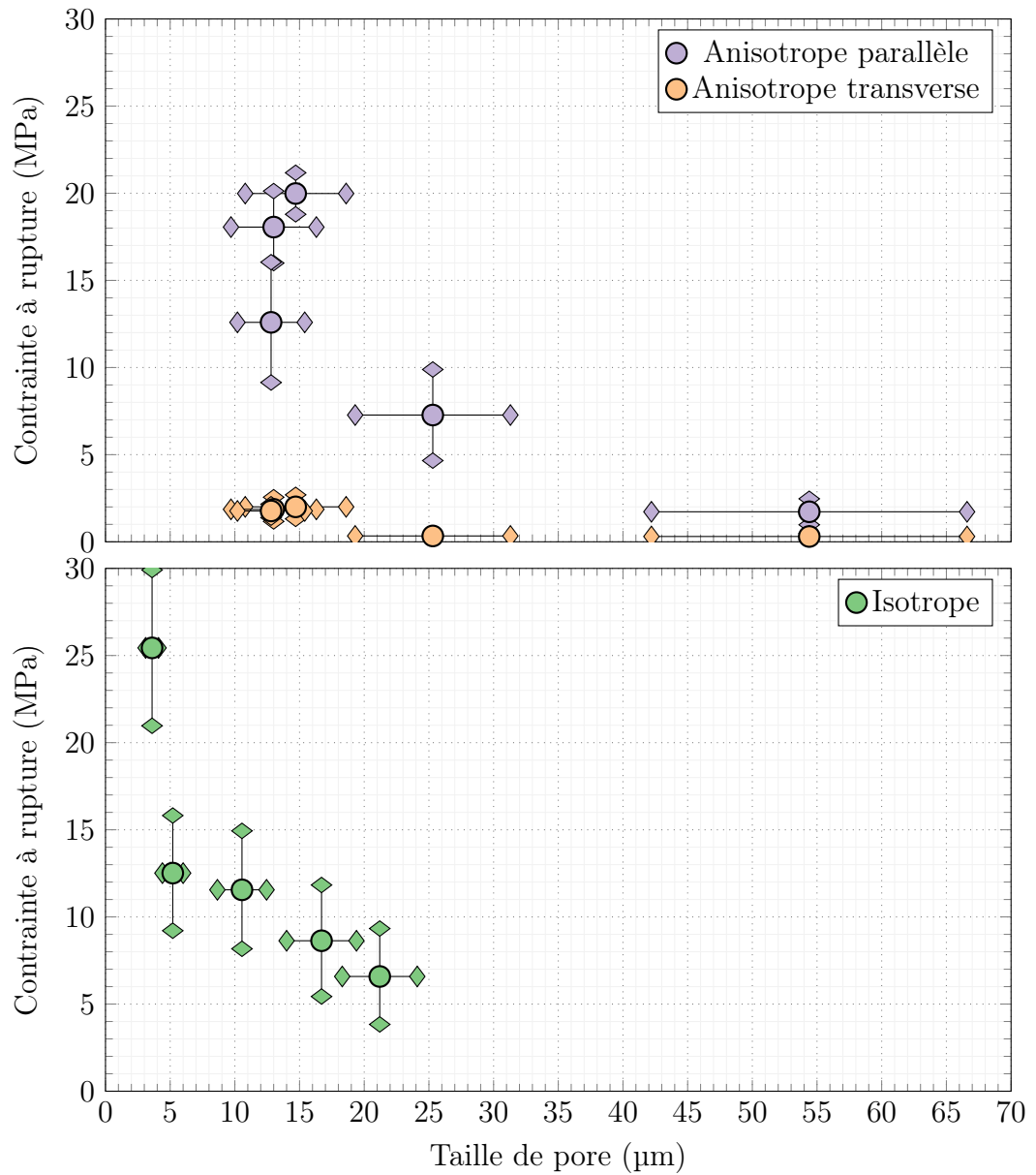


FIGURE 4.9 – Effet de la taille de pore sur la contrainte à rupture. La porosité est d'environ 56 % pour les échantillons isotropes et 66 % pour les échantillons anisotropes

4.2.3 Discussion

Nous tentons dans cette section d'analyser les différences de propriétés mécaniques entre échantillons isotropes et anisotropes en nous appuyant sur le modèle proposé par Rice [1996]. Dans ce modèle, Rice définit la surface solide minimale –ou *Minimal of Solid Area* (MSA) comme étant la plus faible fraction de solide normale à la charge appliquée. La contrainte à rupture du matériau dépend directement de la contrainte supportée par la MSA.

Les échantillons anisotropes testés dans le sens parallèle sont optimisés pour avoir la quantité maximale de solide alignée sur la charge appliquée. Au contraire, les échantillons anisotropes testés dans le sens transverse sont dans la plus mauvaise configuration possible. Pour ce type d'architecture, la charge n'est supportée que par les ponts entre les parois de céramique. Les échantillons isotropes se situent entre ces deux extrêmes. La figure 4.10 illustre ces différences.

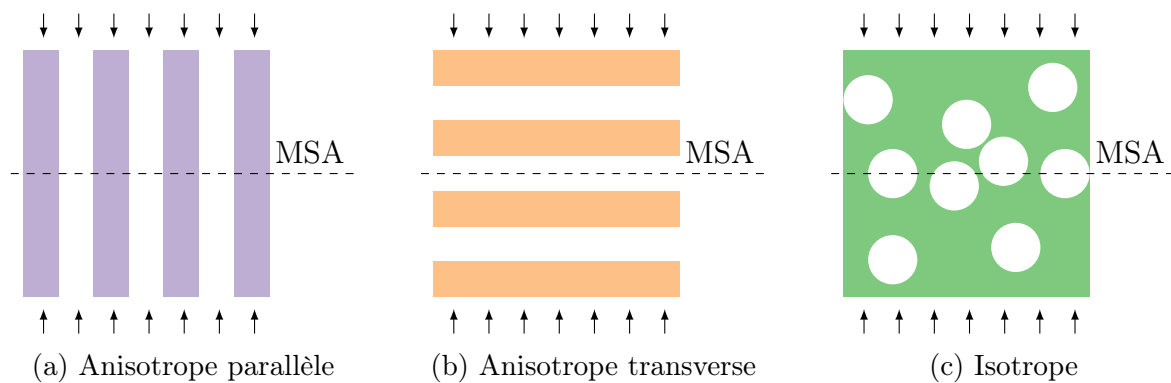


FIGURE 4.10 – Illustration de la MSA pour des échantillons isotropes et anisotropes

Les échantillons isotropes subissent une rupture brutale. Une fissure s'amorce dans le matériau à l'endroit le plus fragile puis va se propager de macropores en macropores. Nécessairement, le procédé de fabrication des échantillons isotropes introduit des hétérogénéités dans la dispersion des porogènes. Ces hétérogénéités jouent un rôle important sur la contrainte à rupture. En particulier Özgür Keleş et al. [2013] montrent que la distance entre les pores a une influence sur le champ de contrainte autour de ces pores et donc sur l'amorce d'une fissure.

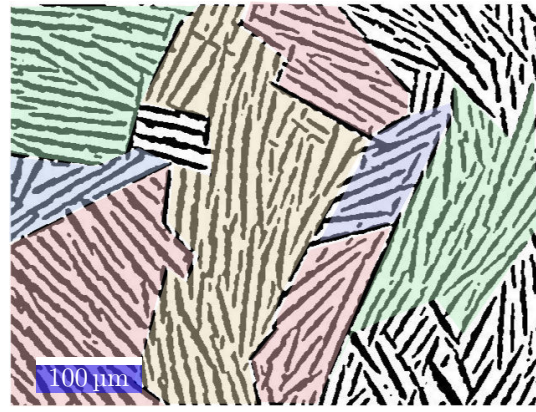
Les échantillons moulés par congélation forment des parois continues de plusieurs millimètres de long pour une épaisseur qui varie entre 10 et 20 μm (figure 2.9). Ces parois subissent donc de la flexion lorsqu'une contrainte de compression est appliquée parallèlement aux parois. La résistance mécanique est le résultat de la résistance à la flexion de chaque paroi et de la cohésion entre ces parois. Pendant le procédé de moulage par congélation, les macropores s'alignent pour former des groupements de macropores parallèles et liés entre eux par des ponts que nous appelons colonies (figure 4.11). La jonction entre deux colonies forme une frontière. Nous avons pu observer que la taille de ces colonies, c'est-à-dire le nombre de parois parallèles composant une colonie, dépend

de la taille de macropore et donc de la vitesse de solidification. Pour des échantillons solidifiés à au moins $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, c'est-à-dire une taille de macropore inférieure à $30\text{ }\mu\text{m}$, ces colonies sont de l'ordre de 5 à 15 parois par colonie (4.11b). En revanche, pour les échantillons solidifiés à $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (taille de macropore entre $45 - 65\text{ }\mu\text{m}$), les colonies sont formées de 1 à 5 parois (4.11a). Il existe donc deux zones de concentration de contraintes : les jonctions entre les parois au sein d'une colonie et les frontières entre les colonies. Dans une colonie, les jonctions entre les parois semblent continues, c'est-à-dire que toutes les parois de la colonie sont liées entre elles (figure 4.11b). Lorsque les parois les plus fragiles se fissurent, la structure peut alors supporter plus facilement la charge appliquée par le biais des autres murs de la colonie. Deux mécanismes nous semblent donc pouvoir expliquer la rupture des microstructures anisotropes testées dans le sens parallèle : la rupture par flexion des parois, et la rupture des frontières entre deux colonies. Les hétérogénéités d'épaisseur dictent la rupture locale par flexion des parois. Lorsque les colonies possèdent un grand nombre de parois, typiquement pour les échantillons avec des petites macroporosités, la structure est plus résistante conduisant alors à des propriétés mécaniques plus élevées. Au contraire, pour les échantillons avec des tailles de macropores importantes, les colonies sont plus fragiles, diminuant ainsi la contrainte à rupture et la rigidité du matériau. Ces résultats montrent donc, en accord avec la théorie de la MSA, que la taille des macropores a une faible influence sur les propriétés mécaniques. Pour des colonies comportant un très faible nombre de parois (figure 4.11a), même plus épaisses, ces hétérogénéités ont des conséquences importantes sur les propriétés mécaniques (la rupture d'une paroi conduit à la ruine locale de la colonie). Pour des colonies comportant un grand nombre de parois (figure 4.11b), même fines, la rupture d'une paroi est moins dommageable. De même, des frontières nombreuses entre deux colonies (pour des colonies avec un grand nombre de parois) conduiront à une rigidité et à des contraintes à ruptures plus élevées.

Dans le sens transverse, les parois forment des couches successives qui se densifient sous l'effet de la charge appliquée. Les colonies formées par les pores et les parois de la microstructure ont des orientations différentes. À une échelle suffisamment grande, la structure est isotrope dans le sens transverse, c'est-à-dire qu'il n'existe pas d'orientation préférentielle des parois et des pores dans les colonies. Lorsque une charge est appliquée dans le sens transverse d'un échantillon anisotrope, les contraintes se concentrent alors aux frontières entre les colonies et au niveau des jonctions entre les parois. Même après rupture des frontières entre colonies, la structure conserve une certaine intégrité mécanique conduisant à un plateau sur la courbe contrainte-déformation. Dans le mécanisme proposé, les parois restent quasiment intactes.



(a) 1 °C min^{-1}



(b) 10 °C min^{-1} , les couleurs représentent les colonies

FIGURE 4.11 – Image MEB d’une coupe transverse à la direction de solidification d’échantillons isotropes. Les pores sont noirs et les parois de céramique sont blanches.

4.3 Simulation du comportement mécanique à partir d’images de tomographie

Les simulations numériques, et en particulier la DEM, permettent de modéliser finement les microstructures pour les simuler à l’échelle des contacts entre les particules. Les microstructures numériques sont fabriquées en utilisant une image tridimensionnelle issue de tomographie-X sur une microstructure discrète. L’objectif est de caractériser le comportement mécanique d’une telle microstructure. Les résultats peuvent alors être comparés aux mesures expérimentales, et pourront servir à valider les différentes hypothèses avancées précédemment sur les mécanismes de rupture et d’endommagement.

4.3.1 Génération des microstructures numériques

Afin de simuler au mieux les microstructures réelles, les propriétés microstructurales (taille de particule, porosité, ...) doivent correspondre entre les deux microstructures (réelles et numériques). Dans nos échantillons, la porosité totale varie de 45 à 65 % dont 25 % de microporosité pour une température de frittage de 1200 °C . Les tailles des particules de YSZ et LSM sont respectivement de $0.5\text{ }\mu\text{m}$ et $1\text{ }\mu\text{m}$ après frittage. On rappelle que tous les essais de rupture ont été effectués sur de telles microstructures. Par ailleurs, les simulations discrètes que nous avons utilisées ne permettent pas de simuler les taux de porosités faibles (5 – 15 %) caractéristiques des parois frittées à 1300 °C . Enfin les fractions volumiques de YSZ et LSM sont respectivement de 40 % et 60 %. À partir de ces données, il est possible de calculer le nombre de particules nécessaires n pour simuler une microstructure avec des dimensions L^3 .

$$n = (1 - p) \cdot \frac{1}{4/3 \pi} \cdot \left(\frac{L}{r_p^*} \right)^3 \quad (4.10)$$

où p est la porosité de la microstructure et $r_p^* = \Phi_{\text{YSZ}} \cdot r_{p_{\text{YSZ}}} + \Phi_{\text{LSM}} \cdot r_{p_{\text{LSM}}}$ le rayon moyen des particules.

Les images de tomographie-X permettent d'obtenir des volumes d'environ 150 μm de côté (section 2.4.4). Le volume réellement exploité est quant à lui deux fois plus faible (environ 60 μm par côté) du fait des différents artefacts et du choix de la région d'intérêt. Une microstructure de cette taille contient donc entre un et deux millions de particules à représenter dans une microstructure numérique. Ces microstructures numériques sont fabriquées comme suit :

1. Une microstructure aléatoire compacte de densité relative 0.50 est créée en utilisant le protocole décrit à la section 2.5. Cette microstructure contient environ quatre millions de particules. Elle contient 60 % en volume de particules de YSZ (500 nm) et 40 % en volume de particules de LSM (1 μm), avec une dispersion de la taille de particule de 5 %. La même microstructure est utilisée sur tous les échantillons.
2. Cette microstructure est frittée jusqu'à une densité de 0.75. On rappelle que la taille des particules n'évolue pas lors de ce frittage numérique. Une porosité résiduelle de 25 % permet de simuler une microstructure frittée à 1200 °C.
3. Elle est ensuite utilisée sur l'image de tomographie : les particules du cube initial qui se situent dans la phase pore sont supprimées.
4. Deux plans rigides sont installés aux extrémités de l'échantillon numérique. Ce sont ces plans qui permettront d'imposer la déformation macroscopique à l'échantillon numérique. Des bords libres sont appliqués aux quatre autres faces de l'échantillon cubique.

Les paramètres matériaux utilisés pour effectuer les simulations numériques sont données dans le tableau 4.1. Les paramètres pour YSZ sont relativement bien connus ($\Gamma_{\text{LSM/LSM}} = 1 \text{ J m}^{-2}$). Par contre ils le sont beaucoup moins pour LSM. Une valeur d'énergie à rupture de 1 J m^{-2} a été utilisée pour $\Gamma_{\text{YSZ/LSM}}$ et $\Gamma_{\text{LSM/LSM}}$. Elle paraît raisonnable pour une céramique (énergie de surface 0.5 J m^{-2}).

Une microstructure numérique est représentée à la figure 4.12.

La taille du pont solide entre deux particules frittées (r_p/r_c) joue un rôle important sur la rigidité du pont solide (équations (2.11) et (2.16)) ainsi que sur la contrainte à rupture à l'échelle d'un pont solide (équations (2.21) et (2.22)). Cette taille dépend de l'agencement des particules et de l'avancement du frittage. Pour les microstructures reproduites ici, on obtient une distribution de taille de contact (figure 4.13). On note que la taille de contact est plus faible que pour les microstructures numériques utilisées au chapitre 3 (figure 2.23). En effet, pour les simulations de propriétés mécaniques,

TABLEAU 4.1 – Paramètres matériaux utilisés pour les simulations de compression simple sur des microstructures numériques

Propriété	YSZ	LSM	Référence
r_p	$0.5 \mu\text{m} \pm 5 \%$	$1 \mu\text{m} \pm 5 \%$	
n	$(1.65 - 2.71) \times 10^6$	$(0.14 - 0.23) \times 10^6$	équation (4.10)
E	220 GPa	122 GPa	[Giraud and Canel, 2008; Selçuk and Atkinson, 1997]
ν	0.316	0.377	[Giraud and Canel, 2008; Selçuk and Atkinson, 1997]
Γ_{YSZ}	1 J m^{-2}	1 J m^{-2}	[Kuo et al., 2005; Wang and Xiao, 2004]
Γ_{LSM}	1 J m^{-2}	1 J m^{-2}	

Jauffrès et al. [2013] a montré que la rupture des ponts solides étaient mieux modélisée pour des contacts géométriques. Dans ce cas, le pont solide entre particules est défini par l'intersection entre ces particules.

Pour les essais de compression, la vitesse de déformation est fixée au début de la simulation à $1 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. Cette vitesse de déformation est modifié au cours de la simulation pour que le système reste dans un état quasi-statique, c'est-à dire que l'inertie des particules n'aie pas d'influence sur leur équilibre mécanique. L'annexe ?? montre comment l'état quasi-statique des simulations est vérifié.

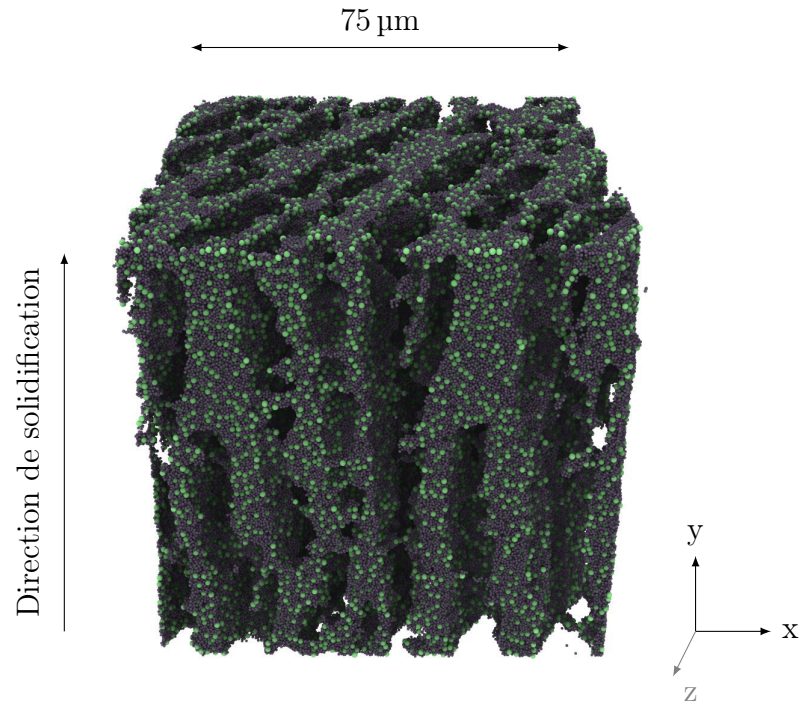


FIGURE 4.12 – Microstructure numérique obtenue à par d’une image de nanotomographie-X

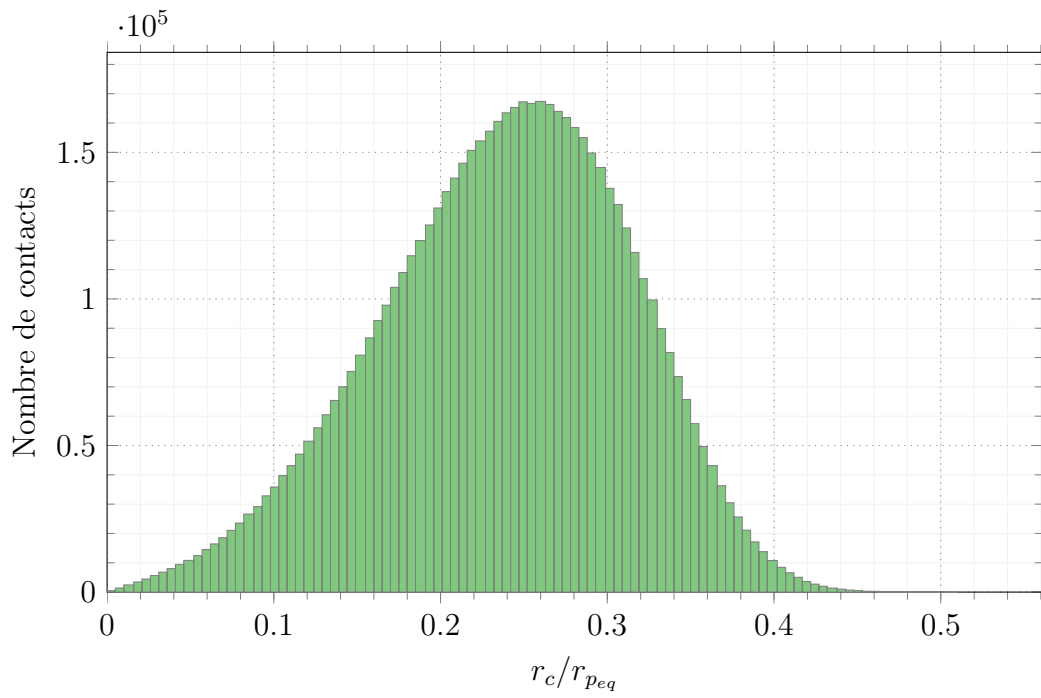


FIGURE 4.13 – Distribution du rayon de contact pour une microstructure avec 25% de porosité

4.3.2 Résultats des essais de compression sur des microstructures numériques

Pour les mesures expérimentales, nous avons effectués des essais de compression dans deux directions différentes pour les échantillons anisotropes : parallèle et transverse à la direction de solidification. Les tomographies-X permettent d'obtenir une microstructure de quelques dizaines de micromètres de côté. Cette résolution est suffisante pour observer plusieurs parois dans un échantillon anisotrope, en revanche, elle ne l'est pas pour montrer plusieurs colonies (figure 4.11b). Nous avons vu que dans le sens transverse, la structure est isotrope. Ce n'est clairement pas le cas lorsque l'on regarde une seule colonie. Pour chaque échantillon, trois essais de compression sont effectués dans les trois directions x , y et z . Sur la figure 4.12, la direction z correspond à la direction de solidification. Les essais de compression suivant les axes x et z sont donc transverses à la direction de solidification. Il est évident que suivant l'orientation de la colonie, les valeurs de rigidité et de contrainte à rupture seront différentes entre ces deux directions. Les essais de compression dans ces directions peuvent nous renseigner sur les mécanismes de rupture lors d'un essai de compression dans la direction transverse. En revanche, les valeurs de contrainte à rupture et de rigidité ne seront pas discutées pour ces directions.

Pour les échantillons isotropes, les mesures de la rigidité et de la contrainte devraient être identiques quelque soit la direction de sollicitation. La dispersion des résultats nous renseigne alors sur la représentativité du volume étudié.

On montre à la figure 4.14 les résultats de quatre essais de compression sur deux microstructures différentes : « tomo3 » (microstructure anisotrope, 46 % de porosité, figure 2.17c) suivant les axes x , y et z , et « tomo5 » (microstructure isotrope, 44 % de porosité, figure 2.17e) suivant l'axe z .

Dans un premier temps, entre 0 – 0.1 % de déformation, la contrainte augmente très faiblement avec la déformation. Cette partie correspond, comme pour l'essai réel, à une modification de la topologie de l'échantillon sous les deux plans rigides. Cette modification s'opère par rupture locale des ponts solides des particules situées immédiatement sous les plans. À l'issue de cette première étape, les deux surfaces sont quasi planes. Au-delà de cette phase initiale, pour tous les échantillons, la contrainte augmente avec la déformation jusqu'à un maximum atteint à moins de 1 % de déformation. La contrainte diminue ensuite jusqu'à la ruine complète de l'échantillon. Notons que ces simulations sont lourdes et qu'une simulation peut durer jusqu'à 70 jours pour un calcul parallèle sur 8 nœuds (CPU intel Xeon). En l'état, il n'est donc pas possible de simuler les grandes déformations. Globalement, la forme des courbes est relativement similaire entre les différents types d'échantillon. On peut noter les valeurs de contraintes très différentes pour les deux essais de l'échantillon anisotrope dans le sens transverse. On observe que les valeurs de contrainte et de déformation sont très proches entre l'échantillon isotrope

et l'échantillon anisotrope testé dans le sens parallèle.

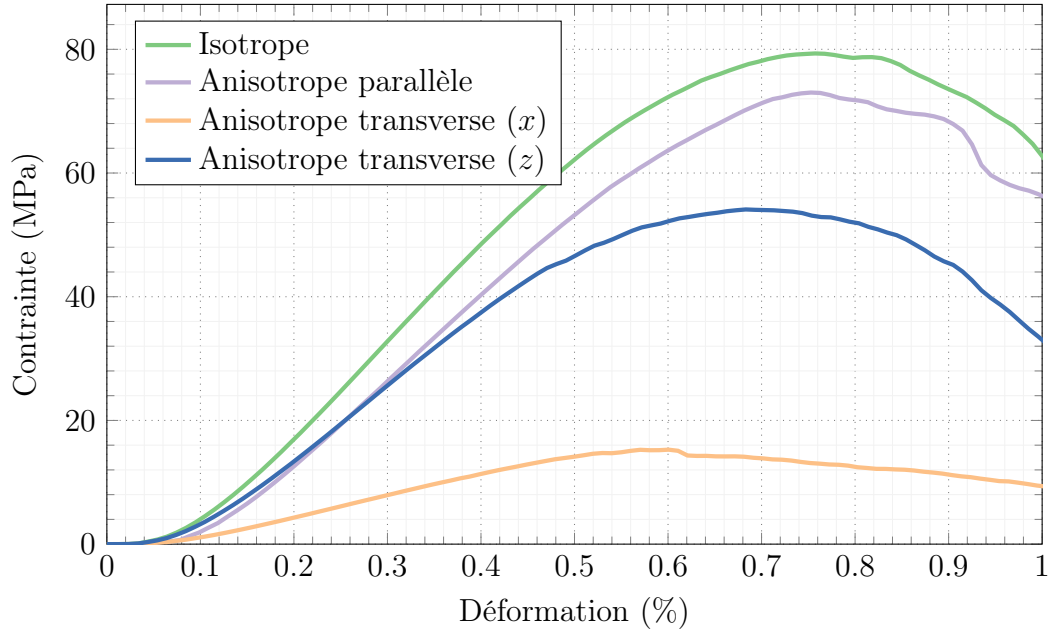


FIGURE 4.14 – Essai de compression sur des microstructures numériques

Les propriétés mécaniques sont calculées à partir de ces courbes de compression. La contrainte maximale est déterminée directement sur la courbe. Nous n'avons pas observé, comme pour les essais expérimentaux, de diminution de la contrainte avant le maximum qui signe la rupture catastrophique de l'échantillon. Tous les essais mènent à un maximum suivi de la rupture du matériau. Nous définissons la contrainte à rupture à partir de ce maximum. La rigidité est calculée à partir de la pente de la courbe contrainte - déformation. La figure 4.15 montre que, comme pour les essais expérimentaux, la rigidité augmente avec la déformation avant la rupture. Il n'est donc pas possible de définir un domaine linéaire élastique.

Lors des essais expérimentaux (section 4.2), nous avons utilisé des séquences de charge - décharge et recharge pour calculer la rigidité du matériau. Pour vérifier l'effet de ces cycles sur la microstructure, un essai de compression cyclique a été effectué sur les microstructures numériques au niveau du maximum de rigidité (aux alentours de 0.2 – 0.3 % de déformation). Les rigidités calculées à partir de ces cycles montrent des résultats identiques aux pentes des courbes contraintes - déformations. La rigidité retenue correspond donc au maximum de la pente de la courbe contrainte - déformation, avant la contrainte à rupture :

$$E = \max_{\epsilon \leq \epsilon_{\text{rupt}}} \left(\frac{d\sigma}{d\epsilon} \right) \quad (4.11)$$

La contrainte maximale et la rigidité ont été calculées pour chaque échantillon dans les trois directions. Les résultats sont regroupés sur la figure 4.16. Pour les échantillons isotropes, une moyenne est calculée sur les résultats dans les trois directions et la

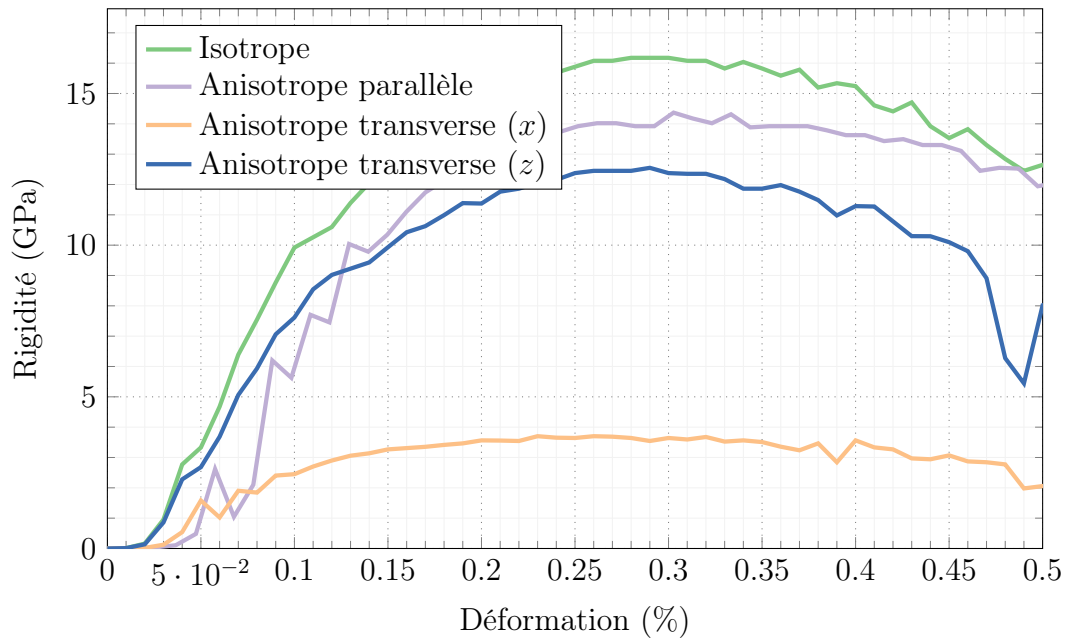


FIGURE 4.15 – Estimation de la rigidité sur des microstructures numériques

barre d'erreur correspond à l'écart type entre ces trois valeurs. Pour les échantillons anisotropes testés dans la direction parallèle, une moyenne est calculée sur les deux tomographies ayant des porosités proches. Du fait de la grande différence entre les deux directions transverses, les points sont indiqués individuellement sur le graphique pour ces directions. On remarque que pour la plupart des échantillons, la contrainte à rupture et la rigidité diminuent lorsque la porosité augmente, en particulier les échantillons isotropes. Pour les échantillons anisotropes transverses, on distingue deux catégories. Un premier groupe possède des contraintes à rupture et des rigidité plus grandes qui diminuent lorsque la porosité augmente. Le deuxième groupe a des propriétés mécaniques très basses par rapport aux autres échantillons. En revanche, ces propriétés semblent évoluer plus faiblement avec la porosité.

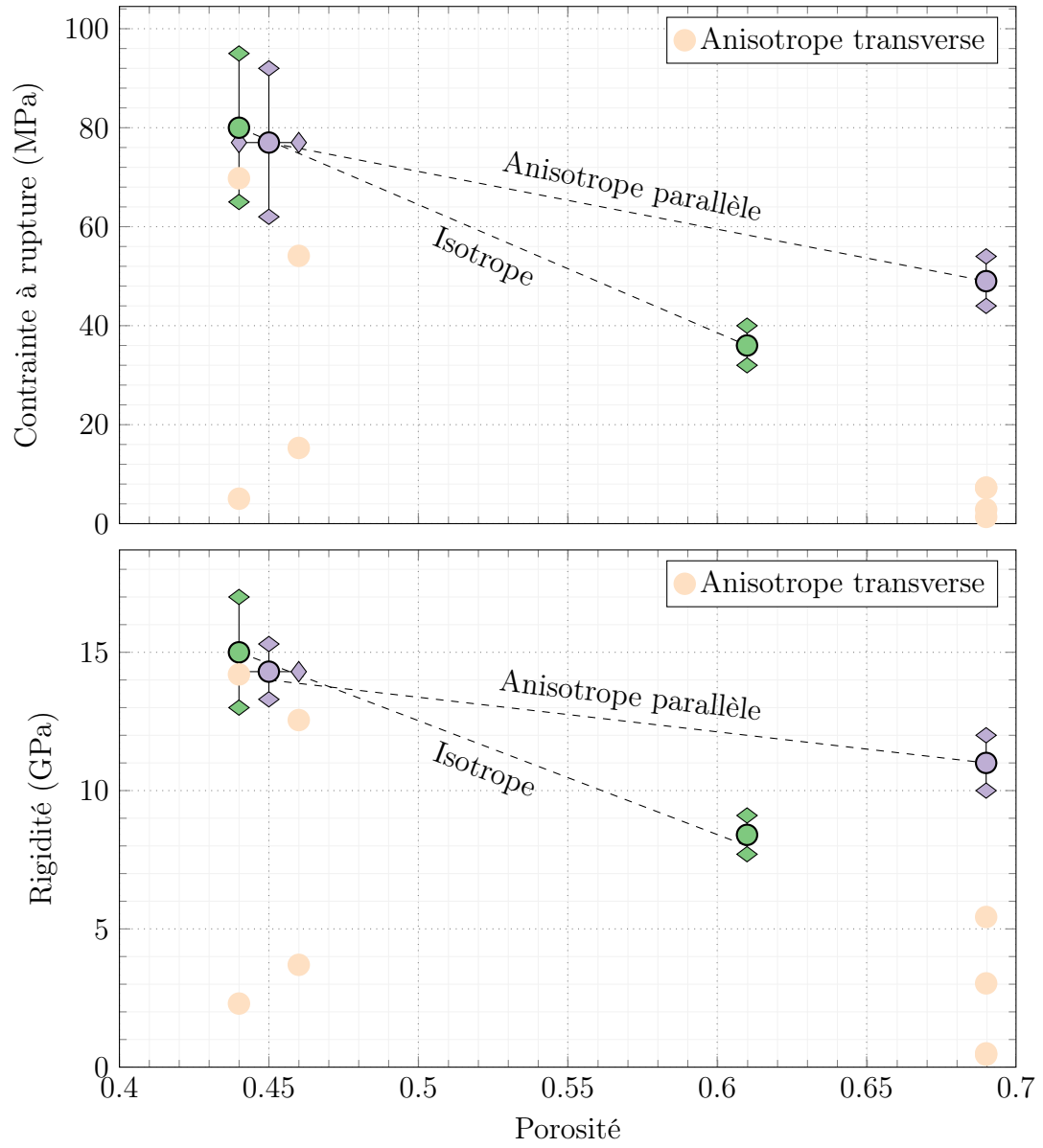


FIGURE 4.16 – Résultats des essais de compressions sur des microstructures numériques

4.3.3 Discussion

Comparaison avec les mesures expérimentales

À la fois la contrainte maximale et la rigidité obtenues avec la DEM sont plus élevées que celles obtenues expérimentalement. Les valeurs simulées sont environ cinq fois plus élevées que celles obtenues expérimentalement. Le mécanisme de rupture entre deux particules liées par un pont solide repose sur une contrainte critique. Cette contrainte est calculée en assimilant le pont solide à un front de fissure (équations (2.21) et (2.22)). Pour les alumines poreuses (10 à 40 % de porosité, [Ostrowski and Rödel, 1999]) Jauffrès et al. [2012b] ont montré que cette hypothèse conduit à des valeurs de contrainte à rupture environ deux fois plus élevées par rapport aux données expérimentales. En effet, ce modèle ne prend pas en compte les défauts internes à la microstructure qui peuvent amorcer une fissure. Par ailleurs, la contrainte critique est directement proportionnelle à l'énergie de surface. Les énergies de surface des contacts LSM/LSM et LSM/YSZ ne sont pas connues dans la littérature et une valeur arbitraire de 1 J m^{-2} a été choisie. On peut supposer que ces énergies sont en réalité plus faibles. Surtout, les tomographies-X ne représentent qu'une partie limitée de l'échantillon total. Les mesures expérimentales ont été effectuées sur des échantillons d'environ 1 cm^3 . Les images de nanotomographie-X ($75 \mu\text{m}^3$) ne représentent donc que $1 \times 10^{-5} \%$ du volume total de l'échantillon. Il est donc très probable que des défauts dans les échantillons isotropes conduisent à une rupture précoce du matériau. La rigidité macroscopique mesurée est le résultat à la fois de la réponse élastique de la microstructure poreuse et de la résistance à la rupture des parois. Il est donc difficile de décorréler entièrement les phénomènes élastiques des phénomènes de rupture.

Les résultats des simulations numériques montrent tout de même que les échantillons anisotropes testés dans le sens parallèle ont des propriétés mécaniques globalement supérieures aux échantillons isotropes. Ces observations sont cohérentes avec les mesures expérimentales et montrent que l'anisotropie des pores permet de rigidifier la structure dans une direction.

Mécanismes de rupture

Les simulations discrètes, parce qu'elles simulent l'évolution de la microstructure à l'échelle des ponts solides entre particules, peuvent apporter des renseignements précieux sur les mécanismes de déformation et de rupture. En particulier, le suivi de la rupture des ponts solides est instructif. Les ponts solides peuvent casser dans la simulation si la contrainte normale (équation (2.11)), ou si la contrainte tangentielle (équation (2.16)) dépassent la contrainte critique à rupture du pont solide (équations (2.21) et (2.22)). Nous avons observé que ce sont les plus petits ponts solides (les derniers formés lors de la phase de frittage) qui cassent en premier. La figure 4.17

illustre ainsi l'évolution typique pour un échantillon de la taille moyenne des ponts solides cassés. La taille moyenne de ces ponts solides est tracée en fonction de la déformation normalisée à la déformation à rupture d'un essai de compression simple sur un échantillon anisotrope. Cette figure montre que même pour les faibles déformations, la microstructure subit des dommages irréversibles. On observe ainsi que près de 6 % des ruptures de ponts solides entre les particules ont lieu aux alentours de la déformation à rupture. Cette tendance est observée à la fois sur les échantillons isotropes et anisotropes.

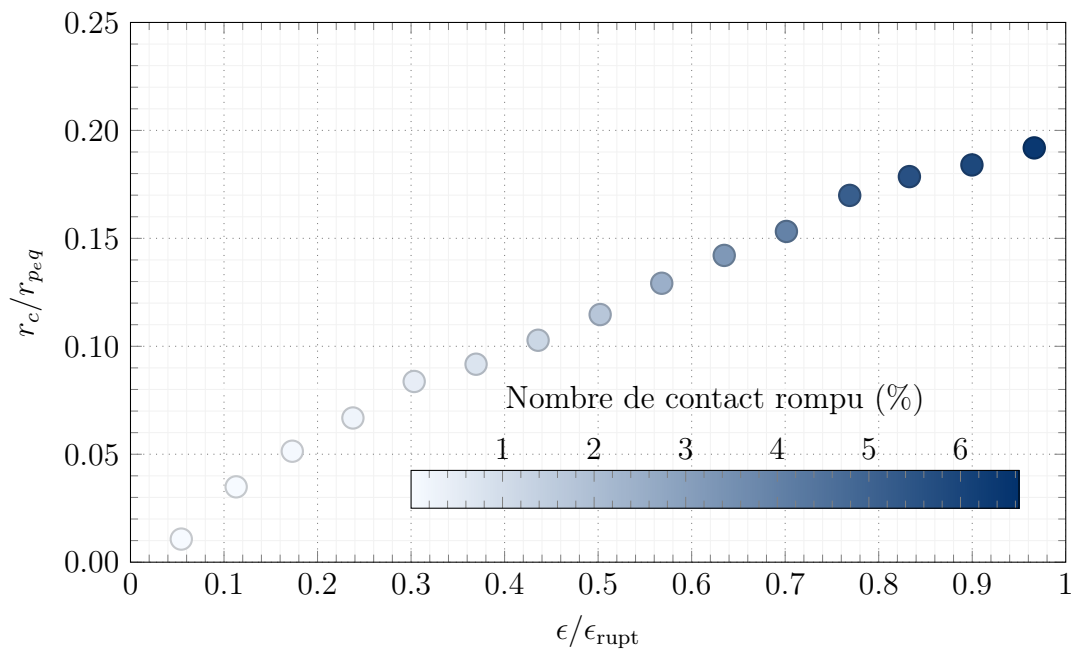


FIGURE 4.17 – Évolution de la taille des ponts solides rompus en fonction de la déformation pour un matériau anisotrope (Tomo2). La couleur de points sur la figure 4.17 représente le nombre de contacts rompus à une déformation donnée (non cumulé) normalisé par le nombre de contacts rompus cumulé jusqu'à la rupture.

Pour un essai de compression, la majorité des contacts casse en cisaillement (environ 90 %). La figure 4.18 montre la somme des contacts cassés normalisée par le nombre de contacts dans l'échantillon en fonction de la déformation normalisée par la déformation à rupture. Pour les échantillons anisotropes transverses les plus fragiles, la rupture est atteinte avec seulement 1 % de contact cassé par rapport au nombre de contacts dans l'échantillon avant l'essai. Ainsi, la structure est maintenue par un petit nombre de contacts uniquement. La rupture de ces contacts entraîne donc la ruine complète du matériau. Pour les autres échantillons, il faut entre 5 et 8 % de contact cassé pour atteindre la rupture du matériau. Ce sont ici les parois de céramique qui se rompent.

Le concept de MSA, discuté à la section 4.2.3, permet d'avancer que la rupture apparaît à l'endroit le plus fragile parallèlement à l'axe de déformation. Les images tridimensionnelles permettent de calculer la surface solide le long d'un axe. Cette opération est faite en comptant par couche successive le nombre de voxel correspondant à la phase pore. La figure 4.19 montre ainsi la porosité en fonction de la longueur

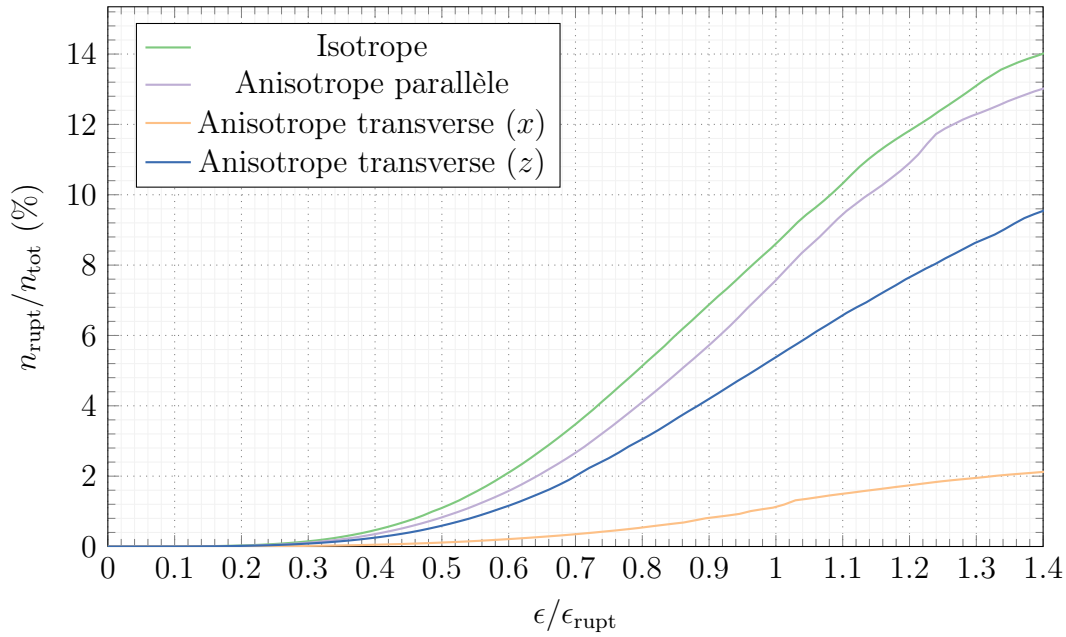


FIGURE 4.18 – Nombre de contacts rompus cumulés normalisé par le nombre de contacts total dans l'échantillon en fonction de la déformation

normalisée le long des trois axes. La microporosité à l'intérieur des murs n'est pas pris en compte car la résolution des images de tomographie-X ne permet pas de la résoudre. La porosité indiquée correspond donc à la macroporosité de l'échantillon et se situe aux alentours de 30 % (la microporosité compte pour 25 % pour une microstructure frittée à 1200 °C). Cette courbe nous renseigne sur la dispersion de la porosité (et donc aussi sur celle de la surface solide) selon un axe donné. On distingue deux groupes. Pour les axes y et z qui correspondent respectivement à la direction parallèle et à une des deux directions transverses, la porosité est relativement homogène le long de l'axe considéré. En revanche, l'axe x qui correspond à l'autre direction transverse montre des oscillations de la porosité le long de l'échantillon. Ces oscillations correspondent à l'alternance des parois et des macropores. La MSA est définie là où la porosité est la plus importante. Les contraintes locales devraient y être plus importantes et être responsables de la rupture de l'échantillon.

La DEM permet de localiser les contacts cassés. La figure 4.20 montre à quel endroit de l'échantillon suivant l'axe x les ponts solides ont rompu. Le nombre de contacts rompus est donné en pourcentage par rapport au nombre de contacts présents avant l'essai de compression à une profondeur donnée. On observe entre 6 et 10 % de contacts rompus sur les extrémités de l'échantillon. Cette observation est valable pour tous les échantillons testés, quelle que soit la direction testée. Ce phénomène est lié à la formation des surfaces planes sous les deux plans rigides qui imposent la compression. On peut imaginer que les essais expérimentaux produisent le même effet. Selon Rice [1996], la rupture devrait apparaître à l'endroit le plus poreux, c'est-à-dire pour une profondeur de $l/l_{max} = 0.6$. Ce n'est pas ce que nous observons. Pour les microstructures

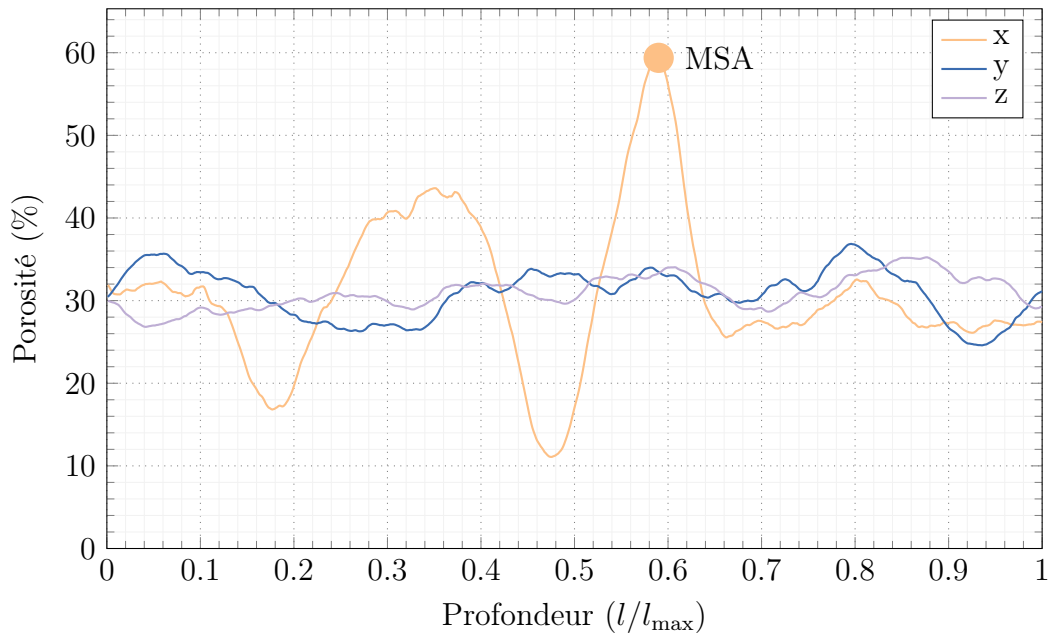


FIGURE 4.19 – Porosité le long d'un échantillon anisotrope (tomo3)

que nous avons testées, la MSA ne permet donc pas de prédire la localisation de la rupture du matériau.

Pour comprendre les mécanismes de rupture de ces microstructures poreuses, il est utile de montrer les déplacements des particules entre le début l'essai de compression et la rupture du matériau. Ces déplacements sont donnés à la figure 4.21. On observe ainsi des différences notables entre les échantillons.

Pour l'échantillon anisotrope transverse (figures 4.21a et 4.21b), les particules se déplacent essentiellement suivant l'axe où le déplacement est imposé. On observe quand même une paroi (figure 4.21b en bas à gauche) qui est désolidarisée du reste de l'échantillon. De même, on distingue sur la figure 4.21a des discontinuités importantes de déplacement qui marquent la présence des macroporosités. Ces discontinuités de déplacement signent la rupture locale de ponts entre les parois. On observe d'ailleurs plus clairement ce phénomène sur le faciès d'un échantillon après la rupture (figure 4.22b). Les parois sont reliées entre elles par des jonctions formées de quelques particules seulement. Les contraintes se localisent dans cette jonction qui se brise alors aisément. Dans ce mécanisme, les parois elles-mêmes sont très peu impactées. La zone où la rupture macroscopique se fait n'est pas forcément la zone où il y a le plus de contacts rompus. Ce résultat rejoint donc l'idée que la porosité totale n'a que peu d'influence sur les propriétés mécaniques d'un échantillon dans le sens transverse à la direction de solidification.

Pour l'échantillon anisotrope parallèle (figures 4.21c et 4.21d), les déplacements ne suivent pas du tout le champ affine. Les déformations parallèles à la charge appliquée (figure 4.21c) sont distribuées entre les parois. Au contraire, ils sont dictés par la microstructure locale des parois. La figure 4.21d montre que localement la rupture par

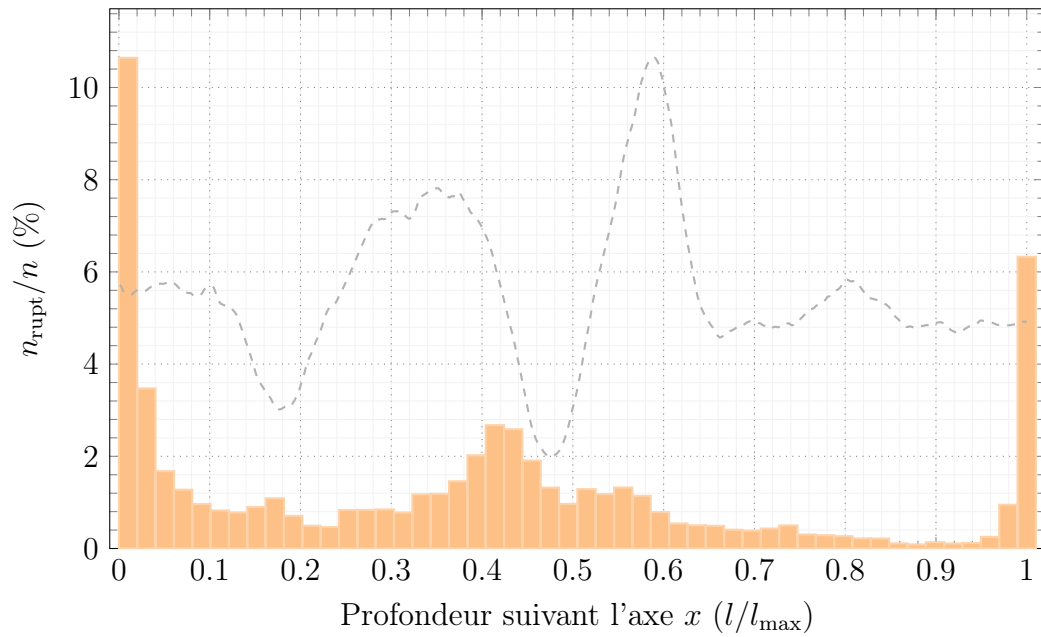


FIGURE 4.20 – Localisation du pourcentage de contacts cassés dans un échantillon anisotrope transverse. La porosité le long de l'axe est indiqué en pointillé

flexion est localisée où les parois sont les plus fines.

Les échantillons isotropes ne suivent pas non plus le champ de déplacement affine, même si l'écart au champ affine est moins marqué que dans la figure 4.21c. Comme pour la figure 4.21a, les porosités macroscopiques dictent localement le champ de déplacement.

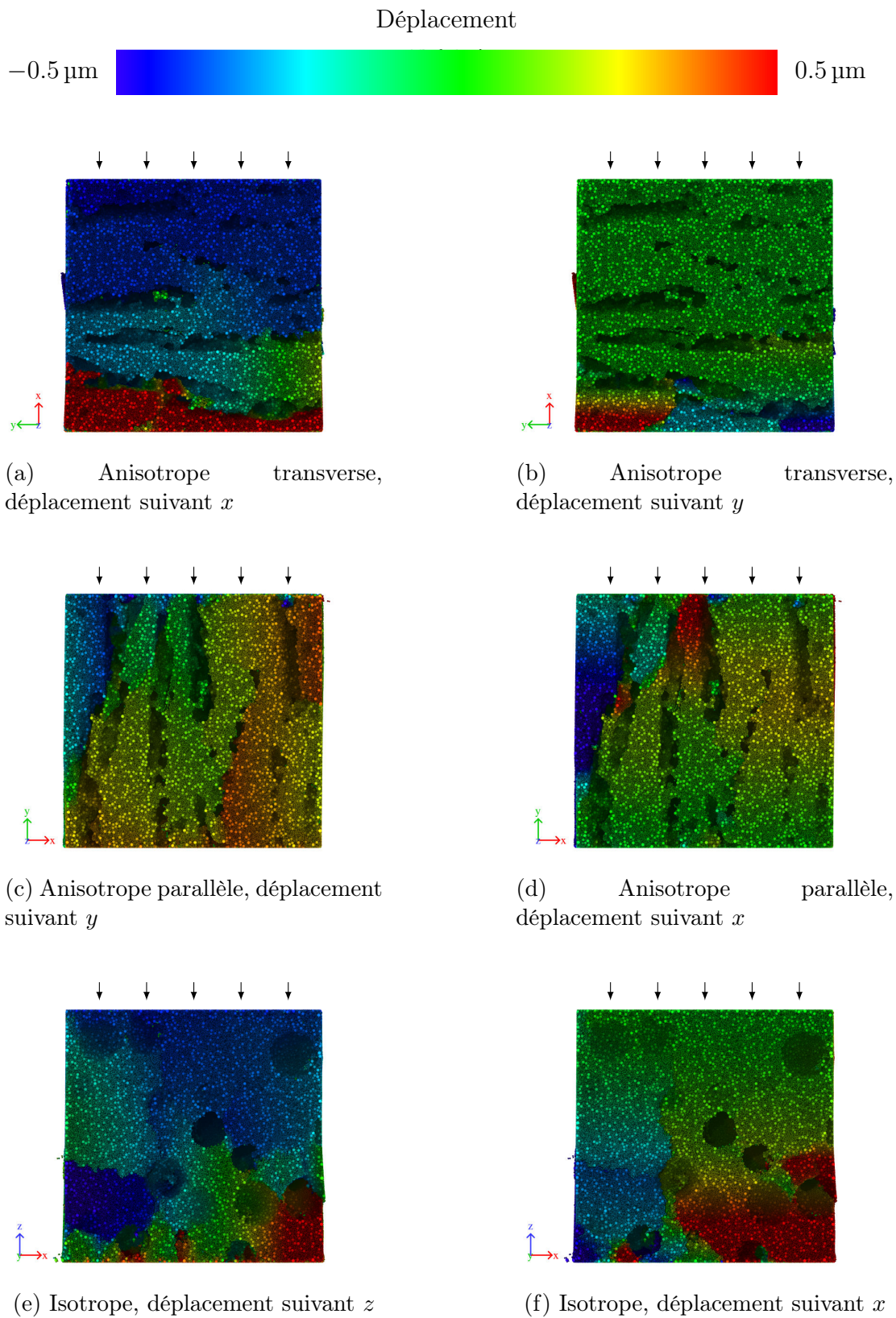
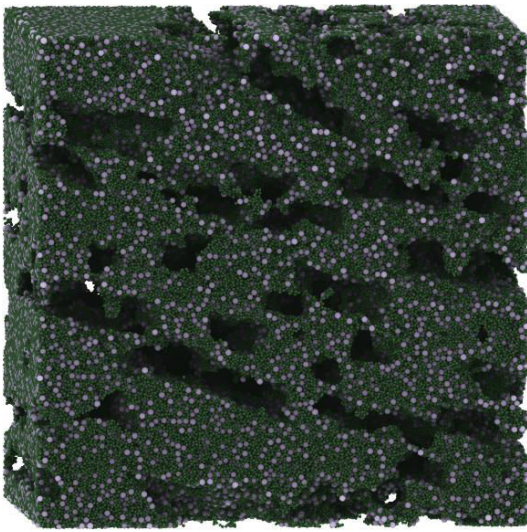
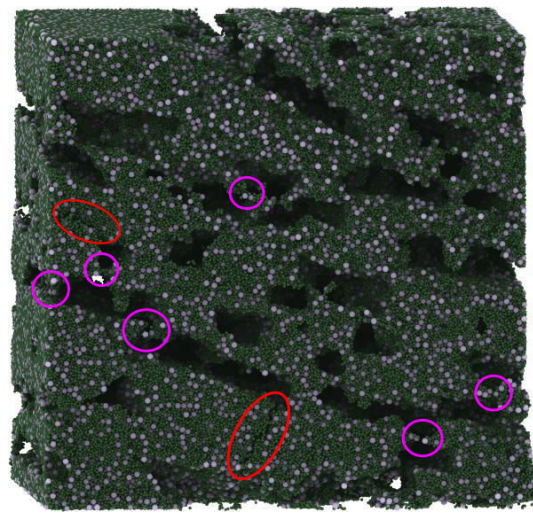


FIGURE 4.21 – Déplacement des particules pendant la simulation. La colonne de gauche correspond à un déplacement le long de l'axe de sollicitation. La colonne de droite correspond au déplacement transverse à l'axe de sollicitation.



(a) Échantillon anisotrope avant l'essai de compression



(b) Échantillon anisotrope après la rupture. Les cercles violets montrent la rupture d'un faible nombre de contacts au niveau des ponts entre les parois. Les cercles rouges correspondent à la rupture d'une paroi.

FIGURE 4.22 – Faciès de rupture d'un échantillon anisotrope transverse

4.4 Conclusion

Ce chapitre a permis d'étudier le comportement mécanique pour différentes structures qui pourraient être utilisées pour des électrodes de piles SOFC. Les microstructures actuelles utilisent une porosité isotrope, généralement en utilisant des agents porogènes. Les structures anisotropes permettraient de privilégier l'arrivée de gaz et la circulation des espèces chargées dans l'électrode (électrons ou ions). À ce titre, le moulage par congélation est un procédé de mise en forme relativement simple pour créer une structure très anisotrope. Les propriétés mécaniques de ce type d'échantillon ont été analysées et comparées avec des échantillons isotropes mis en forme par coulage. Les échantillons anisotropes ont des performances mécaniques qui varient d'un facteur 5 suivant la direction dans laquelle ils sont testés. La contrainte maximale et la rigidité sont plus importantes lorsque la charge est appliquée parallèlement à la direction de solidification. Les échantillons isotropes ont des propriétés qui se retrouvent entre ces deux extrêmes. Nous avons observé une diminution des propriétés mécaniques avec l'augmentation de la porosité. La taille des macropores n'a que peu d'influence sur les propriétés mécaniques jusqu'à une limite autour de 40 – 50 μm . Notamment, les échantillons moulés à $1\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ avec des pores d'environ 50 μm ont des propriétés mécaniques très inférieures aux autres échantillons. Nous attribuons la tenue mécanique d'un échantillon anisotrope aux jonctions entre les parois de céramique et aux colonies formées pendant la solidification. Une structure possédant des colonies avec peu de parois (1 – 5) a une cohésion moins importante entre les parois. Au contraire, une colonie avec de nombreuses parois permet de supporter une charge appliquée plus importante grâce à des liens plus forts entre les parois.

Afin de comprendre les mécanismes de rupture, des simulations numériques ont été effectuées en utilisant la DEM. Des microstructures numériques obtenues grâce à des images de nano-tomographie pour simuler un essai de compression ont été utilisées. Un facteur 5 a été trouvé entre les valeurs numériques et expérimentales. Nous attribuons cette différence au fait que les microstructures numériques ne possèdent pas de défauts internes qui peuvent amorcer une fissure. De plus, les images de tomographie ne permettent pas de représenter plusieurs colonies mais un nombre limité de parois. Nous retrouvons cependant des tendances identiques entre les types d'échantillon. La DEM permet alors d'inspecter les mécanismes de rupture au sein d'un échantillon. Nous montrons par exemple que la rupture n'apparaît pas nécessairement au niveau de la MSA qui ne tient pas compte des concentrateurs de contraintes au niveau local (épaisseur plus fine de paroi, ponts, ...). Les ponts entre les parois solides concentrent les contraintes et amorcent la rupture. Lorsque la charge appliquée est parallèle à la direction de solidification, la déformation des parois est distribuée à l'ensemble des autres parois, augmentant ainsi les performances mécaniques.

Conclusion et Perspectives

Conclusion

L'optimisation d'électrodes de pile à combustible à oxyde solide a été examinée à la fois expérimentalement et à l'aide de simulations. Les propriétés de conductivité effective et la mécanique de la rupture d'électrodes poreuses obtenues par moulage par congélation et par coulage en bande ont été étudiées. Nous montrons ainsi qu'un frittage à 1200 °C améliore la conductivité effective par rapport à un frittage à 1300 °C et qu'une électrode anisotrope permet également d'améliorer les propriétés mécaniques dans une direction par rapport à un échantillon isotrope.

Les structures anisotropes ont été fabriquées par moulage par congélation. Le taux de macroporosité est une fonction du ratio entre le volume d'eau et le volume occupé par la céramique dans la barbotine initiale. Des taux de chargement (volume de céramique / volume d'eau) de 20 et 30 % conduisent à une porosité de 50 et 65 % respectivement pour une température de frittage de 1200 °C. La vitesse de refroidissement contrôle la taille des macropores et des parois (longueur d'onde λ , équation 2.1). Nous montrons que la longueur d'onde associée au système étudié (LSM-YSZ) atteint une limite à 30 μm pour des gradients de température supérieurs à 10 °C min^{-1} . Des températures de frittage de 1200 et 1300 °C conduisent à une microporosité de 25 et 15 % respectivement.

Les structures isotropes ont été fabriquées en utilisant des agents porogènes qui forment des macropores en s'éliminant avant le frittage. La macroporosité est déterminée par le volume d'agent porogène introduit et la taille des agents porogènes détermine la taille des macropores. Des porosités de 45 et 60 % ont été étudiées avec des tailles de macropore entre 3 et 20 μm . La température de frittage est fixée à 1200 °C pour ces échantillons

Les électrodes ont été simulées en utilisant la méthode aux éléments discrets. Dans cette méthode, les particules de céramique sont modélisées par des objets qui interagissent et forment des ponts solides entre les particules en contact.

Des simulations de conductivité effectives ont été réalisées avec des microstructures numériques en utilisant un modèle de réseau de résistance. Ce modèle prend en compte les conductivités intrinsèques ionique et électronique ainsi qu'une conductivité électrochimique qui rend compte de l'activation de la réaction électrochimique. Nous montrons que pour

des électrodes fines (inférieures à 10 μm , taille de particule micronique), la conductivité dépend essentiellement de la porosité de l'électrode et de la longueur de TPB. Pour des électrodes épaisses (supérieures à 30 μm), la percolation des différentes phases et la conductivité ionique contrôlent la conductivité effective. Pour de telles électrodes, la conductivité ionique est un facteur limitant et la conductivité effective augmente avec la composition en conducteur ionique. Pour des tailles de particules équivalentes, la conductivité effective est maximale pour une composition de 60/40 en volume de conducteur ionique/électronique. Cette composition correspond approximativement à la limite de percolation du conducteur électronique.

Une méthode pour simuler la conductivité effective à partir d'images tridimensionnelles a été développée. L'activation de la réaction est prise en compte en introduisant une interface entre deux particules de type différent (conducteur ionique et électronique). La conductivité liée à cette interface est une fonction de la longueur de TPB. Cette méthode a été validée en la comparant avec la méthode du réseau de résistance.

La conductivité effective a été simulée à partir d'images réelles provenant d'analyses FIB-SEM dans des parois d'échantillon anisotrope. Le taux de microporosité a été étudié. Une densification importante (15 % de microporosité) diminue la tortuosité des phases ionique et électronique par rapport à un échantillon avec 25 % de microporosité, ce qui améliore le transport des ions et des électrons. Cependant cette densification diminue fortement la longueur de TPB, en particulier la longueur de TPB actifs qui participent à la réaction de réduction à la cathode. La méthode développée montre ainsi que la conductivité effective est pratiquement deux fois plus grande pour une microstructure avec 25 % qu'avec 15 % de microporosité. La conductivité effective calculée sur une microstructure réelle est plus élevée que pour une microstructure numérique à porosité équivalente. Les différences proviennent essentiellement de la différence de densité de TPB et du frittage plus avancée du conducteur ionique.

La rupture des matériaux d'électrode a été observée expérimentalement en effectuant des essais de compression sur des échantillons isotropes et anisotropes. Les échantillons anisotropes ont des propriétés mécaniques également anisotropes avec une contrainte à rupture et une rigidité cinq fois plus faibles dans la direction transverse à la direction de solidification que dans la direction parallèle. Les échantillons isotropes ont des propriétés mécaniques se situant entre les deux. Un mécanisme de rupture est proposé pour les échantillons anisotropes. Lors de la formation des macropores durant la congélation, des colonies de paroi se forment. La taille de la colonie augmente avec la vitesse de solidification. La solidité de la structure dépend alors de la solidité de la colonie entière et non des parois individuelles.

La rupture a été étudiée en effectuant des tests de compression sur des microstructures numériques calquées sur des images de tomographie-X. Les résultats montrent des valeurs de contrainte à rupture et de rigidité cinq fois plus importantes par rapport

aux mesures expérimentales. Cette différence est attribuée au volume très limité des images de tomographie-X. Le comportement qualitatif suivant les directions testées correspond bien aux mesures expérimentales. Pour ce type d'essai, il n'existe pas de déformation élastique linéaire. Les derniers ponts solides formés lors du frittage cassent très rapidement pendant l'essai. Pour les échantillons testés dans le sens transverse, nous avons montré que la rupture de très peu de contact suffit à ruiner le matériau. Dans cette direction, les parois sont très peu sollicitées, contrairement aux liens entre les parois qui cassent alors en premier et conduisent à une densification de la structure. Dans le sens parallèle, les liens entre les parois permettent un renforcement de la structure ce qui homogénéise les déformations et permet d'absorber des contraintes plus importantes. La rupture des échantillons isotropes est très dépendante des concentrations de contraintes liées à la distances entre les macroporosités.

Perspectives

Les résultats obtenus grâce aux travaux de cette thèse ouvrent des voies pour l'optimisation d'électrodes de pile à combustible à oxyde solide. Quelques perspectives sont proposées pour continuer dans cette direction.

La technique de fabrication par moulage par congélation ouvre des perspectives intéressantes. Il est cependant nécessaire d'améliorer le contrôle de la microstructure, par exemple grâce à une meilleure compréhension des mécanismes liés au moulage par congélation. La taille des macropores est dictée par une longueur d'onde caractéristique qui dépend de la vitesse de solidification. Ce simple scalaire ne rend pas compte de la complexité de la microstructure à l'échelle des colonies. Une loi plus réaliste permettrait de mieux relier les propriétés microstructurales aux propriétés mécaniques qui ne dépendent pas seulement de la longueur d'onde.

Les données de la littérature montrent que la zone active d'une électrode se situe sur une épaisseur d'une centaine de micromètre. Nos simulations confirment qu'au-delà d'une épaisseur de $30\ \mu\text{m}$, la conductivité effective est limitée par les surtensions ohmique. Les épaisseurs d'électrode étudiées ici (quelques millimètres) ne permettent donc pas d'utiliser tout leur potentiel. Il serait donc intéressant d'arriver à élaborer des électrodes d'épaisseur beaucoup plus fine tout en gardant la forte anisotropie créée par la technique de congélation.

Des valeurs de conductivité effective ont été obtenues à partir de structures numériques mais également à partir d'échantillons réels en utilisant des images FIB. Il serait intéressant de comparer ces résultats à des mesures expérimentales (mesures d'impédance). Ce type de mesure demande néanmoins d'avoir une demi-cellule fonctionnelle, c'est-à-dire un système constitué d'un collecteur de courant, d'une électrode et d'un électrolyte dense. Des solutions doivent donc être trouvées pour permettre de les assembler de façon optimale.

Sur le front de la simulation numérique, il serait nécessaire d'améliorer la représentativité des microstructures. En particulier, les microstructures numériques ont été préparées en utilisant une cinétique de frittage identique entre les différentes phases (YSZ-YSZ, LSM-LSM et YSZ-LSM). Cette hypothèse simplificatrice a été essentiellement dictée par le manque de données sur les cinétiques de frittage de ces systèmes. Les images de tomographie FIB-SEM ont montré que très vraisemblablement, les contacts (YSZ-YSZ) frittent plus facilement que les contacts LSM-LSM. Il serait intéressant d'observer l'influence de ces différences de cinétique de frittage sur les propriétés calculées (conductivité effective et propriétés mécaniques). En effet, la cinétique de frittage influe de manière importante sur la taille des contacts entre particules. Nous avons vu que cette taille de contact est l'un des paramètres les plus importants pour prédire les propriétés aussi bien en conduction qu'en mécanique.

La méthodologie développée pour calculer la conductivité effective sur des images

tridimensionnelles a été appliquée à des électrodes composites. Cette méthodologie pourrait être reprise pour des électrodes mixtes (LSCF par exemple). Dans ce type d'électrode, les TPB sont situés à l'interface entre les pores actifs et le conducteur mixte. Il serait donc tout à fait envisageable, avec la même technique, de calculer une résistance électrochimique dont la valeur dépendrait de l'aire d'interface.

Nous avons montré que la DEM est un outil efficace pour observer des ruptures à l'échelle mésoscopique. Cette méthode est cependant dépendante des modèles utilisés pour la rupture des ponts solide entre les particules. Les mécanismes de rupture à l'échelle microscopique d'un pont solide sont loin d'être bien établis et manquent de confrontations avec des données expérimentales. Une idée consisterait à observer la rupture d'échantillons partiellement frittés de billes de verre. Les billes de verre peuvent être choisies sphériques et peuvent être suffisamment grosses pour les observer dans un tomographe de laboratoire avec une bonne résolution. De la rupture in-situ sur ce matériau modèle pourrait renseigner sur les mécanismes et permettrait d'améliorer les modèles utilisés en s'affranchissant de la morphologie complexe des particules céramiques utilisées.

Les microstructures numériques couplées à des images de nanotomographie-X se sont montrées utiles pour comprendre les mécanismes de rupture à l'échelle d'une paroi. Par contre, le volume simulé ($75\ \mu\text{m}^3$) est encore trop petit pour rendre compte des phénomènes de rupture pour le type de microstructure qui nous intéresse. Pour un échantillon moulé par congélation, il serait possible d'utiliser le fait que la structure évolue peu dans la direction de solidification pour simuler des propriétés mécaniques à une échelle plus large et montrer l'influence des colonies (figure 4.11b). D'après les différentes observations effectuées sur les échantillons moulés par congélation, il apparaît en effet que la microstructure varie peu selon la direction de solidification (section 2.2). Il est donc possible de créer une microstructure tridimensionnelle à partir d'une image MEB en dupliquant cette image pour obtenir un empilement. La microstructure numérique ainsi créée peut être testée en compression. Ce type de simulation demande un nombre très important de particules (équation (4.10)). Le code de calcul DEM utilisé ne permet pas de simuler des microstructures de plus de 3×10^6 particules (temps de calcul trop long, mémoire, ...). On peut cependant remédier à ce problème en utilisant des particules plus grosses (même fraction volumique et même distribution de taille) et en modifiant les propriétés mécaniques de ces particules. L'annexe E montre ainsi la mise en œuvre d'une telle procédure. Nous avons réalisé une microstructure numérique à partir de l'image MEB donnée à la figure 4.11b en la dupliquant 50 fois dans l'épaisseur et en suivant le même protocole décrit à la section 4.3. La microstructure est réalisée avec environ 100 000 particules. La figure 4.23 montre le résultat d'un essai de compression suivant l'axe longitudinal (axe y).

Cette courbe est représentative d'un essai de compression sur une microstructure

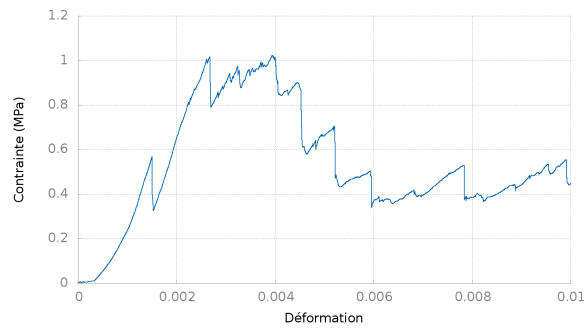


FIGURE 4.23 – Courbe de compression sur une structure numérique issue d’une image MEB

anisotrope testée dans le sens transverse. Le comportement simulé à cette échelle est très différent du comportement simulé sur les microstructures discrètes issues d’images tomographiques. Les valeurs de contrainte sont beaucoup plus faibles, du même ordre de grandeur que celles observées expérimentalement. La courbe est également moins lisse indiquant que des ruptures apparaissent au cours de l’essai de compression. La figure 4.24 montre les différents groupes indépendants de particules liées entre elles. Un groupe peut donc rassembler plusieurs colonies. On observe sur la figure de gauche qu’initialement, il existe déjà des groupes séparés, notamment sur les bords de l’échantillon. La microstructure après déformation indique que la rupture de l’échantillon procède à l’échelle de ces groupes. Ces simulations en 2D et demi peuvent donc apporter des informations supplémentaires à une échelle inatteignable par les simulations directement issues de la nanotomographie-X.

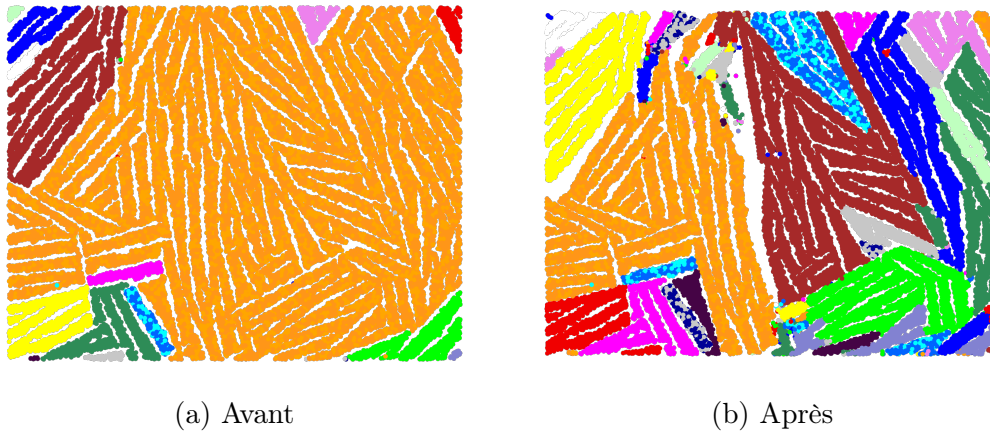


FIGURE 4.24 – Groupes de particules avant la fracture et après

Bibliographie

- Abbaspour, A., Luo, J.-L., and Nandakumar, K. (2010). Three-dimensional random resistor-network model for solid oxide fuel cell composite electrodes. *Electrochimica Acta*, 55(12) :3944 – 3950.
- Abbaspour, A., Wen, X., Nandakumar, K., Luo, J., and Chuang, K. T. (2008). Geometrical modeling of microstructure of solid oxide fuel cell composite electrodes. *Journal of Power Sources*, 185(2) :961 – 966.
- Achenbach, E. (1994). Three-dimensional and time-dependent simulation of a planar solid oxide fuel cell stack. *Journal of Power Sources*, 49(1–3) :333 – 348.
- Agnolin, I. and Roux, J.-N. (2007). Internal states of model isotropic granular packings. i. assembling process, geometry, and contact networks. *Phys. Rev. E*, 76 :061302.
- Argento, C. and Bouvard, D. (1996). Modeling the effective thermal conductivity of random packing of spheres through densification. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 39(7) :1343 – 1350.
- Association Française pour l'Hydrogène et les Piles à Combustible (2011). La pile sofc.
- Autissier, N., Larrain, D., herle, J. V., and Favrat, D. (2004). {CFD} simulation tool for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 131(1–2) :313 – 319.
- Barbucci, A., Bozzo, R., Cerisola, G., and Costamagna, P. (2002). Characterisation of composite {SOFC} cathodes using electrochemical impedance spectroscopy. analysis of pt/ysz and lsm/ysz electrodes. *Electrochimica Acta*, 47(13–14) :2183 – 2188.
- Bertei, A. and Nicolella, C. (2011). Percolation theory in {SOFC} composite electrodes : Effects of porosity and particle size distribution on effective properties. *Journal of Power Sources*, 196(22) :9429 – 9436.
- Bertei, A., Nucci, B., and Nicolella, C. (2013). Microstructural modeling for prediction of transport properties and electrochemical performance in {SOFC} composite electrodes. *Chemical Engineering Science*, 101(0) :175 – 190.

- Bettge, M., Niculescu, H., and Gielisse, P. (2005). Engineered porous ceramics using a directional freeze-drying process. In *Electronics Technology : Meeting the Challenges of Electronics Technology Progress, 2005. 28th International Spring Seminar on*, pages 28–34.
- Björk, R., Esposito, V., Lauridsen, E., Jørgensen, P., Fife, J., Andersen, K., Foghmoes, S., and Pryds, N. (2014). In situ characterization of delamination and crack growth of a cgo–lsm multi-layer ceramic sample investigated by x-ray tomographic microscopy. *Journal of the European Ceramic Society*, 34(12) :3019 – 3025.
- Boulos, V., Fristot, V., Houzet, D., Salvo, L., and Lhuissier, P. (2012). Investigating performance variations of an optimized gpu-ported granulometry algorithm. In *Design and Architectures for Signal and Image Processing (DASIP), 2012 Conference on*, pages 1–6.
- Bouville, F. (2013). *Self-assembly of anisotropic particles driven by ice growth : mechanisms, applications, and bioinspiration*. PhD thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- Cable, T. L. and Sofie, S. W. (2007). A symmetrical, planar {SOFC} design for nasa’s high specific power density requirements. *Journal of Power Sources*, 174(1) :221 – 227.
- Campanari, S. (2001). Thermodynamic model and parametric analysis of a tubular {SOFC} module. *Journal of Power Sources*, 92(1–2) :26 – 34.
- Chaichanawong, J., Sato, K., Abe, H., Murata, K., Fukui, T., Charinpanitkul, T., Tanthapanichakoon, W., and Naito, M. (2005). Influence of size distribution of lsm/ysz composite powder on microstructure and performance of {SOFC} cathode. *Transactions of JWRI*, 34(1) :1 – 5.
- Chan, S., Ho, H., and Tian, Y. (2002). Modelling of simple hybrid solid oxide fuel cell and gas turbine power plant. *Journal of Power Sources*, 109(1) :111 – 120.
- Chen, D., Lin, Z., Zhu, H., and Kee, R. J. (2009). Percolation theory to predict effective properties of solid oxide fuel-cell composite electrodes. *Journal of Power Sources*, 191(2) :240 – 252.
- Chen, Z., Luo, X., and Liu, S. (2010). Thermal analysis of 3d packaging with a simplified thermal resistance network model and finite element simulation. In *Electronic Packaging Technology High Density Packaging (ICEPT-HDP), 2010 11th International Conference on*, pages 737–741.

- Choren, J., Heinrich, S., and Silver-Thorn, M. (2013). Young's modulus and volume porosity relationships for additive manufacturing applications. *Journal of Materials Science*, 48(15) :5103–5112.
- Chu, Y. S., Yi, J. M., De Carlo, F., Shen, Q., Lee, W.-K., Wu, H. J., Wang, C. L., Wang, J. Y., Liu, C. J., Wang, C. H., Wu, S. R., Chien, C. C., Hwu, Y., Tkachuk, A., Yun, W., Feser, M., Liang, K. S., Yang, C. S., Je, J. H., and Margaritondo, G. (2008). Hard-x-ray microscopy with fresnel zone plates reaches 40nm rayleigh resolution. *Applied Physics Letters*, 92(10) :-.
- Clefs du CEA (2005). SOFC High-Temperature Fuel Cells.
- Coble, R. L. (1958). Initial sintering of alumina and hematite. *Journal of the American Ceramic Society*, 41(2) :55–62.
- Costamagna, P., Magistri, L., and Massardo, A. (2001). Design and part-load performance of a hybrid system based on a solid oxide fuel cell reactor and a micro gas turbine. *Journal of Power Sources*, 96(2) :352 – 368.
- Cronin, J. S., Wilson, J. R., and Barnett, S. A. (2011). Impact of pore microstructure evolution on polarization resistance of ni-yttria-stabilized zirconia fuel cell anodes. *Journal of Power Sources*, 196(5) :2640 – 2643.
- Cundall, P. and Strack, O. (1979). A discrete numerical model for granular assemblies. *Géotechnique*, 29 :47–65.
- Damm, D. L. and Fedorov, A. G. (2006). Reduced-order transient thermal modeling for {SOFC} heating and cooling. *Journal of Power Sources*, 159(2) :956 – 967.
- Delette, G., Laurencin, J., Usseglio-Viretta, F., Villanova, J., Bleuet, P., Lay-Grindler, E., and Bihan, T. L. (2013). Thermo-elastic properties of sofc/soec electrode materials determined from three-dimensional microstructural reconstructions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(28) :12379 – 12391.
- Deng, X. and Petric, A. (2005). Geometrical modeling of the triple-phase-boundary in solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 140(2) :297 – 303.
- Deseure, J., Bultel, Y., Dessemond, L., and Siebert, E. (2005). Theoretical optimisation of a {SOFC} composite cathode. *Electrochimica Acta*, 50(10) :2037 – 2046.
- Deseure, J., Bultel, Y., Schneider, L. C., Dessemond, L., and Martin, C. (2007). Micromodeling of functionally graded sofc cathodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(10) :B1012–B1016.
- Deville, S. (2008). Freeze-casting of porous ceramics : A review of current achievements and issues. *Advanced Engineering Materials*, 10(3) :155–169.

- Deville, S., Maire, E., Lasalle, A., Bogner, A., Gauthier, C., Leloup, J., and Guizard, C. (2009). In situ x-ray radiography and tomography observations of the solidification of aqueous alumina particle suspensions—part i : Initial instants. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(11) :2489–2496.
- Deville, S., Saiz, E., Nalla, R. K., and Tomsia, A. P. (2006). Freezing as a path to build complex composites. *Science*, 311(5760) :515–518.
- Deville, S., Saiz, E., and Tomsia, A. P. (2007). Ice-templated porous alumina structures. *Acta Materialia*, 55(6) :1965 – 1974.
- Dewey, J. M. (1947). The elastic constants of materials loaded with non rigid fillers. *Journal of Applied Physics*, 18(6) :578–581.
- Donius, A. E., Liu, A., Berglund, L. A., and Wegst, U. G. (2014). Superior mechanical performance of highly porous, anisotropic nanocellulose–montmorillonite aerogels prepared by freeze casting. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 37(0) :88 – 99.
- Doraswami, U., Shearing, P., Droushiotis, N., Li, K., Brandon, N., and Kelsall, G. (2011). Modelling the effects of measured anode triple-phase boundary densities on the performance of micro-tubular hollow fiber {SOFCs}. *Solid State Ionics*, 192(1) :494 – 500.
- Duong, A. T. and Mumm, D. R. (2012). Microstructural optimization by tailoring particle sized for {LSM-YSZ} solid oxide fuel cell composite cathodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 159(1) :B40 – B53.
- Electrical World Journal (1895).
- Eljaouhari, A. A., Müller, R., Kellermeier, M., Heckmann, K., and Kunz, W. (2006). New anisotropic ceramic membranes from chemically fixed dissipative structures. *Langmuir*, 22(26) :11353–11359.
- Fan, X., Case, E., Ren, F., Shu, Y., and Baumann, M. (2012). Part ii : Fracture strength and elastic modulus as a function of porosity for hydroxyapatite and other brittle materials. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 8(0) :99 – 110.
- Fang, Q., Blum, L., Batfalsky, P., Menzler, N. H., Packbier, U., and Stolten, D. (2013). Durability test and degradation behavior of a 2.5 kw {SOFC} stack with internal reforming of {LNG}. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(36) :344 – 353.
- Farhangdoust, S., Zamanian, A., Yasaei, M., and Khorami, M. (2013). The effect of processing parameters and solid concentration on the mechanical and microstructural

- properties of freeze-casted macroporous hydroxyapatite scaffolds. *Materials Science and Engineering : C*, 33(1) :453 – 460.
- Ferguson, J., Fiard, J., and Herbin, R. (1996). Three-dimensional numerical simulation for various geometries of solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 58(2) :109 – 122.
- Fritsche, U. R. (2007). Treibhausgasemissionen und vermeidungskosten der nuklearen, fossilen und erneuerbaren Strombereitstellung. Öko-Institut.
- Fuel Cell Handbook (2005). *Fuel Cell Handbook*. EG&G Technical Services, Inc.
- Gaudon, M., Menzler, N., Djurado, E., and Buchkremer, H. (2005). Ysz electrolyte of anode-supported SOFCs prepared from sub micron ysz powders. *Journal of Materials Science*, 40(14) :3735–3743.
- GeoDict (2012). Geodict. <http://www.math2market.de/>.
- Giraud, S. and Canel, J. (2008). Young's modulus of some {SOFCs} materials as a function of temperature. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(1) :77 – 83.
- Golbert, J., Adjiman, C. S., and Brandon, N. P. (2008). Microstructural modeling of solid oxide fuel cell anodes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(20) :7693–7699.
- Gong, Y., Ji, W., Xie, B., and Wang, H. (2011). Effect of {YSZ} electrolyte surface modification on the performance of lsm/ysz composite cathode. *Solid State Ionics*, 192(1) :505 – 509.
- Green, D. and Hardy, D. (1996). Fracture toughness of partially-sintered brittle materials. *Journal of Materials Science Letters*, 15(13) :1167–1168.
- Grew, K. N., Peracchio, A. A., and Chiu, W. K. (2010). Characterization and analysis methods for the examination of the heterogeneous solid oxide fuel cell electrode microstructure : Part 2. quantitative measurement of the microstructure and contributions to transport losses. *Journal of Power Sources*, 195(24) :7943 – 7958.
- Grove, W. (1839). On voltaic series and the combination of gases by platinum. *The London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science*, 14 :127–130.
- Grove, W. (1843). On the gas voltaic battery. experiments made with a view of ascertaining the rationale of its action and its application to eudiometry. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 133 :91–112.

- Haile, S. M. (2003). Fuel cell materials and components. *Acta Materialia*, 51(19) :5981 – 6000.
- Hassmann, K. (2001). {SOFC} power plants, the siemens-westinghouse approach. *Fuel Cells*, 1(1) :78–84.
- Haynes, C. (2002). Simulating process settings for unslaved {SOFC} response to increases in load demand. *Journal of Power Sources*, 109(2) :365 – 376.
- Henrich, B., Wonisch, A., Kraft, T., Moseler, M., and Riedel, H. (2007). Simulations of the influence of rearrangement during sintering. *Acta Materialia*, 55(2) :753 – 762.
- Herakovich, C. and Baxter, S. (1999). Influence of pore geometry on the effective response of porous media. *Journal of Materials Science*, 34(7) :1595–1609.
- Hunger, P. M., Donius, A. E., and Wegst, U. G. (2013). Structure–property–processing correlations in freeze-cast composite scaffolds. *Acta Biomaterialia*, 9(5) :6338 – 6348.
- Inoue, T., Eguchi, K., Setoguchi, T., and Arai, H. (1990). Cathode and anode materials and the reaction kinetics for the solid oxide fuel cell. *Solid State Ionics*, 40–41, Part 1(0) :407 – 410.
- Janardhanan, V. M., Heuveline, V., and Deutschmann, O. (2008). Three-phase boundary length in solid-oxide fuel cells : A mathematical model. *Journal of Power Sources*, 178(1) :368 – 372.
- Jauffrès, D., Liu, X., and Martin, C. L. (2013). Tensile strength and toughness of partially sintered ceramics using discrete element simulations. *Engineering Fracture Mechanics*, 103(0) :132 – 140.
- Jauffrès, D., Martin, C. L., Lichtner, A., and Bordia, R. K. (2012a). Simulation of the elastic properties of porous ceramics with realistic microstructure. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 20(4) :045009.
- Jauffrès, D., Martin, C. L., Lichtner, A., and Bordia, R. K. (2012b). Simulation of the toughness of partially sintered ceramics with realistic microstructures. *Acta Materialia*, 60(12) :4685 – 4694.
- Jefferson, G., Haritos, G. K., and McMeeking, R. M. (2002). The elastic response of a cohesive aggregate—a discrete element model with coupled particle interaction. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 50(12) :2539 – 2575.
- Jernot, J. P., Coster, M., and Chermant, J. L. (1982). Model to describe the elastic modulus of sintered materials. *physica status solidi (a)*, 72(1) :325–332.

- Jun, I.-K., Koh, Y.-H., and Kim, H.-E. (2006). Fabrication of a highly porous bioactive glass–ceramic scaffold with a high surface area and strength. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(1) :391–394.
- Kallel, A. (2013). *Compaction à chaud de nanopoudres SiGe : du process aux propriétés thermoélectriques*. PhD thesis, Université de Grenoble.
- Kenney, B. and Karan, K. (2007). Engineering of microstructure and design of a planar porous composite {SOFC} cathode : A numerical analysis. *Solid State Ionics*, 178(3–4) :297 – 306.
- Kenney, B., Valdmanis, M., Baker, C., Pharoah, J., and Karan, K. (2009). Computation of {TPB} length, surface area and pore size from numerical reconstruction of composite solid oxide fuel cell electrodes. *Journal of Power Sources*, 189(2) :1051 – 1059.
- Khaleel, M., Lin, Z., Singh, P., Surdoval, W., and Collin, D. (2003). A finite element analysis modeling tool for solid oxide fuel cell development : coupled electrochemistry, thermal and flow analysis in marc®. *Journal of Power Sources*, 130(1–2) :136 – 148.
- Kim, Y. B., Chao, C.-C., Gür, T. M., and Prinz, F. B. (2009). Geometric effects of triple phase boundary in solid oxide fuel cells. *ECS Transactions*, 25(2) :917–924.
- Kishimoto, M., Iwai, H., Saito, M., and Yoshida, H. (2011). Quantitative evaluation of solid oxide fuel cell porous anode microstructure based on focused ion beam and scanning electron microscope technique and prediction of anode overpotentials. *Journal of Power Sources*, 196 :4555–4563.
- Kuo, C.-W., Lee, Y.-H., Fung, K.-Z., and Wang, M.-C. (2005). Effect of {Y₂O₃} addition on the phase transition and growth of {YSZ} nanocrystallites prepared by a sol–gel process. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351(4) :304 – 311.
- Lang, M., Auer, C., Eismann, A., Szabo, P., and Wagner, N. (2008). Investigation of solid oxide fuel cell short stacks for mobile applications by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 53(25) :7509 – 7513.
- Launey, M., Munch, E., Alsem, D., Barth, H., Saiz, E., Tomsia, A., and Ritchie, R. (2009). Designing highly toughened hybrid composites through nature-inspired hierarchical complexity. *Acta Materialia*, 57(10) :2919 – 2932.
- Laurencin, J., Quey, R., Delette, G., Suhonen, H., Cloetens, P., and Bleuet, P. (2012). Characterisation of solid oxide fuel cell ni–8ysz substrate by synchrotron x-ray nanotomography : from 3d reconstruction to microstructure quantification. *Journal of Power Sources*, 198(0) :182 – 189.

- Leidenfrost, J. G. (1966). On the fixation of water in diverse fire. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 9(11) :1153 – 1166.
- Lenormand, P., Rieu, M., P., R. C., Julbe, A., Castillo, S., and Ansart, F. (2008). Potentialities of the sol–gel route to develop cathode and electrolyte thick layers : Application to {SOFC} systems. *Surface and Coatings Technology*, 203(5–7) :901 – 904.
- Lichtner, A., Jauffrès, D., Roussel, D., Charlot, F., Martin, C., and Bordia, R. (2015). Dispersion, connectivity and tortuosity of hierarchical porosity composite {SOFC} cathodes prepared by freeze-casting. *Journal of the European Ceramic Society*, 35(2) :585 – 595.
- Lichtner, A. Z., Jauffrès, D., Martin, C. L., and Bordia, R. K. (2013). Processing of hierarchical and anisotropic porosity lsm-ysz composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 96(9) :2745–2753.
- Liu, X., Martin, C. L., Delette, G., and Bouvard, D. (2010). Elasticity and strength of partially sintered ceramics. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 58(6) :829 – 842.
- Liu, X., Martin, C. L., Delette, G., Laurencin, J., Bouvard, D., and Delahaye, T. (2011). Microstructure of porous composite electrodes generated by the discrete element method. *Journal of Power Sources*, 196 :2046–2054.
- Liu, Y., Hagen, A., Barfod, R., Chen, M., Wang, H., Poulsen, F., and Hendriksen, P. (2009). Microstructural studies on degradation of interface between lsm–ysz cathode and {YSZ} electrolyte in {SOFCs}. *Solid State Ionics*, 180(23–25) :1298 – 1304.
- London South Bank University (2014). Water phase diagram.
- Lynch, M. E., Ding, D., Harris, W. M., Lombardo, J. J., Nelson, G. J., Chiu, W. K., and Liu, M. (2013). Flexible multiphysics simulation of porous electrodes : Conformal to 3d reconstructed microstructures. *Nano Energy*, 2(1) :105 – 115.
- Martin, C. L., Bouvard, D., and Delette, G. (2006). Discrete element simulations of the compaction of aggregated ceramic powders. *Journal of American Ceramic Society*, 89(11) :3379–3387.
- Martin, C. L., Bouvard, D., and Shima, S. (2003). Study of particle rearrangement during powder compaction by the discrete element method. *Journal of Mechanical of Physic Solids*, 51 :667 – 693.
- Meille, S. (2014). *Propriétés mmécanique de céramiques poreuses*. PhD thesis, MATEIS, INSA Lyon.

- Meille, S., Lombardi, M., Chevalier, J., and Montanaro, L. (2012). Mechanical properties of porous ceramics in compression : On the transition between elastic, brittle, and cellular behavior. *Journal of the European Ceramic Society*, 32(15) :3959 – 3967.
- Metcalf, C., Kesler, O., Rivard, T., Gitzhofer, F., and Abatzoglou, N. (2010). Connected three-phase boundary length evaluation in modeled sintered composite solid oxide fuel cell electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 157(9) :B1326–B1335.
- Molenda, J., Swierczek, K., and Zając, W. (2007). Functional materials for the it-sofc. *Journal of Power Sources*, 173(2) :657 – 670.
- Moon, J.-W., Hwang, H.-J., Awano, M., and Maeda, K. (2003). Preparation of nio–ysz tubular support with radially aligned pore channels. *Materials Letters*, 57(8) :1428 – 1434.
- Munch, E., Launey, M. E., Alsem, D. H., Saiz, E., Tomsia, A. P., and Ritchie, R. O. (2008). Tough, bio-inspired hybrid materials. *Science*, 322(5907) :1516–1520.
- Munch, E., Saiz, E., Tomsia, A. P., and Deville, S. (2009). Architectural control of freeze-cast ceramics through additives and templating. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(7) :1534–1539.
- Nagata, S., Momma, A., Kato, T., and Kasuga, Y. (2001). Numerical analysis of output characteristics of tubular {SOFC} with internal reformer. *Journal of Power Sources*, 101(1) :60 – 71.
- Nakajo, A., Kuebler, J., Faes, A., Vogt, U. F., Schindler, H. J., Chiang, L.-K., Modena, S., herle, J. V., and Hocker, T. (2012). Compilation of mechanical properties for the structural analysis of solid oxide fuel cell stacks. constitutive materials of anode-supported cells. *Ceramics International*, 38(5) :3907 – 3927.
- Nam, J. H. and Jeon, D. H. (2006). A comprehensive micro-scale model for transport and reaction in intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Electrochimica Acta*, 51(17) :3446 – 3460.
- Nelson, G. J., Harris, W. M., Lombardo, J. J., Jr., J. R. I., Chiu, W. K., Tanasini, P., Cantoni, M., herle, J. V., Comninellis, C., Andrews, J. C., Liu, Y., Pianetta, P., and Chu, Y. S. (2011). Comparison of {SOFC} cathode microstructure quantified using x-ray nanotomography and focused ion beam–scanning electron microscopy. *Electrochemistry Communications*, 13(6) :586 – 589.

- Nielsen, J. and Hjelm, J. (2014). Impedance of {SOFC} electrodes : A review and a comprehensive case study on the impedance of lsm :ysz cathodes. *Electrochimica Acta*, 115(0) :31 – 45.
- Nishida, Y. and Itoh, S. (2011). A modeling study of porous composite microstructures for solid oxide fuel cell anodes. *Electrochimica Acta*, 56(7) :2792 – 2800.
- Ormerod, R. M. (2003). Solid oxide fuel cells. *Chem. Soc. Rev.*, 32 :17–28.
- Ostrowski, T. and Rödel, J. (1999). Evolution of mechanical properties of porous alumina during free sintering and hot pressing. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(11) :3080–3086.
- Pan, J., Le, H., Kucherenko, S., and Yeomans, J. (1998). A model for the sintering of spherical particles of different sizes by solid state diffusion. *Acta Materialia*, 46(13) :4671 – 4690.
- Panorama (2014). Energie. Panorama.
- Parhami, F. and McMeeking, R. (1998). A network model for initial stage sintering. *Mechanical Material*, 27 :111–124.
- Petruzzi, L., Cocchi, S., and Fineschi, F. (2003). A global thermo-electrochemical model for {SOFC} systems design and engineering. *Journal of Power Sources*, 118(1–2) :96 – 107.
- Potyondy, D. O. and Cundall, P. A. (2004). A bonded-particle model for rock. *Int. J. Rock Mech. Min. Sci.*, 41 :1329–1364.
- Pukrushpan, J. T., Stefanopoulou, A. G., and Peng, H. (2004). *Control Of Fuel Cell Power Systems : Principles, Modeling, Analysis, And Feedback Design*. Advances in Industrial Control, springer london ltd edition.
- Radhakrishnan, R., Virkar, A. V., and Singhal, S. C. (2005). Estimation of charge-transfer resistivity of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ cathode on $\text{Y}_{0.16}\text{Zr}_{0.84}\text{O}_2$ electrolyte using patterned electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 152(1) :A210–A218.
- Raj, R. and Ashby, M. (1971). On grain boundary sliding and diffusional creep. *Metallurgical Transactions*, 2(4) :1113–1127.
- Recknagle, K., Williford, R., Chick, L., Rector, D., and Khaleel, M. (2003). Three-dimensional thermo-fluid electrochemical modeling of planar {SOFC} stacks. *Journal of Power Sources*, 113(1) :109 – 114.

- Reynier, T. (2012). *Elaboration par cofrittage d'une cellule de pile à combustible SOFC à base de zircone scandiée : approche mécanique, micro structurale et électrochimique*. PhD thesis, École doctorale IMEP-2.
- Rice, R. (1996). Evaluation and extension of physical property-porosity models based on minimum solid area. *Journal of Materials Science*, 31(1) :102–118.
- Rideal, E. K. ; Evans, U. R. (1922). The problem of the fuel cell. *Transactions of the Faraday Society*, 17 :466–482.
- Roos, M., Batawi, E., Harnisch, U., and Hocker, T. (2003). Efficient simulation of fuel cell stacks with the volume averaging method. *Journal of Power Sources*, 118(1–2) :86 – 95.
- Rotureau, D. (2005). *Développement de piles à combustible de type SOFC, conventionnelles et mono-chambres, en technologie planaire par sérigraphie*. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.
- Ruiz-Morales, J. C., Marrero-Lopez, D., Galvez-Sanchez, M., Canales-Vazquez, J., Savaniu, C., and Savvin, S. N. (2010a). Engineering of materials for solid oxide fuel cells and other energy and environmental applications. *Energy Environ. Sci.*, 3 :1670–1681.
- Ruiz-Morales, J. C., Marrero-López, D., Peña-Martínez, J., Canales-Vázquez, J., Roa, J. J., Segarra, M., Savvin, S. N., and Núñez, P. (2010b). Performance of a novel type of electrolyte-supported solid oxide fuel cell with honeycomb structure. *Journal of Power Sources*, 195(2) :516 – 521.
- Saisset, R., Fontes, G., Turpin, C., and Astier, S. (2006). Bond graph model of a {PEM} fuel cell. *Journal of Power Sources*, 156(1) :100 – 107.
- Sanson, A., Pinasco, P., and Roncari, E. (2008). Influence of pore formers on slurry composition and microstructure of tape cast supporting anodes for {SOFCs}. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(6) :1221 – 1226.
- Sanyal, J., Goldin, G. M., Zhu, H., and Kee, R. J. (2010). A particle-based model for predicting the effective conductivities of composite electrodes. *Journal of Power Sources*, 195(19) :6671 – 6679.
- Sar, J., Charlot, F., Almeida, A., Dessemond, L., and Djurado, E. (2014). Coral microstructure of graded ego/lscf oxygen electrode by electrostatic spray deposition for energy (it-sofc, soec). *Fuel Cells*, 14(3) :357–363.
- Schneider, C., Rasband, W., and Eliceiri, K. (2012). Nih image to imagej : 25 years of image analysis. *Nature Methods*, 9 :671 – 675.

- Schneider, L., Martin, C., Bultel, Y., Bouvard, D., and Siebert, E. (2006). Discrete modelling of the electrochemical performance of {SOFC} electrodes. *Electrochimica Acta*, 52(1) :314 – 324.
- Schneider, L., Martin, C., Bultel, Y., Dessemond, L., and Bouvard, D. (2007). Percolation effects in functionally graded {SOFC} electrodes. *Electrochimica Acta*, 52(9) :3190 – 3198.
- Scott Cronin, J., Muangnapoh, K., Patterson, Z., Yakal-Kremiski, K. J., Dravid, V. P., and Barnett, S. A. (2012). Effect of firing temperature on lsm-ysz composite cathodes : A combined three-dimensional microstructure and impedance spectroscopy study. *Journal of The Electrochemical Society*, 159(4) :B385–B393.
- Selçuk, A. and Atkinson, A. (1997). Elastic properties of ceramic oxides used in solid oxide fuel cells (sofc). *Journal of the European Ceramic Society*, 17(12) :1523 – 1532.
- Shearing, P., Golbert, J., Chater, R., and Brandon, N. (2009). 3d reconstruction of {SOFC} anodes using a focused ion beam lift-out technique. *Chemical Engineering Science*, 64(17) :3928 – 3933.
- Singhal, S. (2000). Advances in solid oxide fuel cell technology. *Solid State Ionics*, 135(1–4) :305 – 313.
- Smith, J., Chen, A., Gostovic, D., Hickey, D., Kundinger, D., DeHoff, R., Jones, K., and Wachsman, E. (2009). Evaluation of the relationship between cathode microstructure and electrochemical behavior for {SOFC}s. *Solid State Ionics*, 180(1) :90–98.
- Sofie, S. W. (2007). Fabrication of functionally graded and aligned porosity in thin ceramic substrates with the novel freeze–tape-casting process. *Journal of the American Ceramic Society*, 90(7) :2024–2031.
- Song, T. W., Sohn, J. L., Kim, J. H., Kim, T. S., Ro, S. T., and Suzuki, K. (2005). Performance analysis of a tubular solid oxide fuel cell/micro gas turbine hybrid power system based on a quasi-two dimensional model. *Journal of Power Sources*, 142(1–2) :30 – 42.
- Steele, B. and Heinzl, A. (2001). Materials for fuel-cell technologies. *Nature*, 414 :345–353.
- Studart, A. R., Gonzenbach, U. T., Tervoort, E., and Gauckler, L. J. (2006). Processing routes to macroporous ceramics : A review. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(6) :1771–1789.
- Sun, C., Hui, R., and Roller, J. (2010). Cathode materials for solid oxide fuel cells : a review. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14(7) :1125–1144.

- Sun, C. and Stimming, U. (2007). Recent anode advances in solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 171(2) :247 – 260.
- Sunde, S. (1996). Monte carlo simulations of polarization resistance of composite electrodes for solid oxide fuel cells. *Journal of Electrochemical Society*, 143(6) :1930–1939.
- Sunde, S. (2000). Simulations of composite electrodes in fuel cells. *Journal of Electroceramics*, 5(2) :153–182.
- Sweeney, S. and Martin, C. L. (2003). Pore size distributions calculated from 3-d images of {DEM}-simulated powder compacts. *Acta Materiala*, 51 :3635–3649.
- Tanaka, T., Inui, Y., Urata, A., and Kanno, T. (2007). Three dimensional analysis of planar solid oxide fuel cell stack considering radiation. *Energy Conversion and Management*, 48(5) :1491 – 1498.
- Tancret, F., Bouler, J.-M., Chamousset, J., and Minois, L.-M. (2006). Modelling the mechanical properties of microporous and macroporous biphasic calcium phosphate bioceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 26(16) :3647 – 3656.
- Thevenaz, P., Ruttimann, U. E., and Unser, M. (1998). A pyramid approach to subpixel registration based on intensity. *Image Processing, IEEE Transactions on*, 7(1) :27–41.
- Tietz, F., Mai, A., and Stöver, D. (2008). From powder properties to fuel cell performance – a holistic approach for {SOFC} cathode development. *Solid State Ionics*, 179(27–32) :1509 – 1515.
- Tsipis, E. and Kharton, V. (2008). Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells : a brief review. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 12(9) :1039–1060.
- van der Vorst, H. (1992). Bi-CGSTAB : A fast and smoothly converging variant of Bi-CG for the solution of nonsymmetric linear systems. *SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing*, 13(2) :631–644.
- van der Zwaan, B. (2013). The role of nuclear power in mitigating emissions from electricity generation. *Energy Strategy Reviews*, 1(4) :296 – 301.
- Vandeperre, L. J., Wang, J., and Clegg †, W. J. (2004). Effects of porosity on the measured fracture energy of brittle materials. *Philosophical Magazine*, 84(34) :3689–3704.

- Vijay, P., Samantaray, A., and Mukherjee, A. (2009). A bond graph model-based evaluation of a control scheme to improve the dynamic performance of a solid oxide fuel cell. *Mechatronics*, 19(4) :489 – 502.
- Virkar, A. V., Chen, J., Tanner, C. W., and Kim, J.-W. (2000). The role of electrode microstructure on activation and concentration polarizations in solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, 131 :189 – 198.
- Vivet, N., Chupin, S., Estrade, E., Richard, A., Bonnamy, S., Rochais, D., and Bruneton, E. (2011). Effect of ni content in {SOFC} ni-ysz cermets : A three-dimensional study by fib-sem tomography. *Journal of Power Sources*, 196(23) :9989 – 9997.
- Vohs, J. M. and Gorte, R. J. (2009). High-performance sofc cathodes prepared by infiltration. *Advanced Materials*, 21(9) :943–956.
- Völker, B. and McMeeking, R. M. (2012). Impact of particle size ratio and volume fraction on effective material parameters and performance in solid oxide fuel cell electrodes. *Journal of Power Sources*, 215(0) :199 – 215.
- Wagh, A., Singh, J., and Poeppel, R. (1993). Dependence of ceramic fracture properties on porosity. *Journal of Materials Science*, 28(13) :3589–3593.
- Wagner, N., Schnurnberger, W., Müller, B., and Lang, M. (1998). Electrochemical impedance spectra of solid-oxide fuel cells and polymer membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*, 43(24) :3785 – 3793.
- Waller, D., Lane, J., Kilner, J., and Steele, B. (1996). The structure of and reaction of a-site deficient $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4-x}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8-x}\text{O}_{3-d}$ perovskites. *Materials Letters*, 27(4–5) :225 – 228.
- Wang, X. and Xiao, P. (2004). Residual stresses and constrained sintering of ysz/al₂o₃ composite coatings. *Acta Materialia*, 52(9) :2591 – 2603.
- Waschkies, T., Oberacker, R., and Hoffmann, M. J. (2009). Control of lamellae spacing during freeze casting of ceramics using double-side cooling as a novel processing route. *Journal of the American Ceramic Society*, 92 :S79–S84.
- Wen, H., Ordonez, J., and Vargas, J. (2013). Optimization of single {SOFC} structural design for maximum power. *Applied Thermal Engineering*, 50(1) :12 – 25.
- Wiegmann, A. and Zemitis, A. (2006). E_j-heat : A fast explicit jump harmonic averaging solver for the effective heat conductivity of composite materials. In *Berichte des ITWM*, volume 94.

- Wilson, J. R., Duong, A. T., Gameiro, M., Chen, H.-Y., Thornton, K., Mumm, and Barnett, S. A. (2009). Quantitative Three-Dimensional Microstructure of a Solid Oxide Fuel Cell Cathode. *Electrochemistry Communications*, 11 :1052 – 1056.
- Wilson, J. R., Kobsiriphat, W., Mendoza, R., Chen, H.-Y., Hiller, J. M., Miller, D. J., Thornton, K., Voorhees, P. W., Adler, S. B., and Barnett, S. A. (2006). Three-dimensional reconstruction of a solid-oxide fuel-cell anode. *Nat Mater*, 5(7) :541–544.
- Wincewicz, K. C. and Cooper, J. S. (2005). Taxonomies of {SOFC} material and manufacturing alternatives. *Journal of Power Sources*, 140(2) :280 – 296.
- Wonisch, A., Guillon, O., Kraft, T., Moseler, M., Riedel, H., and Rödel, J. (2007). Stress-induced anisotropy of sintering alumina : Discrete element modelling and experiments. *Acta Materialia*, 55(15) :5187 – 5199.
- Xue, X., Tang, J., Sammes, N., and Du, Y. (2005). Dynamic modeling of single tubular {SOFC} combining heat/mass transfer and electrochemical reaction effects. *Journal of Power Sources*, 142(1–2) :211 – 222.
- Yakabe, H., Ogiwara, T., Hishinuma, M., and Yasuda, I. (2001). 3-d model calculation for planar {SOFC}. *Journal of Power Sources*, 102(1–2) :144 – 154.
- Yan, Z., Guillon, O., Martin, C. L., Wang, S., Lee, C.-S., and Bouvard, D. (2013). In-situ synchrotron x-ray transmission microscopy of the sintering of multilayers. *Apply Physic Letter*, 102 :223107.
- Yokokawa, H., Tu, H., Iwanschitz, B., and Mai, A. (2008). Fundamental mechanisms limiting solid oxide fuel cell durability. *Journal of Power Sources*, 182(2) :400 – 412.
- Yoon, B.-H., Park, C.-S., Kim, H.-E., and Koh, Y.-H. (2008). In-situ fabrication of porous hydroxyapatite (ha) scaffolds with dense shells by freezing ha/camphene slurry. *Materials Letters*, 62(10–11) :1700 – 1703.
- Zhang, W., Chen, M., Hendriksen, P., and Barfod, R. (2012). *Investigation of Degradation Mechanisms of LSCF Based SOFC Cathodes — by CALPHAD Modeling and Experiments*. PhD thesis.
- Özgür Keleş, García, R. E., and Bowman, K. J. (2013). Stochastic failure of isotropic, brittle materials with uniform porosity. *Acta Materialia*, 61(8) :2853 – 2862.

Liste des figures

1	Consommation énergétique dans le monde depuis 1910	1
1.1	Évolution de la recherche scientifique vis-à-vis des piles à combustible	8
1.2	Principe général d'une pile à combustible	9
1.3	Technologie tubulaire	12
1.4	Technologie à configuration rayée	13
1.5	Technologie <i>bell-and-spigot</i>	14
1.6	Technologie monolithique	14
1.7	Variation d'enthalpie libre de la réaction $O_2 + 2 H_2 \rightarrow 2 H_2O$	16
1.8	Puissance générée par une pile à combustible	18
1.9	Structure cristalline pévroskyte YSZ	19
1.10	Joint au point triple	21
1.11	Mécanisme de réduction de l'oxygène à la cathode	23
1.12	Influence de la pression	26
1.13	Influence de la composition de gaz cathodique	27
1.14	Circuit équivalent pour une SOFC	28
1.15	Exemple de Bond Graph pour une PEMFC [Saisset et al., 2006]	30
2.1	Structure en nid d'abeille Nomex [®]	37
2.2	Diagramme de phase de l'eau	38
2.3	Mécanisme de cristallisation de l'eau	39
2.4	Procédé de moulage par congélation directionnelle	40
2.5	Microstructure d'un échantillon moulé par congélation	40
2.6	Microstructure détaillée d'un échantillon moulé par congélation	42
2.7	Résistances thermiques lors de la croissance de cristaux de glace	43
2.8	Profil de température et vitesse de solidification	46
2.9	Effet de la vitesse de refroidissement sur la taille des macropores et des parois	48
2.10	Image MEB des différentes structures architecturées	54
2.11	Dispersion des phases YSZ et LSM	54
2.12	Image récupérée à partir du FIB	56
2.13	Traitements effectués sur les images FIB	56

2.14	Reconstructions d'images FIB	57
2.15	Préparation d'un échantillon pour une analyse de nanotomographie-X	58
2.16	Échantillon analysé par nanotomographie-X	59
2.17	Reconstructions des images de nanotomographie-X. Le volume représenté par une image est de $75 \mu\text{m}^3$, résolution de pixel de 75 nm.	61
2.18	Méthodes pour simuler un assemblage de particules partiellement frittées.	63
2.19	Génération d'une microstructure par DEM	63
2.20	Distribution de taille de particules dans une microstructure numérique	64
2.21	Schéma de la zone de contact entre deux particules	66
2.22	Évolution de la taille des contacts pendant le frittage	67
2.23	Distribution de la taille de contact à trois densités différentes pour une microstructure monomodale ($r_p = 0.5 \mu\text{m}$) de 1000 particules	68
2.24	Modèle de rupture	69
3.1	Réseau de résistance entre différent types de particules	78
3.2	Microstructure numérique utilisée pour calculer des conductivités	79
3.3	Génération d'une carte d'iso-conductivité	81
3.4	Carte d'iso-conductivité effective d'une microstructure ($d = 0.75$).	82
3.5	Détermination du facteur limitant	83
3.6	Cartes de conductivité effective pour différentes densités	85
3.7	Densité de TPB en fonction de la composition en conducteurs ionique et électronique	86
3.8	Cartes de conductivité effective pour différentes compositions	88
3.9	Comparaison des géométries entre deux microstructures numériques	89
3.10	Comparaison des conductivités effectives entre deux microstructures numériques	90
3.11	Influence de la composition sur la conductivité effective pour différentes tailles d'électrode	91
3.12	Principe général des différentes méthodes	95
3.13	Voxelisation d'un pont entre deux particules en contact	96
3.14	Influence de la résolution d'une image	98
3.15	Introduction d'une couche résistive pour le calcul de conductivité effective	99
3.16	Comparaison des résultats pour un seul type de matériau	100
3.17	Comparaison des propriétés géométriques pour un composite	101
3.18	Comparaison des résultats pour un composite	102
3.19	Visualisation des différentes phases	106
3.20	Granulométrie des différentes phases	107
3.21	Connectivité des différentes phases	108
3.22	Tortuosités intrinsèques des différents conducteurs	109
3.23	Visualisaion des TPBs	110
3.24	Effet de la microstructure sur le champ de potentiel	111

3.25	Comparaison des résultats entre les images FIB et DEM	113
4.1	Préparation des échantillons anisotropes	120
4.2	Consigne lors d'un essai de compression	121
4.3	Essai de compression	122
4.4	Rigidité typique calculée pour différents types d'échantillon	123
4.5	Photos d'échantillons cassés après un essai de rupture	124
4.6	Déformations à rupture	125
4.7	Rigidité et contrainte maximale mesurées sur les différents échantillons	126
4.8	Effet de la taille de pore sur la rigidité	128
4.9	Effet de la taille de pore sur la contrainte à rupture	129
4.10	Illustration de la MSA	130
4.11	Images MEB d'échantillons anisotropes	132
4.12	Microstructure numérique obtenue à par d'une image de nanotomographie- X	135
4.13	Distribution du rayon de contact dans les microstructures discrètes . .	135
4.14	Essai de compression sur des microstructures numériques	137
4.15	Estimation de la rigidité sur des microstructures numériques	138
4.16	Résultats des essais de compressions sur des microstructures numériques	139
4.17	Évolution de la taille des ponts solides rompus en fonction de la déformation	141
4.18	Nombre de contacts rompus cumulé au cours de l'essai de compression .	142
4.19	Porosité le long d'un échantillon anisotrope	143
4.20	Localisation des contacts cassés dans un échantillon anisotrope transverse	144
4.21	Déplacement des particules pendant la simulation	145
4.22	Faciès de rupture d'un échantillon anisotrope transverse	146
4.23	Courbe de compression sur une structure numérique issue d'une image MEB	154
4.24	Groupes de particules avant la fracture et après	154
A.1	Appareil n°1 permettant des vitesses de refroidissement de $1 - 5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$	X
A.2	Appareil n°2 permettant des vitesses de refroidissement de $10 - 40 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$	XI
A.3	Moule utilisé	XI
C.1	Résolution d'un réseau de résistances	XV
D.1	Énergie cinétique et vitesse de déformation en fonction de la déformation	XVIII
E.1	Microstructures numériques utilisées pour étudier l'influence de la différence d'échelle entre deux microstructures	XIX
E.2	Influence de l'énergie de rupture sur la contrainte sur des microstructures numériques	XXI

E.3 Effet du facteur d'échelle sur le nombre de contacts cassés sur des microstructures numériques XXI

Liste des tableaux

1	Moyens de production d'électricité	2
1.1	Principaux types de pile à combustible.	10
2.1	Préparation de la barbotine pour les taux de chargement étudiés	45
2.2	Effet du chargement de la barbotine sur la macroporosité avant frittage	45
2.3	Influence de la température de frittage sur la microporosité	50
2.4	Synthèse des échantillons analysés par nano-tomographie-X	60
2.5	Paramètre matériaux utilisés pour la simulation d'une électrode poreuse [Martin et al., 2006]	66
3.1	Conductivités intrinsèques utilisées pour les structures composites	91
3.2	Conditions nécessaires pour qu'une phase soit active	105
3.3	Évolution des différentes phases entre un échantillon fritté à 1200 °C et un échantillon fritté à 1300 °C	105
4.1	Propriétés des particules pour la simulation de compression simple	134

Annexe A

Appareillage utilisé pour mouler par congélation

Deux appareils ont été utilisés pour mouler des échantillons par congélation. Le premier appareil (figure A.1) est un cylindre de cuivre qui repose sur un réservoir en aluminium. Ce réservoir est lui-même contenu dans un récipient ignifugé en polystyrène. Le cylindre de cuivre est refroidit en versant de l'azote liquide dans le réservoir. La température est contrôlé grâce à un thermocouple situé en haut du cylindre de cuivre. Par ailleurs, un contrôleur se trouvant au même niveau que le thermocouple permet de réguler la température en sortie du cylindre en utilisant une résistance chauffante. Ce contrôleur permet de chauffer jusqu'à 60°C . De l'azote liquide est déversé dans le réservoir et refroidi le support. Le niveau d'azote liquide permet de contrôler les vitesses de refroidissement qui sont ajustées grâce au contrôleur.

Le deuxième appareil (figure A.2) a été usiné de façon à permettre des vitesses de refroidissement plus rapide. Le support d'aluminium a été supprimé et des ailettes ont été taillées pour augmenter la surface de contact entre le support et l'azote liquide. Dans cette configuration, les vitesses de refroidissement atteignent $10 - 40^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Le cylindre de cuivre est également plus large, ce qui permet de congeler jusqu'à trois échantillon à la fois. Il n'y a pas de contrôleur sur ce support, la vitesse de refroidissement est ajustée grâce au niveau d'azote dans le réservoir.

Les moules utilisées sont des cylindres creux en acrylique (figure A.3) et dont les faces intérieures ont été polies ce qui permet de retirer les échantillons sans les casser.

Une couche de graisse est appliquée sur le dessous du moule avant de le poser sur le support en cuivre afin d'éviter toute fuite de la barbotine et permet de lier le moule au support. Avant de mouler par congélation, la barbotine est d'abord désaérée afin d'éliminer toutes les bulles d'air qui pourraient subsidier. Pour ce faire, la barbotine est mise sous vide pendant une dizaine de minutes. La barbotine désaérée est alors versée dans le moule en faisant attention à laisser suffisamment d'espace en haut du moule pour permettre l'expansion de la barbotine lors de la solidification. De l'azote

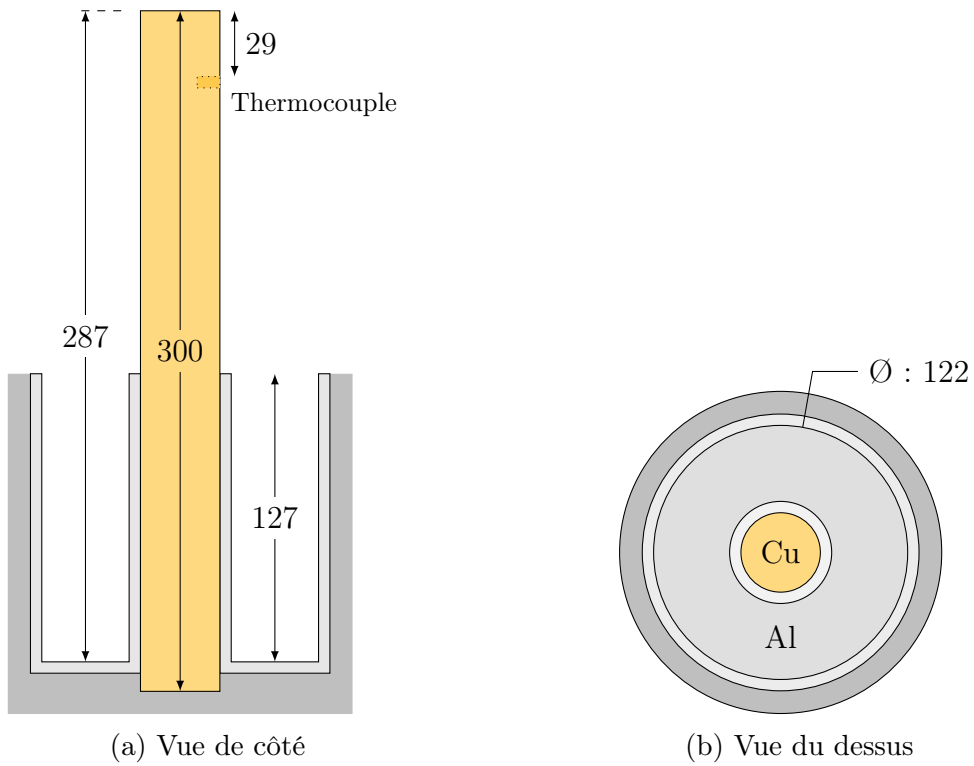


FIGURE A.1 – Appareil n°1 permettant des vitesses de refroidissement de $1 - 5 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$

liquide est ensuite versée manuellement dans le réservoir, refroidissant ainsi le support de cuivre et créant un gradient de température dans la barbotine. La température est contrôlée à l'interface entre le support de cuivre et la barbotine en utilisant un thermocouple.

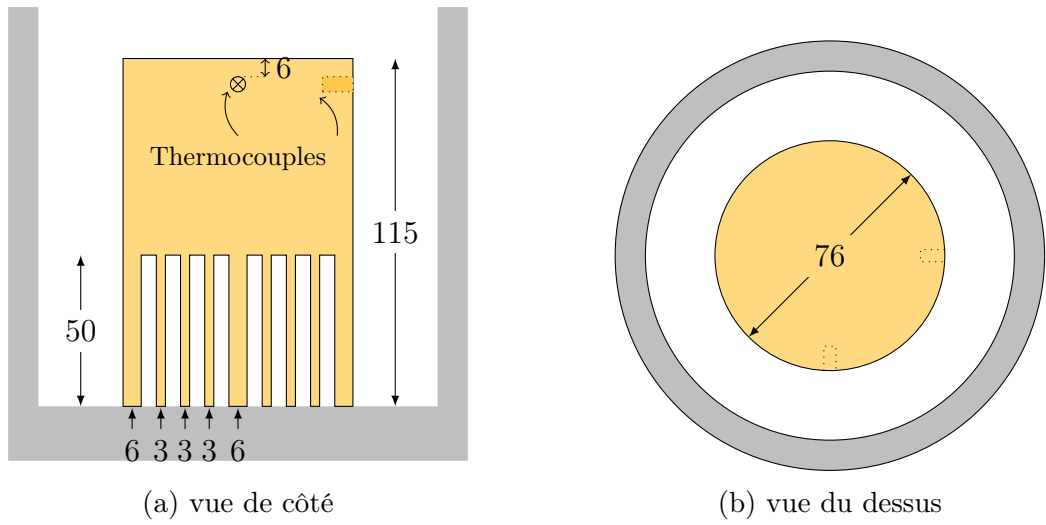


FIGURE A.2 – Appareil n°2 permettant des vitesses de refroidissement de $10 - 40\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$

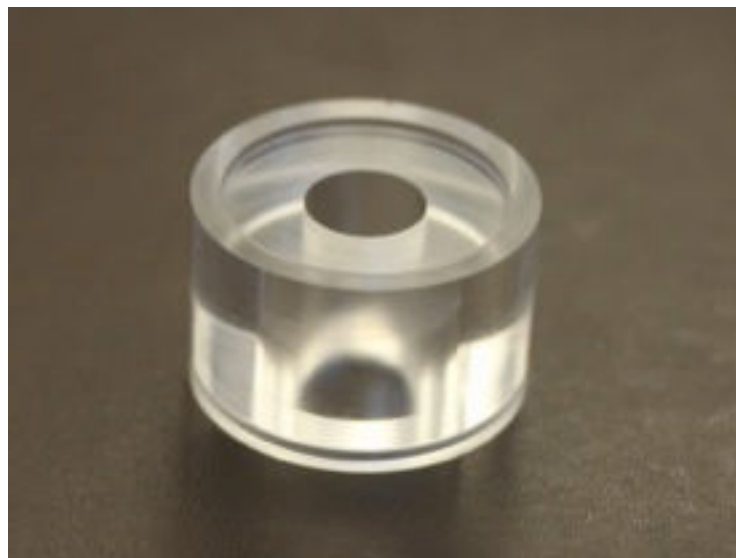


FIGURE A.3 – Photo d'un moule en acrylique permettant de mouler par congélation.

Annexe B

Granulométrie 2D

La granulométrie d'une image (2D ou 3D) est réalisée en utilisant un algorithme d'érosion-dilatation. Une opération d'érosion consiste à diminuer l'épaisseur d'un grain d'un voxel. À l'inverse, une dilatation consiste à rajouter une épaisseur d'un voxel autour d'un grain. En combinant une érosion suivi d'une dilatation, la structure obtenue est sensiblement équivalente à la structure initiale. Cependant, si le grain fait un voxel d'épaisseur, l'opération d'érosion supprimera le grain de l'image et l'opération de dilatation ramènera les autres grains à leur taille d'origine, excepté ceux de un voxel d'épaisseur. En augmentant au fur et à mesure le nombre d'érosion-dilatation et en comptant le nombre de grain qui disparaissent, il est possible de calculer une granulométrie. Si cette mesure est efficace pour comparer des images entre elles, la comparaison avec des mesures expérimentales de granulométrie est plus délicate. En effet, la taille mesurée par la méthode d'érosion-dilatation permet de connaître l'épaisseur minimale d'un grain et non l'épaisseur moyenne. Les valeurs sont donc en général plus faibles par cette méthode qu'expérimentalement [Boulos et al., 2012].

Annexe C

Résolution d'un système de réseau de résistance

À partir d'une microstructure donnée (figure C.1), on souhaite déterminer la valeur de conductivité effective.

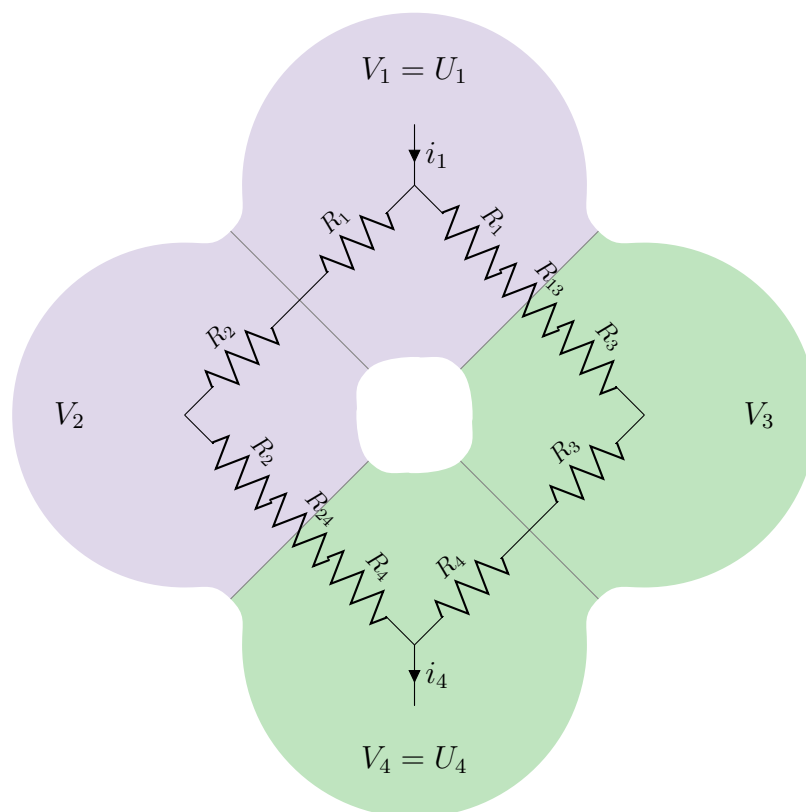


FIGURE C.1 – Résolution d'un réseau de résistances à partir d'un assemblage de quatre particules

En écrivant la loi d'Ohm et la conservation du courant, on obtient le système

suivant :

$$\begin{pmatrix} -\frac{1}{R'_{12}} - \frac{1}{R'_{13}} & \frac{1}{R'_{12}} & \frac{1}{R'_{13}} & 0 \\ \frac{1}{R'_{12}} & -\frac{1}{R'_{12}} - \frac{1}{R'_{24}} & 0 & \frac{1}{R'_{24}} \\ \frac{1}{R'_{13}} & 0 & -\frac{1}{R'_{13}} - \frac{1}{R'_{34}} & \frac{1}{R'_{34}} \\ 0 & \frac{1}{R'_{24}} & \frac{1}{R'_{34}} & -\frac{1}{R'_{13}} - \frac{1}{R'_{34}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \\ V_3 \\ V_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} i_1 \\ 0 \\ 0 \\ i_4 \end{pmatrix} \quad (\text{C.1})$$

avec $R'_{ij} = R_i + R_j + R_{ij}$ la résistance au contact entre les particules i et j , V_i le potentiel de la particule i ($i, j = 1, \dots, 4$) et i_1 et i_4 les valeurs des intensités à l'entrée et à la sortie de l'électrode.

En imposant un potentiel U_1 et U_4 , le système peut se réécrire :

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{R'_{12}} & -\frac{1}{R'_{12}} - \frac{1}{R'_{24}} & 0 & \frac{1}{R'_{24}} \\ \frac{1}{R'_{13}} & 0 & -\frac{1}{R'_{13}} - \frac{1}{R'_{34}} & \frac{1}{R'_{34}} \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \\ V_3 \\ V_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} U_1 \\ 0 \\ 0 \\ U_4 \end{pmatrix} \quad (\text{C.2})$$

Ce qui permet, en inversant la matrice des résistances, de calculer le potentiel pour chaque particule :

$$\begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \\ V_3 \\ V_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{R'_{12}} & -\frac{1}{R'_{12}} - \frac{1}{R'_{24}} & 0 & \frac{1}{R'_{24}} \\ \frac{1}{R'_{13}} & 0 & -\frac{1}{R'_{13}} - \frac{1}{R'_{34}} & \frac{1}{R'_{34}} \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} U_1 \\ 0 \\ 0 \\ U_4 \end{pmatrix} \quad (\text{C.3})$$

En reprenant l'équation (C.1) avec les valeurs de potentiels calculés on remonte ainsi aux valeurs des intensités, ce qui permet d'en déduire la conductivité effective (voir équation (3.5)).

Annexe D

Vérification de l'état quasi-statique pendant les simulations de compression simple

La simulation mécanique de compression d'une microstructure numérique s'effectue en imposant une déformation suivant une direction. Un état quasi-statique permet de s'assurer que les termes d'inertie n'ont quasiment pas d'influence sur le résultat de la simulation. La rupture des contacts dans la microstructure durant un essai de compression peut introduire des variations d'énergie cinétique dans le système. La vitesse de déformation est donc ajustée pour assurer l'état quasi-statique. Une énergie cinétique normalisée du système est donnée par :

$$\tilde{E}_c = \frac{E_c}{\max(N \cdot r_p)} \quad (\text{D.1})$$

où E_c est l'énergie cinétique de l'empilement de particules (en prenant en compte les translations et les rotations) et $\max(N \cdot r_p)$ est le maximum du produit entre la force de contact et le rayon de la particule. De précédentes expériences numériques [Agnolin and Roux \[2007\]](#) ont montré que $\tilde{E}_c = 1 \times 10^{-8}$ est une valeur raisonnable pour s'assurer de conditions quasi-statiques. À chaque pas de temps, l'énergie cinétique normalisée est calculée et la vitesse de déformation est ajustée pour atteindre cette valeur. La figure D.1 montre l'évolution de l'énergie cinétique normalisée et la vitesse de déformation pendant un essai de compression sur une microstructure numérique anisotrope testée dans le sens transverse (« tomo3 » suivant l'axe x). La vitesse de déformation est fixée à $1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ au début de la simulation et est corrigée pour se stabiliser à $1 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ jusqu'à la fin de la simulation.

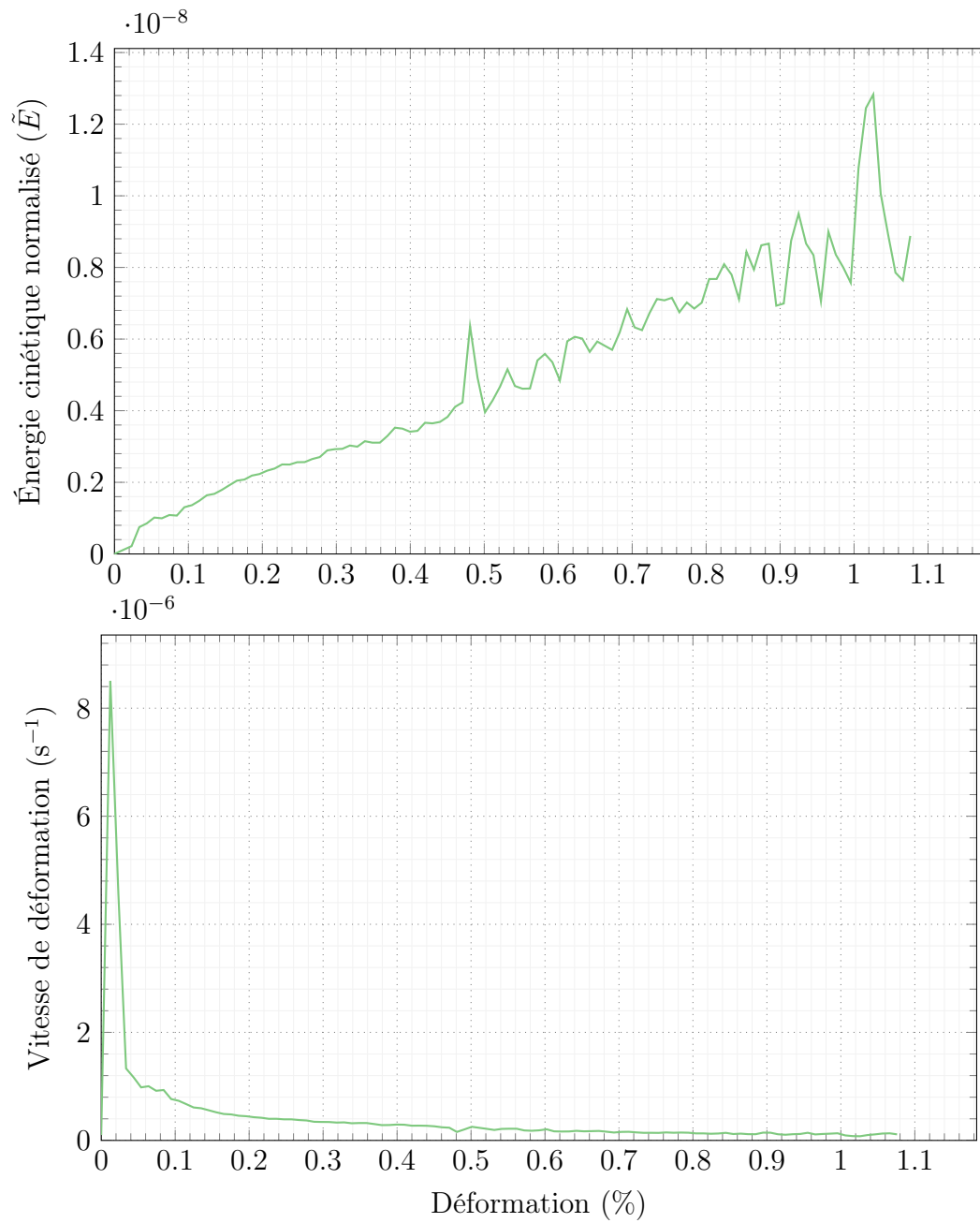


FIGURE D.1 – Énergie cinétique et vitesse de déformation en fonction de la déformation

Annexe E

Facteur de taille pour les microstructures numériques

Le comportement élastique d'une microstructure dépend principalement du nombre de coordination ainsi que de la taille de contact et de la géométrie de la microstructure. Le facteur d'échelle est donc sans influence sur le comportement élastique. La contrainte maximale en revanche est dépendante de l'énergie de rupture entre deux particules. Pour comprendre l'effet du facteur d'échelle sur la rupture, un essai de compaction est réalisé sur deux microstructures numériques simples (figure E.1).

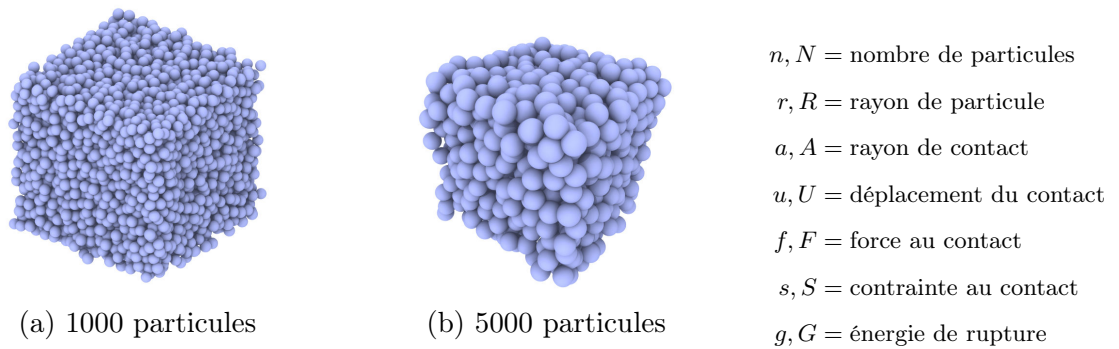


FIGURE E.1 – Microstructures numériques utilisées pour étudier l'influence de la différence d'échelle entre deux microstructures

Les deux microstructures ont le même volume, la différence réside dans la taille des particules ainsi que le nombre de particules. Soit k le facteur d'échelle tel que :

$$k = R/r \tag{E.1}$$

La conservation du volume définit le nombre de particules :

$$N = n/k^3 \tag{E.2}$$

Toutes les distances sont également multipliées par le facteur k :

$$U = k u \quad (\text{E.3})$$

$$A = k a \quad (\text{E.4})$$

La force appliquée au contact est proportionnelle au produit du rayon de contact et de son déplacement. Ainsi, on peut exprimer le rapport entre les forces de contacts :

$$\frac{F}{f} = \frac{A \cdot U}{a \cdot u} \quad (\text{E.5})$$

On peut alors en déduire le rapport des contraintes au niveau des contacts :

$$\frac{S}{s} = \frac{F/\pi A^2}{f/\pi a^2} \quad (\text{E.6})$$

$$= 1 \quad (\text{E.7})$$

Cela implique alors que le changement d'échelle ne modifie pas la contrainte de rupture du contact :

$$S_c = s_c \quad (\text{E.8})$$

Cette contrainte à rupture (équations (2.11) et (2.16)) est utilisée pour calculer l'énergie de rupture :

$$\frac{S_c}{s_c} = \frac{(G/A)^{0.5}}{(g/a)^{0.5}} \quad (\text{E.9})$$

$$G = \frac{S_c^2 \cdot A}{s_c^2 \cdot a} \quad (\text{E.10})$$

$$= k \cdot g \quad (\text{E.11})$$

où g et G sont les énergies de rupture. On obtient ainsi une relation permettant de calculer l'énergie de rupture pour compenser le changement d'échelle.

La figure E.2 montre l'évolution de la contrainte sur les microstructures numériques simple d'une part en ne modifiant pas l'énergie de rupture, puis en modifiant l'énergie de rupture selon l'équation (E.11).

On voit donc qu'en modifiant l'énergie de rupture, il est possible de représenter macroscopiquement une structure avec 5 fois moins de particules. La figure E.3 montre le nombre de contacts cassé lors de la compression. Lorsque l'énergie de rupture n'est pas ajustée, les contacts entre les particules se cassent plus rapidement et en plus grand nombre lorsque les particules sont moins nombreuses. En ajustant l'énergie de rupture, on arrive à obtenir des comportements similaires entre une microstructure contenant 1000 particules et une microstructure contenant 5000 particules. On peut ainsi conduire des simulations avec un nombre moins élevé de particules.

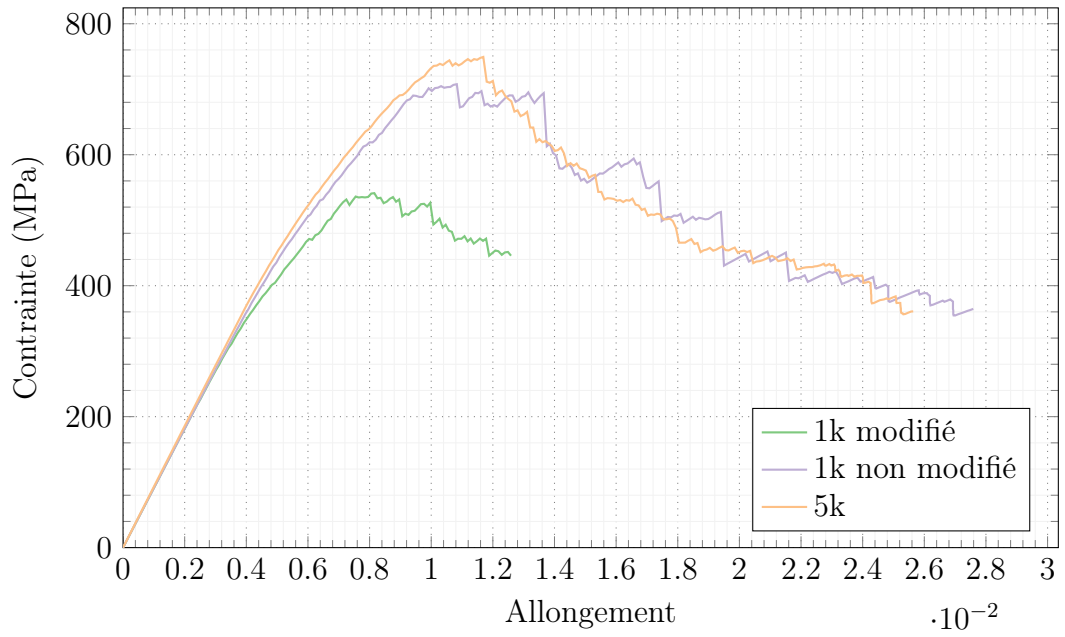


FIGURE E.2 – Influence de l'énergie de rupture sur la contrainte sur des microstructures numériques

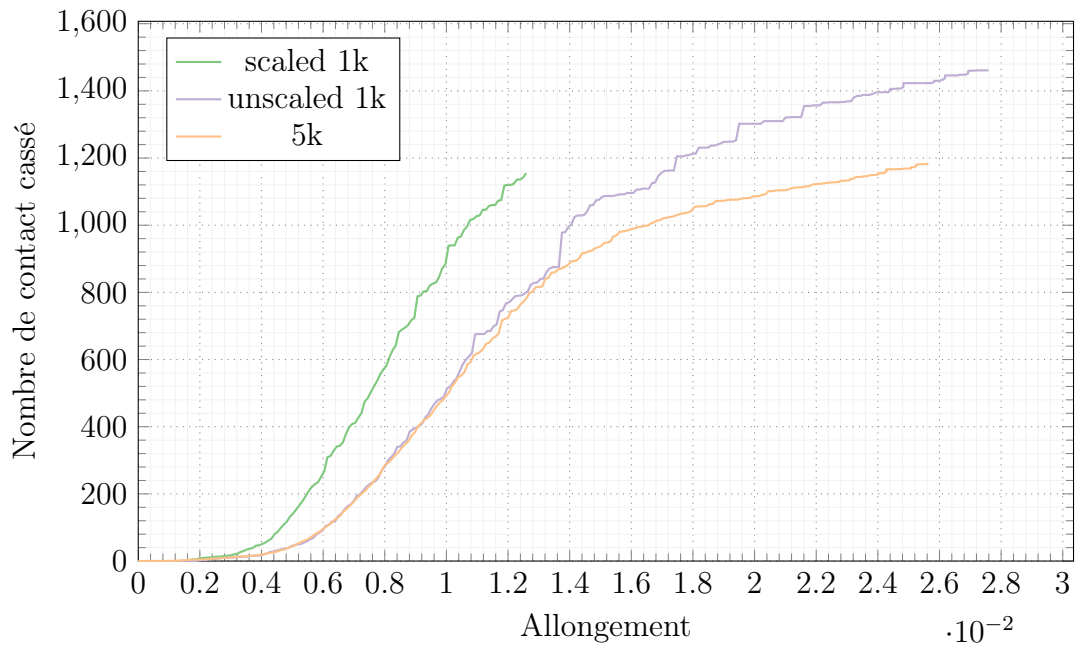


FIGURE E.3 – Effet du facteur d'échelle sur le nombre de contacts cassés sur des microstructures numériques

