



**HAL**  
open science

# Développement d'une anode cermet Ni-CGO pour une pile à combustible monochambre fonctionnant sous un mélange O<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>

Geoffroy Gadacz

► **To cite this version:**

Geoffroy Gadacz. Développement d'une anode cermet Ni-CGO pour une pile à combustible monochambre fonctionnant sous un mélange O<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2010. Français. NNT : 2010EMSE0563 . tel-00484669v2

**HAL Id: tel-00484669**

**<https://theses.hal.science/tel-00484669v2>**

Submitted on 1 Jun 2010

**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.



N° d'ordre : 2010 EMSE 0563

## THÈSE

présentée par

Geoffroy GADACZ

pour obtenir le grade de

Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : Génie des Procédés

Développement d'une anode cermet Ni-CGO pour une pile à combustible monochambre fonctionnant sous un mélange  $O_2 / C_3H_8$ .

Soutenue à Saint Etienne le 19 janvier 2010

Membres du jury

Président :	Rose-Noëlle VANNIER	Professeur, ENSCL, Lille
Rapporteurs :	Fabrice MAUVY Philippe VERNOUX	Professeur, ICMCB, Pessac Chargé de recherche, IRCELyon, VILLEURBANNE
Examineur(s) :	Christian GUIZARD Richard LAUCOURNET	Directeur de recherche, CNRS-CREE Saint-Gobain, Cavaillon Ingénieur de recherche, CEA LITEN, Grenoble
Directeur(s) de thèse :	Michèle PIJOLAT Jean Paul VIRICELLE	Professeur, ENSM-SE, Saint-Etienne Maître de Recherche, ENSM-SE, Saint-Etienne

**Spécialités doctorales :**

SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX  
 MECANIQUE ET INGENIERIE  
 GENIE DES PROCEDES  
 SCIENCES DE LA TERRE  
 SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT  
 MATHEMATIQUES APPLIQUEES  
 INFORMATIQUE  
 IMAGE, VISION, SIGNAL  
 GENIE INDUSTRIEL  
 MICROELECTRONIQUE

**Responsables :**

J. DRIVER Directeur de recherche – Centre SMS  
 A. VAUTRIN Professeur – Centre SMS  
 G. THOMAS Professeur – Centre SPIN  
 B. GUY Maître de recherche – Centre SPIN  
 J. BOURGOIS Professeur – Centre SITE  
 E. TOUBOUL Ingénieur – Centre G2I  
 O. BOISSIER Professeur – Centre G2I  
 JC. PINOLI Professeur – Centre CIS  
 P. BURLAT Professeur – Centre G2I  
 Ph. COLLOT Professeur – Centre CMP

**Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)**

AVRIL	Stéphane	MA	Mécanique & Ingénierie	CIS
BATTON-HUBERT	Mireille	MA	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BENABEN	Patrick	PR 2	Sciences & Génie des Matériaux	CMP
BERNACHE-ASSOLANT	Didier	PR 0	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean-Pierre	MR	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaïd	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR 2	Informatique	G2I
BOUCHER	Xavier	MA	Génie Industriel	G2I
BOUDAREL	Marie-Reine	MA	Génie Industriel	DF
BOURGOIS	Jacques	PR 0	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BRODHAG	Christian	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BURLAT	Patrick	PR 2	Génie industriel	G2I
COLLOT	Philippe	PR 1	Microélectronique	CMP
COURNIL	Michel	PR 0	Génie des Procédés	SPIN
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR 1	Génie industriel	CMP
DARRIEULAT	Michel	ICM	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DECHOMETS	Roland	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
DESRAYAUD	Christophe	MA	Mécanique & Ingénierie	SMS
DELAFOSSÉ	David	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR 1	Génie Industriel	G2I
DRAPIER	Sylvain	PR 2	Mécanique & Ingénierie	SMS
DRIVER	Julian	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FEILLET	Dominique	PR 2	Génie Industriel	CMP
FOREST	Bernard	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CIS
FORMISYN	Pascal	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
FORTUNIER	Roland	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	CR	Génie des Procédés	SPIN
GIRARDOT	Jean-Jacques	MR	Informatique	G2I
GOEURIOT	Dominique	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GOEURIOT	Patrice	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
GROSSEAU	Philippe	MR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	MR	Génie des Procédés	SPIN
GUILHOT	Bernard	DR	Génie des Procédés	CIS
GUY	Bernard	MR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HERRI	Jean-Michel	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
INAL	Karim	MR	Microélectronique	CMP
KLÖCKER	Helmut	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
LERICHE	Rodolphe	CR	Mécanique et Ingénierie	SMS
LI	Jean-Michel	EC (CCI MP)	Microélectronique	CMP
LONDICHE	Henry	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
MOLIMARD	Jérôme	MA	Mécanique et Ingénierie	SMS
MONTHEILLET	Frank	DR 1 CNRS	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	PR1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Christophe	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean-Charles	PR 1	Image, Vision, Signal	CIS
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
SZAFNICKI	Konrad	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
THOMAS	Gérard	PR 0	Génie des Procédés	SPIN
VALDIVIESO	François	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
VAUTRIN	Alain	PR 0	Mécanique & Ingénierie	SMS
VIRICELLE	Jean-Paul	MR	Génie des procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR 1	Génie industriel	CIS

**Glossaire :**

PR 0 Professeur classe exceptionnelle  
 PR 1 Professeur 1<sup>ère</sup> catégorie  
 PR 2 Professeur 2<sup>ème</sup> catégorie  
 MA(MDC) Maître assistant  
 DR (DR1) Directeur de recherche  
 Ing. Ingénieur  
 MR(DR2) Maître de recherche  
 CR Chargé de recherche  
 EC Enseignant-chercheur  
 ICM Ingénieur en chef des mines

**Centres :**

SMS Sciences des Matériaux et des Structures  
 SPIN Sciences des Processus Industriels et Naturels  
 SITE Sciences Information et Technologies pour l'Environnement  
 G2I Génie Industriel et Informatique  
 CMP Centre de Microélectronique de Provence  
 CIS Centre Ingénierie et Santé

## Remerciements

*Cette thèse a été effectuée au sein des départements MICC et ProcESS du Centre SPIN de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne. Je remercie Mrs Gérard Thomas et Christophe Pijolat, directeurs successifs du Centre, pour m'avoir accueilli et fait confiance tout au long de ces trois années.*

*Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Mlle Rose-Noelle Vannier pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma thèse.*

*Je tiens également à remercier Messieurs Fabrice Mauvy et Philippe Vernoux pour avoir accepté de rapporter ce travail, ainsi que Messieurs Richard Laucournet et Christian Guizard d'avoir accepté d'examiner mon manuscrit.*

*Je tiens tout particulièrement à remercier Mme Michèle Pijolat, co-encadrant de mes travaux, pour m'avoir accordé temps, patience, sympathie et compréhension durant ces trois années. « Merci de m'avoir accordé une telle disponibilité (même parfois pour quelques minutes). Encore une fois, merci Michèle ! »*

*Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Mr Jean-Paul Viricelle, également co-encadrant de cette thèse, qui, tout comme Michèle, m'a accordé temps, patience et compréhension, sans jamais faillir. « Merci d'avoir été compréhensif dans les moments difficiles. Merci beaucoup pour toutes les escapades que l'on a fait ensemble, que ce soit en Ukraine, à Nancy, à Dijon, ou à San Francisco. Je garde un souvenir impérissable de ces moments à la fois enrichissants d'un point de vue professionnel et personnel. Merci beaucoup Jean-Paul ! »*

*Je tiens également à remercier tout particulièrement Jean-Claude, qui m'a dépanné un nombre incalculable de fois sur mon Lieu de Culte. « Merci de m'avoir accordé du temps, pour tous les coups de mains, pour toutes les réparations faites en un temps record et pour ta sympathie ». Merci également à Richard Drogo, qui a également essuyé les coups de mes manip, toujours dans la bonne humeur ! « Sans vous deux, cette thèse aurait sans doute été bien moins fructueuse ». Merci à Guy pour toutes les discussions sympa sur les piles et les capteurs, qui, de toute façon « ne marcheront jamais » ! « Et si tu n'es pas d'accord tu*

*m'appelles et on se retrouve à la sortie » ! Merci à Philippe Breuil pour tous ses coups de mains et sa bonne humeur. Merci à Albert, Marie Claude, Henri, Olivier, Paul (Jouffrey), Alain, Christine, Marc, Guillaume, Jean-Pierre, Nathalie et Stephanie (Javelle) pour leur bonne humeur, leur aide précieuse et pour le temps qu'ils m'ont consacré. Merci à Jérôme pour son aide informatique, pour les discussions du café, et les soirées !*

*Je ne pourrai pas consacrer moins d'un paragraphe à Sorina, ma co-bureotte ! « Merci pour les discussions, pour les coups de main, et pour tous les bons moments que j'ai pu passer en ta compagnie, pour les « discussions Cours Fauriel », les vendredi midi, les soirées, les paquets de post-it, les clefs USB, etc ! J'ai à la fois apprécié travailler avec toi et faire la fête, même si on s'est toujours détesté » !!*

*Merci à tous mes collègues de MICC et ProCESS avec qui j'ai passé des moments vraiment super ! Merci à Marilyne, Johan, Malick, Arthur, Stephanie (Albert), Jean-Philippe, Jeremy (Stevenson), Max, Jing, Christophe (Honvault), Zaher, Damien, Loïc, Eric et Véronique. Merci aux filles du C0 Marie, Lydie, Jinane et Claire, pour leur bonne humeur, et pour m'avoir supporté pendant un bon bout de temps !*

*Je tiens à remercier également tous les gens que j'ai pu côtoyer de près lors de cette thèse, que ce soit pour les aspects professionnels et personnels. Merci à toute l'équipe du roller-hockey, Virginie (la pro du recrutement !), Stephanie (Delair), Vincent, Christophe (Netto Garcia), Bernard, Joelle, Sylvain, Alex, les LHC, et tous les autres, car j'ai vraiment passé des moments et des moments exceptionnels en votre compagnie. Merci au rappeur JayCee et à sa femme Céline, Tiphaine, Marthe, Carole et Seb pour tous les bons moments passés ! Merci à Yamina, Mélanie, les deux Laetita pour leur sympathie ! Merci à tous les autres doctorants que j'ai pu croiser au cours de ces trois ans, même si je n'ai pas forcément eu l'occasion de discuter beaucoup avec vous ! Merci à tout le personnel SPIN . Enfin, merci à ceux qui ont organisé le repas SPIN avec moi, repas qui reste sans conteste un formidable moment chaque année !*

*Je tiens tout particulièrement à remercier Igor (Bezverkhy), mon ancien directeur de stage, avec qui j'ai passé six mois formidables et qui a su me donner goût à sa passion, la recherche. « Merci d'avoir respecté mon choix d'aller à Saint-Etienne ».*

*Je tiens également à remercier tous mes amis, et surtout Panpan et Delphine, car vous avez toujours été là pour moi, dans les bons comme dans les mauvais moments, et pour ça je vous dois beaucoup ! Merci beaucoup à mon Couz, qui, même si on ne s'est plus beaucoup vu depuis la thèse, m'a beaucoup aidé ! « Bon courage à toi ! » Merci à mes trois cousins parisiens, Lucie, Mathieu et Simon pour toutes les escapades parisiennes et stéphanoises ! « On se sera bien amusé (et dire que je viens d'apprendre que je vais être un de vos témoins de mariage ... !) ! » Merci à tous mes potes de Dijon, Jesus, Guillaume, le Nain (qu'on va bientôt marier !), le Tché, le 20te, et tous les autres ! Merci à la Messine Anne pour les heures de discussions, et au tonnelier Guillaume pour sa bonne humeur et les bons moments passés !*

*Merci également à ma Famille, ma Sœur Laurence, mes Neveux Sylvain et Ghislain qui sont venus supporter leur Tonton Zoffa alors qu'ils avaient école, ma Mamie Jeannette, mon Frère Frédéric, mes Tontons, Tatas et mes Cousin(es) !*

*Enfin, je tiens à dédier cette thèse à mes parents, qui m'ont toujours supporté et aidé et qui ont su faire des efforts considérables pour que je me retrouve ici. « Merci à vous deux d'avoir accepté mes choix et de les avoir respecté. Merci d'avoir fait tout ce que vous pouviez pour être présent le 19 janvier, sachez que je vous en suis plus que reconnaissant ! »*

**BONNE LECTURE !**

## TABLE DES MATIERES

<b>CHAPITRE I. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE ET OBJECTIFS DE LA THESE.....</b>	<b>5</b>
A. PILE A COMBUSTIBLE SOFC CONVENTIONNELLE .....	5
1. Principe général.....	6
2. Matériaux conventionnels.....	9
B. PILE A COMBUSTIBLE SOFC MONOCHAMBRE.....	14
1. Principe, intérêt et cahier des charges.....	14
2. Historique .....	17
3. Synthèse .....	26
C. OBJECTIFS DE LA THESE.....	28
1. Contexte de travail.....	28
2. Objectifs de la thèse .....	29
3. Mise en place des conditions expérimentales.....	29
D. CONCLUSIONS DE L'ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE .....	31
<b>CHAPITRE II. ÉTUDE CATALYTIQUE.....</b>	<b>39</b>
A. CARACTÉRISATION DES POUDRES .....	39
1. Poudre de CGO.....	39
2. Poudre de NiO .....	43
3. Réduction de NiO.....	45
4. Réduction de CGO .....	48
B. BANC DE TESTS.....	49
1. Réactions étudiées et choix du banc de test .....	49
2. Description du banc de test.....	50
3. Calculs de conversion et de sélectivité.....	52
4. Activité catalytique du banc de test.....	54
C. RESULTATS.....	56
1. Etude catalytique de CGO .....	56
1.1 Influence du rapport $O_2 / C_3H_8$ .....	56
1.2 Influence de la température.....	59
2. Etude catalytique du nickel.....	61
2.1 Influence du rapport $O_2 / C_3H_8$ .....	62
2.1.1 Activité catalytique : analyse des produits formés.....	62
2.1.2 Stabilité chimique du catalyseur.....	63
2.1.3 Stabilité de l'activité catalytique à 580°C.....	64
2.1.4 Sélectivités en fonction du rapport $O_2 / C_3H_8$ .....	67
2.2 Influence de la température.....	69
2.2.1 Influence de la température : $O_2 / C_3H_8 = 7/3$ .....	69
2.2.2 Influence de la température : $O_2 / C_3H_8 = 6/4$ .....	72
2.2.3 Influence de la température : $O_2 / C_3H_8 = 5/5$ .....	75
2.3 Récapitulatif des résultats .....	78
D. INTERPRÉTATIONS DES RESULTATS.....	79
1. Influence du rapport $O_2 / C_3H_8$ .....	79
2. Stabilité de l'activité catalytique.....	82
3. Oxydation du nickel : $T_{lim}(1)$ .....	86
4. Activité catalytique à haute température ( $T > T_{lim}(2)$ ).....	94
5. Conclusions.....	97

<b>CHAPITRE III. ELABORATION ET PROPRIETES ELECTRIQUES D'UN CERMET NI-CGO..</b>	<b>101</b>
A. ELABORATION D'UNE ANODE CERMET NI-CGO .....	101
1. <i>Elaboration de l'électrolyte support</i> .....	101
2. <i>Elaboration de l'anode</i> .....	111
2.1 Cahier des charges .....	111
2.2 Principe du dépôt : la sérigraphie.....	112
2.3 Optimisation du dépôt.....	113
2.4 Réduction de l'anode .....	115
2.5 Caractérisations des couches.....	116
B. DESCRIPTION DU BANC DE MESURES ELECTRIQUES DES ANODES.....	118
1. <i>Méthode de mesure électrique : Méthode Van der Pauw</i> .....	118
2. <i>Banc de mesures électriques</i> .....	120
C. MESURES DE CONDUCTIVITE .....	121
1. <i>Influence de la température</i> .....	121
2. <i>Influence du rapport <math>O_2 / C_3H_8</math></i> .....	127
2.1 Mesures de conductivité : $O_2 / C_3H_8 = 7/3$ .....	127
2.2 Mesures de conductivité : $O_2 / C_3H_8 = 5/5$ .....	129
D. DISCUSSIONS .....	132
1. <i>Oxydation du nickel : <math>T_{lim}(1)</math></i> .....	132
2. <i>Oscillations de conductivité électrique</i> .....	133
E. CONCLUSIONS .....	136
<b>CHAPITRE IV. APPLICATION AU DISPOSITIF COMPLET MONOCHAMBRE.....</b>	<b>139</b>
A. CHOIX D'UNE CATHODE.....	139
B. ELABORATION DE LA PILE.....	141
C. BANC DE TEST DES PILES MONOCHAMBRES .....	142
D. MESURES EN CIRCUIT OUVERT.....	144
1. <i>Influence du rapport <math>O_2 / C_3H_8</math> sur la force électromotrice</i> .....	144
2. <i>Influence de la température sur la FEM à rapport <math>O_2 / C_3H_8</math> constant égal à 6/4</i> .....	146
2.1 Température > $T_{lim}(1)$ : nickel métallique stable.....	146
2.2 Température < $T_{lim}(1)$ .....	147
3. <i>Discussions et interprétations</i> .....	148
3.1 Influence de la température pour $T > T_{lim}(1)$ .....	148
3.2 Influence de la température pour $T < T_{lim}(1)$ .....	151
E. MESURES SOUS POLARISATION .....	152
1. <i>Influence de la température</i> .....	152
2. <i>Influence du collecteur</i> .....	154
3. <i>Influence de l'épaisseur de l'électrolyte</i> .....	155
4. <i>Stabilité dans le temps</i> .....	156
F. CONCLUSIONS .....	158

## Figures et tableaux

### Figures

Figure I.A. 1 : Principe général de fonctionnement d'une pile SOFC .....	7
Figure I.A. 2 : Schéma général de décharge d'une pile à combustible .....	9
Figure I.B. 1 : Schéma d'un dispositif chambre unique proposé par Haile [33] .....	15
Figure I.B. 2 : Différentes cellules monochambres envisageables (en beige : électrolyte, en rouge et bleu : les électrodes) A : électrodes coplanaires, B : électrode support, C : électrodes en face opposées de l'électrolyte. ....	15
Figure I.B. 3 : (a) Courbe de polarisation d'une pile monochambre fonctionnant avec différents combustibles à 550°C : Ni-SDC // LSGM // SSC [20] et (b) schéma du montage d'étude à trois atmosphères.....	18
Figure I.B. 4 : Courbe de polarisation obtenue à 550°C avec Ni/PdO –SDC // SDC // SSC [43].....	19
Figure I.B. 5 : Essai de la technologie jet d'encre sur un dispositif coplanaire [47] .....	20
Figure I.B. 6 : Courbes de polarisation (a) et de densité de puissance (b) obtenues pour une pile Ni-SDC // SDC // BSCF à différentes températures sous mélange oxygène/méthane : 87mL/min CH <sub>4</sub> , 90mL/min O <sub>2</sub> et 360mL/min He [51]. ....	22
Figure I.B. 7 : Schéma de cellules coplanaires, illustrant la miniaturisation des systèmes monochambres (a) « macro » (b) « milli » (c) « micro-cell » [49] .....	23
Figure I.B. 8 : Courbes de polarisation obtenues pour une « micro-cellule » placée à 650°C sous différents débits 100 ml/min (à droite) et 300 ml/min (à gauche) et différents rapports air/méthane (notés « x ») [49].....	23
Figure I.B. 9 : Courbe courant-tension de trois cellules différentes, ayant des épaisseurs de 9, 21 et 60 µm, pour un flux de 500 mL.min <sup>-1</sup> , à 733°C [50]......	24
Figure I.B. 10 : Courbe de polarisation mesurée à 585°C sous 10 mL/min C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> et 450 mL/min d'air synthétique sur un système Ni-SDC / SDC / LSCO [54].....	25
Figure II.A. 1 : Caractérisation de la poudre de CGO par diffraction des rayons X : « o » : CGO.....	40
Figure II.A. 2: Micrographie MEB de la poudre de CGO initiale.....	41
Figure II.A. 3: Caractérisation granulométrique de la poudre initiale de CGO tamisée (U.S : Ultra-sons). ....	42
Figure II.A. 4 : Caractérisation de la poudre de NiO par diffraction des rayons X : « o » : NiO.....	43
Figure II.A. 5 : Micrographie MEB de la poudre d'oxyde de nickel .....	44
Figure II.A. 6 : Caractérisation granulométrique de la poudre initiale de NiO, avant, et après l'étape de broyage.....	45
Figure II.A. 7: Rampes de réduction pour différentes masses de NiO ainsi que pour un échantillon préalablement recuit à 1200°C.....	46
Figure II.A. 8 : Isothermes de réduction de l'oxyde de nickel à quatre températures différentes, pour des échantillons de masse équivalente (environ 20 mg).....	47
Figure II.A. 9 : Comparaison des rampes de réduction de NiO et CGO (20 mg) préalablement recuits à 1200°C .....	49
Figure II.B. 1 : Schéma du banc de mesure de catalyse .....	51
Figure II.B. 2 : Détail du principe de fonctionnement du chromatographe.....	52
Figure II.B. 3 : Mesure d'un « blanc » en température (tube seul avec la laine de quartz) à 590°C. ....	55
Figure II.C. 1 : Activité catalytique de CGO en fonction du rapport O <sub>2</sub> / C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> à 590°C. ....	57
Figure II.C. 2: Influence de la température sur un échantillon de CGO au rapport O <sub>2</sub> / C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> égal à 7/3. ....	59
Figure II.C. 3 : Influence de la température sur un échantillon de CGO au rapport O <sub>2</sub> / C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> égal à 6/4.....	60
Figure II.C. 4 : Influence de la température sur un échantillon de CGO au rapport O <sub>2</sub> / C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> égal à 5/5.....	61
Figure II.C. 5 : Activité catalytique du nickel en fonction du rapport O <sub>2</sub> / C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> à 580°C.....	63
Figure II.C. 6: Diffractogrammes d'échantillons de nickel (mélangés à l'alumine) traités à différents rapports O <sub>2</sub> / C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> à 580°C : (a) 6/4, (b) 7/3, (c) 8/2 et (d) 9/1 : * : αAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et ♦ : NiO. ....	64
Figure II.C. 7 Mesure de l'activité catalytique en isotherme pendant une heure aux rapports O <sub>2</sub> / C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> de 7/3, 6/4 et 5/5 à 580°C. ....	65
Figure II.C. 8: Mesure de la variation de la température de l'échantillon en fonction du temps et sous 3 rapports 7/3 (rose), 6/4 (vert), et 5/5 (bleu) en isotherme à 580°C.....	67
Figure II.C. 9 : Observation au MEB des échantillons après traitement à 580°C sous différents rapports O <sub>2</sub> / C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> : (a) 5/5, (b) 6/4 et (c) 7/3.....	68
Figure II.C. 10 : Activité catalytique du nickel en fonction de la température avec un rapport O <sub>2</sub> / C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> égal à 7/3.....	70

Figure II.C. 11 : Profil de température de l'échantillon (a) ainsi que de la sur-température ( $\Delta T$ ) du test catalytique en fonction de la température du four (b) pour un rapport $O_2 / C_3H_8$ égal à 7/3.....	70
Figure II.C. 12 : Diffractogramme obtenu à la fin du test catalytique en température a un rapport $O_2 / C_3H_8$ égal à 7/3. « o » : $\alpha Al_2O_3$ , « v » : Ni et « x » : NiO .....	71
Figure II.C. 13 : Reproductibilité de l'activité catalytique du nickel pour un rapport $O_2 / C_3H_8$ égal à 7/3 (a) ainsi que la sur-température $\Delta T$ observée pour deux échantillons 1 et 2 (b).....	71
Figure II.C. 14 : Activité catalytique du nickel en fonction de la température de l'échantillon pour un rapport $O_2 / C_3H_8$ égal à 6/4 .....	73
Figure II.C. 15 : Profil de température ainsi que de sur-température ( $\Delta T$ ) du test catalytique en fonction de la température au rapport $O_2 / C_3H_8$ égal à 6/4.....	73
Figure II.C. 16 : Diffractogramme obtenu à la fin du test catalytique en température pour un rapport égal 6/4 : « o » : $\alpha Al_2O_3$ , « v » : Ni et « x » : NiO .....	74
Figure II.C. 17 : Reproductibilité de l'activité catalytique du nickel pour un rapport $O_2 / C_3H_8$ égal à 6/4 (a) ainsi que la sur-température $\Delta T$ observée (b) pour deux échantillons (1 et 2). .....	74
Figure II.C. 18 : Activité catalytique du nickel en fonction de la température au rapport 5/5 .....	76
Figure II.C. 19: Profil de température de l'échantillon (a) ainsi que de sur-température ( $\Delta T$ ) du test catalytique en fonction de la température du four (b) au rapport $O_2 / C_3H_8$ égal à 5/5. ....	76
Figure II.C. 20 : Diffractogramme obtenu à la fin du test catalytique en température au rapport 5/5.....	77
Figure II.C. 21 : Reproductibilité de l'activité catalytique du nickel pour un rapport $O_2 / C_3H_8$ égal à 5/5 (a) ainsi que la sur-température $\Delta T$ observée (b) pour deux échantillons (1 et 2) de nickel dans l'alumine. ....	77
Figure II.D. 1 : Comparaison des vitesses de production de $H_2$ (a) et CO (b) sur le nickel en fonction de la température et du rapport $O_2 / C_3H_8$ .....	80
Figure II.D. 2 : Comparaison des sélectivités en CO et $CO_2$ en fonction de la température, pour les trois rapports étudiés .....	81
Figure II.D. 3 : Suivi du taux de conversion de l'oxygène en fonction du temps (a) et de la somme des sélectivités en fonction du temps (b) pour les trois rapports $O_2 / C_3H_8$ étudiés à 580°C.....	82
Figure II.D. 4 : Bilan des sommes des sélectivités obtenues pour les trois rapports $O_2 / C_3H_8$ en fonction de la température.....	83
Figure II.D. 5 : Protocole de traitement par TPO (Temperature Programmed Oxidation).....	84
Figure II.D. 6 : Mesures de TPO d'échantillons traités 2h à 580°C sous les trois rapports $O_2 / C_3H_8$ . ....	85
Figure II.D. 7 : Thermodynamique du système en milieu fermé pour les trois rapports $O_2 / C_3H_8$ étudiés : 7/3 (a), 6/4 (b), et 5/5 (c).....	88
Figure II.D. 8 : Exemple de calcul des enthalpies libres de réaction des différentes réactions pour un rapport $O_2 / C_3H_8$ égal à 6/4, et une composition proche de celle mesurée à 535°C. ....	91
Figure II.D. 9 : Suivi des enthalpies libres de réduction de NiO par le propane (red), et de l'oxydation du nickel par l'oxygène (ox) en fonction de la température pour trois rapport $O_2 / C_3H_8$ et pour différentes compositions gazeuses mesurées (cf. annexe II).....	92
Figure II.D. 10 : Représentation en coordonnées d'Arrhenius de la vitesse de production de $CO_2$ pour les trois rapports utilisés (en utilisant la température de l'échantillon). ....	93
Figure II.D. 11 : Comparaison entre la constante thermodynamique de la réaction du water gas shift K, et le produit des pressions partielles obtenues expérimentalement $K_{exp}$ (les erreurs sont moyennées par rapport à la reproductibilité des résultats) .....	96
Figure III.A. 1: Schéma de la matrice de pressage uniaxial .....	102
Figure III.A. 2 : Courbe de compression d'une pastille de CGO de diamètre 22 mm pour 3 grammes de poudre .....	103
Figure III.A. 3 : Protocoles de recuit testés pour le frittage des pastilles de CGO. ....	104
Figure III.A. 4 : Adhérence des électrodes de platine après les tests d'impédance complexe. ....	106
Figure III.A. 5 : Modélisations des spectres obtenus pour les mesures d'impédance complexe à 220°C avec une tension de 100 mV pour les trois pastilles frittées (a) 1250°C, (b) 1350°C et (c) 1450°C et circuit équivalent utilisé (d).....	108
Figure III.A. 6 : Mesures d'impédance complexe à 220°C pour les différents recuits .....	109
Figure III.A. 7 : Variation de la conductivité de l'électrolyte CGO en fonction de la température obtenue pour les trois protocoles de frittage, et comparé à un résultat obtenu par Cheng et co. [4].....	110
Figure III.A. 8 Schéma général de fonctionnement d'une électrode à hydrogène (TPB : Triple Phase Boundary : Zone de point triple).....	111
Figure III.A. 9 : Principe du dépôt par sérigraphie.....	112
Figure III.A. 10 : Macrophotographie d'une anode préparée (a) et en microscopie à balayage vue de dessus (b) et vue sur la tranche (c) après optimisation. ....	114
Figure III.A. 11 : Comparaison d'une isotherme réalisée sur une couche de sérigraphie NiO-CGO et directement sur de la poudre de NiO à 580°C (2 % $H_2$ dans l'hélium).....	115

Figure III.A. 12 : Comparaison de micrographies MEB de couches sérigraphiées avant l'étape de réduction (a) et après l'étape de réduction (b).....	117
Figure III.B. 1 : Schéma de l'échantillon d'épaisseur d.....	118
Figure III.B. 2 : Description du dispositif de mesure de conductivité.....	120
Figure III.B. 3 : Photographie du porte-échantillon utilisé pour les mesures de conductivité. La couche de couleur grise est celle du cermet après l'étape de réduction. ....	121
Figure III.C. 1 : Influence de la température sur la conductivité du cermet pour un rapport $O_2 / C_3H_8$ égal 6/4 .....	122
Figure III.C. 2 : Influence de la température sur la conductivité du cermet en paliers de température ascendants au rapport 6/4.....	123
Figure III.C. 3 : Observation macroscopique (a) et au MEB (b) et (c) de l'échantillon après les mesures électriques. La micrographie (b) représente la couche vue sur la tranche tandis que la vue (c) représente la couche vue de dessus .....	124
Figure III.C. 4 : Suivi de la conductivité en fonction de la température dans le domaine où $T < 530^\circ C$ pour un rapport $O_2 / C_3H_8$ égal à 6/4. ....	125
Figure III.C. 5 : Diffractogramme d'une anode Ni-CGO après traitement à 460-530°C au rapport $O_2 / C_3H_8$ égal à 6/4. « o » : CGO, « v » : Ni et « x » : NiO.....	126
Figure III.C. 6 : Influence de la température sur la conductivité d'un cermet pour un rapport 7/3.....	127
Figure III.C. 7 : Cellule après la mesure de conductivité, sous le rapport 7/3 (a) et observation de la couche au microscope électronique à balayage (b). ....	128
Figure III.C. 8 : Suivi de la conductivité au rapport 5/5 et de la température en fonction du temps, pour des températures élevées. ....	129
Figure III.C. 9 : Influence de la température sur la conductivité du cermet en paliers de température ascendants au rapport 5/5 .....	130
Figure III.C. 10 : Observation macroscopique (a) et au MEB (b) de l'échantillon après traitement sous un rapport 5/5 et (c) l'image après accentuation des contrastes de (a).....	131
Figure III.D. 1 : Photographie d'une anode après 3 cycles d'oxydo-réduction à la température limite de 520°C pour un rapport 6/4.....	133
Figure III.D. 2 : Température de l'échantillon en fonction de la conductivité du cermet lors d'une oscillation.....	134
Figure IV.A. 1 : Couche de BSCF vue au microscope électronique à balayage. ....	141
Figure IV.C. 1 : Modélisation des champs de vitesses du mélange gazeux dans le tube : coupe transversale, plan (yz). ....	142
Figure IV.C. 2 : Disposition des amenées de courant dans le porte échantillon (a) et principe de la mesure 4 points pour les courbes de polarisation (b).....	143
Figure IV.C. 3 : Coupe transversale schématique du porte-échantillon supportant la pile à combustible monochambre.....	152
Figure IV.D. 1 : Force électromotrice pour un rapport $O_2 / C_3H_8$ égal à 6/4 à environ 566°C en fonction du temps.....	145
Figure IV.D. 2 : Force électromotrice pour un rapport $O_2 / C_3H_8$ égal à 5/5 à une température de 565°C en fonction du temps.....	145
Figure IV.D. 3 : Force électromotrice en fonction de la température, pour un rapport $O_2 / C_3H_8$ constant égal à 6/4.....	147
Figure IV.D. 4 : Suivi de la force électromotrice de la pile, en fonction du temps, et pour différentes « basses » températures.....	148
Figure IV.D. 5 : Variation de tension réversible avec la température calculée à partir de l'équation I.2, et comparaison avec les valeurs expérimentales obtenues pour le rapport $O_2 / C_3H_8$ égal à 6/4.....	151
Figure IV.E. 1 : Courbes de polarisation d'une pile Ni-CGO / CGO / BSCF (collecteur d'or déposé à la spatule).....	153
Figure IV.E. 2 : Dispositif de collectage manuel (a) et par sérigraphie (b) côté cathodique.....	154
Figure IV.E. 3 : Comparaison entre deux piles placées dans les mêmes conditions, à 580°C sous un mélange $O_2 / C_3H_8$ au rapport 6/4, l'une avec un collecteur déposé manuellement, l'autre avec un collecteur sérigraphié.....	155
Figure IV.E. 4 : comparaison entre un électrolyte fin (0,4 mm) et un électrolyte épais (1,4 mm), les conditions de mesure sont identiques à la figure IV.E.3, les collecteurs sont sérigraphiés.....	156

Figure IV.E. 5 : Suivi de la tension à un courant constant de $33 \text{ mA.cm}^{-2}$ à $580^\circ\text{C}$ au rapport $\text{O}_2 / \text{C}_3\text{H}_8$ de 6/4. ....	157
Figure IV.E. 6 : Diffractogramme X de la cathode après traitement à courant constant pendant 2h. « o » : CGO, « v » : BSCF et « w » : or. ....	157

### Tableaux

Tableau I.B. 1 : Avantages et inconvénients de la pile à chambre unique .....	16
Tableau I.B. 2 : récapitulatif de performances obtenues avec des piles SOFC monochambres.....	27
Tableau II.C. 1 : Récapitulatif des sélectivités obtenues pour CGO aux trois rapports $\text{O}_2 / \text{C}_3\text{H}_8$ . S(X) est la sélectivité au composé X et %X est le taux de conversion du gaz X. ....	58
Tableau II.C. 2 : évolution des sélectivités et des taux de conversion en fonction du rapport $\text{O}_2 / \text{C}_3\text{H}_8$ à $580^\circ\text{C}$ . ....	68
Tableau II.C. 3 : Récapitulatif des phénomènes observés aux différents rapports $\text{O}_2 / \text{C}_3\text{H}_8$ . HT : Haute Température ( $580^\circ\text{C}$ ), BT : Basse Température ( $400^\circ\text{C}$ ), $T_{\text{lim}}(1)$ les température limites de production de CO et $\text{H}_2$ et $T_{\text{lim}}(2)$ les températures d'inversion de vitesse entre CO et $\text{CO}_2$ . ....	78
Tableau III.A. 1 : Caractérisations texturales des couches avant (NiO-CGO) et après (Ni-CGO) l'étape de réduction .....	116
Tableau IV.D. 1 : : Récapitulatif des réactions faisant intervenir l'oxygène de la cathode et l'un des gaz présent à l'anode. ....	150

## **Introduction générale**

L'année 2009 pourra probablement être considérée comme l'année du développement durable. En effet, jamais les pays industrialisés ne se sont autant préoccupés des problèmes liés à l'environnement, à la nature, et au réchauffement climatique. Les élections au Parlement Européen ont par ailleurs montré l'intérêt grandissant de la population pour ces problématiques. Les ressources pétrolières s'épuisent, la terre se réchauffe, et nombre de constats alarmants inquiètent de plus en plus les communautés scientifiques.

Dans cette optique, un nombre important de solutions sont envisagées afin de trouver une réponse idéale, permettant d'une part de ne pas épuiser les ressources fossiles comme le pétrole, et d'autre part de ne pas polluer l'atmosphère. Parmi elles, on peut citer l'éolien, permettant de convertir l'énergie cinétique du vent en énergie électrique. On peut également citer les panneaux solaires, permettant la conversion de l'énergie lumineuse en courant électrique. Enfin, d'autres systèmes, que l'on peut qualifier de « transportables » sont envisagés, comme les batteries, ou encore les piles à combustibles, sujet principal de ce travail.

Bien que le terme pile à combustible soit aujourd'hui de plus en plus utilisé par les médias, il ne faut pas oublier qu'il n'existe pas « une », mais « des » piles à combustibles. Parmi elles, on peut compter les piles dites haute température et à électrolyte solide (Solid Oxide Fuel Cell : SOFC). Ce type de piles fait partie de celles qui sont les plus envisageables pour des applications stationnaires, du fait de leur très haute température de fonctionnement (supérieure à 800°C). Ces températures élevées limitent beaucoup leur développement, car les contraintes physico-chimiques sont très difficiles à maîtriser. Ainsi, l'objectif principal est d'arriver à réduire la température de fonctionnement de ces dernières, tout en gardant des propriétés électriques acceptables.

A côté de cela, plusieurs groupes de par le monde ont essayé des solutions innovantes, permettant de pallier plusieurs problématiques des piles SOFC. C'est le cas des piles dites « monochambres », dont le fonctionnement sera expliqué ultérieurement. Ce type de dispositif permet de s'affranchir de nombreux verrous technologiques des piles conventionnelles. Leur fonctionnement est basé sur la suppression des deux compartiments gazeux d'une pile SOFC, et sur l'introduction d'un mélange gazeux à la fois oxydant et réducteur. Ainsi, la génération

du courant se fait grâce à une différence d'activité catalytique entre les deux électrodes. Ainsi, ce type de dispositif permet d'envisager des solutions technologiques plus simples.

Cependant, bien que le système monochambre simplifie grandement le fonctionnement d'une pile SOFC, il apporte également son lot de contraintes. Parmi elles, il convient de s'attarder sur la stabilité des composés, que ce soit à l'anode ou à la cathode. Dans le cadre de ces travaux, l'accent sera mis sur l'anode, pour laquelle des problèmes lors du fonctionnement ont pu être mis en évidence.

Le département MICC (Microsystèmes, Instrumentation, et Capteurs Chimiques) de l'Ecole des Mines de Saint Etienne, est fort d'une expérience de plus de 25 ans dans le domaine des capteurs de gaz (dont certains de type électrochimique) fonctionnant de façon assez similaire aux piles monochambres. Par ailleurs, plusieurs thèses concernant ce type de piles ont permis de donner une vue d'ensemble de ce système (notamment D. Rotureau et S. Udroui). De plus, le département ProcESS (Procédés et Evolution des Systèmes avec Solides), du même centre, est internationalement reconnu pour ses compétences en matière de cinétique hétérogène, mettant en jeu les interactions solide-gaz. Il a également participé à la modélisation de cathodes de piles à combustibles en collaboration avec le LEPMI (INP Grenoble). C'est l'association de ces deux compétences, d'une part de mise en forme et de caractérisation électrique, et d'autre part, de caractérisations catalytiques associées aux problèmes de stabilité chimique, qui ont permis de réaliser ces travaux.

L'objectif a donc été de comprendre le fonctionnement d'une anode de pile à combustible monochambre, et de cerner les limites de fonctionnement de ce type d'électrode. De nombreuses possibilités s'offrant à cette étude, le choix a été fait de se concentrer sur d'une part, le comportement catalytique des composés constituant l'anode, et d'autre part, le comportement électrique de cette dernière. Cette thèse sera divisée en quatre grandes parties.

Tout d'abord, dans un premier chapitre, le fonctionnement d'une pile à combustible conventionnelle sera comparé à celui d'une pile dite monochambre, et un état de l'art sera établi, afin de cerner les phénomènes importants qui seront à prendre en compte dans la suite. Cette analyse bibliographique permettra de bien définir les objectifs de travail, non seulement par rapport aux travaux déjà réalisés dans le monde, mais également par rapport à ceux qui ont déjà été réalisés au centre.

Un second chapitre fera l'objet de caractérisations catalytiques, qui permettront de mettre en évidence le comportement des poudres qui seront utilisées, ainsi que de placer des limites aux conditions expérimentales étudiées. Un accent important sera mis sur la stabilité chimique de l'électrode (le nickel), lors de ces caractérisations.

Ces premiers travaux introduiront le troisième chapitre, consacré à la mise en forme et à la caractérisation électrique d'une anode complète, ce qui permettra de valider ou non des hypothèses faites lors de la partie précédente.

Un dernier chapitre sera consacré à l'application au dispositif final, afin de voir comment se comporte une anode, dans des conditions de stabilité, ou de non-stabilité de l'électrode considérée. Cette partie fera par ailleurs l'objet de premières caractérisations sous courant électrique, permettant ainsi de proposer de nouvelles pistes de recherche sur ce type de dispositif.

Enfin, un certain nombre de conclusions seront tirées de ces travaux par rapport aux résultats qui ont été obtenus. Elles seront suivies de perspectives de développement pour les prochaines années.



## Chapitre I. Synthèse bibliographique et objectifs de la thèse

Plusieurs travaux concernant la pile à combustible haute température SOFC ont été réalisés au sein de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne. Une première thèse, de David ROTUREAU [1], a permis de mettre en évidence la faisabilité d'une pile à combustible complète, à l'échelle d'une mono-cellule. Ces premiers résultats ont été suivis d'une première étude de faisabilité d'un système monochambre, montrant les potentialités d'un tel système. Ces résultats encourageants ont permis le lancement en parallèle d'une thèse de compréhension, réalisée par Noémie CAILLOL [2], qui a étudié le mécanisme de fonctionnement d'une cathode conventionnelle appelée LSM ( $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ ), notamment grâce à l'utilisation de la spectroscopie d'impédance complexe. Plus récemment, une thèse complète sur le dispositif monochambre a été réalisée par Sorina Nicoleta UDROIU [3], qui a pu reprendre les matériaux déjà utilisés précédemment, et tester de nouvelles cathodes, notamment BSCF ( $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ ) et SSC ( $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ ). Ces études ont également permis de mettre en évidence des phénomènes d'oxydo-réduction à l'anode, entraînant leur dégradation et la perte des propriétés électriques de la pile. Ainsi, pour bien comprendre la problématique de la présente thèse, il est nécessaire de réaliser une étude bibliographique. Un accent particulier sera mis sur les anodes, que ce soit leur méthode de préparation, ou les phénomènes observés lors de leurs études.

La pile à combustible SOFC conventionnelle sera d'abord brièvement présentée, puis comparée à un dispositif monochambre, complété d'un état de l'art relatif aux différents groupes travaillant sur les piles à chambre unique. Pour terminer, les objectifs de la thèse seront précisés.

### A. Pile à combustible SOFC conventionnelle

Imaginée depuis déjà plusieurs décennies, la pile à combustible SOFC est à la base d'une grande partie du travail abordé dans ce manuscrit. Ainsi, son principe de fonctionnement sera tout d'abord exposé, et sera suivi d'une présentation des matériaux conventionnels.

## 1. Principe général

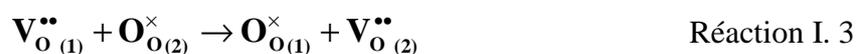
Une pile à combustible (quels que soient les électrolytes et électrodes utilisées), fonctionne sur le même principe qu'une pile dite « classique » (pile de Daniell, de Volta, de concentration...). Il consiste à réaliser l'échange électronique d'une réaction d'oxydo-réduction, grâce à un électrolyte. Dans le cas d'une pile à combustible, la réaction bilan qui sera réalisée est l'oxydation d'un combustible par l'oxygène (réaction de combustion). Le combustible choisi pour ce type de piles est l'hydrogène, car son unique produit de combustion est l'eau donnant ainsi un caractère « écologique » au système [4]. On a donc deux couples oxydant / réducteurs :  $H^+ / H_2$  et  $O_2 / O^{2-}$ , qui permettront de réaliser la réaction I.1 :



Pour réaliser cette pile, il suffit par conséquent de créer deux compartiments, séparés par un électrolyte, qui, dans le cas des piles SOFC, est conducteur ionique de l'oxygène (cf. figure I.A.1). Le premier compartiment, cathodique, est le siège de la réduction de l'oxygène (adsorption dissociative), avec insertion de l'atome dans le réseau de l'électrolyte. Dans le cas d'un oxyde à lacunes anioniques, on a la réaction I.2 :



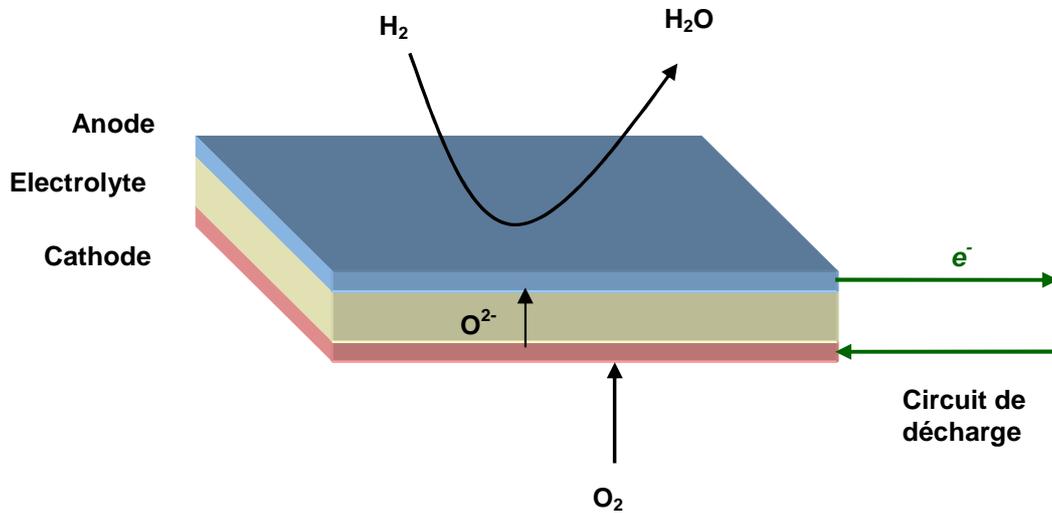
Les ions sont par la suite transportés au sein de l'électrolyte conducteur ionique grâce aux lacunes du réseau d'un site (1) à un site (2) selon la réaction I.3 :



Enfin, le deuxième compartiment, anodique, est le siège d'une oxydation électrochimique de l'hydrogène, formant de l'eau, selon la réaction I.4 :



Les électrons ainsi transférés peuvent être utilisés dans un circuit de décharge. Une vue schématique du fonctionnement est donnée figure I.A.1.



**Figure I.A. 1 : Principe général de fonctionnement d'une pile SOFC**

Ce type de dispositif peut être caractérisé de deux manières : soit en utilisant une approche thermodynamique (tension en circuit ouvert), soit une approche cinétique (mesure sous polarisation).

- Thermodynamique : tension en circuit ouvert

On peut résumer simplement les principes thermodynamiques d'une pile SOFC en considérant que la pile peut être assimilée à une pile de concentration, dans laquelle la tension en circuit ouvert est définie par la loi de Nernst (équation I.1) :

$$E_r = \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{p_{O_2}(c)}{p_{O_2}(a)} \right) \quad \text{Equation I. 1}$$

où R est la constante des gaz parfaits, T la température en Kelvin, F la constante de Faraday, n le nombre d'électrons qui interviennent dans la réaction (pour 1 mol d'oxygène), pO<sub>2</sub>(c) et pO<sub>2</sub>(a) les pressions partielles d'oxygène à la cathode et à l'anode respectivement.

Ainsi, la force électromotrice d'une pile SOFC ne va dépendre que des pressions partielles d'oxygène à l'anode et à la cathode et de la température. Concernant le compartiment anodique, cette pression partielle est obtenue grâce à la loi d'action de masse de la réaction de combustion du combustible (réaction I.1).

On peut ainsi remonter à tension réversible  $E^\circ$  dans les conditions standard, égale à :

$$E^\circ = \frac{-\Delta G^\circ}{nF} = \frac{RT \ln K}{nF} \quad \text{Equation I. 2}$$

Pour exemple, cette valeur de tension est égale à 1,03 V à 600°C.

Il apparaît plusieurs conséquences pratiques de ces équations. Tout d'abord, la force électromotrice (FEM) sera d'autant plus élevée que la pression partielle d'oxygène à la cathode sera importante. Ensuite, la tension thermodynamique réversible sera dépendante des fuites d'oxygène à l'anode (elle chutera si cette pression partielle augmente). Enfin, la FEM sera également dépendante du combustible utilisé, en relation avec la loi d'action de masse.

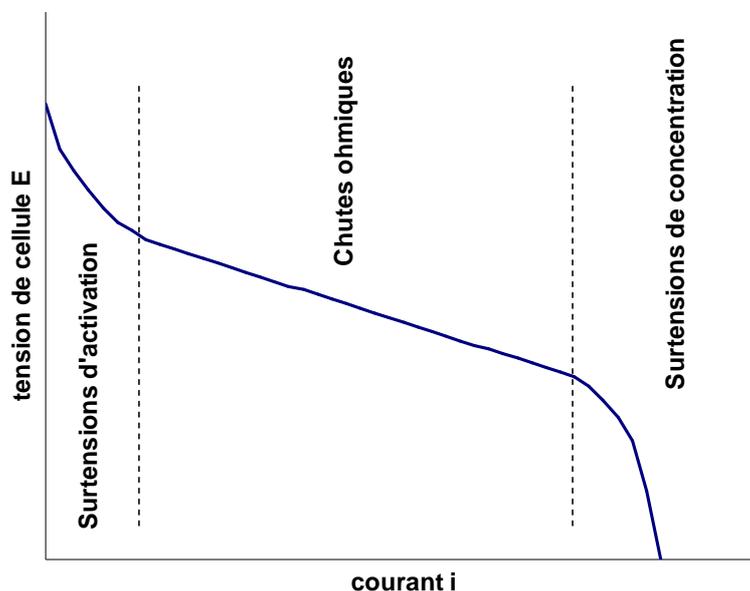
- Cinétique : résistance de cellule

Cette deuxième approche fait intervenir les aspects de polarisation des cellules, autrement dit, les aspects d'une cellule débitant du courant. Sous polarisation, une pile est sujette à toutes les résistances de la cellule. Ces termes résistifs se matérialisent sous forme de surtensions, qui font chuter la tension de la cellule. On peut donc définir la tension  $E$  selon l'équation I.3 :

$$E = E_r - \sum RI - \sum \eta_i \quad \text{Equation I. 3}$$

où  $E$  est la tension de cellule à une polarisation donnée,  $E_r$  la tension en circuit ouvert,  $\sum RI$  la somme des surtensions purement ohmiques (résistance de l'électrolyte, contacts, fils collecteurs...) et  $\sum \eta_i$  la somme des surtensions d'activation, de concentration et de réaction. Ces trois derniers types de surtension correspondent à différents phénomènes

électrochimiques qui ont lieu aux électrodes. Une courbe de polarisation typique d'une cellule est représentée sur la figure I.A.2.



**Figure I.A. 2 : Schéma général de décharge d'une pile à combustible**

Cette figure montre que les surtensions d'activation sont relativement importantes pour de faibles polarisations. Cette surtension peut être vue comme une énergie supplémentaire à fournir pour que la réaction électrochimique se fasse à la vitesse donnée. De la même manière, les surtensions de concentration apparaissent généralement sous forte polarisation, et correspondent principalement à des limitations diffusionnelles (espèces chimiques, gaz), lorsque la densité de courant est trop importante. Les surtensions de réaction sont très rarement observées dans le cas des piles SOFC en raison de la température de fonctionnement particulièrement élevée (500-800°C), rendant négligeables ces termes.

## 2. Matériaux conventionnels

Cette partie n'a pas pour objectif de réaliser un état de l'art complet sur les matériaux de piles à combustible, mais de présenter les principaux matériaux qui sont utilisés de façon conventionnelle, ainsi que ceux qui ont été utilisés pour la réalisation de ce travail.

- Electrolyte

Les matériaux d'électrolyte relèvent d'un défi technologique conséquent. Non seulement ils doivent permettre le transport des ions oxygène de la pile, mais ils doivent également répondre à de nombreuses contraintes. Ce matériau étant en contact avec une atmosphère d'un côté très oxydante (cathode), et de l'autre côté fortement réductrice (anode), il doit rester stable vis-à-vis de ces deux environnements. De plus, il est en contact avec les électrodes, et ne doit par conséquent pas réagir avec ces dernières, au risque de former des phases parasites isolantes (et ainsi dégrader les performances de la pile). Enfin, il doit présenter une bonne aptitude au frittage, afin de présenter des densités relatives suffisamment élevées, et ainsi éviter tout mélange entre le combustible et le comburant via la porosité.

Historiquement, le matériau qui a été le plus utilisé et étudié, est la zircone yttrée, composée de 8 % d'yttrine  $Y_2O_3$  dans la zircone  $ZrO_2$  (appelé YSZ). Ce matériau a été retenu suite à de nombreuses comparaisons avec des électrolytes de différentes natures [5-6]. Sa facilité de mise en œuvre, sa stabilité dans des atmosphères réductrices, et ses propriétés mécaniques lui ont valu des milliers d'études de par le monde. Malheureusement, sa faible conductivité ionique (de l'ordre de  $10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $1000^\circ\text{C}$ ) nécessite de l'utiliser à haute température afin d'obtenir des performances suffisantes.

L'objectif étant à terme de diminuer la température des SOFC, d'autres électrolytes ont été retenus. C'est le cas par exemple des structures fluorites, comme SDC (Samaria Doped Ceria :  $Ce_{0.85}Sm_{0.15}O_{1.925}$ ) [7-9] ou GDC (Gadolinia Doped Ceria :  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ ) encore appelé CGO [10-11]. Cependant ces structures ne sont stables en milieu réducteur qu'au-dessous de  $600^\circ\text{C}$ . Au-dessus de cette température, la cériine se réduit et apporte une conductivité électronique conséquente, faisant chuter les performances [12]. Son utilisation dans les SOFC conventionnelles est donc limitée.

- Cathodes

A la différence d'un électrolyte qui ne sera qu'un simple conducteur ionique, les électrodes ont pour rôle de catalyser des réactions électrochimiques. Leur étude fait souvent appel à la spectroscopie d'impédance complexe, permettant de mettre en évidence les différents phénomènes électrochimiques qui ont lieu aux interfaces électrode – électrolyte.

De la même manière que la zircone yttrée pour les électrolytes, la cathode qui a été la plus étudiée est sans conteste le manganite de lanthane LSM ( $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{MnO}_3$ ) de structure pérovskite [13-15]. Il a été montré que pour des températures inférieures à  $800^\circ\text{C}$ , le fonctionnement d'une telle cathode est limité par des phénomènes de diffusion en surface de l'électrode. A des températures supérieures à  $800^\circ\text{C}$ , les phénomènes cinétiques sont beaucoup plus complexes, et font intervenir des régimes mixtes de diffusion en surface / diffusion en volume [2].

Plus récemment, des matériaux de type cobaltite, comme SSC ( $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ ) ou BSCF ( $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ ) ont présenté de très bonnes propriétés électro-catalytiques à basse température [18-19]. C'est ce qu'ont montré Hibino avec SSC [20-21], et Haile [18], avec BSCF, travaux qui seront détaillés dans la partie B sur la pile monochambre. Le problème principal des matériaux à base de strontium est de réagir avec la zircone yttrée pour former des phases de type  $\text{SrZrO}_3$  qui sont non conductrices et donc susceptibles de dégrader les performances de la pile SOFC [22]. D'autre part, les coefficients de dilatation de ces matériaux sont très différents de celui de la zircone, rendant donc les couches difficilement adhérentes. Leur utilisation sera donc limitée à des électrolytes de type céramique, pour lesquels il n'y a pas de réactivité en phase solide.

- Anodes

L'anode est le siège de l'oxydation de l'hydrogène, avec formation d'eau. Cette dernière doit par conséquent être stable non seulement dans des milieux réducteurs, mais également en présence de vapeur d'eau. De plus, son fonctionnement doit éventuellement pouvoir se faire sous différents combustibles comme les hydrocarbures.

Le matériau le plus utilisé actuellement est le nickel, non seulement parce que c'est un excellent catalyseur de dissociation de l'hydrogène, mais également parce qu'il est un matériau peu coûteux, au regard du platine. Cependant, le nickel présente un coefficient d'expansion thermique très différent de la zircone yttrée, provoquant un décollement de l'électrode. Ainsi, la technique classique de fabrication consiste à mélanger le nickel avec l'électrolyte sous forme de poudre, afin de former un cermet (pour **c**éramique – **m**étallique) poreux. L'ajustement des pourcentages massiques des poudres permet d'obtenir un bon compromis entre conductivité électrique (nickel) et conductivité ionique (YSZ), grâce à la

percolation électrique des deux phases en présence. Typiquement, le seuil de percolation du nickel, pour des particules micrométriques est d'environ 35-40 % volumique de nickel dans le matériau d'électrolyte [23].

De nombreux matériaux ont été testés afin d'essayer de remplacer le nickel. C'est le cas par exemple de matériaux de type chromites de lanthanés [24-25], ou titanates de strontium [26-27]. Mais pour le moment, le nickel reste sans conteste le meilleur rapport qualité-prix envisageable à terme pour la fabrication de piles SOFC à l'échelle industrielle.

Par ailleurs, le nickel n'est pas connu uniquement pour ses bonnes propriétés électrocatalytiques. Il est également beaucoup utilisé en catalyse hétérogène. Ses applications sont multiples, car il permet de réaliser de nombreuses réactions d'hydrogénation (nickel de Raney). Il est par ailleurs utilisé comme catalyseur pour la synthèse d'hydrogène par craquage du gaz naturel en présence d'eau (vapo-réformage). Enfin, sa forte sensibilité au soufre en fait un candidat idéal pour la désulfuration des carburants (ce qui, par contre, peut poser des limitations quant à son utilisation pour les piles à combustible). Pour cette raison, le nickel en tant qu'anode n'a pas été utilisé uniquement avec l'hydrogène dans les piles à combustible, mais aussi avec le gaz naturel (méthane). Dans ce cas, il existe typiquement deux modes de fonctionnement :

- ✓ soit le méthane est injecté directement à l'anode [28], il est alors électro-catalysé tout comme l'est l'hydrogène selon la réaction I.5 :



Ce type d'utilisation directe favorise également des réactions néfastes au fonctionnement d'une anode, comme les dépôts de carbone (cokéfaction):



Le carbone ainsi formé détériore les interfaces Ni – électrolyte, rendant les cermets inopérants. Cette cokéfaction s'accompagne parfois même de décollements complets des couches anodiques ;

✓ soit l'hydrocarbure est injecté dans le cermet avec une faible pression partielle d'eau supplémentaire [29] permettant de réaliser ainsi le vapo-réformage catalytique du combustible sur le nickel selon la réaction I.7 :



Malheureusement, cette réaction est très endothermique, et nécessite par conséquent un travail important de dimensionnement de réacteur, pour éviter de trop forts gradients de température au sein de la cellule.

Le nickel est aussi connu pour favoriser les équilibres du type gaz à l'eau [30] selon les réactions I.8 et I.9 :



Ainsi, la vapeur d'eau ajoutée au mélange permet théoriquement d'éliminer le carbone déposé, et donc de limiter le problème de l'encrassement. Du fait de la complexité de ces phénomènes, certaines études ont porté sur la comparaison entre le comportement électrochimique du monoxyde de carbone, de l'hydrogène, et du méthane seuls [31]. Cette approche a montré en particulier, qu'il y a très peu de différences entre une cellule fonctionnant sous CO, H<sub>2</sub>, ou encore CH<sub>4</sub>, à une température de 950°C.

Ces travaux montrent bien que les anodes sont particulièrement complexes à étudier, de par les nombreux phénomènes qui peuvent y prendre place. Leur utilisation avec un hydrocarbure complexifie grandement leur fonctionnement, car de nombreuses réactions en parallèle sont susceptibles de s'y dérouler.

- Interconnecteurs et scellement.

Les interconnecteurs sont des conducteurs électroniques chargés de relier anodes et cathodes des différentes cellules, permettant ainsi la mise en série de plusieurs cellules. Leur problématique est également un défi technologique de grande envergure, car tout comme les

électrolytes, ils doivent être stables en milieu oxydant et réducteur (étant donné qu'ils font la jonction anode-cathode des piles). Notons simplement pour cette étude que les interconnecteurs les plus étudiés sont basés sur le chromite de lanthane ( $\text{LaCrO}_3$ ) [32].

Enfin, il reste à noter que l'une des difficultés majeures de la mise en œuvre des SOFC consiste à sceller de façon étanche les deux compartiments, afin d'éviter tout mélange des deux atmosphères. Ce scellement est d'autant plus problématique que le matériau doit être stable et assurer une étanchéité à plus de  $900^\circ\text{C}$ . Il existe à ce jour plusieurs manières de sceller les deux compartiments, comme par exemple l'utilisation de verres de scellement, ou d'un anneau d'or qui est « pressé » au moyen de céramiques inertes à base d'alumine [4].

Pour conclure cette partie introductive sur les piles à combustible, il est important de souligner la difficulté de mise en œuvre des matériaux, qui est due à une température de fonctionnement élevée, et des conditions de fonctionnement particulièrement agressives. Il est maintenant possible d'aborder plus particulièrement la pile à combustible « monochambre » qui est au cœur du sujet de cette thèse.

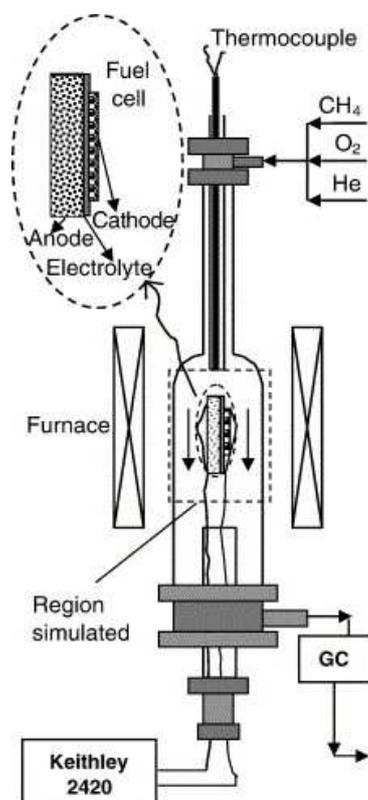
### **B. Pile à combustible SOFC monochambre**

Cette partie présente le concept d'une pile dite à chambre unique, ou monochambre, permettant de supprimer certains problèmes liés à la séparation physique des compartiments. Une bibliographie non exhaustive sera présentée, afin de montrer la tendance générale de développement de ce type de piles. Pour bien cerner le problème, l'accent sera mis sur les anodes, afin de mettre en avant les paramètres qui seront importants pour cette étude.

#### **1. Principe, intérêt et cahier des charges**

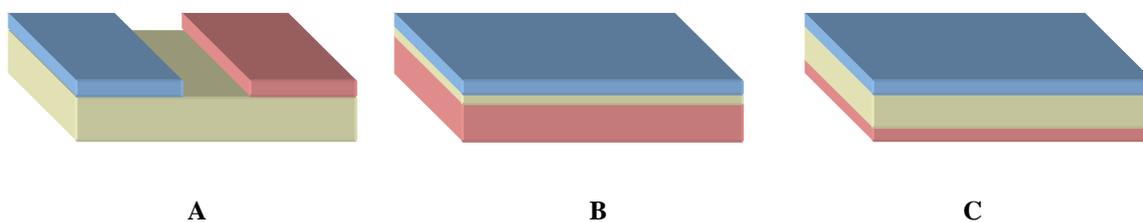
L'appellation de « monochambre » ou « chambre unique » permet d'imaginer ce concept de manière assez simple, qui consiste à supprimer la compartimentation entre l'anode et la cathode. De cette façon, l'arrivée des gaz réactifs se fait directement par un mélange oxygène / combustible, dans le même compartiment. Un exemple de dispositif monochambre proposé par Haile [33] est présenté à la figure I.B.1. Ce réacteur est constitué d'un simple four tubulaire dans lequel l'échantillon est maintenu, des amenées de câbles permettant de

recupérer les signaux électriques. Ce dispositif est par conséquent beaucoup plus simple à mettre en forme qu'un dispositif conventionnel.



**Figure I.B. 1 : Schéma d'un dispositif chambre unique proposé par Haile [33]**

Il permet également de concevoir différents types de cellules, comme ceux de la figure I.B.2 : électrolyte support avec des électrodes coplanaires (A), électrode support (B), ou encore à électrolyte support avec les électrodes en faces opposées (C).



**Figure I.B. 2 : Différentes cellules monochambres envisageables (en beige : électrolyte, en rouge et bleu : les électrodes) A : électrodes coplanaires, B : électrode support, C : électrodes en face opposées de l'électrolyte.**

Toutefois de tels dispositifs font apparaître plusieurs contraintes. Tout d'abord, l'hydrogène ne pourra pas être utilisé comme combustible, car ses domaines d'explosivité étant particulièrement larges (de 5 à 75 % d'H<sub>2</sub> dans l'air, selon les fiches de données sécurité

INRS [34]), et sa réactivité étant très importante, il sera certainement oxydé directement en phase gazeuse. Il sera donc nécessaire d'utiliser des combustibles sous forme d'hydrocarbures, comme le méthane par exemple, ce qui aura pour conséquence de faire perdre le caractère écologique de cette pile, car le dioxyde de carbone est l'un des produits de réaction de l'oxydation des hydrocarbures. Cependant, cela peut aussi être vu comme une flexibilité au niveau des combustibles. Etant donné qu'il est connu que les hydrocarbures se craquent à plus faible température à mesure que leur chaîne carbonée augmente, on peut imaginer diminuer la température de fonctionnement de la pile en utilisant des combustibles de type éthane, propane, butane ...

De plus, les électrodes utilisées ici devront satisfaire à une contrainte supplémentaire, qui est leur sélectivité. En effet, le mélange gazeux est en contact avec les deux électrodes. La cathode devra donc être sélective à l'adsorption d'oxygène, et l'anode à l'adsorption d'hydrocarbure, sinon il sera impossible d'obtenir une force électromotrice notable pour une telle pile.

Avantages	Inconvénients
Absence de scellement	Sécurité des mélanges
Simplification du montage	Sélectivité des électrodes
Flexibilité des matériaux	Stabilité des matériaux
Flexibilité des combustibles	Rejet de CO <sub>2</sub>

**Tableau I.B. 1 : Avantages et inconvénients de la pile à chambre unique**

Enfin, les matériaux utilisés devront satisfaire à des conditions de stabilité plus complexes, car les produits de réaction sont plus nombreux que dans le cas des piles conventionnelles (CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>...). Cette condition de stabilité est toutefois à modérer, car il sera également montré que ce type de pile fonctionne à des températures beaucoup moins importantes que les piles SOFC. De cette façon, certains matériaux comme la cérine pourront être utilisés, à l'instar des piles conventionnelles, car le mélange hydrocarbure / oxygène est

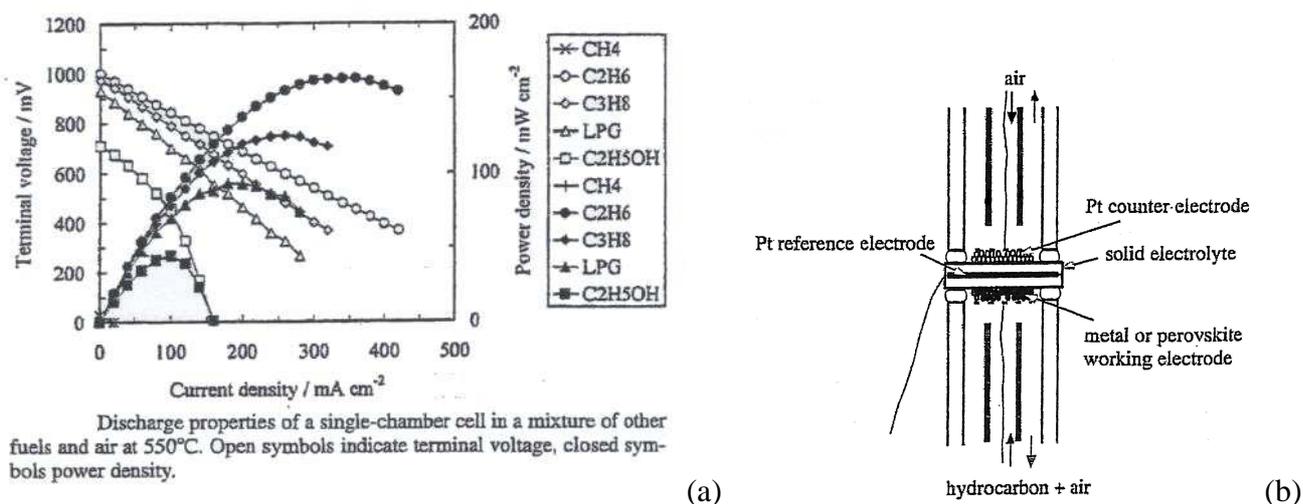
beaucoup moins réducteur que de l'hydrogène pur. Le tableau 1.B.1 présente un récapitulatif des avantages et inconvénients que l'on peut trouver pour des piles à chambre unique.

Après une brève description des piles monochambres, un bref historique des principaux groupes de chercheurs ayant travaillé sur ce dispositif va être présenté, afin de mieux cerner les problématiques, et de préciser les divers aspects de ce concept.

### 2. Historique

D'après Napporn [35], l'idée de la pile monochambre a été évoquée par Eyraud, Lenoir et Géry, dans un compte rendu de l'Académie des Sciences, en 1961. Cette idée a été reprise par Gool, de Philips Research en 1965. Ce n'est que récemment, qu'au Japon, Hibino [36] a montré la faisabilité d'un tel système avec une architecture similaire aux SOFC, obtenant ainsi des performances intéressantes. De nombreuses publications successives [37-42] ont fait suite à ses premiers travaux (de 1994 à 2002). Nous détaillerons les performances les plus intéressantes qui ont été obtenues, et plus particulièrement l'influence du type de combustible utilisé.

Hibino ne donne que très peu d'informations concernant l'élaboration de ses piles. Toutes ses couches sont déposées au pinceau, à l'aide d'une encre dispersant les poudres (à base d'ethylcarbitol). La figure I.B.3 présente une série de courbes de polarisation obtenues pour différents combustibles, dans le cas d'une pile composée d'une cathode SSC, d'un électrolyte LSGM ( $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ ) et d'une anode à base de nickel contenant 10 % en masse de SDC. Ces courbes permettent de voir que, excepté dans le cas de l'alcool et du méthane comme combustible, les tensions en circuit ouvert sont supérieures à 900mV. Par ailleurs, dans le cas de l'éthane et du propane, les densités de puissance obtenues sont supérieures à  $100 \text{ mW.cm}^{-2}$ . En complément de cette étude, Hibino a développé un banc de mesure à trois atmosphères, afin de caractériser les performances des anodes utilisées [20]. Une première chambre contient l'électrode à étudier. Une seconde, contenant une contre-électrode en platine, sur la face opposée à sa pastille, est placée sous air, et sert de collecteur de courant. Enfin, une troisième électrode de platine, placée sous air et sur la tranche de la pastille, permet d'avoir une électrode de référence stable.

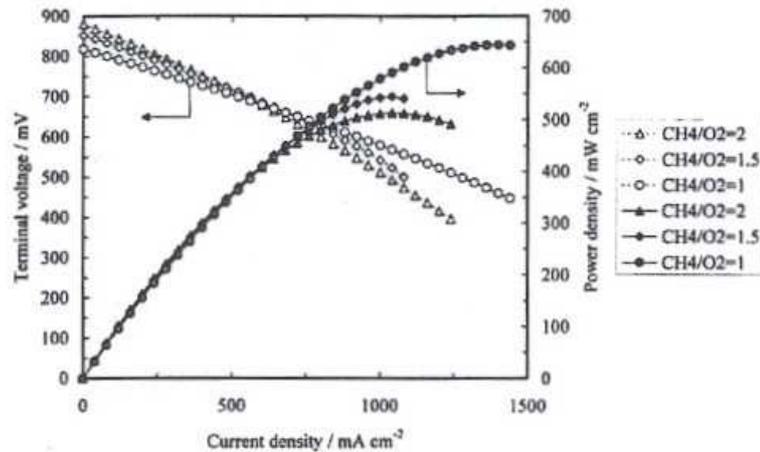


**Figure I.B. 3 : (a) Courbe de polarisation d'une pile mono-chambre fonctionnant avec différents combustibles à 550°C : Ni-SDC // LSGM // SSC [20] et (b) schéma du montage d'étude à trois atmosphères.**

Ce type de montage a permis de mettre en évidence la surtension créée par l'anode en fonction de sa composition, et la résistance de polarisation spécifique à l'anode, pour de faibles polarisations, sous mélange air / méthane. Hibino a tout d'abord montré que les potentiels de cellule en circuit ouvert sont de -1000 mV pour une anode Ni-SDC (90-10 % vol), -992 mV pour du nickel pur, -793 mV pour du palladium et de -7 mV pour du platine à 550°C. Des analyses de gaz en sortie de réacteur côté anodique ont montré que la majorité du méthane est converti en hydrogène, monoxyde de carbone et dioxyde de carbone, la quantité d'eau n'a pas été mesurée dans ce cas. Hibino a identifié que ces produits de réaction correspondent aux réactions I.10 et I.11 :



Dans le cas du platine, la réaction I.10 s'est avérée être particulièrement lente. De plus, il a mis en évidence le fait que plus les concentrations en hydrogène et monoxyde de carbone sont importantes en sortie de réacteur, plus la tension de la cellule est importante, ce qui semble montrer que ce sont ces produits de réaction qui imposent le potentiel d'oxygène (et par conséquent, la surtension mesurée). Par ailleurs, il a remarqué que les résistances de polarisation obtenues pour chacune de ces anodes correspondent à l'ordre Pd >> Ni > Ni (SDC), ce dernier présentant une valeur de 0.4 Ω.cm<sup>2</sup>.



**Figure 6.** Dependence of discharge properties of a SOFC on volume ratio of methane to oxygen: PdO content = 7 wt %, electrode area = 0.63 cm<sup>2</sup>, electrolyte thickness = 0.15 mm, operating temperature = 550°C.

**Figure I.B. 4 : Courbe de polarisation obtenue à 550°C avec Ni/PdO –SDC // SDC // SSC [43]**

Un autre résultat important obtenu par Hibino (en 2002) concerne l'amélioration d'un dispositif monochambre fonctionnant avec un électrolyte support avec des électrodes en face opposées sous méthane à basse température [43]. En particulier, la figure I.B.3 a montré que la force électromotrice obtenue à 550°C pour du méthane était nulle. Comme le propose Hibino, pour favoriser la réactivité du méthane avec le nickel, et ainsi réaliser plus facilement le reformage de l'hydrocarbure pour produire l'hydrogène nécessaire, un catalyseur à base de palladium (Pd), dont l'activité catalytique a préalablement été vérifiée, est mélangé à l'anode. Ce type d'anode permet d'obtenir des tensions de cellule en circuit ouvert élevées (800 mV) alors qu'elles étaient pratiquement nulles dans des conditions similaires sans catalyseur [20]. Par ailleurs, il a également été le premier auteur à présenter des performances relativement importantes (cf. figure I.B.4), de l'ordre de 650 mW.cm<sup>-2</sup>, ce qui est du même ordre de grandeur que les piles à combustible conventionnelles. Ces travaux conséquents ont été suivis d'articles (de 2002 à 2007) mettant en avant une baisse de plus en plus importante de la température de fonctionnement de la pile [43-44], typiquement 400-500°C.

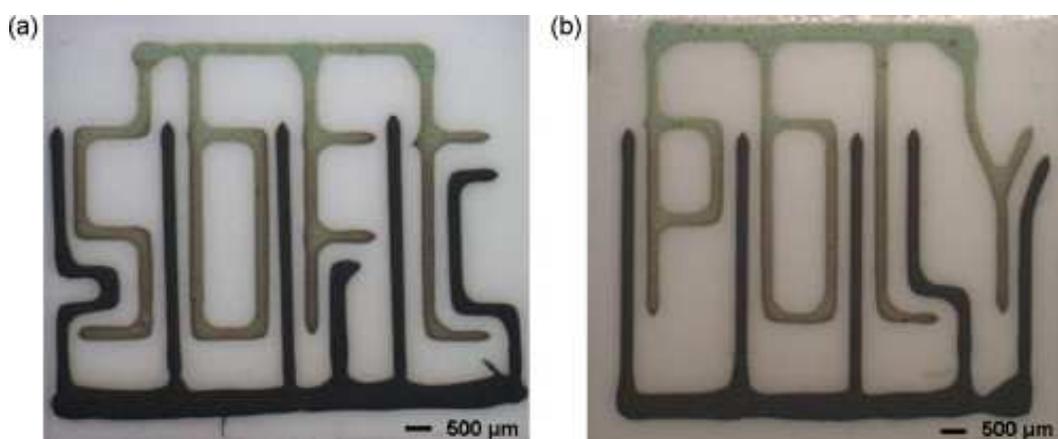
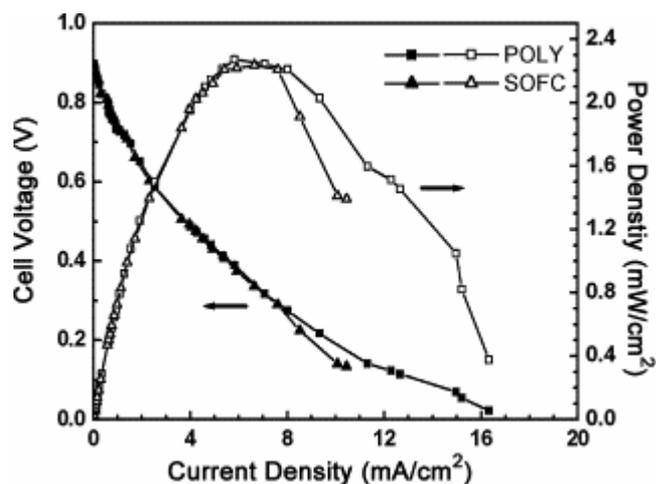


Figure I.B. 5 : Essai de la technologie jet d'encre sur un dispositif coplanaire [47]

Le second auteur important qui a publié plusieurs articles (à partir de 2004) [35,45-46] sur le système monochambre est Napporn (Canada). Dans ses études, il a utilisé des matériaux standards : YSZ pour l'électrolyte, LSM pour la cathode et Ni – YSZ pour l'anode. Plusieurs techniques de mise en forme ont été utilisées, avec des géométries de réacteurs et des compositions gazeuses différentes. La figure I.B.5 montre la faisabilité de la technologie « jet d'encre » dans le cas de piles coplanaires [47], pour lesquelles de faibles densités de puissance ont été observées (de l'ordre de  $2 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ).

En parallèle à cette étude, le groupe de Napporn a étudié le comportement purement catalytique de LSM vis-à-vis d'un mélange air-méthane [48]. Une cellule symétrique a été placée dans un réacteur, et une analyse de gaz par spectrométrie de masse a été effectuée en sortie de banc afin de mesurer le taux de conversion du méthane et de l'oxygène. Les tests ont été effectués sur deux cellules différentes, la première présentant un recuit des couches

cathodiques à 1100°C et la deuxième un recuit à 1200°C. Les résultats montrent que l'activité catalytique est beaucoup plus faible dans le cas de la cathode recuite à 1200°C, probablement du fait du frittage du composé, entraînant une diminution de la surface catalytique. Par ailleurs, l'analyse de la consommation des gaz montre que dans ce cas, la principale réaction catalysée est l'oxydation totale du méthane (Réaction I.11). Ces travaux illustrent la complexité du système à chambre unique pour lequel la réactivité des gaz aux électrodes doit être maîtrisée.

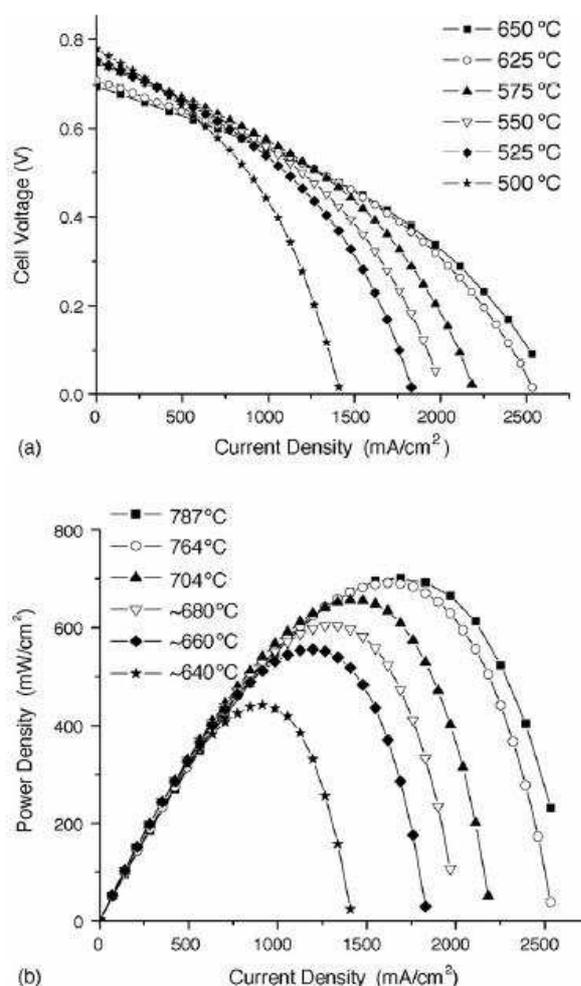
Un autre groupe actif (depuis 2004) dans le domaine des piles monochambre est celui de Haile (USA), qui a beaucoup travaillé sur le développement d'un matériau de cathode, BSCF ( $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ ). Cette équipe utilise majoritairement des anodes support, permettant ainsi d'obtenir des électrolytes de très faible épaisseur. Les dépôts sont réalisés grâce à une technique de spray d'une suspension colloïdale. La figure I.B.6 montre une courbe de polarisation obtenue sur une pile de type Ni-SDC // SDC // BSCF [51].

Pour expliquer les performances impressionnantes (jusqu'à  $700 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), ils mettent en avant le fait que la cathode BSCF est particulièrement peu active d'un point de vue catalytique, engendrant ainsi une faible diminution de la concentration d'oxygène à cette électrode. Ils avancent également que la très faible épaisseur de l'électrolyte ( $\sim 10 \mu\text{m}$ ) permet également de limiter la chute ohmique souvent importante dans cette partie de la pile.

Il est cependant important de remarquer que la « forme » des courbes de polarisation révèle des surtensions de concentration à fort ampérage, pouvant correspondre à un débit de gaz insuffisant côté cathodique ou anodique (limitations diffusionnelles). Une seconde publication a rapidement fait suite à celle-ci, beaucoup plus axée sur la modélisation des courbes de puissance [52]. En effet Hao a utilisé de nombreux paramètres expérimentaux afin de développer un modèle numérique 2D. Pour réaliser cette modélisation, il a divisé le système en plusieurs sous-modèles :

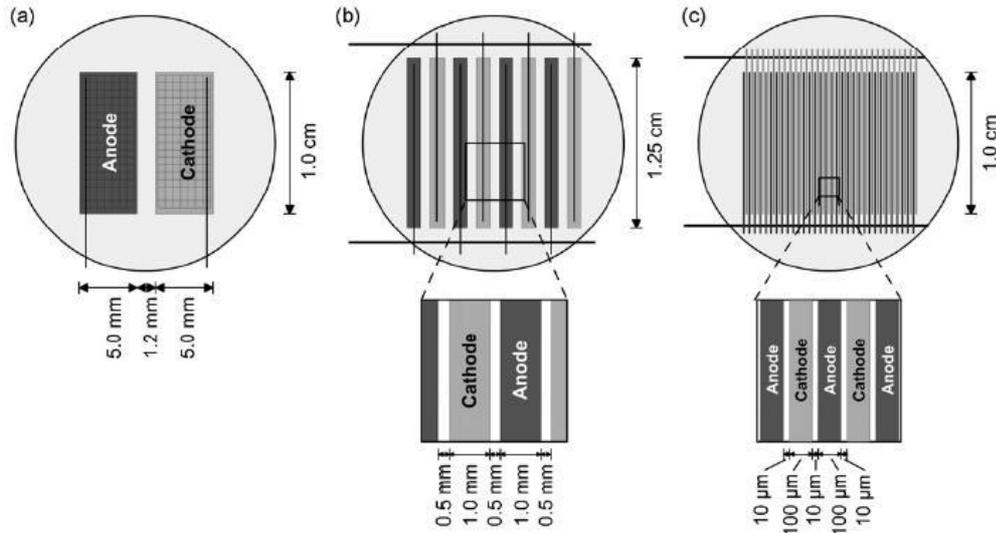
- écoulement gazeux – conservation de l'énergie : logiciel CANTERA,
- transport des espèces gazeuses aux électrodes : modèle DGM (Dusty-Gas Model),
- les transferts de charge aux électrodes sont considérées comme infiniment rapides,
- les transferts de chaleur sont également estimés grâce au logiciel CANTERA,

- le comportement électrochimique de la pile a été estimé grâce au potentiel de Nernst (prenant en compte la composition gazeuse, les surtensions aux électrodes, ainsi que leur épaisseur).



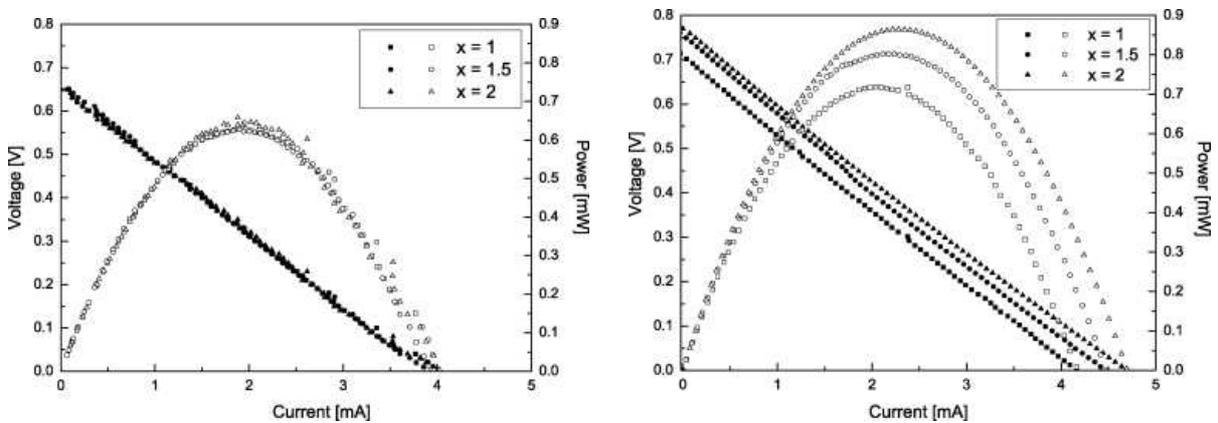
**Figure I.B. 6 : Courbes de polarisation (a) et de densité de puissance (b) obtenues pour une pile Ni-SDC // SDC // BSCF à différentes températures sous mélange oxygène/méthane : 87mL/min CH<sub>4</sub>, 90mL/min O<sub>2</sub> et 360mL/min He [51].**

En 2007, toujours sur le système coplanaire, l'équipe de Gauckler (Suisse) [49] a préparé des cellules consistant en un électrolyte support (CGO) sous forme de pastille d'environ 2 cm de diamètre, sur lequel l'anode (Ni-CGO) et la cathode (SSC) sont associées à un collecteur de platine (sous forme de grille). Les électrodes sont déposées grâce à une technique appelée MIMIC (Micromolding in capillaries : micro-moulage par capillarité) permettant une miniaturisation du système : électrodes de 100 μm de largeur espacées de 10 μm comme le montre la figure I.B.7. Les cellules dites « macro » ont été réalisées par sérigraphie.



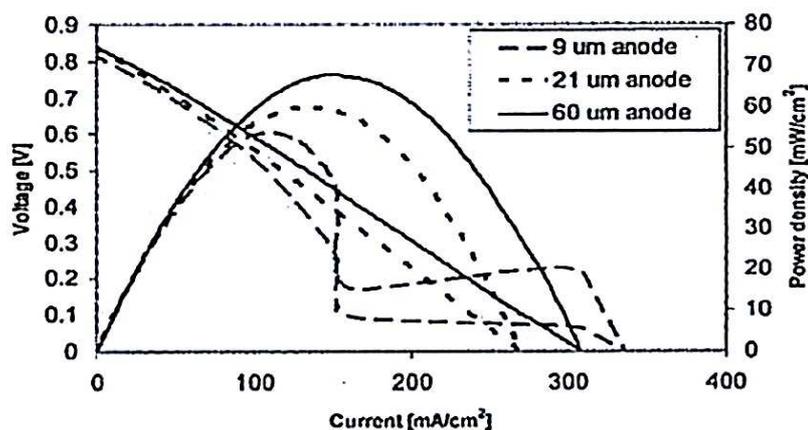
**Figure I.B. 7 : Schéma de cellules coplanaires, illustrant la miniaturisation des systèmes mono-chambres (a) « macro » (b) « milli » (c) « micro-cell » [49]**

La figure I.B.8 montre les résultats obtenus par ce groupe. Une fois de plus, la configuration coplanaire semble apporter des performances relativement faibles, de l'ordre de  $15 \text{ mW.cm}^{-2}$  pour la pile appelée « micro-cell ». Cependant, un phénomène intéressant peut être observé lorsqu'on compare les deux courbes de polarisation obtenues. En effet, il semblerait que plus le débit gazeux est important, plus la force électromotrice est faible. En observant la courbe de polarisation, on peut voir qu'en multipliant le débit par trois, la diminution de la tension en circuit ouvert est de pratiquement 100 mV, ce qui montre que le débit semble également être un facteur important du fonctionnement d'une pile mono-chambre.



**Figure I.B. 8 : Courbes de polarisation obtenues pour une « micro-cellule » placée à 650°C sous différents débits 100 ml/min (à droite) et 300 ml/min (à gauche) et différents rapports air/méthane (notés « x ») [49]**

Le groupe de Gauckler s'est également intéressé à l'influence de l'épaisseur des anodes d'une pile [50]. Un montage spécifique a été utilisé, similaire à celui proposé par Hibino pour l'étude des électrodes seules : il est constitué de deux chambres afin d'éliminer l'influence de la cathode, qui est alors placée sous une simple atmosphère d'oxygène. Le côté anodique, quant à lui est placé sous une atmosphère type monochambre. Ainsi, le groupe a mis en évidence une forte dépendance de l'épaisseur de l'anode sur la stabilité de cette dernière. La figure I.B.9 montre des courbes de polarisation obtenues pour différentes épaisseurs d'anode à 733°C. Pour les deux anodes de faible épaisseur (9 et 21  $\mu\text{m}$ ), deux comportements communs sont observés. Tout d'abord, pour des polarisations faibles des cellules, le potentiel chute régulièrement, ce qui correspond à un comportement ohmique de la cellule. Ensuite, pour des polarisations plus élevées, la tension semble chuter de façon drastique, et donc la puissance également, provoquant une déformation importante de la courbe. Ce comportement est très différent de celui observé dans le cas d'une épaisseur importante (60  $\mu\text{m}$ ), où la courbe de polarisation prend une allure conventionnelle. Ils ont par ailleurs montré qu'une augmentation importante du flux peut mener à une chute du potentiel de cellule.

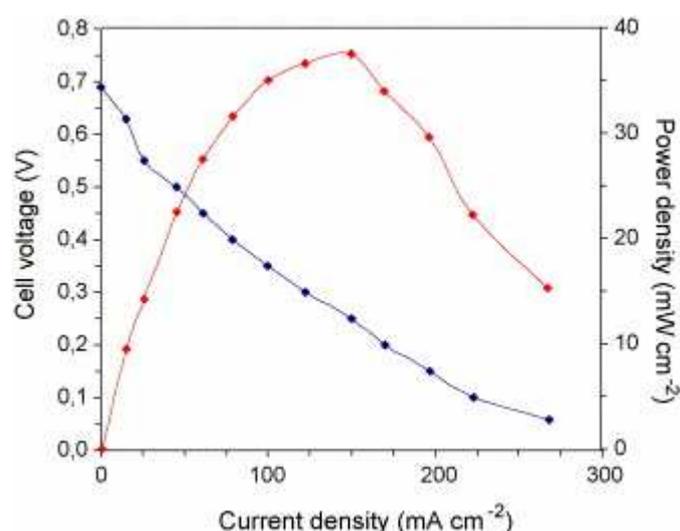


**Figure I.B. 9 : Courbe courant-tension de trois cellules différentes, ayant des épaisseurs de 9, 21 et 60  $\mu\text{m}$ , pour un flux de 500 mL.min<sup>-1</sup>, à 733°C [50].**

De la même manière, ils ont également observé des oscillations de la FEM pour des épaisseurs de 9  $\mu\text{m}$ . Ces oscillations ont été attribuées à des cycles d'oxydation / réduction du nickel, ce qui peut expliquer également les chutes de performances observées.

En 2008, un groupe chinois, Zhang et coll. [53], a également mis en place divers protocoles de préparations relatifs à l'anode d'une cellule SOFC monochambre. En effet, dans le cas d'une pile monochambre, tout comme dans le cas d'une pile conventionnelle, l'anode

est préparée à base d'oxyde de nickel, qui doit ensuite être réduit afin d'être utilisable. Il convient donc de contrôler si la cathode ne se dégrade pas lors de cette étape. Ainsi, une pile du type anode support Ni-SDC // SDC // BSCF a été réalisée. Les dépôts ont été faits au pinceau, à partir d'une suspension colloïdale. Divers protocoles de réduction de l'anode ont été essayés, en commençant par une méthode de réduction directe par un mélange CH<sub>4</sub> / air (rapport 90:380) à 800°C. Cette première méthode n'a pas été concluante, car le mélange CH<sub>4</sub> / air ne s'est pas avéré suffisamment réducteur pour réduire l'oxyde de nickel. Suite à cela, ils ont essayé une réduction en utilisant du méthane pur. Cette étape a effectivement montré une réduction de l'oxyde de nickel, mais avec une contrepartie qui a été un dépôt important de carbone, suffisamment important pour couper l'accès des gaz à la porosité. Une troisième réduction a donc été testée, en utilisant l'hydrogène (600°C). Cette étape préliminaire a permis d'observer une FEM aux bornes de la pile (anode réduite sans dépôt de carbone) de l'ordre de 700mV, ainsi que des puissances de l'ordre de 350mW.cm<sup>-2</sup>. Enfin, une dernière étape de préparation a été testée, qui a consisté à réduire sous hydrogène une anode, et de déposer par la suite la cathode correspondante, pour éviter de mettre cette dernière au contact de l'hydrogène. Les recuits de préparation de la cathode ont donc été effectués sous atmosphère inerte, afin d'éviter la ré-oxydation de l'anode pendant le recuit. Cette ultime préparation a permis d'obtenir des puissances allant jusqu'à 550mW.cm<sup>-2</sup> pour des FEM de 700mV. L'étape de réduction de l'oxyde de nickel utilisée pour l'élaboration de l'anode a donc une importance non négligeable sur les performances de la pile.



**Figure I.B. 10 : Courbe de polarisation mesurée à 585°C sous 10 mL/min C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> et 450 mL/min d'air synthétique sur un système Ni-SDC / SDC / LSCO [54]**

Pour terminer cette étude bibliographique, il paraît important de citer les travaux réalisés par un groupe espagnol (Piñol) [54], à partir de 2007. Leurs essais ont porté sur une configuration similaire à celle de Zhang (anode support) avec une cathode de type LSCO ( $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ ), mais cette fois en testant le propane comme combustible. Le dépôt des électrodes sur l'anode support a été réalisé par dip-coating.

Ce groupe a constaté la formation de craquelures au niveau de l'électrolyte pendant sa préparation. Ces craquelures ont permis l'explication d'une FEM bien plus faible dans le cas de certains de leurs échantillons (de l'ordre de 500mV) ainsi que de faibles performances, comme illustré sur la figure I.B.10. Ils observent également une chute drastique des performances de la pile au-delà de 640°C. L'explication qu'ils avancent est qu'au-delà de cette température, la réactivité au sein du réacteur devient très importante, et très peu d'oxygène reste alors disponible à la cathode. Enfin, ils observent que plus le flux total gazeux est élevé, plus la densité de courant maximale émise est importante, phénomène qu'ils expliquent par le fait que l'apport de gaz à l'anode, et notamment dans la porosité, est le régime limitant. Les produits de réaction sont alors mal évacués, et augmenter le flux facilite les échanges gazeux et donc augmente la densité de courant maximale.

### 3. Synthèse

Comme mentionné en introduction, cette approche bibliographique n'est pas exhaustive. Néanmoins, elle permet de dégager plusieurs informations importantes sur les performances récapitulées dans le tableau I.B.2. Tout d'abord, il est important de mettre en avant le fait que l'anode d'une pile à combustible monochambre est le siège de phénomènes complexes, mêlant catalyse hétérogène et électrochimie. Il a été montré que la plupart des très bons résultats sont obtenus pour des anodes support, contrairement aux électrolytes supports, présentant bien souvent des performances plus faibles. Ceci peut s'expliquer par la géométrie de ce type de cellules. Une technologie d'anode support va permettre de réaliser un électrolyte de faible épaisseur, diminuant la chute ohmique de l'électrolyte. Par ailleurs, ce tableau permet également de voir que les meilleurs résultats sont obtenus en utilisant du méthane comme combustible, soit à température très élevée (Haile), soit en utilisant des catalyseurs à base de Pd à l'anode (Hibino).

Il a également été montré que l'étape de réduction de l'anode de la pile monochambre est importante. La stabilité de la totalité des composés en milieu réducteur est par conséquent à prendre en compte pour ce dispositif.

Auteur [ref]	Année	Type cellule	Anode	Electrolyte	Cathode	Combustible	FEM (mV)	Pmax (mW.cm <sup>-2</sup> )	T (°C)
Hibino [36]	1993	ES	Ni-YSZ	YSZ	Au	CH <sub>4</sub>	350	2	950
[37]	1994	ES	Pt	SCY	Au	CH <sub>4</sub>	660	21	950
[55]	1995	ES	Pt	BCY	Au	CH <sub>4</sub>	760	166	950
[38]	1999	ES	Ni - CGO	YSZ	LSM-MnO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	800	204	950
[20]	2000	ES	Ni-SDC	LSGM	SSC	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1000	350	600
[56]	2000	ES	Ni-SDC	SDC	SSC	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	900	403	500
[39]	2001	ES	Ni-SDC	SDC	SSC	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	800	38	300
[42]	2002	ES	Ni-SDC	SDC	SSC	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	800	75	500
[43]	2002	ES	Ni-SDC-Pd	SDC	SSC	CH <sub>4</sub>	800	644	550
[57]	2005	ES	Ni-SDC-Ru	GDC	SSC	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	800	44	200
[58]	2006	ES	Ni-SDC	GDC	SSC	CH <sub>4</sub>	900	102	450
[44]	2007	AS	Ni-SDC+Ru	GDC	SSC	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	780	62	300
Napporn [35]	2004	ES	Ni-YSZ	YSZ	LSM	CH <sub>4</sub>	830	350	800
[45]	2004	ES	Ni-YSZ	YSZ	LSM	CH <sub>4</sub>	1000	85	800
[46]	2006	ES	Ni-YSZ	YSZ	LSM	CH <sub>4</sub>	920	260	800
Haile [33]	2004	AS	Ni-SDC	SDC	SSC	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	750	190	525
[51]	2006	AS	Ni-SDC	SDC	BSCF	CH <sub>4</sub>	720	750	786

**Tableau I.B. 2 : récapitulatif de performances obtenues avec des piles SOFC monochambres.**

La méthode de préparation est également un facteur à prendre en compte. En effet, les informations données concernant la préparation des couches sont souvent floues. Elles se font toutes à partir d'encre (que ce soit des dépôts par pinceau, dip-coating, spray, ou d'autres). Il apparaît donc évident que cette préparation sera cruciale pour obtenir des performances élevées.

Ainsi, on aura bien compris qu'un dispositif monochambre est très différent d'un dispositif conventionnel. Malgré de nombreuses simplifications, la complexité des phénomènes qui ont lieu apporte une difficulté supplémentaire. Il ne doit donc pas être considéré comme une pile à combustible simplifiée, mais comme un système dans lequel il faut gérer à la fois la stabilité des électrodes, leur activité catalytique et leur sélectivité, ainsi que la qualité des interfaces. Cet état de l'art, ainsi que les travaux antérieurs réalisés au laboratoire permettent de définir les objectifs de cette thèse.

### **C. Objectifs de la thèse**

Tout d'abord un bref rappel des résultats obtenus par le passé au centre SPIN dans le contexte des piles monochambres sera présenté. Il sera suivi d'une définition des objectifs de la thèse. Enfin, ces objectifs permettront de définir l'ensemble des paramètres expérimentaux envisagés pour cette étude.

#### **1. Contexte de travail**

L'étude de la pile à combustible monochambre a déjà fait l'objet de deux thèses au sein du centre SPIN : D. Rotureau (2004) et S.N. Udriou (2009).

D. ROTUREAU a montré la faisabilité d'un système monochambre fonctionnant sous mélange gazeux air / méthane. Ses travaux ont porté sur les matériaux conventionnels Ni, YSZ et LSM. Il a principalement montré que la tension de cellule en circuit ouvert dépend fortement de la température. Il est ainsi possible de définir des plages de travail pour lesquelles la tension est maximale. Cependant, de très faibles densités de courant ont été mesurées (de l'ordre du  $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), du fait d'une très forte chute ohmique des matériaux. En effet, ses premiers tests n'ont pas donné lieu à une optimisation des interfaces électrochimiques.

Plus récemment, de nouveaux matériaux de cathode ont été testés dont SSC et BSCF, qui ont fait l'objet de l'étude de S. UDROIU. Ces matériaux, bien que présentant de bons comportements électrochimiques ne se sont pas avérés chimiquement stables, notamment pendant l'étape de réduction de l'anode sous hydrogène à haute température ( $\sim 600^\circ\text{C}$ ). En outre, il a été vérifié que la tension en circuit ouvert est particulièrement difficile à stabiliser.

Malgré tout, pour une cellule du type Ni – CGO // CGO // LSM, des performances de l'ordre de  $10 \text{ mW.cm}^{-2}$  à  $700^\circ\text{C}$  ont pu être observées.

A cela, de nombreux tests de cellules ont montré des phénomènes de ré-oxydation des cermets, sous mélange air / propane, souvent inexplicables. Il existe relativement peu d'informations dans la littérature sur l'étape de réduction, bien que plusieurs auteurs aient mentionné son importance apparemment cruciale pour le fonctionnement final de la pile monochambre.

### 2. Objectifs de la thèse

De façon générale, les objectifs consistent à identifier et comprendre les phénomènes relatifs à une anode cermet à base de nickel, afin de trouver les conditions optimales d'utilisation de ce cermet. En second lieu, l'objectif sera de montrer expérimentalement les limites de fonctionnement sur une pile monochambre.

Notre approche va s'appuyer sur plusieurs points. D'après notre revue bibliographique, peu d'analyses de gaz ont été réalisées sur les composants de la cellule monochambre. Par conséquent, en premier lieu, il va être nécessaire de bien identifier l'activité catalytique des matériaux d'anode pris séparément. Cette première étude a pour but de mieux comprendre la réactivité de l'anode vis-à-vis des gaz.

En second lieu, un cermet sera élaboré et caractérisé. Des mesures de conductivité électrique seront réalisées afin de valider dans un premier temps la bonne conductivité des cermets, puis dans un second temps, pour mettre en avant des limites de fonctionnement.

Enfin, les phénomènes mis en évidence lors de l'étude expérimentale seront interprétés et transposés sur un dispositif de pile monochambre, afin de voir de quelle manière ils se manifestent, et quelles pistes d'amélioration pourraient être envisagées

### 3. Mise en place des conditions expérimentales

Le premier choix à réaliser est celui des matériaux. Pour cette étude, nous avons décidé de conserver le traditionnel cermet d'anode Ni – CGO, qui allie une très bonne conductivité

ionique provenant de la cérine dopée au gadolinium, ainsi qu'une excellente conductivité électronique, provenant du nickel. Les proportions respectives de chacun de ces deux composés devront permettre d'obtenir une matrice métallique percolante, afin d'assurer le transport électronique. Ces anodes seront supportées par un électrolyte sous forme de pastilles denses de CGO, ce qui facilitera d'une part les problèmes de compatibilité chimique entre l'anode et l'électrolyte (pas de diffusion d'éléments dans les phases respectives), et d'autre part, l'accrochage des couches sur l'électrolyte grâce à des coefficients de dilatation proches.

Suite à cela, il reste à définir un combustible. Ici, notre choix s'est porté sur le propane. En effet, il a été montré au cours de la partie bibliographique que le méthane est beaucoup plus stable que le propane, rendant son craquage plus difficile, et nécessitant ainsi des températures de fonctionnement beaucoup plus élevées (supérieures à 700°C). Seul le cas de l'utilisation de catalyseurs nobles a permis d'obtenir des performances importantes à 550°C, comme l'a montré Hibino [43]. Aussi, il paraît envisageable, ainsi que proposé par Haile [33], d'utiliser le propane comme combustible, et ainsi obtenir des performances intéressantes, à une température « moyenne », sans l'utilisation de catalyseurs nobles.

Enfin, pour l'étude, il est important de remarquer qu'un mélange de type  $O_2 / C_3H_8$  est potentiellement explosif si les conditions de travail ne sont pas maîtrisées. L'explosivité d'un mélange combustible / comburant se définit dans un intervalle de pressions partielles respectives. Il existe une limite supérieure d'explosivité (LSE) et une limite inférieure d'explosivité (LIE), qui sont définies en fonction de la concentration en combustible, à pression partielle d'oxygène fixée. Par exemple, dans l'air, le mélange  $O_2 / C_3H_8$  est explosif entre 2 % (LIE) et 8 % (LSE) de propane. Ces informations nous sont fournies grâce aux fiches INRS (Institut National de Recherche sur la Sécurité) [34]. Ces documents permettent également de voir qu'en dessous de 10 % d'oxygène dans le mélange, le domaine d'explosivité disparaît, quelle que soit la pression partielle de propane. Ainsi, le choix réalisé ici a été de toujours travailler en-dessous de cette limite d'explosivité, en gardant une pression partielle d'oxygène inférieure à 10 %.

Pour l'élaboration des cermets et de la pile, le choix réalisé ici est de réaliser les dépôts par sérigraphie. En effet, cette technique permet d'obtenir des dépôts homogènes en épaisseur, et est relativement peu coûteuse. Elle permet également d'obtenir des dépôts dont la porosité est contrôlée et d'ordre de grandeur des porosités nécessaires pour notre application

(de 40 à 50 %). Par ailleurs, cette technique n'a été que très peu utilisée dans le domaine des piles monochambres. De plus, son utilisation est relativement simple et peut donc facilement être transférée vers des applications industrielles.

### **D. Conclusions de l'étude bibliographique**

Pour conclure ce chapitre, il est important de rappeler quelques éléments essentiels pour la suite de ce manuscrit. Lors de cette étude, plusieurs types de piles à combustible SOFC ont été présentés, allant de la plus « simple », fonctionnant avec une anode sous hydrogène, pour aller vers des systèmes plus complexes, comme des piles utilisant le méthane pur (ou mélangé à de la vapeur d'eau). Ensuite, une grande part de ce chapitre a été consacrée à la pile monochambre. Il a été mis en évidence que la plupart des comportements qui ont lieu dans ce type de piles font appel non seulement aux outils de caractérisations électrochimiques, mais également aux outils utilisés en catalyse hétérogène. Il est ressorti de cette étude un certain nombre de questions, en particulier concernant les anodes, ce qui a permis de définir des objectifs pour ce travail de thèse. Pour cibler le système d'étude, un certain nombre de conditions expérimentales ont été définies, qui ont également permis de définir certaines conditions de travail, afin d'assurer un maximum de sécurité vis-à-vis des mélanges de gaz qui seront utilisés :

- Anode cermet Ni-CGO
- Electrolyte support CGO
- Mélange  $O_2$  (<10%) /  $C_3H_8$

### Références bibliographiques

- [1] **D. Rotureau**, Développement de piles à combustible de type SOFC, conventionnelles et mono-chambres, en technologie planaire par sérigraphie, **Thèse**, Ecole Nationale supérieure des Mines (2005).
- [2] **N. Caillol**, Elaboration, caractérisation, et modélisation de cathode sérigraphiée,  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ , pour pile à combustible SOFC, **Thèse**, Ecole Nationale Supérieure des Mines (2006).
- [3] **S.N. Udroui**, Développement de piles à combustible de type SOFC en technologie planaire couches épaisses. Application à l'étude de dispositifs en configuration monochambre, **Thèse**, Ecole Nationale Supérieure des Mines (2009).
- [4] **S.C. Singhal, K. Kendall**, High Temperature Solid Oxide Fuel Cells, **Elsevier**, p.3-9
- [5] **B.C.H. Steele**, Oxygen transport and exchange in oxide ceramics, **J. of Power Sources**, Vol. 49, p 1-14 (1994)
- [6] **L.J. Gauckler, D. Beckel, B.E. Buegler, E. Jud, U.P. Muecke, M. Prestat, J.L.M. Rupp, J. Richter**, Solid Oxide Fuel Cells: Systems and Materials, **Chemia**, Vol. 58, p. 837-850 (2004).
- [7] **N. Ai, Z. Lu, K. Chen, X. Huang, Y. Liu, R. Wang, W. Su**, Preparation of  $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$  membranes on porous substrates by slurry spin coating method and its application in IT-SOFC, **J. of Membrane Science**, Vol. 286, p. 255-259 (2006).
- [8] **Y. Yin, W. Zhu, C. Xia, G. Meng**, Gel-cast NiO-SDC composites as anodes for solid oxide fuel cells, **J. of Power Sources**, Vol. 132, p. 36-41 (2004).
- [9] **Y. Ji, J. Liu, T. He, J. Wang, W. Su**, The effect of Pr co-dopant on the performance of solid oxide fuel cells with Sm-doped ceria electrolyte, **J. of Alloys and Compounds**, Vol. 389, p. 317-322 (2005).
- [10] **S. Baron, N. Brandon, A. Atkinson, B. Steele, R. Rudkin**, The impact of wood-derived gasification gases on Ni-CGO anodes in intermediate temperature solid oxide fuel cells, **J. Power Sources**, Vol. 126, p. 58-66 (2004).
- [11] **C. Xia, M. Liu**, Low-temperature SOFCs based on  $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$  fabricated by dry pressing, **Solid State Ionics**, Vol. 144, p. 249-255 (2001).
- [12] **B.C.H. Steele**, Appraisal of  $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{O}_{2-y/2}$  electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C, **Solid State Ionics**, Vol. 129, p. 95-110 (2000).

[13] **P. Holtappels, C. Bagger**, Fabrication and performance of advanced multi-layer SOFC cathodes, **J. of the European Ceramic Society**, Vol. 22, p. 41-48 (2002).

[14] **A. Sahu, A. Ghosh, A.K. Suri**, Characterization of porous lanthanum strontium manganite (LSM) and development of yttria stabilized zirconia (YSZ) coating, **Ceramic International**, Vol. 35, p. 2493-2497 (2009).

[15] **M.C. Brant, L. Dessemond**, Electrical degradation of LSM-YSZ interfaces, **Solid State Ionics**, Vol. 138, p. 1-17 (2000)

[16] **J.H. Joo, G.M. Choi**, Micro-solid oxide fuel cell using thick film ceria, **Solid State Ionics**, Vol. 180, p. 839-842 (2009).

[17] **C. Xia, W. Rauch, F. Chen, M. Liu**,  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  cathode for low-temperature SOFCs, **Solid State Ionics**, Vol. 149, p. 11-19 (2002).

[18] **Z. Shao, S.M. Haile**, A high performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells, **Letters to Nature**, Vol. 431, p. 170-173 (2004)

[19] **K. Wang, R. Ran, W. Zhou, H. Gu, Z. Shao, J. Ahn**, Properties and performances of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + \text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$  composite cathode, **J. of Power Sources**, Vol. 179, p. 60-68 (2008).

[20] **T. Hibino, A. Hashimoto, T. Inoue, J. Tokuno, S. Yoshida, M. Sano**, Single-Chamber Solid Oxide Fuel Cell at Intermediate Temperatures with Various Hydrocarbon-Air Mixtures, **J. of the Electrochemical Society**, Vol. 147, Issue 8, p. 2888-2892 (2000).

[21] **T. Hibino, A. Hashimoto, T. Inoue, J. Tokuno, S. Yoshida, M. Sano**, A Solid Oxide Fuel Cell Using an Exothermic Reaction as the Heat Source, **J. of the Electrochemical Society**, Vol. 148, Issue 6, p. A544-A549 (2001).

[22] **S.J. Skinner**, Recent advances in perovskite-type materials for SOFC cathodes, **Fuel Cells Bulletin**, Vol. 33, p. 6-12

[23] **J. E. Sundeen, R. C. Buchanan**, Electrical properties of nickel-zirconia cermet films for temperature- and flow-sensor applications, **Sensors and Actuators A: Physical**, Vol. 63, Issue 1, p. 33-40 (1997)

[24] **J. Sfeir**,  $\text{LaCrO}_3$ -based anodes: stability considerations, **J. of Power Sources**, Vol. 118, Issues 1-2, 25, p. 276-285 (2003)

[25] **J. Sfeir, P. A. Buffat, P. Mückli, N. Xanthopoulos, R. Vasquez, H. J. Mathieu, J. Van herle, K. R. Thampi**, Lanthanum Chromite Based Catalysts for Oxidation of Methane Directly on SOFC Anodes, **J. of Catalysis**, Vol. 202, Issue 2, 10, p. 229-244 (2001)

[26] **X. Huang, H. Zhao, W. Qiu, W. Wu, X. Li**, Performances of planar solid oxide fuel cells with doped strontium titanate as anode materials, **Energy Conversion and Management**, Volume 48, Issue 5, p. 1678-1682 (2007)

[27] **A. Ovalle, J.C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vázquez, D. Marrero-López and J.T.S. Irvine**, Mn-substituted titanates as efficient anodes for direct methane SOFCs **Solid State Ionics**, Volume 177, Issues 19-25, p. 1997-2003 (2006)

[28] **A. Dhir, K. Kendall**, Microtubular SOFC anode optimisation for direct use on methane, **J. of Power Sources**, Vol. 181, p. 297-303 (2008)

[29] **J.M. Klein, Y. Bultel, S. Georges, M. Pons**, Modeling of a SOFC fuelled by methane: From direct internal reforming to gradual internal reforming, **Chemical Engineering Science**, Vol. 62, p. 1636-1649 (2007)

[30] **M.C.J. Bradford, M.A. Vannice**, Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts II. Reaction kinetics, **Applied Catalysis A: General**, Vol. 142, p. 97-122 (1996)

[31] **A. Weber, B. Sauer, A.C. Muller, D. Herbstritt, E. Ivers-Tiffée**, Oxidation of H<sub>2</sub>, CO and methane in SOFCs with NiYSZ cermet anodes, **Solid State Ionics**, Vol. 153, p. 543-550 (2002)

[32] **P. Piccardo, P. Amendola, S. Fontana, S. Chevalier, G. Caboches, P. Gannon**, Interconnect materials for next-generation solid oxide fuel cells, **J. of Applied Electrochemistry**, Vol. 39, p. 545-551 (2009)

[33] **Z. Shao, C. Kwak, S.M. Haile**, Anode-Supported thin film fuel cells operated in a single chamber configuration 2T-I-12, **Solid State Ionics**, Vol. 175, p. 39-46 (2004).

[34] Fiches de données sécurité INRS : [www.inrs.fr](http://www.inrs.fr)

[35] **T.W. Napporn, X. Jacques-Bédard, F. Morin, M. Meunier**, Operating Conditions of a Single-Chamber SOFC, **J. of the Electrochemical Society**, Vol. 151, Issue 12, p. A2088-A2094 (2004)

[36] **T. Hibino, H. Irahawa**, Simplification of Solid Oxide Fuel Cell System Using Partial Oxidation of Methane, **Chemistry Letters**, p. 1131 (1993)

[37] **T. Hibino, K. Asano, H. Irahawa**, Improvement of CAPCIUS Cell Using SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub> as a Solid Electrolyte, **Chemical Letters**, p. 485 (1994)

[38] **T. Hibino, S. Wang, S. Kakimoto, M. Sano**, Single Chamber Solid Oxide Fuel Cell Constructed from an Yttria-Stabilized Zirconia Electrolyte, **Electrochem. And Solid-State Letters**, Vol. 2, Issue 7, p. 317-319 (1999)

[39] **T. Hibino, A. Hashimoto, T. Inoue, J. Tokuno, S. Yoshida, M. Sano**, A Solid Oxide Fuel Cell Using an Exothermic Reaction as the heat source, **J. of the Electrochemical Society**, Vol. 148, Issue 6, p. A544-A549 (2001)

[40] **T. Hibino, H. Tsunekawa, S. Tanimoto, M. Sano**, Improvement of a Single-Chamber Solid-Oxide Fuel Cell and Evaluation of New Cell Designs, **J. of the Electrochemical Society**, Vol. 147, Issue 4, p. 1338-1343 (2000)

[41] **T. Hibino, A. Hashimoto, K. Asano, M. Yano, M. Suzuki, M. Sano**, An Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cell Providing Higher Performance with Hydrocarbons than with Hydrogen, **J. of the Electrochemical Society**, Vol. 5, Issue 11, p. A242-A244 (2002)

[42] **T. Hibino, A. Hashimoto, M. Suzuki, M. Yano, S. Yoshida, M. Sano**, A Solid Oxide Fuel Cell with Novel Geometry That Eliminates the Need for Preparing a Thin Electrolyte Film, **J. of the Electrochemical Society**, Vol. 149, Issue 2, p. A195-A200 (2002)

[43] **T. Hibino, A. Hashimoto, M. Yano, M. Suzuki, S. Yoshida, M. Sano**, High Performance Anodes for SOFCs Operating in Methane-Air Mixture at Reduced Temperatures, **J. of the Electrochemical Society**, Vol. 149, Issue 2, p. A133-A136 (2002)

[44] **M. Yano, T. Kawai, K. Okamoto, M. Nagao, M. Sano, A. Tomita, T. Hibino**, Single-Chamber SOFCs Using Dimethyl Ether and Ethanol, **J. of the Electrochemical Society**, Vol. 154, Issue 8, p. B865-B870 (2007)

[45] **T.W. Napporn, F. Morin, M. Meunier**, Evaluation of the Actual Working Temperature of A Single-Chamber SOFC, **Electrochemical and Solid State Letters**, Vol. 7, Issue 3, p. A60-A62 (2004)

[46] **X. Jacques-Bedard, T.W. Napporn, R. Roberge, M. Meunier**, Performance and ageing of an anode supported SOFC operated in single-chamber conditions, **J. of Power Sources**, p. 108-113 (2006)

[47] **M. Kuhn, T. Napporn, M. Meunier, D. Therriault, S. Vengallatore**, Fabrication and testing of coplanar single-chamber micro solid oxide fuel cells with geometrically complex electrodes, **J. of Power Sources**, Vol. 177, p. 148-153 (2008)

[48] **B. Morel, R. Roberge, S. Savoie, T.W. Napporn, M. Meunier**, Catalytic activity and performances of LSM cathode materials in single chamber SOFC, **Applied Catalysis A: General**, Vol. 323, p. 181-187 (2007)

[49] **B.E. Buegler, M. Oshsner, S. Vuillemin, L.J. Gauckler**, From macro to micro-single chamber solid oxide fuel cells, **J. of Power Sources**, Vol. 171, p. 310-320 (2007)

[50] **B.E. Buegler, Y. Santshi, M. Felberbaum, L.J. Gauckler**, Influence of anode thickness on the electrochemical performance of single chamber solid oxide fuel cells, **Ceramic Engineering and Science Proceedings**, Vol 27, Issue 4, p. 37-45 (2006)

[51] **Z. Shao, J. Mederos, W.C. Chueh, S.M. Haile**, High power density single-chamber fuel cells operated on methane, **J. of Power Sources**, Vol. 162, p. 589-596 (2006)

[52] **Y. Hao, Z. Shao, J. Meredos, W. Lai, D.G. Goodwin, S.M. Haile**, Recent Advances in single-chamber fuel-cells: Emperiment and modeling, **Solid State Ionics**, Vol. 177, p. 2013-2021 (2006)

[53] **C. Zhang, Y. Zheng, R. Ran, Z. Shao, W. Jin, N. Xu, J. Ahn**, Initialization of a methane-fueled single-chamber solid oxide fuel cell with NiO-SDC anode and BSCF+SDC cathode, **J. of Power Sources**, Vol. 179, p. 640-648 (2008)

[54] **S. Pinol, M. Morales, F. Espiell**, Low temperature anode-supported solid oxide fuel cells based on gadolinium doped ceria electrolytes, **J. of Power Sources**, Vol. 169, p. 2-8 (2007)

[55] **I. Riess, P.J. Van der Put, J. Schoonman**, Solid oxide fuel cells operating on uniform mixtures of fuel and air, **Solid State Ionics**, Vol. 82, p. 1-4 (1995)

[56] **I. Riess**, On the single chamber solid oxide fuel cells, **J. of Power Sources**, Vol. 175, p. 325-337 (2008)

[57] **K. Asano, T. Hibino, H. Irahawa**, A Novel Solid Oxide Fuel Cell System Using the Partial Oxidation of Methane, **J. of the Electrochemical Society**, Vol. 142, p. 3241 (1995)

[58] **T. Hibino, A. Hashimoto, T. Inoue, J. Tokuno, S. Yoshida, M.Sano**, A low-operating-temperature solid oxide fuel cell in hydrocarbon-air mixtures, **Science**, Vol. 288, p. 2031 (2000)

[59] **A. Tomita, D. Hirabayashi, T. Hibino, N. Nagao, M. Sano**, Single-Chamber SOFCs with a  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  Electrolyte Film for low-temperature Operation, **Electrochemical and Solid-State Letters**, Vol. 8, p. A63 (2005)

[60] **A. Tomita, S. Teranishi, N. Nagao, T. Hibino, M. Sano**, Comparative Performances of Anode-Supported SOFCs Using a Thin  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  Electrolyte with an incorporated  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3.8}$  Layer in Hydrogen and Methane, **J. of the Electrochemical Society**, Vol. 153, p. A956 (2006)

[61] M. Yano, M. Nagao, K. Okamoto, A. Tomita, Y. Uchiyama, N. Uchiyama, T. Hibino, A single-Chamber SOFC Stack Operating in Engine Exhaust, **Electrochemical and Solid-State Letters**, Vol. 11, Issue 3, p. B29 (2009)



## Chapitre II. Etude catalytique

Ce deuxième chapitre est relatif aux résultats de tests catalytiques obtenus avec les poudres utilisées pour l'élaboration du cermet. Tout d'abord, une première partie sera consacrée aux caractérisations physico-chimiques des poudres de CGO ( $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ ) et de NiO, cette dernière étant ensuite réduite pour obtenir le nickel. Ensuite, les résultats d'activités catalytiques seront présentés. Pour ces deux constituants de l'anode, l'influence du rapport  $\text{O}_2 / \text{C}_3\text{H}_8$  sera étudiée, ainsi que l'effet de la température, à rapport constant. Enfin, une discussion sera apportée suite à ces résultats, afin d'expliquer les différents phénomènes observés.

### A. Caractérisation des poudres

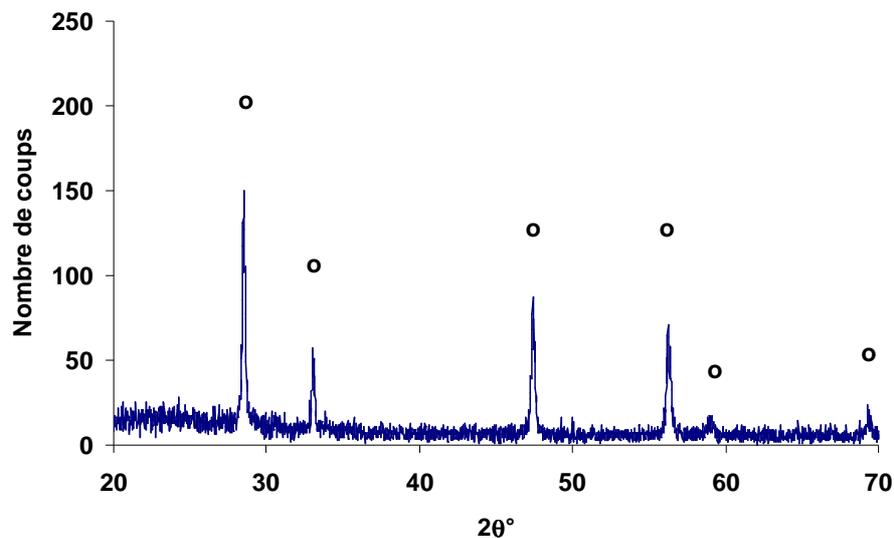
Le choix des poudres constitue une étape importante dans la fabrication des cermets SOFC. Ainsi, le laboratoire n'étant pas spécialisé dans la synthèse de poudres, notre choix s'est tourné vers des poudres commerciales, par le biais de plusieurs fournisseurs de matériaux. Elles seront par ailleurs utilisées pour les caractérisations électriques. Aussi, il est nécessaire pour des raisons pratiques que les poudres présentent des diamètres de particules ou agglomérats inférieurs à 100  $\mu\text{m}$ , cette taille correspondant à la limite utilisable pour la technique de dépôt par sérigraphie.

#### 1. Poudre de CGO

La poudre de CGO a été fournie par Fuel Cell Materials™, division de la société Nextech, dont la référence est GDC10-TC. Aucune donnée chiffrée de pureté n'a été fournie. Cette poudre, de couleur blanc cassé, est annoncée comme ayant une surface spécifique de 5 à 8  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ , et une taille de particule moyenne de 0.3 à 0.5  $\mu\text{m}$  (d50).

Pour vérifier ces données, une analyse par diffraction des rayons X (diffractomètre SIEMENS D5000, montage  $\theta / 2\theta$ ) a été réalisée (cf. figure II.A.1). Ce diffractogramme présente le nombre de coups en fonction de l'angle d'incidence  $\theta$ , et il est visible que seules

les raies correspondant au CGO sont présentes, montrant ainsi qu'aucune phase secondaire cristallisée n'est présente, à plus de 2-3 % dans l'échantillon.



**Figure II.A. 1 : Caractérisation de la poudre de CGO par diffraction des rayons X : « o » : CGO.**

Cette technique permet également de calculer le diamètre moyen des cristallites de CGO, grâce à la formule de Scherrer, en prenant en compte la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction. Cette loi est donnée par la relation :

$$t = \frac{\lambda}{\varepsilon \cos\theta} \quad \text{Equation II. 1}$$

où  $t$  est le diamètre des cristallites,  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau incident,  $\theta$  l'angle d'incidence et  $\varepsilon$  la largeur intégrale du pic considéré. Le logiciel TOPAS permet l'estimation de la largeur intégrale des raies de diffraction, et permet également de prendre en compte dans ce calcul la largeur instrumentale due à l'appareillage. Pour réaliser cette estimation, le logiciel utilise la méthode des paramètres fondamentaux, qui consiste à estimer la largeur instrumentale, en fonction de la configuration de l'appareil (diamètre du cercle de focalisation, fente de réduction,...).

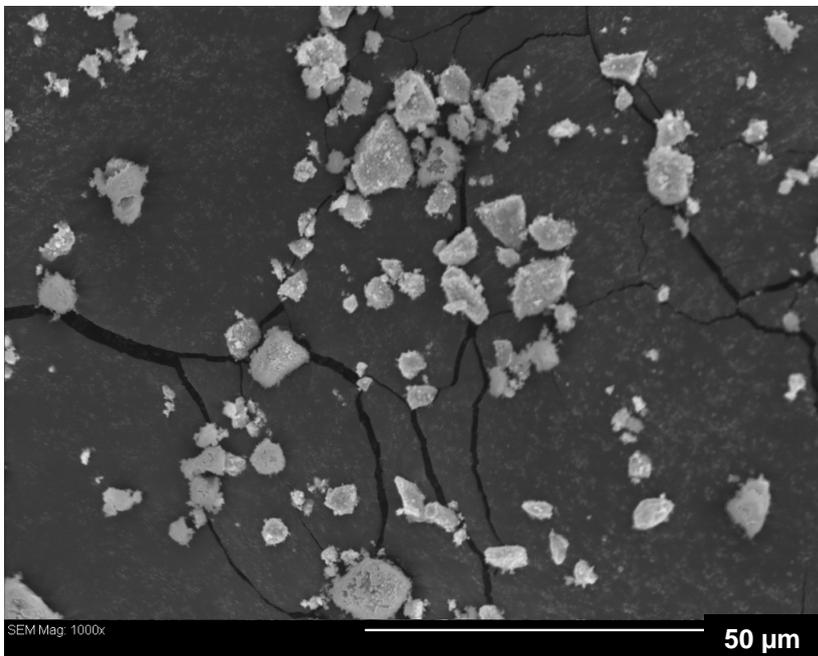
Ces calculs montrent que dans le cas de CGO, on obtient pour les quatre raies les plus intenses les valeurs de 53, 66, 78 et 68 nm, donnant une moyenne de 66 nm. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur, montrant donc des cristallites nanométriques isotropes. La surface spécifique de cette poudre a été déterminée par la méthode BET sous azote (Micromeritics ASAP 2000). Cette mesure a montré une surface spécifique de  $8,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , ce

qui est en accord avec les valeurs annoncées par le fournisseur. En considérant un modèle de grains sphériques de mêmes tailles, il est possible de calculer un ordre de grandeur du diamètre des grains grâce à l'équation II.2 :

$$S = \frac{6}{\rho D_{\text{grain}}} \quad \text{Equation II. 2}$$

où  $S$  est la surface spécifique de la poudre,  $\rho$  la masse volumique de la poudre, et  $D_{\text{grain}}$  le diamètre des grains équivalents. Ce modèle nous amène à une taille de grains de 96 nm. Cette valeur, relativement proche de celle obtenue par diffraction des rayons X, montre que les grains élémentaires sont des cristallites dont le diamètre est de l'ordre de 50 à 100 nm.

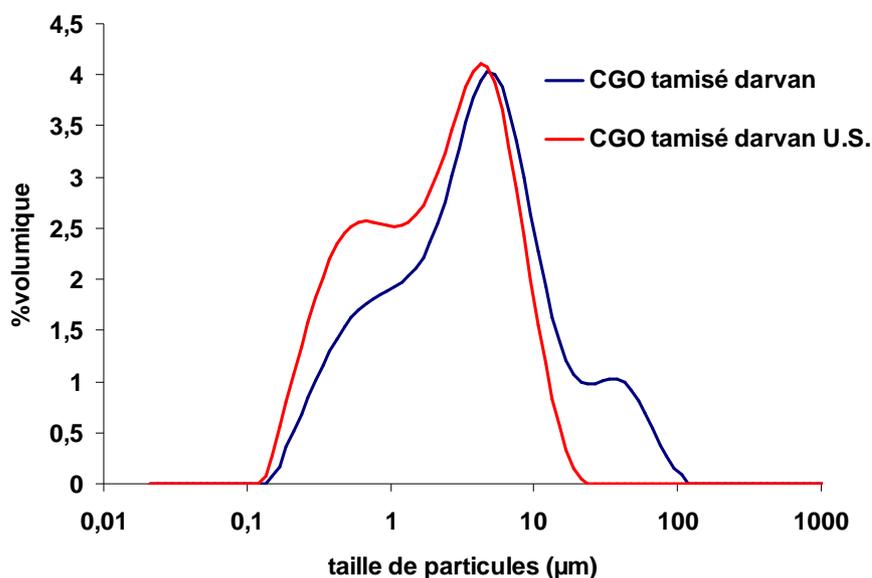
Pour compléter cette étude, une observation par microscopie électronique à balayage (MEB), modèle JEOL 6400, a été réalisée, (cf. figure II.A.2). Cette observation montre que les grains qui sont observés ici ont une taille de l'ordre de 1 à 10  $\mu\text{m}$ , ce qui est beaucoup plus important que les valeurs obtenues jusqu'à présent. Par ailleurs, on peut voir de nombreux grains de taille inférieure au micron. Ceci montre que cette poudre est fortement agglomérée.



**Figure II.A. 2: Micrographie MEB de la poudre de CGO initiale.**

Pour vérifier cette hypothèse, et la quantifier, une analyse par granulométrie laser a été effectuée (Malvern Mastersizer 2000). Pour utiliser cette technique, les poudres sont placées

dans un bac d'eau agité. Un circuit interne permet le passage de cette solution vers une cellule de mesure. Suite à une première mesure, la solution est placée deux minutes sous ultra-sons (U.S.), afin de disperser les agglomérats.



**Figure II.A. 3: Caractérisation granulométrique de la poudre initiale de CGO tamisée (U.S : Ultra-sons).**

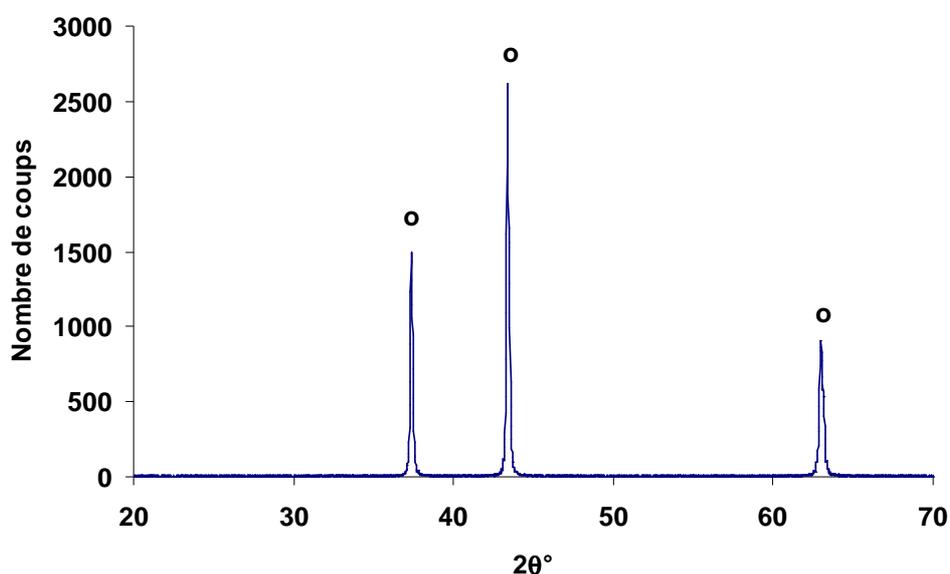
Une analyse préliminaire a montré qu'il était préférable d'utiliser un dispersant (Darvan C) afin de faciliter la mesure. Les résultats obtenus pour une poudre préalablement tamisée à 100 µm sont présentés à la figure II.A.3. On observe que cette poudre présente initialement trois modes de distribution de tailles : un mode à 0,9 µm, un autre à 9 µm, et un dernier à 70 µm. Ce résultat corrobore l'observation MEB, qui a montré des particules de taille inférieure au micron, ainsi que des agglomérats de diamètre proche de 10 µm. Enfin, notons que malgré l'étape de tamisage, il subsiste une faible contribution de particules de tailles supérieures à 100 µm, ce qui indique que la poudre se ré-agglomère facilement. Un passage de deux minutes sous ultra-sons permet de supprimer la dernière contribution, au profit de la première (0,9 µm). Ceci indique que les particules de diamètre proche de 70 µm sont en réalité des agglomérats facilement dispersables.

Cette analyse permet de voir que la distribution granulométrique donnée par le fournisseur est relativement différente de celle que nous obtenons ici : pour exemple, le  $d(50)$  obtenu dans ce cas est de 3,2 µm quand la valeur annoncée est comprise entre 0,3 et 0,5 µm. Il est possible que le test réalisé au sein du laboratoire du fournisseur ne soit pas fait dans les mêmes conditions qu'ici, les tailles de particules annoncées étant beaucoup plus proches de

celles des cristallites. On peut donc conclure que la poudre initiale est majoritairement constituée de cristallites de 50 à 100 nm associés en agglomérats de 1 à 80  $\mu\text{m}$ . Cette poudre tamisée a par conséquent été retenue pour la suite de l'étude.

### 2. Poudre de NiO

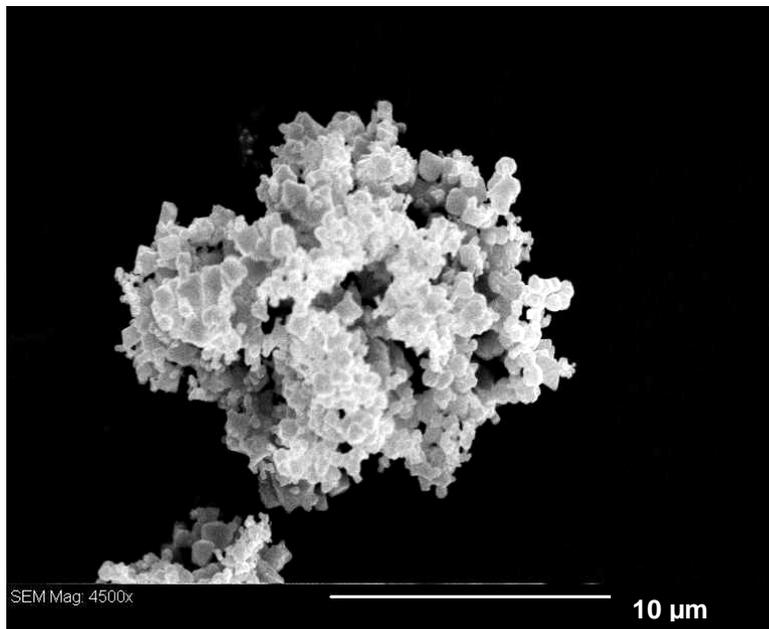
La poudre d'oxyde de nickel a été fournie par Sigma-Aldrich™, référence 203882 (pureté 99.99 %). Aucune référence de surface spécifique ou de distribution granulométrique n'a été fournie. Cette poudre de couleur verte, a été caractérisée par diffraction des rayons X. Le diffractogramme est donné à la figure II.A.4. De manière similaire à CGO, aucune phase secondaire cristallisée n'a été détectée (à plus de 2-3 % dans l'échantillon). Le diamètre moyen des cristallites a été déterminé par la formule de Scherrer, et ce, à partir des trois principales raies observées. Ces calculs ont permis de trouver des diamètres moyens de 116, 130 et 89 nm, soit une taille de cristallite de l'ordre de 112 nm. Ces cristallites sont donc plus gros que ceux de la poudre de CGO.



**Figure II.A. 4 : Caractérisation de la poudre de NiO par diffraction des rayons X :**  
« o » : NiO.

La surface spécifique est de  $2,4 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , la mesure ayant été réalisée dans les mêmes conditions que la poudre de CGO (méthode BET sous azote). Dans l'hypothèse de particules sphériques, on obtient un diamètre équivalent d'environ 290 nm. Les grains élémentaires semblent donc être constitués de plusieurs cristallites, comme le montrent les observations par

MEB de la figure II.A.5. La micrographie révèle un agglomérat poreux d'environ 12  $\mu\text{m}$ , constitué d'amas de petits grains de tailles inférieures à 0,5  $\mu\text{m}$  plus ou moins compactés. Cette structure paraît cohérente avec les tailles de grains déterminés par la méthode BET.

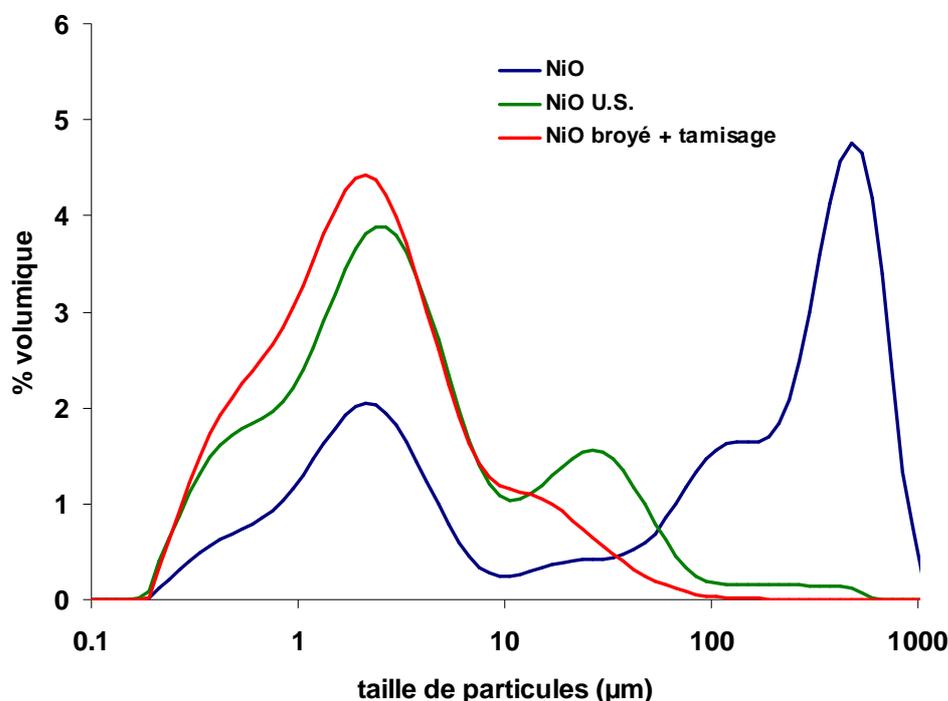


**Figure II.A. 5 : Micrographie MEB de la poudre d'oxyde de nickel**

Ces caractérisations ont été complétées par des mesures par granulométrie laser. Les tests ont été réalisés dans l'eau, sans utiliser le dispersant (Darvan C), car il s'est avéré inutile dans ce cas. Les résultats obtenus sont présentés à la figure II.A.6. La poudre se présente sous la forme de très gros agglomérats d'environ un millimètre de diamètre, ainsi que d'agglomérats plus fins, d'une taille avoisinant 5  $\mu\text{m}$ . La poudre a ensuite été placée deux minutes sous ultra-sons (U.S.). L'analyse a montré une séparation des plus gros agglomérats en deux modes de diamètres moyens respectifs de 5 et 25  $\mu\text{m}$ . Afin de faciliter l'étape de dépôt par sérigraphie, et pour des soucis de reproductibilité, une étape de broyage a été ajoutée à la mise en forme de la poudre. Pour ce faire, un broyeur planétaire a été utilisé, composé de jarres et de billes en acier, la poudre étant préalablement dispersée dans l'éthanol.

Pour atteindre un compromis entre faible pollution (due aux jarres) et bon broyage, nous avons retenu un protocole de 30 min de broyage à 180 tours / min. Cette étape a été suivie d'un tamisage de la poudre après séchage. L'analyse granulométrique de cette poudre après traitement (cf. figure II.A.6) a montré que la contribution des particules de diamètres supérieurs à 100  $\mu\text{m}$  a totalement disparu, validant l'efficacité de cette étape. Par ailleurs, une bonne reproductibilité a été observée après analyse de plusieurs échantillons. Pour terminer,

une analyse par XPS de la poudre après ces traitements a été réalisée, ne montrant aucune pollution de surface par l'acier.



**Figure II.A. 6 : Caractérisation granulométrique de la poudre initiale de NiO, avant, et après l'étape de broyage**

Pour conclure sur les caractérisations de la poudre d'oxyde de nickel, on peut donc dire qu'elle est principalement constituée de cristallites d'environ 0,1 µm de diamètre, assemblés en agglomérats d'environ 5 µm de diamètre. La poudre qui a été broyée et tamisée sera donc utilisée pour la suite des résultats.

### 3. Réduction de NiO

Préalablement aux tests catalytiques, il est nécessaire de réaliser une étude sur la réduction de l'oxyde de nickel. Pour ce faire, nous avons choisi de réaliser des analyses thermogravimétriques, grâce à une balance symétrique (Setaram TAG24). Cette dernière est constituée de deux tubes en alumine, et de suspensions et creusets en quartz. La tête de la balance est constamment balayée par un flux d'hélium de 1 l.h<sup>-1</sup>. Ce gaz est évacué dans les tubes d'analyse, et mélangé au gaz réactif qui est également débité à 1 l.h<sup>-1</sup>. Les réductions sont ici réalisées sous une atmosphère d'hydrogène. Pour des raisons de sécurité, la bouteille n'en contient pas plus de 4 % dans l'hélium. L'atmosphère au voisinage de l'échantillon est

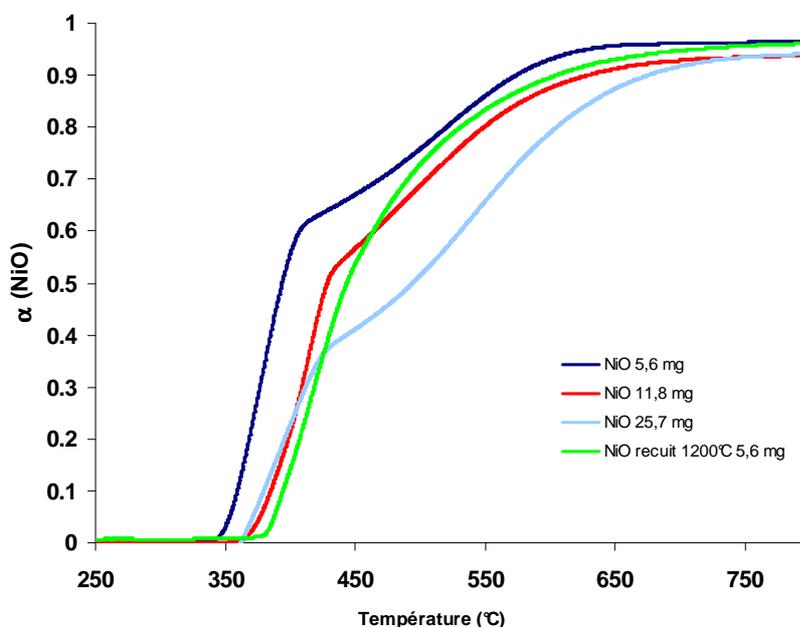
donc constituée de 2 % d'hydrogène dans l'hélium, avec un débit de 2 l.h<sup>-1</sup>. On définit le degré d'avancement par l'équation II.3 :

$$\alpha = \frac{m_{\max} - m_t}{m_{\max}} \quad \text{Equation II. 3}$$

où  $m_{\max}$  est la variation de masse attendue pour que la réaction soit totale et  $m_t$  la variation de masse à un instant  $t$ , selon la réaction II.1 :



Des échantillons de l'oxyde ont été testés avec des masses différentes, afin de voir l'impact de l'épaisseur du lit de poudre. Ces mesures ont été comparées à un échantillon préalablement recuit à 1200°C (correspondant au recuit d'une couche d'anode sérigraphiée). Pour pouvoir comparer les résultats, des rampes en température ont été effectuées dans les mêmes conditions, à une vitesse constante de 5°C.min<sup>-1</sup>. Les résultats, représentant le degré d'avancement en fonction de la température sont présentés à la figure II.A.7



**Figure II.A. 7: Rampes de réduction pour différentes masses de NiO ainsi que pour un échantillon préalablement recuit à 1200°C**

L'examen de ces courbes conduit à plusieurs observations intéressantes. Tout d'abord, la température à laquelle commence la réduction diffère quelque peu selon les échantillons, mais s'approche entre 340 et 360°C. Ensuite, si l'on observe la courbe obtenue pour 5,6 mg de NiO, on remarque qu'à un degré d'avancement supérieur à 0,6, la réduction devient beaucoup plus lente, et ce, bien que la température soit plus élevée. On arrive tout de même à des degrés d'avancement proches de 1 près de 800°C. Le même type d'observation peut être réalisé pour les différentes masses de poudre utilisées. Cependant, cette variation de vitesse apparaît dépendante de la quantité d'oxyde de nickel placée initialement. Ainsi, elle a lieu à  $\alpha=0,5$  pour 11,8 mg et  $\alpha=0,35$  pour 25,7 mg. Pour comparaison, un échantillon préalablement recuit à 1200°C pendant deux heures a également été testé. Son comportement est très différent de celui observé dans les trois cas précédents. En effet, bien que la température à laquelle la réaction débute soit du même ordre de grandeur que précédemment, les variations de la vitesse d'avancement sont beaucoup moins marquées, et consistent en une décroissance monotone. Plusieurs observations de ce type ont pu être faites dans la littérature, et il est admis que cette variation de vitesse d'avancement correspond à un changement d'étape limitante de la réaction [4-5]. Nous n'attacherons donc pas plus d'importance aux aspects théoriques liés à ce phénomène.

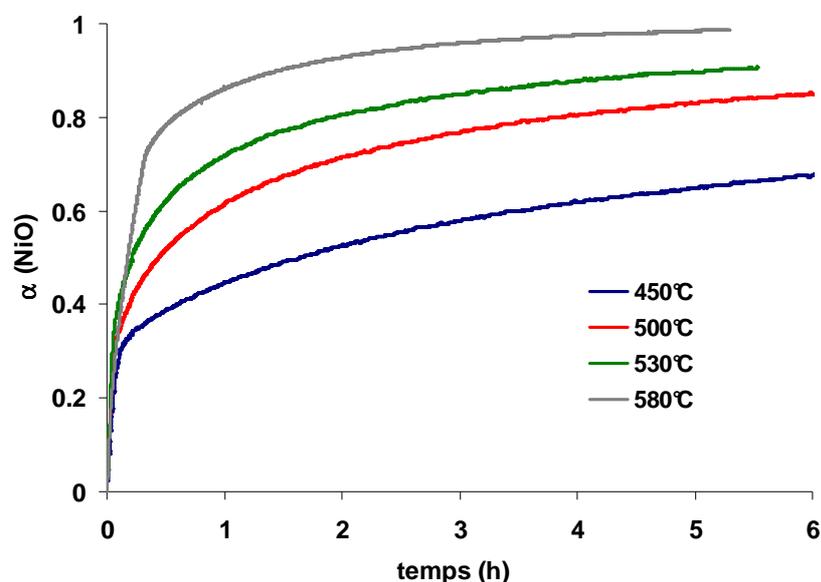


Figure II.A. 8 : Isothermes de réduction de l'oxyde de nickel à quatre températures différentes, pour des échantillons de masse équivalente (environ 20 mg)

Quatre analyses en isotherme ont été réalisées sur des échantillons de 20 mg environ, à quatre températures différentes : 450, 500, 530 et 580°C. Les résultats sont présentés à la figure II.A.8. Pour les réaliser, l'échantillon est d'abord placé sous hélium à la température désirée, puis lorsque la température est stabilisée, l'hydrogène est introduit dans la balance. Ces résultats montrent que la température qui est utilisée pour réaliser l'isotherme est un facteur très important. En effet, pour une température de 450°C, seulement dix minutes sont nécessaires pour atteindre un degré d'avancement de 0,35, alors qu'il faut pratiquement six heures pour qu'il atteigne une valeur de 0,65. Pour comparaison, à 530°C, un degré d'avancement de 0,80 est atteint après deux heures d'isotherme seulement. Enfin, une température de 580°C permet d'atteindre un degré d'avancement de 0,95 au bout de 3 heures de traitement. Pour assurer une bonne réduction de NiO, c'est donc ce dernier protocole qui sera conservé.

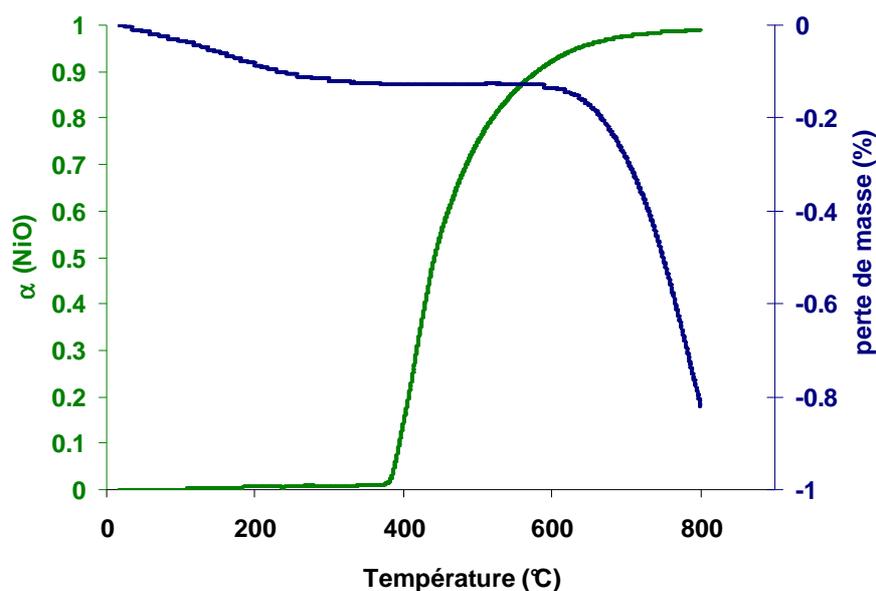
#### 4. Réduction de CGO

Notre choix s'étant porté vers un cermet de type Ni-CGO, il est important de vérifier que le protocole de réduction qui a été défini précédemment n'affecte pas la phase CGO. Comme présenté dans le premier chapitre, la cérine est connue pour admettre des écarts à la stoechiométrie en oxygène selon la réaction II.2 :



Cette réduction est à éviter car elle se traduit par une augmentation importante de la conductivité électronique. Cette conductivité est particulièrement néfaste au fonctionnement de la pile, car elle risque de provoquer des court-circuits, faisant chuter les performances électriques.

Aussi, une rampe de réduction similaire à celles effectuées dans le cas du nickel a été réalisée sur un échantillon de 20 mg de CGO recuit préalablement à 1200°C (correspondant à un recuit de sérigraphie). La figure II.A.9 montre la comparaison entre la rampe obtenue dans le cas du nickel, et celle obtenue dans le cas de CGO.



**Figure II.A. 9 : Comparaison des rampes de réduction de NiO et CGO (20 mg) préalablement recuits à 1200°C**

On observe que dans le cas de CGO, une très faible perte de masse a lieu jusqu'à 300°C, qui peut être attribuée à une désorption d'eau. La réduction de l'oxyde quant à elle ne commence qu'à partir de 600°C. Les valeurs des pertes de masse sont très faibles (inférieures à 1 % de la masse totale d'échantillon), ce qui confirme que cette réduction n'a lieu qu'en surface.

Ceci montre que le protocole de réduction de NiO n'affectera pas CGO car la température choisie est de 580°C. Ceci valide donc le protocole de réduction utilisé pour l'anode finale.

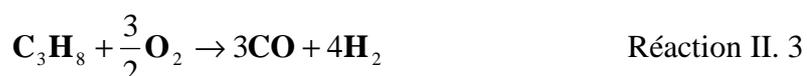
## B. Banc de tests

### 1. Réactions étudiées et choix du banc de test

Les nombreuses publications concernant la pile monochambre (cf. chapitre I) ont montré que de façon générale, le nickel favorise l'oxydation partielle des hydrocarbures, formant un mélange de  $H_2$  et CO. De nombreuses études catalytiques ont été réalisées sur ce type de réactions, principalement sur le méthane [1]. Ce sont souvent des réactions fortement exothermiques et particulièrement difficiles à contrôler. A notre connaissance, aucune étude

d'activité catalytique n'a été réalisée sur CGO. Cependant, de très nombreuses études ont été réalisées sur la cérine  $\text{CeO}_2$ , souvent utilisée comme support de catalyseur d'oxydation [2-3]. On peut donc s'attendre à observer une oxydation totale du propane. Tout comme les réactions d'oxydation partielles, les réactions d'oxydation totales sont fortement exothermiques.

Dans le cas du propane, les réactions d'oxydation partielle et totale correspondent respectivement aux réactions II.3 et II.4:



$$\Delta H^\circ(600^\circ\text{C}) = - 412 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



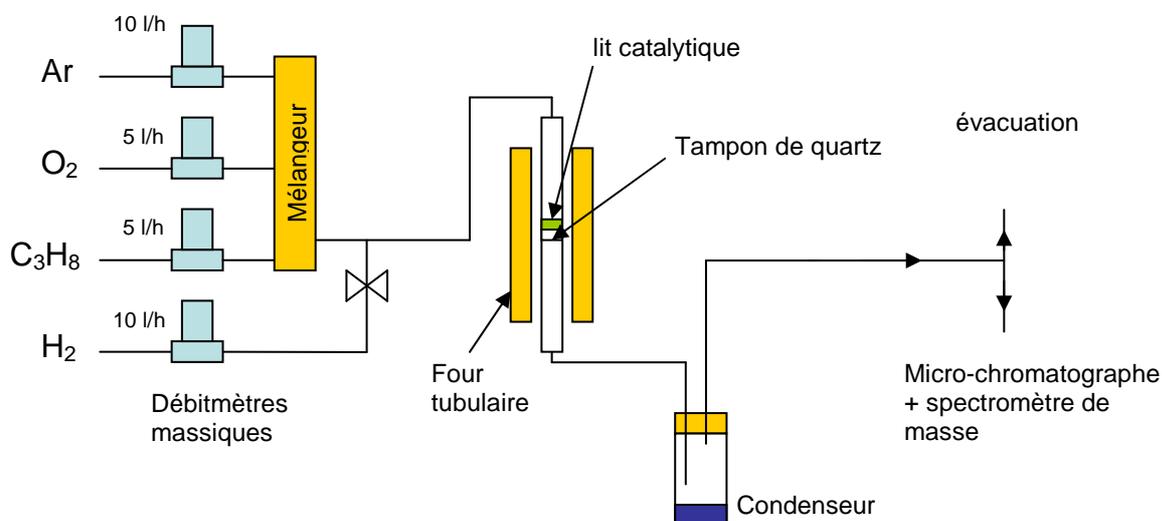
$$\Delta H^\circ(600^\circ\text{C}) = - 2\,069 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

Ces deux réactions sont très exothermiques. Il est donc important d'utiliser un banc de test pour lequel la chaleur sera facilement éliminée, afin de garantir un bon contrôle de la température. Pour cette étude, notre choix s'est par conséquent porté vers un réacteur catalytique tubulaire à lit fixe traversé, qui permet théoriquement de travailler avec de faibles taux de conversion des réactifs, ce qui facilite le contrôle de la température. Ce dispositif a l'avantage d'être simple à mettre en place. Dans de telles conditions, la vitesse de réaction mesurée peut être considérée comme la vitesse initiale de la réaction.

### 2. Description du banc de test

Un banc de test catalytique a été mis en place, comme présenté à la figure II.B.1. L'alimentation en gaz du réacteur est réalisée à partir de bouteilles. Les débits gazeux sont contrôlés grâce à des débitmètres massiques (Smart Brooks<sup>TM</sup>). Un mélangeur est placé en sortie des débitmètres, afin d'assurer une bonne homogénéité des mélanges gazeux. Le réacteur est composé d'un tube de quartz, qui est placé dans un four vertical. Le tube contient en son milieu un léger étranglement permettant d'y faire tenir un tampon de laine de quartz,

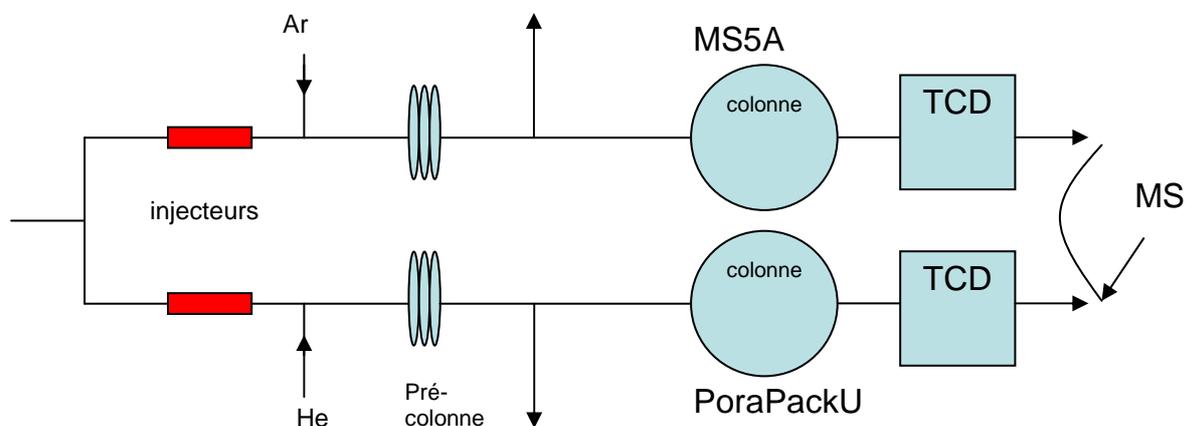
qui est renouvelé après chaque échantillon. Le lit catalytique est composé d'un mélange de la poudre étudiée et d'alumine alpha, afin de disperser le catalyseur. La masse d'échantillon est de l'ordre de 15 mg, ce qui fait une hauteur de lit de poudre de 2 mm. Ceci permet de diminuer les taux de conversion et d'uniformiser les variations de température dues à l'exothermicité des réactions catalytiques. Deux thermocouples sont utilisés dans ce montage. Le premier permet de gérer la régulation du four en température. Le second, placé directement à l'intérieur du tube, et contre l'échantillon, permet de contrôler de manière précise la température de ce dernier. Par ailleurs, ce thermocouple est muni d'une fine gaine d'alumine pour éviter d'éventuels phénomènes catalytiques indésirables. L'ensemble des températures qui seront données dans les résultats seront celles du thermocouple échantillon, excepté dans certains cas où la température du four sera mentionnée. Afin de prévenir toute condensation d'eau à proximité des analyseurs de gaz, un condenseur est placé en sortie de tube, permettant principalement la condensation de l'eau qui est produite lors des réactions, et qui ne sera donc pas analysée. Enfin, un analyseur de gaz permet d'identifier et de quantifier le mélange gazeux en sortie.



**Figure II.B. 1 : Schéma du banc de mesure de catalyse**

Cet analyseur est composé d'un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse (SRA Instruments<sup>TM</sup>), qui analyse la composition gazeuse en sortie de colonne de chromatographie. Un schéma de fonctionnement est présenté à la figure II.B.2. Le prélèvement d'analyse se fait grâce à une micro-pompe. Les mélanges gazeux sont ensuite injectés dans des pré-colonnes permettant d'éliminer les hydrocarbures lourds qui risquent de dégrader les colonnes de séparation. Les mélanges ainsi traités sont injectés dans les colonnes

de séparation. Le chromatographe est composé de deux colonnes (une en silice dite « tamis moléculaire » de 5 Å ou MS5A, et l'autre dite « PoraPack U »). Elles permettent de séparer respectivement les gaz permanents ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$  et  $CO$ ) et les hydrocarbures légers, permettant ainsi de balayer un large spectre de composés.



**Figure II.B. 2 : Détail du principe de fonctionnement du chromatographe**

Deux détecteurs de type TCD (Thermal Conductivity Detector) sont placés en sortie de colonne afin de mesurer la différence de conductivité thermique entre le gaz sortant de la colonne, et une référence (gaz vecteur). On obtient alors un chromatogramme qui présente un signal en fonction du temps. L'intégration de l'aire sous les pics permet de remonter à la concentration du gaz dans le mélange. Cette intégration est réalisée par un logiciel de traitement des données (Soprane©). Ce dispositif, bien que présentant des faiblesses, notamment pour la mesure de la concentration en eau, permet d'obtenir des valeurs de concentration fiables. Une estimation des erreurs de mesures a été réalisée et est explicitée en annexe I.

### 3. Calculs de conversion et de sélectivité

Suite à ces détails concernant le banc de test, il convient de définir les notions qui seront abordées tout du long du chapitre. Pour commencer, les mesures réalisées ici sont des prélèvements dans un débit gazeux. On peut donc facilement convertir ces débits en vitesses de consommation, ou de production de gaz. Ainsi, on peut définir l'activité catalytique comme étant la vitesse de consommation, ou de production d'un gaz. Elle sera considérée

comme le nombre de moles de gaz consommées (ou produites) par gramme de catalyseur et par unité de temps. D'où la définition suivante, donnée par l'équation II.4 :

$$r = \frac{1}{m_{\text{cata}}} \left( \frac{dn_x}{dt} \right) \quad \text{Equation II. 4}$$

où  $dn_x$  est la quantité de gaz consommé ou produit pendant le temps  $dt$ , et  $m_{\text{cata}}$  la masse de catalyseur, et  $t$  le temps. Expérimentalement, on obtient directement  $dn_x / dt$ , qui correspond au débit du gaz considéré. Pour le déterminer, on utilise la loi des gaz parfaits, grâce à l'équation II.5 :

$$n = \frac{PV}{RT} \quad \text{Equation II. 5}$$

où  $n$  est la quantité de matière (mol),  $P$  est la pression (Pa),  $V$  le volume ( $m^3$ ),  $R$  la constante des gaz parfaits ( $J.mol^{-1}.K^{-1}$ ), et  $T$  la température (K). Dans notre cas, il suffit de remplacer  $V$  par le débit  $F$  ( $m^3.h^{-1}$ ), et on obtient par suite  $dn_x / dt$  ( $mol.h^{-1}$ ). Ayant obtenu cette valeur, il ne restera qu'à la diviser par la masse de catalyseur utilisée pour obtenir l'activité catalytique.

Une deuxième notion importante est le taux de conversion (des réactifs). Il s'exprime en % et se définit par l'équation II.6 :

$$\text{Conversion} = \frac{F_x - F_i}{F_i} \times 100 \quad \text{Equation II. 6}$$

où  $F_i$  est le débit initial du gaz considéré, et  $F_x$  le débit mesuré après passage dans le réacteur. Ce taux traduit l'avancement des réactions catalytiques.

Une troisième notion importante est la sélectivité, qui se calcule par rapport à un gaz produit. Dans notre cas, les sélectivités seront calculées par rapport au carbone, car toutes les concentrations des gaz contenant cet élément sont obtenues expérimentalement. Il est en effet impossible de faire ce calcul pour l'hydrogène ou l'oxygène, car la concentration en eau n'est pas connue. La sélectivité permet de voir si un catalyseur favorise une réaction par rapport à d'autres. Par exemple, si l'on considère les réactions II.3 et II.4, obtenir une sélectivité de 100

% pour CO<sub>2</sub> signifie que seule la réaction produisant CO<sub>2</sub> a lieu. Elle s'exprime en % et se définit mathématiquement par la l'équation II.7 :

$$S(X) = \frac{\lambda_X F_X}{3 \times (F(C_3H_8)_i - F(C_3H_8)_m)} \times 100 \quad \text{Equation II. 7}$$

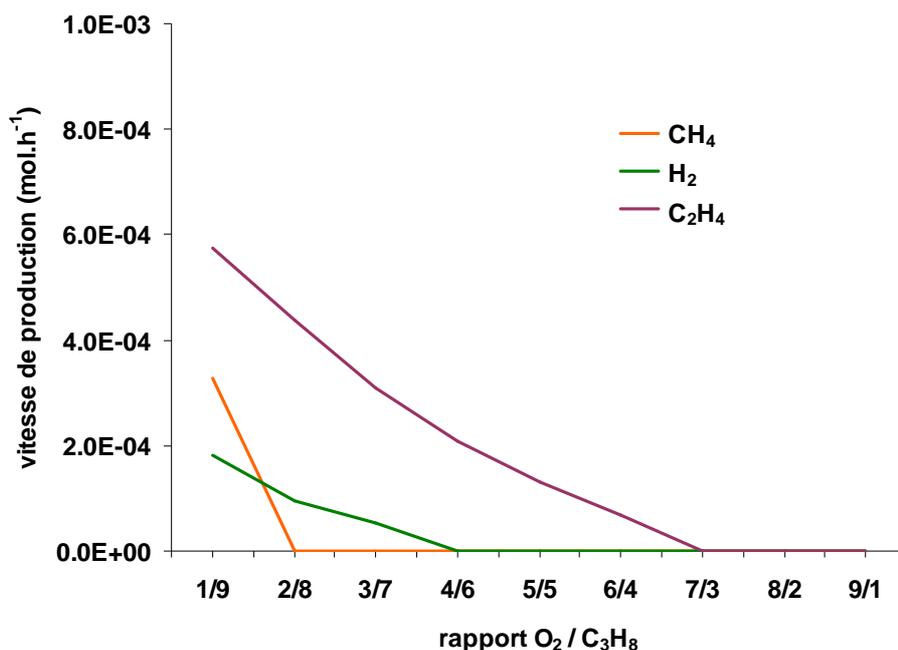
où S(X) est la sélectivité en composé X, F(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)<sub>i</sub> est le débit de propane initial, F(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)<sub>m</sub> le débit de propane mesuré en sortie de réacteur, λ<sub>X</sub> le nombre d'atomes de carbones présents sur la molécule X, et F<sub>X</sub> le débit du gaz considéré. Le facteur 3 au dénominateur de cette équation correspond au nombre d'atomes de carbone de la molécule de propane. Ainsi, théoriquement, s'il n'y a pas de perte de matière au cours des mesures (dépôts solides par exemple), la somme des sélectivités en gaz produits doit être égale à 100 %. L'estimation des erreurs pour la sélectivité est réalisée en utilisant une simulation de l'erreur, ainsi que détaillé dans l'annexe I.

Enfin, la plupart des réactions attendues sont exothermiques. Le dégagement de chaleur correspondant va provoquer des variations de température à proximité des échantillons. On peut par conséquent mesurer cette variation de température, que l'on nommera ΔT, et qui sera définie par l'équation II.8

$$\Delta T = T(\text{mesurée}) - T(\text{échantillon sous argon}) \quad \text{Equation II. 8}$$

#### 4. Activité catalytique du banc de test

L'activité catalytique du banc de test a été évaluée à 590°C, test que l'on nommera « blanc », afin de vérifier que l'on n'a pas (ou très peu) de réactivité en l'absence d'échantillon. La figure II.B.3 représente la vitesse de production de gaz en fonction du rapport O<sub>2</sub> / C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> à 590°C. La notation choisie pour les rapports O<sub>2</sub> / C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> est telle que, par exemple, un rapport de 2/8 correspond à 2 % d'O<sub>2</sub> et 8 % de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, le reste étant complété par 90 % d'argon. Ceci permet de balayer une grande gamme de rapports, allant de mélanges très riches en propane (1/9) à des mélanges riches en oxygène (9/1), tout en restant en dessous de la limite de sécurité (10 % d'O<sub>2</sub>).

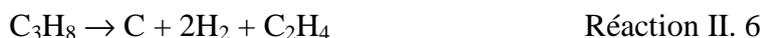


**Figure II.B. 3 : Mesure d'un « blanc » en température (tube seul avec la laine de quartz) à 590°C.**

Ce premier test « blanc » montre qu'avec un rapport élevé, et donc riche en oxygène, il n'y a pas de réactions chimiques en phase homogène, ni de réaction sur les parois du réacteur ou du fait du tampon de quartz. Par contre, au-dessous du rapport 6/4, le système commence à réagir, avec la formation de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Enfin, pour des rapports beaucoup plus faibles, de 3/7 à 1/9, il y a production d'hydrogène et de méthane. Cette contribution du réacteur est tout de même très minoritaire. En effet, dans le cas du rapport 1/9, la vitesse de production d'éthylène est de l'ordre de 6.10<sup>-4</sup> mol.h<sup>-1</sup>. Or, pour ce rapport, le débit de propane est de 4.10<sup>-2</sup> mol.h<sup>-1</sup>, ce qui représente donc un taux de conversion extrêmement faible du gaz réactif. Malgré tout, ces produits de réaction ont un point commun. En effet, aucun ne contient d'atomes d'oxygène, ce qui tendrait à montrer que le propane s'est simplement décomposé, sans réagir avec l'oxygène, selon des réactions du type :



ou encore



De nombreuses réactions de craquage de ce type peuvent être envisagées. Nous n'apporterons pas plus d'importance à ces dernières, vu leur faible vitesse, au regard de celles dues aux échantillons de CGO et de nickel. De plus, aucun dépôt apparent n'a été observé dans le tube ou sur le tampon de quartz.

### C. Résultats

Afin d'identifier les réactions qui auront lieu sur l'anode constituée du cermet Ni-CGO, il est nécessaire de déterminer l'activité catalytique de chacune des poudres, CGO et Ni séparément. Les influences du rapport  $O_2 / C_3H_8$  et de la température seront étudiées dans chaque cas.

#### 1. Etude catalytique de CGO

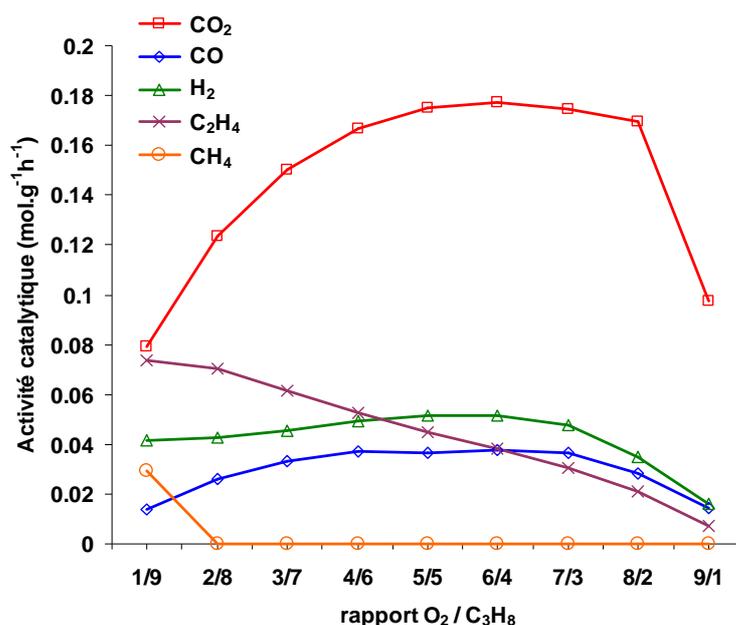
La poudre initiale a été préalablement recuite à  $1200^\circ C$  (permettant à la fois de diminuer l'activité catalytique mais aussi de « simuler » un recuit de sérigraphie), puis mélangée à de l'alumine alpha (10 % de CGO dans l'alumine). Le mélange a été réalisé à l'aide d'un simple mortier-pilon et une homogénéisation pendant 30 minutes a été effectuée. Afin d'éviter des erreurs de reproductibilité des mélanges, un lot a été préparé pour toute l'étude.

##### 1.1 Influence du rapport $O_2 / C_3H_8$

Pour ces mesures, nous avons choisi des conditions similaires à celles réalisées lors du « blanc », en faisant varier le rapport  $O_2 / C_3H_8$  de 1/9 à 9/1 à une température de  $590^\circ C$ . La figure II.C.1 présente les vitesses de formation des produits de réaction obtenus à  $590^\circ C$  avec 15 mg de CGO, en fonction du rapport  $O_2 / C_3H_8$ . Pour chaque rapport, l'échantillon est laissé sous flux gazeux pendant une heure et l'activité catalytique est mesurée à différentes reprises durant cette période, afin d'observer d'éventuelles variations.

On peut voir que le principal produit de réaction est  $CO_2$ , correspondant à l'oxydation totale du propane. Par ailleurs, l'activité catalytique est maximale pour des rapports compris entre 5/5 et 7/3, avec des vitesses voisines de  $0,2 \text{ mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ . On observe également une faible production de monoxyde de carbone et d'hydrogène (de l'ordre de  $0,05 \text{ mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ),

correspondant à l'oxydation partielle du propane, et ce, pour tous les rapports. Pour terminer, il existe une faible production d'éthylène, qui tend à augmenter lorsque le rapport  $O_2 / C_3H_8$  diminue. Le débit mesuré pour ce gaz est du même ordre de grandeur que celui mesuré lors du « blanc » (de  $5 \cdot 10^{-4}$  à  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.h}^{-1}$ ), ce qui montre que ce gaz est principalement produit dans le réacteur, sans effet catalytique significatif de CGO. Enfin, le débit obtenu pour  $CH_4$  est quant à lui identique à celui obtenu lors du « blanc », ce qui indique que sa production est le résultat d'une réaction minoritaire dans le réacteur.



**Figure II.C. 1 : Activité catalytique de CGO en fonction du rapport  $O_2 / C_3H_8$  à 590°C.**

Pour les trois rapports pour lesquels l'activité catalytique est maximale (5/5, 6/4 et 7/3), le thermocouple de l'échantillon a indiqué une augmentation de température correspondant à des valeurs de  $\Delta T$  de 1 à 2°C, ce qui montre que la température est bien contrôlée.

Toutes ces observations montrent que les deux principales réactions qui ont lieu sont l'oxydation totale ainsi que l'oxydation partielle du propane (réactions II.4 et II.3 respectivement), produisant du monoxyde de carbone, de l'hydrogène, ainsi que du dioxyde de carbone. Par ailleurs, ces deux réactions sont exothermiques, ce qui explique les observations faites sur la température de l'échantillon.

Pour la suite des mesures, nous conserverons donc les 3 rapports où l'activité catalytique est la plus élevée, à savoir 7/3, 6/4 et 5/5. Pour simplifier le système, la teneur en oxygène est

fixée à 6 % (vol.), et la concentration de propane est déterminée grâce au rapport  $O_2 / C_3H_8$ . Ainsi, on obtient des teneurs en propane de 2,5 % pour 7/3, 4 % pour 6/4 et 6 % pour 5/5. Ces trois teneurs seront conservées pour les mesures ultérieures avec CGO. Nous conserverons également la notation 7/3, 6/4 et 5/5 pour des raisons de simplicité.

Les sélectivités et les taux de conversion des réactifs ont été regroupés dans le tableau II.C.1. Tout d'abord, on retrouve bien le comportement révélé à la figure II.C.1, à savoir que le produit principal de réaction est  $CO_2$  (avec une sélectivité supérieure à 50 %) dans les 3 cas obtenus ici. Par ailleurs, la sélectivité en  $CO_2$  est la plus importante pour le rapport 7/3, qui est le plus proche des proportions stœchiométriques de la réaction d'oxydation totale (qui correspondrait dans ce cas à un rapport de 5, concrètement entre 7/3 et 8/2). De plus, la sélectivité en CO varie très peu (de 15 à 12 %). Enfin, la sélectivité en  $C_2H_4$  passe de 20 à 30 % quand le rapport  $O_2 / C_3H_8$  diminue, montrant ainsi une légère augmentation. Mais comme cela a déjà été remarqué précédemment, ce gaz est essentiellement produit en phase homogène (ou sur les parois) dans le réacteur.

Rapport $O_2/C_3H_8$	Teneur $O_2$ (ini)	Teneur $C_3H_8$ (ini)	S( $CO_2$ ) (± 2 %)	S(CO) (± 1 %)	S( $C_2H_4$ ) (± 1 %)	$\Sigma S(X)$ (± 2 %)	% $O_2$ (±0,3 %)	% $C_3H_8$ (±0,3 %)
7/3	6 %	2,5 %	65 %	15 %	22 %	102 %	15.9 %	9.7 %
6/4	6 %	4 %	58 %	13 %	25 %	96 %	20.9 %	8.5 %
5/5	6 %	6 %	59 %	12 %	34 %	105 %	31.9 %	8.3 %

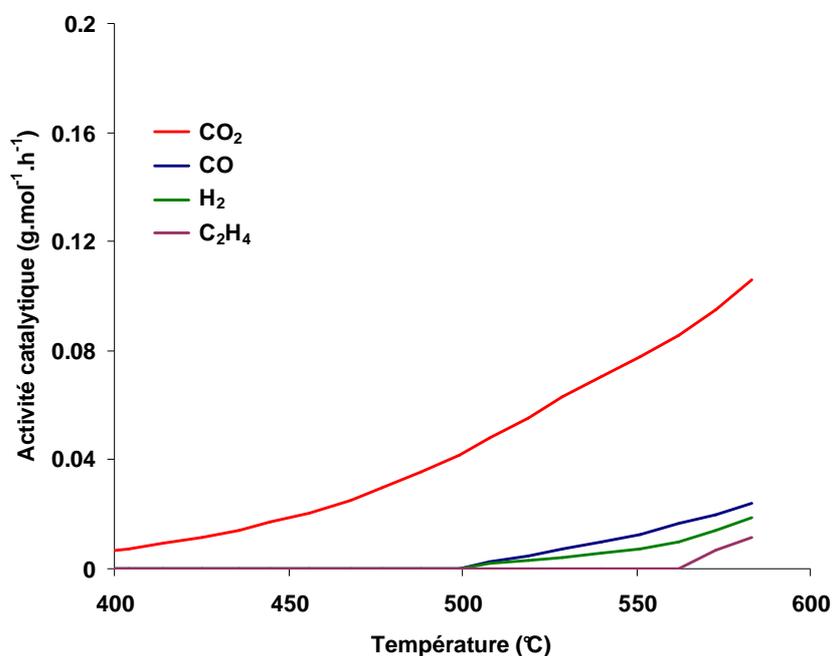
**Tableau II.C. 1 : Récapitulatif des sélectivités obtenues pour CGO aux trois rapports  $O_2 / C_3H_8$ . S(X) est la sélectivité au composé X et %X est le taux de conversion du gaz X.**

Enfin, il est important de remarquer que la somme des sélectivités (bilan de carbone) est très proche de 100 %, montrant que l'on n'a pas *a priori* de dépôt de carbone (ou du moins, qu'il n'est pas suffisamment rapide pour être détecté par cette méthode). Ceci n'est pas étonnant, dans le sens où la cérine est connue pour être un catalyseur d'oxydation. Par ailleurs, ce composé est connu pour inhiber la cokéfaction des catalyseurs de nickel. Pour terminer, aucun phénomène de désactivation ou d'instabilité de l'activité catalytique n'a été observé pendant les mesures (pour une heure de palier).

Afin d'approfondir le comportement de cet oxyde, une analyse sous ces différents rapports en fonction de la température a été effectuée.

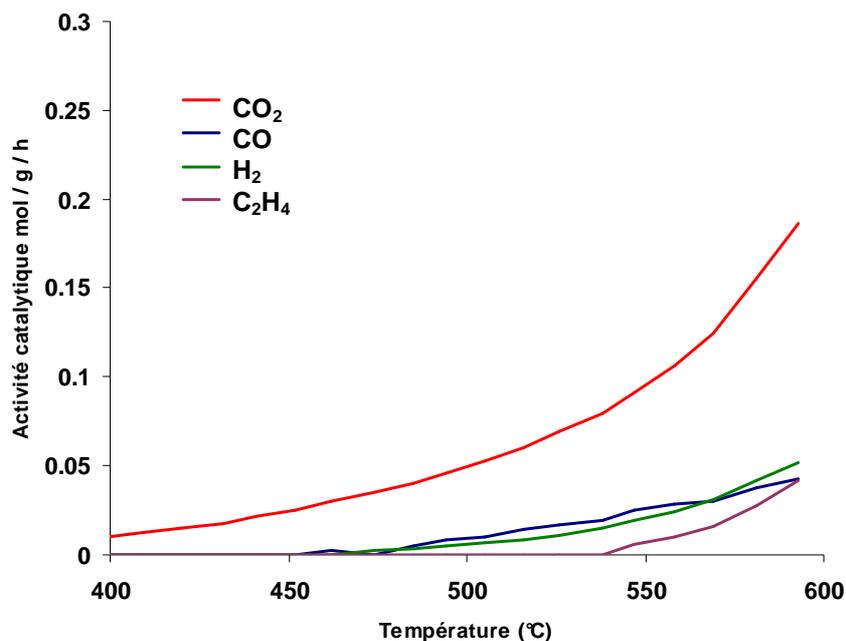
1.2 Influence de la température

Pour réaliser cette étude, 15 mg de CGO ont été placés à 580°C sous air pendant une heure afin de désorber l'eau présente à la surface de la poudre. L'échantillon est ensuite placé sous argon pendant dix minutes à 10 l.h<sup>-1</sup> afin de purger la ligne. Enfin, le mélange O<sub>2</sub> / C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> est envoyé au rapport voulu, pendant une heure à 580°C, afin de laisser stabiliser le système. Ensuite une rampe lente de descente de température est appliquée (1°C / min), et une mesure de la concentration des gaz est effectuée toutes les dix minutes. Les expériences ont été réalisées pour les trois rapports O<sub>2</sub> / C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> définis dans le tableau II.C.1.



**Figure II.C. 2: Influence de la température sur un échantillon de CGO au rapport O<sub>2</sub> / C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> égal à 7/3.**

Les résultats obtenus pour le rapport 7/3, (correspondant pour rappel à 6 % d'O<sub>2</sub> et 2,5 % de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) sont présentés à la figure II.C.2. Sur ce graphique, on retrouve les mêmes principaux produits de réaction à haute température, à savoir du dioxyde de carbone, et quelques autres produits comme H<sub>2</sub>, CO et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, mais en plus faible quantité. La production de CO<sub>2</sub> chute lorsque la température diminue, pour être quasiment nulle à 400°C. De la même manière, la production de CO et H<sub>2</sub> chute également avec la température, pour arriver à ne plus être détectée en-dessous de 500°C (le signal enregistré par le chromatographe est trop proche du bruit, rendant l'intégration impossible). Enfin, la production de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> s'arrête pour des températures inférieures à 560°C.

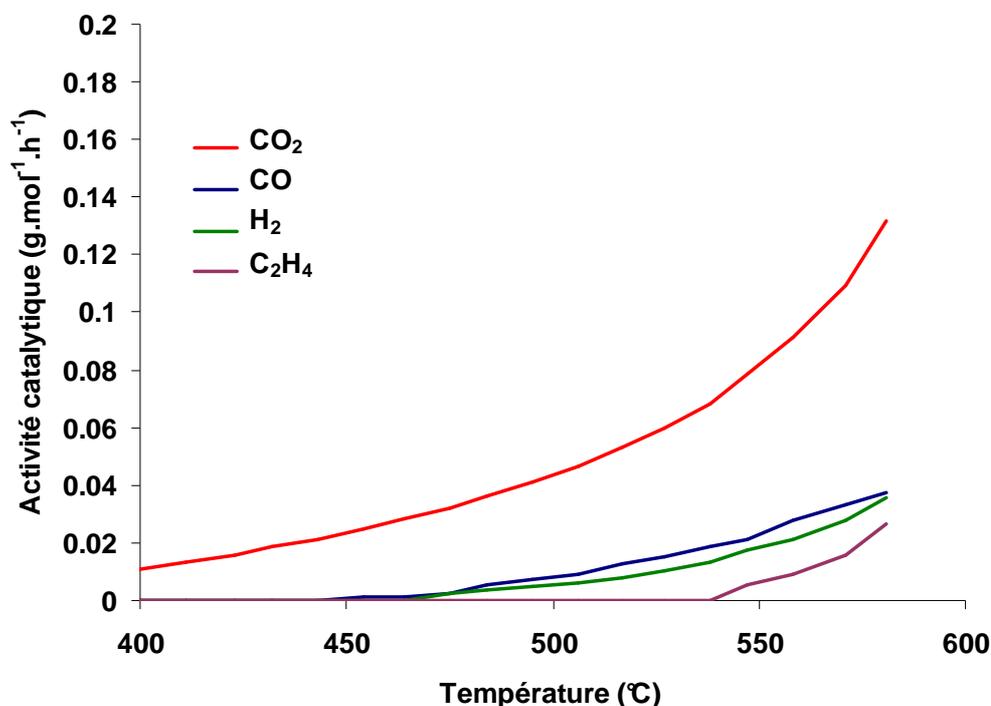


**Figure II.C. 3 : Influence de la température sur un échantillon de CGO au rapport  $O_2 / C_3H_8$  égal à 6/4**

Le même type d'expérience a été réalisé avec le rapport 6/4, (correspondant pour rappel à 6 % d' $O_2$  et 4 % de  $C_3H_8$ ). Le résultat obtenu est présenté à la figure II.C.3. De la même manière, on peut observer, comme dans le cas précédent, que le principal produit de réaction est le dioxyde de carbone, et ce, quelle que soit la température. On peut également observer que CO et  $H_2$ , correspondant aux produits de réaction du réformage, sont produits à une vitesse supérieure au rapport 7/3 ( $0,05 \text{ mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$  dans ce cas, contre environ  $0,02 \text{ mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$  dans le cas du rapport 7/3 à  $570^\circ\text{C}$ ). Somme toute, cette production reste très faible même à haute température. Par ailleurs, la production de ces deux gaz se fait jusqu'à une température plus basse que dans le cas précédent. Ici, du monoxyde de carbone et de l'hydrogène ont été mesurés jusqu'à des températures d'environ  $450^\circ\text{C}$ . Enfin, la vitesse de production de  $C_2H_4$  est également plus importante, ce qui est en bon accord avec l'influence du rapport  $O_2 / C_3H_8$  faite à  $590^\circ\text{C}$  (la production de  $C_2H_4$  augmente lorsque le rapport diminue). Sa détection se fait jusqu'à une température inférieure à celle observée pour le rapport 7/3. En effet, dans le cas présent, on peut détecter ce gaz jusqu'à  $540^\circ\text{C}$  environ, contre  $560^\circ\text{C}$  précédemment.

Pour terminer, des tests ont également été réalisés au rapport 5/5, (correspondant pour rappel à 6 % d' $O_2$  et 6 % de  $C_3H_8$ ). Les résultats sont présentés à la figure II.C.4. L'influence de la température pour ce rapport est très proche de celle observée pour le rapport 6/4. En effet, on retrouve le dioxyde de carbone qui est toujours le principal produit de réaction. Sa

vitesse de production diminue avec la température, comme cela a déjà été observé. La production de CO et H<sub>2</sub> est toujours relativement plus importante qu'avec le rapport 7/3, mais reste tout de même faible, au regard du dioxyde de carbone. Enfin, on peut détecter de l'éthylène à partir de 540°C, tout comme pour le rapport 6/4.



**Figure II.C. 4 : Influence de la température sur un échantillon de CGO au rapport O<sub>2</sub> / C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> égal à 5/5**

*En résumé* : Le principal produit de réaction est toujours CO<sub>2</sub>, quel que soit le rapport, ou la température. Ceci conforte les hypothèses initialement formulées, à savoir que cet oxyde catalyse principalement l'oxydation totale du propane, oxydation qui est thermiquement activée. Ainsi, l'activité catalytique diminue avec la température quel que soit le produit réactionnel. De faibles quantités de CO et H<sub>2</sub> ont été observées, favorisées pour des rapports proches des conditions stœchiométriques de la réaction d'oxydation partielle (rapport 6/4).

## 2. Etude catalytique du nickel

Après cette première étude de l'activité catalytique de l'électrolyte CGO, il convient de s'intéresser au comportement catalytique du nickel, afin de bien comprendre les phénomènes mis en jeu dans le fonctionnement d'une anode Ni-CGO. Ici, l'accent sera particulièrement

mis sur la stabilité chimique du nickel, en fonction des conditions opératoires, le nickel métallique étant la phase active de l'anode cermet.

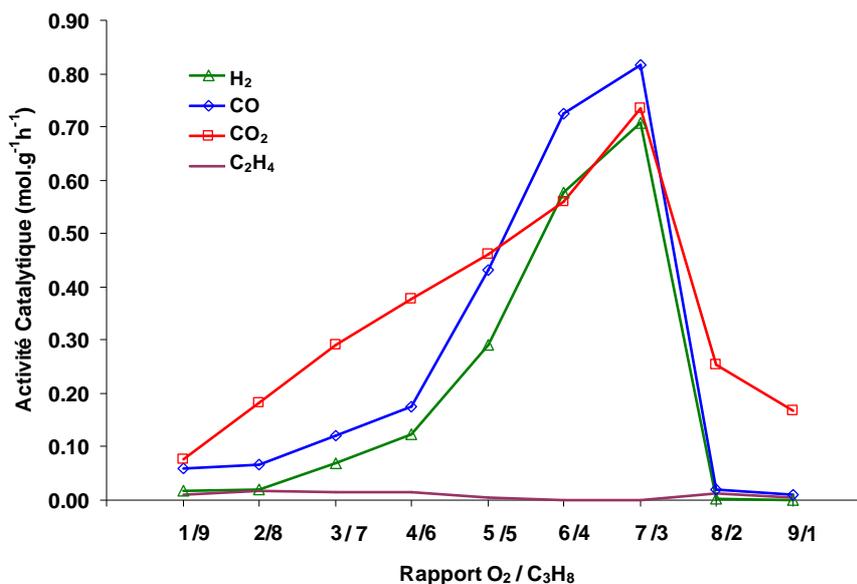
### 2.1 Influence du rapport $O_2 / C_3H_8$

Pour diminuer la très forte activité catalytique et « simuler » un recuit de sérigraphie, comme précédemment pour CGO, l'oxyde de nickel a été recuit à 1200°C pendant deux heures puis mélangé à une poudre d'alumine alpha, à hauteur de 20 % en masse de NiO dans  $\alpha Al_2O_3$ . Le mélange a été homogénéisé pendant 30 minutes dans un mortier. Ce mélange avec l'alumine a également permis d'éviter un phénomène d'agglomération important du nickel lors de l'étape de réduction (lorsqu'il est utilisé pur). De la même manière que CGO, un lot a été réalisé pour toutes les expériences, évitant les problèmes de reproductibilité de mélanges. Après l'étape de réduction, on obtient une poudre contenant 16,6 % en masse de nickel métallique dans l'alumine). Notons simplement que toutes les activités catalytiques obtenues sont données en fonction de la masse de nickel et non pas de NiO.

#### 2.1.1 *Activité catalytique : analyse des produits formés*

Une première étude a été réalisée, en faisant varier le rapport  $O_2 / C_3H_8$  de 1/9 à 9/1. Les mesures ont été réalisées dans des conditions voisines de celles de CGO. Pour ce faire, l'échantillon a cette fois été préalablement traité à 580°C pendant 3 heures sous hydrogène (réduction de NiO) puis placé à 580°C (au lieu de 590°C, car les valeurs de  $\Delta T$  observées ici sont beaucoup plus importants qu'avec CGO). Les résultats obtenus sont présentés à la figure II.C.5. Le graphique présente l'activité catalytique des différents produits de réaction en sortie de réacteur. Deux observations importantes peuvent être faites dans ce cas.

- tout d'abord, il apparaît clair que les vitesses de production de CO et  $H_2$  sont liées, faisant apparaître un maximum entre les rapports 5/5 et 7/3 (allant jusqu'à environ  $0,8 \text{ mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$  pour CO au rapport 7/3).
- la vitesse de production de  $CO_2$  est quant à elle différente, et reste élevée une large gamme de rapports  $O_2 / C_3H_8$  (typiquement de 3/7 à 9/1). Le maximum est également observé au rapport 7/3, et est du même ordre de grandeur que la vitesse de production de CO.



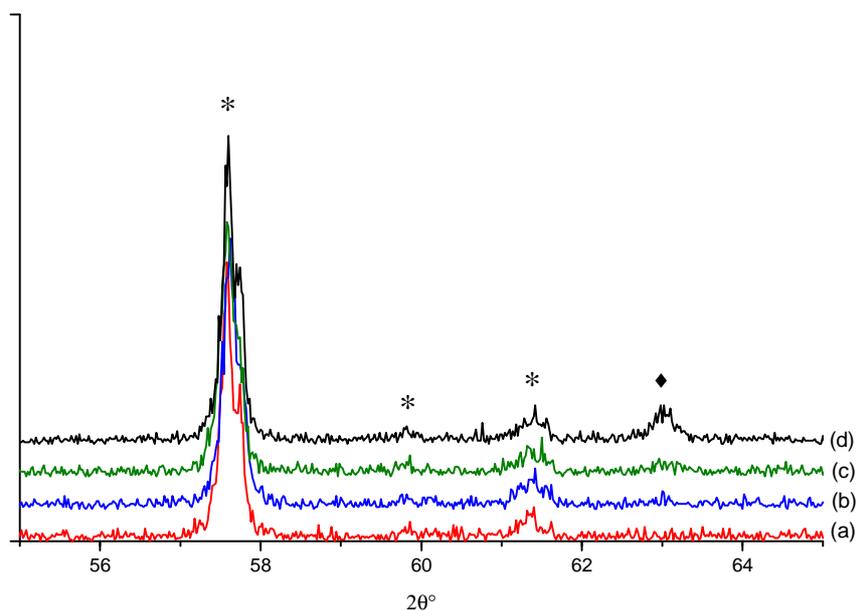
**Figure II.C. 5 : Activité catalytique du nickel en fonction du rapport O<sub>2</sub> / C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> à 580°C.**

Ces deux observations confirment que les deux principales réactions qui ont lieu sont l'oxydation partielle et l'oxydation totale du propane, comme observé dans le cas de CGO, ce qui est en bon accord avec les résultats qui ont pu être obtenus dans la bibliographie [6]. Les vitesses obtenues ici sont beaucoup plus importantes que pour CGO (jusqu'à quatre fois supérieures). Ces valeurs élevées sont aussi accompagnées de forts dégagements de chaleur ( $\Delta T$  de l'ordre de +15 à +20°C). Les taux de conversion (en particulier ceux relatifs à l'oxygène) sont également importants (supérieurs à 95 % au rapport 7/3). Il convient donc de rester prudent vis-à-vis des valeurs d'activité catalytique obtenues car elles sont probablement sous-estimées. Notons que la vitesse de production de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> est négligeable dans ce cas. Enfin, des instabilités (qui seront discutées dans la partie 2.1.3) de l'activité catalytique ont été observées.

### 2.1.2 Stabilité chimique du catalyseur

La stabilité chimique du nickel a été contrôlée pour les rapports riches en oxygène et des échantillons ont été placés dans quatre conditions différentes pendant deux heures à 580°C, allant d'un rapport 6/4 à 9/1. Les diffractogrammes obtenus sont présentés à la figure II.C.6. Ces analyses montrent que pour des rapports allant de 6/4 à 7/3, seules les raies caractéristiques de l'alumine sont visible (dans ce domaine angulaire). Avec le rapport 8/2, le diffractogramme révèle une raie caractéristique de l'oxyde de nickel ( $2\theta = 63^\circ$ ), bien que cette

raie soit encore difficile à distinguer. Par contre, au rapport 9/1, celle-ci est présente, montrant bien que le nickel s'est ré-oxydé lors des expériences à 580°C.



**Figure II.C. 6: Diffractogrammes d'échantillons de nickel (mélangés à l'alumine) traités à différents rapports  $O_2 / C_3H_8$  à 580°C : (a) 6/4, (b) 7/3, (c) 8/2 et (d) 9/1 : \* :  $\alpha-Al_2O_3$  et ◆ : NiO.**

### 2.1.3 Stabilité de l'activité catalytique à 580°C

Pour mieux cerner le comportement du nickel, nous allons à présent centrer cette étude autour de trois rapports  $O_2 / C_3H_8$ , tout comme cela a été fait pour CGO, car ce sont pour ces rapports que l'activité catalytique y est maximale, et pour lesquels le nickel reste sous forme métallique. La pression partielle d'oxygène est fixée à 6 %, et on impose une pression partielle de propane telle que l'on retrouve les mêmes rapports  $O_2 / C_3H_8$  que précédemment. Nous garderons la notation utilisée jusqu'à présent, à savoir 7/3, 6/4 et 5/5.

Les mesures préliminaires de l'activité catalytique du nickel ont montré dans certain cas des variations en fonction du temps. Des tests ont donc été réalisés entre 0 et 1 heure, afin de voir de quelle manière ces variations se présentent. L'activité catalytique d'échantillons placés en isotherme à 580°C sous un mélange  $O_2 / C_3H_8$  aux différents rapports définis a par conséquent été suivie pendant une heure en réalisant des mesures de chromatographie toutes les cinq minutes. Les résultats sont présentés à la figure II.C.7.

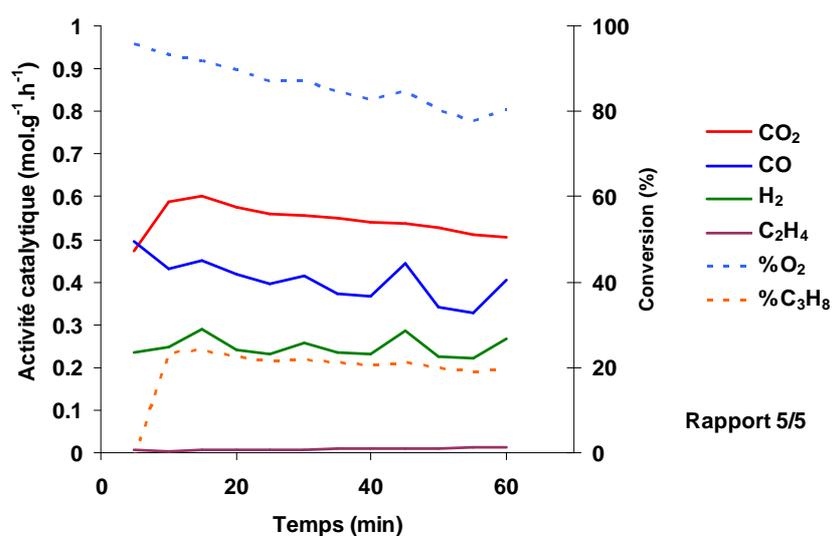
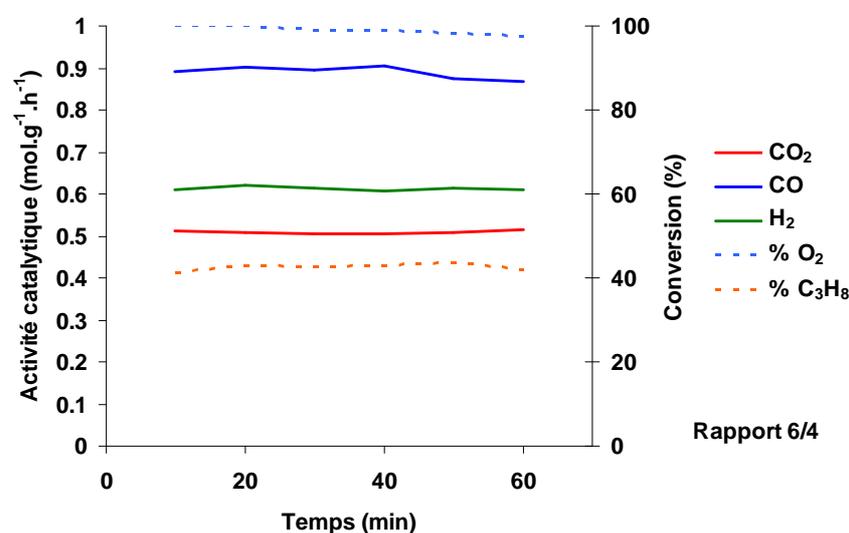
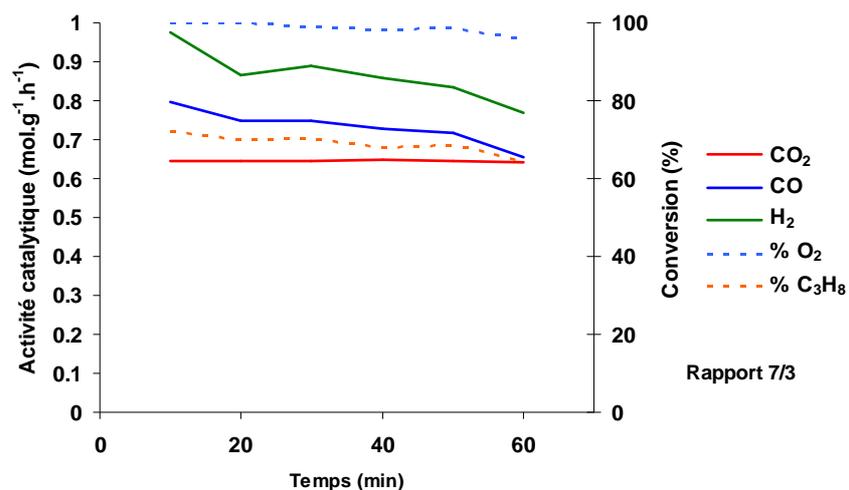


Figure II.C. 7 Mesure de l'activité catalytique en isotherme pendant une heure aux rapports O<sub>2</sub> / C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> de 7/3, 6/4 et 5/5 à 580°C.

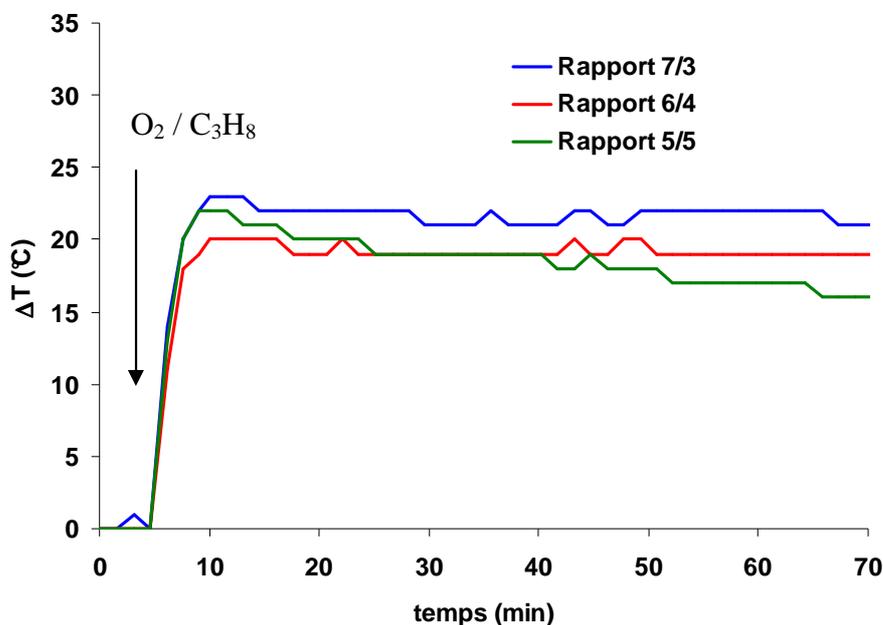
Ces représentations montrent qu'au rapport 7/3, l'activité catalytique est initialement très élevée (proche de  $1 \text{ mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$  pour l'hydrogène), mais diminue en fonction du temps pour atteindre  $0,8 \text{ mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ . Une chute d'activité est valable également pour CO. Elle s'accompagne d'une faible diminution du taux de conversion des réactifs. Pour la suite, ce phénomène sera considéré comme une « désactivation » du catalyseur. Par contre pour le dioxyde de carbone, l'activité reste constante et égale à  $0,65 \text{ mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ .

Pour le rapport 6/4, cette désactivation est beaucoup moins flagrante. On peut juste constater une légère diminution de la vitesse de production de CO, accompagnée d'une augmentation de la teneur en oxygène, initialement nulle. Notons également que les mesures sont plus stables, que dans le cas du rapport 7/3, dans le sens où les fluctuations observées entre deux mesures sont faibles.

Enfin le rapport 5/5 présente plusieurs singularités vis-à-vis des deux autres. En effet, l'activité catalytique est beaucoup plus faible, et ce, dès les premières mesures. Par exemple, dans le cas de CO, elle est pratiquement diminuée de moitié ( $0,5$  contre  $\sim 0,9 \text{ mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$  aux deux autres rapports). Une deuxième singularité est l'instabilité de l'activité catalytique. En effet, peut observer, au bout de 45 minutes, que l'on a des fluctuations de l'activité catalytique de plus de 15 % pour CO et H<sub>2</sub> entre chaque mesure. Cette instabilité est particulièrement visible pour CO et H<sub>2</sub>, alors que le CO<sub>2</sub> est peu affecté par ce phénomène. Il est à noter que pour les deux rapports précédents, la vitesse de production de CO<sub>2</sub> était inférieure à celle de CO et H<sub>2</sub>, alors qu'elle est supérieure dans le cas présent. Ceci corrobore les résultats présentés à la figure II.C.5. Il se produit aussi une désactivation dans le temps, comme en atteste la diminution d'activité catalytique, et le taux de conversion de l'oxygène est moins important que dans les deux autres cas (80 % contre 95 % pour les deux autres rapports au bout d'une heure). Pour compléter ces mesures, la sur-température de l'échantillon  $\Delta T$  a également été suivie, et est représentée à la figure II.C.10.

Ce graphique montre que quel que soit le rapport O<sub>2</sub> / C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, l'injection du mélange s'accompagne d'un important dégagement de chaleur ( $\Delta T = +22^\circ\text{C}$  en moyenne). Ce dernier est relativement constant dans le temps pour les rapports 7/3 et 6/4. Par contre, dans le cas du rapport 5/5, cette variation de température chute avec le temps, pour atteindre  $\Delta T = +16^\circ\text{C}$  au bout d'une heure. Ceci est en bon accord avec les mesures d'activité catalytique réalisées

précédemment, à savoir que la désactivation est plus importante pour le rapport 5/5 que les rapports 7/3 et 6/4.



**Figure II.C. 8: Mesure de la variation de la température de l'échantillon en fonction du temps et sous 3 rapports 7/3 (bleu), 6/4 (rouge), et 5/5 (vert) en isotherme à 580°C.**

*En résumé* : Les résultats de stabilité à 580°C montrent que le rapport  $O_2 / C_3H_8$  a une influence très importante. En effet, deux phénomènes principaux ont été observés : une certaine fluctuation de l'activité catalytique (mesures différentes entre deux points) très marquée pour le rapport 5/5 ainsi qu'une désactivation lente du catalyseur (chute régulière de l'activité catalytique dans le temps), une nouvelle fois plus marquée pour le rapport 5/5. Suite à cette étude, il convient à présent d'étudier l'influence de la température sur les trois rapports  $O_2 / C_3H_8$  qui ont été définis.

#### 2.1.4 Sélectivités en fonction du rapport $O_2 / C_3H_8$

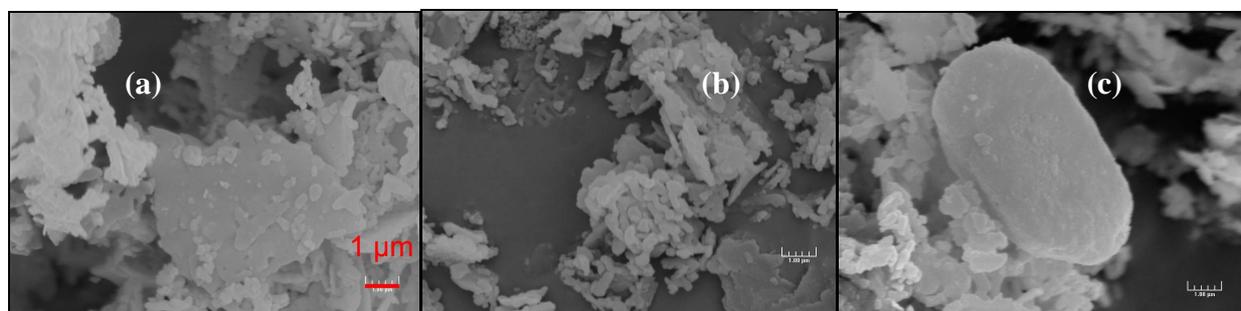
Pour suivre le bilan de carbone, les sélectivités ont été calculées pour les différents gaz produits, aux trois rapports  $O_2 / C_3H_8$  étudiés. Les données sont regroupées dans le tableau II.C.2. Pour un rapport  $O_2 / C_3H_8$  de 7/3, la sélectivité en CO est supérieure à 50 %, tout comme pour le rapport 6/4. La sélectivité en  $CO_2$  est par contre bien plus faible (47,6 % pour 7/3 et 35 % pour 6/4). Seul se différencie le rapport 5/5, pour lequel la sélectivité en CO ne dépasse pas 37 %, alors que pour  $CO_2$ , elle est supérieure à 50 %.

rapport $O_2 / C_3H_8$	S( $CO_2$ ) ( $\pm 0,3 \%$ )	S( $CO$ ) ( $\pm 0,3 \%$ )	S( $C_2H_4$ ) ( $\pm 0,5 \%$ )	$\Sigma S$ ( $\pm 1 \%$ )	% $O_2$ ( $\pm 0,2 \%$ )	% $C_3H_8$ ( $\pm 0,2 \%$ )
7/3	47,6 %	53,1 %	0,0 %	101 %	98,0 %	68,0 %
6/4	35,0 %	62,7 %	0,0 %	97 %	99,1 %	43,0 %
5/5	54,2 %	36,8 %	1,9 %	93 %	82,3 %	20,1 %

**Tableau II.C. 2 : évolution des sélectivités et des taux de conversion en fonction du rapport  $O_2 / C_3H_8$  à  $580^\circ C$ .**

Concernant la somme des sélectivités (bilan carbone), malgré une erreur estimée à  $\pm 1 \%$ , on peut voir qu'elle est très proche de 100 % pour les rapports 7/3 et 6/4, et par contre plus proche de 90 % pour le rapport 5/5, ce qui peut laisser envisager un dépôt de carbone (qui pourrait expliquer la désactivation plus importante du catalyseur pour ce rapport). Ce point sera discuté ultérieurement. Pour terminer, on peut voir que les taux de conversion qui ont été obtenus ici sont très élevés, en particulier pour l'oxygène, avec 99,1 % de conversion à un rapport  $O_2 / C_3H_8$  égal à 6/4, ou encore 98 % au rapport 7/3. Les taux de conversion du propane, quant à eux, sont beaucoup plus faibles (68 % au rapport 7/3, et 43 % au rapport 6/4), ce qui indique que l'oxygène est le réactif limitant. Enfin, on peut voir que les taux de conversion obtenus pour le rapport 5/5 sont plus faibles (de l'ordre de 80 % pour l'oxygène et 19 % pour le propane).

Les échantillons ont par la suite été analysés au MEB. Les micrographies sont données à la figure II.C.9. Sur ces clichés, on peut observer deux populations de grains. Tout d'abord, les grains de grande taille (supérieurs à  $10 \mu m$ ) représentent les grains d'alumine. La seconde population de grains (de l'ordre de  $1 \mu m$ ) correspond à un mélange de grains d'alumine et de grains de nickel. La microsonde utilisée ici n'a pas permis l'identification du carbone, étant donné la faible sensibilité de la sonde pour ce dernier.



**Figure II.C. 9 : Observation au MEB des échantillons après traitement à  $580^\circ C$  sous différents rapports  $O_2 / C_3H_8$  : (a) 5/5, (b) 6/4 et (c) 7/3.**

*En résumé* : Le nickel présente un phénomène de désactivation dans le temps (à l'échelle de nos mesures), en particulier pour le rapport 5/5, où l'activité catalytique diminue d'environ 15% par heure de traitement. Cette désactivation s'accompagne d'une chute des taux de conversion des réactifs, ainsi que d'une diminution de la sur-température. Pour les rapports 7/3 et 6/4, cette désactivation est inférieure à 10% par heure de traitement. L'analyse des sélectivités suggère que cela soit dû à un dépôt de carbone.

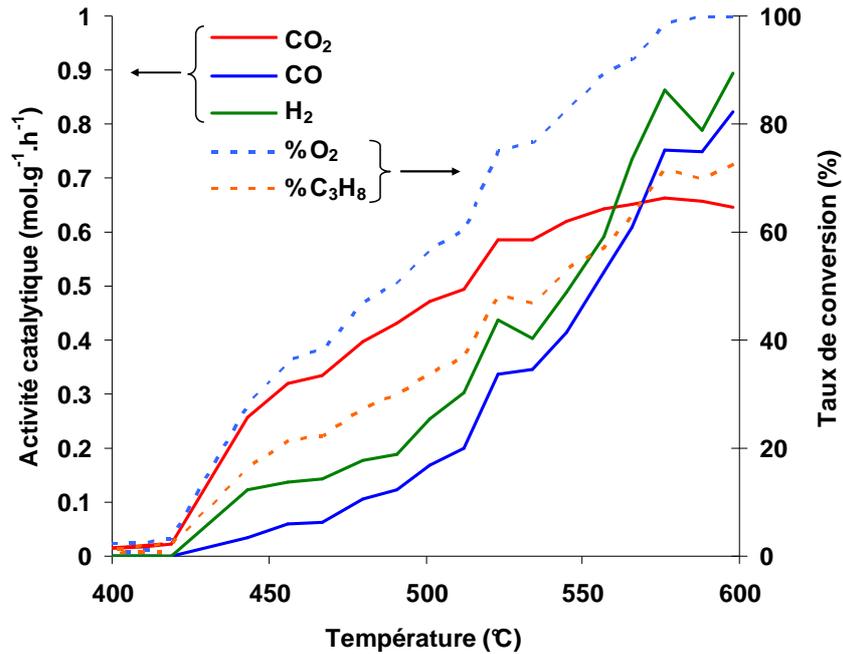
### 2.2 Influence de la température

L'analyse en température se fait sur le même protocole que CGO. L'échantillon d'oxyde de nickel est réduit, et enfin placé sous atmosphère  $O_2 / C_3H_8$  pendant une heure. Une rampe lente de descente de température ( $1^\circ C/min$ ) est ensuite appliquée, et une mesure de chromatographie est réalisée toutes les 10 minutes, jusqu'à une température de  $380^\circ C$ . L'échantillon est alors rapidement placé sous argon puis refroidi jusqu'à la température ambiante.

#### 2.2.1 *Influence de la température : $O_2 / C_3H_8 = 7/3$*

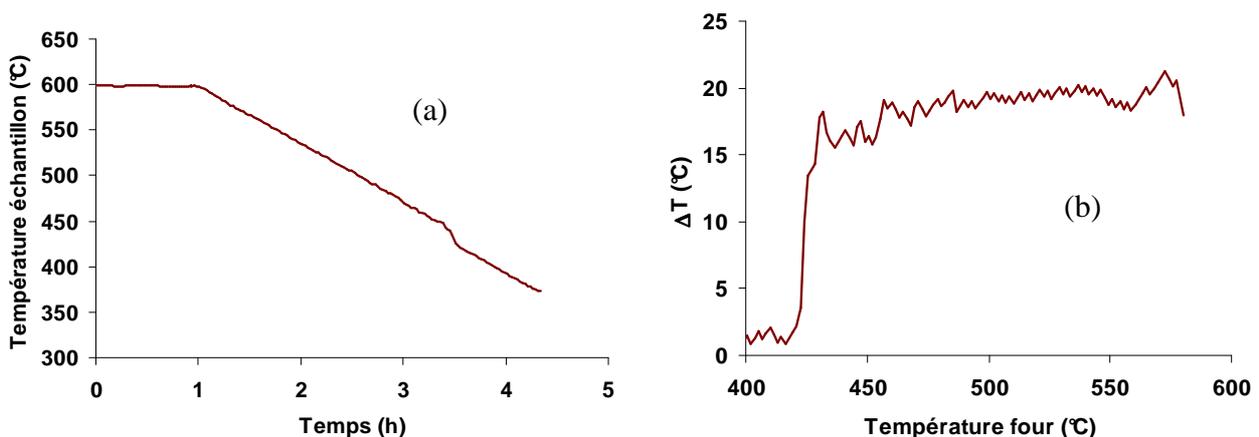
Les premiers résultats, obtenus pour le rapport 7/3 sont présentés à la figure II.C.10. Ce graphique montre l'activité catalytique du nickel en fonction de la température. Les taux de conversion de l'oxygène et du propane ont été ajoutés sur le graphique.

Tout d'abord, à  $600^\circ C$ , on retrouve bien le comportement observé lors de l'étude consacrée à la stabilité. En effet, l'oxygène est totalement consommé, et le taux de conversion obtenu pour le propane est inférieur à celui de l'oxygène. Les produits de réaction sont  $CO_2$ ,  $CO$  et  $H_2$ . Ensuite, pour des températures inférieures ( $560-600^\circ C$ ), les vitesses de production du monoxyde de carbone et de l'hydrogène diminuent, mais restent globalement très élevées. A  $560^\circ C$  environ, la sélectivité en  $CO_2$  devient supérieure à la sélectivité en  $CO$ . Entre  $560^\circ C$  et  $440^\circ C$ , l'activité catalytique diminue quel que soit le produit de réaction, pour devenir pratiquement nulle à  $440^\circ C$ . En dessous de cette température, seule subsiste une faible production en  $CO_2$ .



**Figure II.C. 10 : Activité catalytique du nickel en fonction de la température avec un rapport  $O_2 / C_3H_8$  égal à 7/3**

Cette chute brutale d'activité peut également être observée en suivant le profil de température (ou la sur-température  $\Delta T$ ) de l'échantillon pendant l'expérience, comme montré sur la figure II.C.11. Ces graphiques montrent en effet que lors de la rampe en température, un décrochement de la température de l'échantillon a lieu à environ 440°C, en accord avec la chute d'activité catalytique.



**Figure II.C. 11 : Profil de température de l'échantillon (a) ainsi que de la sur-température ( $\Delta T$ ) du test catalytique en fonction de la température du four (b) pour un rapport  $O_2 / C_3H_8$  égal à 7/3.**

Un diffractogramme des rayons X a été réalisé sur l'échantillon à la fin de l'expérience (cf. figure II.C.12). Ce diffractogramme montre que l'on retrouve les raies caractéristiques de l'alumine, du nickel, mais également de l'oxyde de nickel NiO. Cela signifie que la stabilité chimique du nickel dépend de la température. En effet, lors de l'étude de l'influence du rapport  $O_2 / C_3H_8$ , nous avons vu qu'à  $580^\circ C$ , avec un rapport 7/3 le nickel demeurait à l'état métallique.

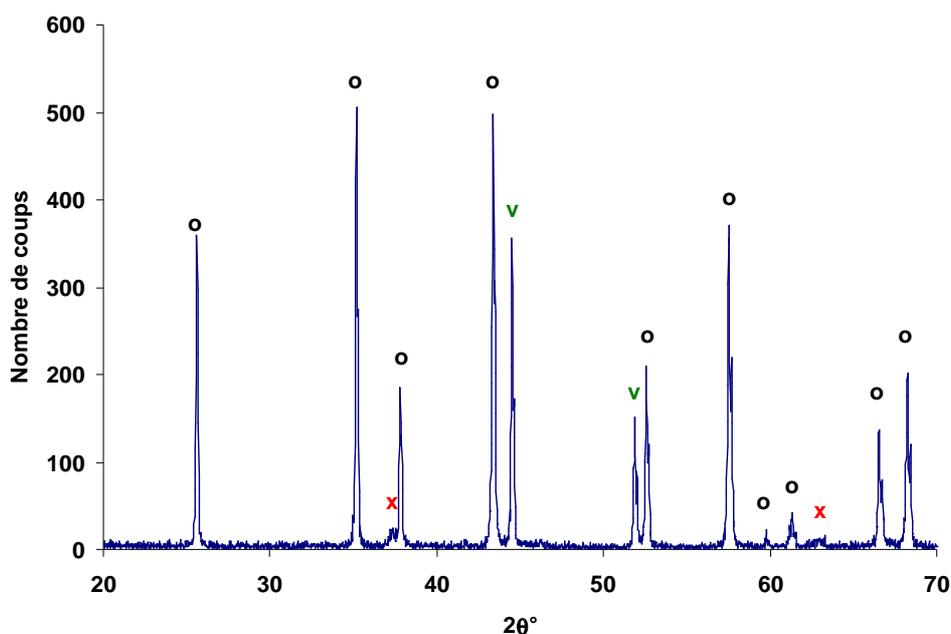


Figure II.C. 12 : Diffractogramme obtenu à la fin du test catalytique en température a un rapport  $O_2 / C_3H_8$  égal à 7/3. « o » :  $\alpha Al_2O_3$ , « v » : Ni et « x » : NiO

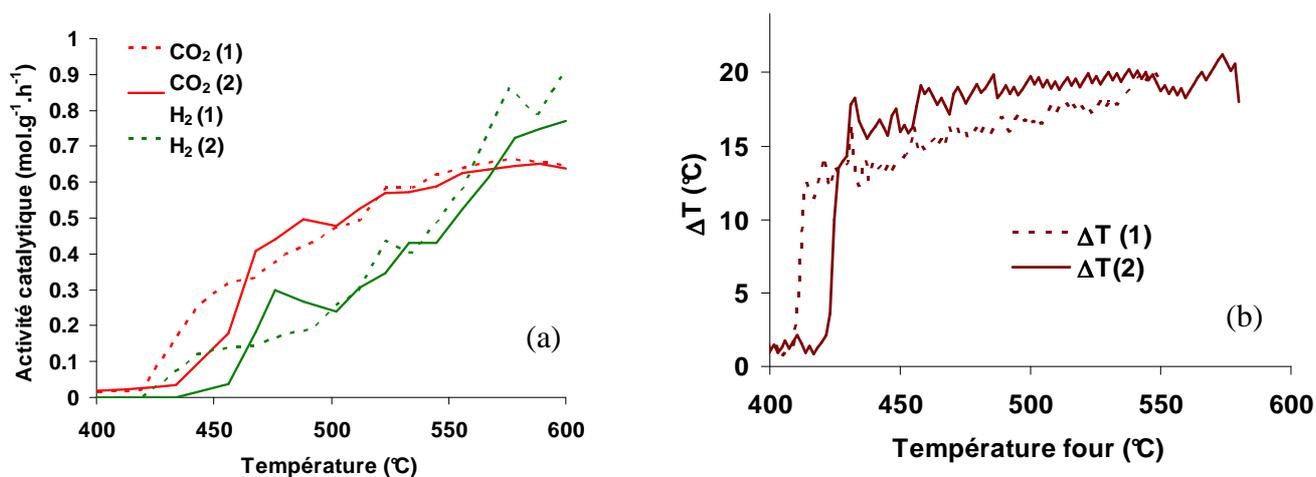


Figure II.C. 13 : Reproductibilité de l'activité catalytique du nickel pour un rapport  $O_2 / C_3H_8$  égal à 7/3 (a) ainsi que la sur-température  $\Delta T$  observée pour deux échantillons 1 et 2 (b).

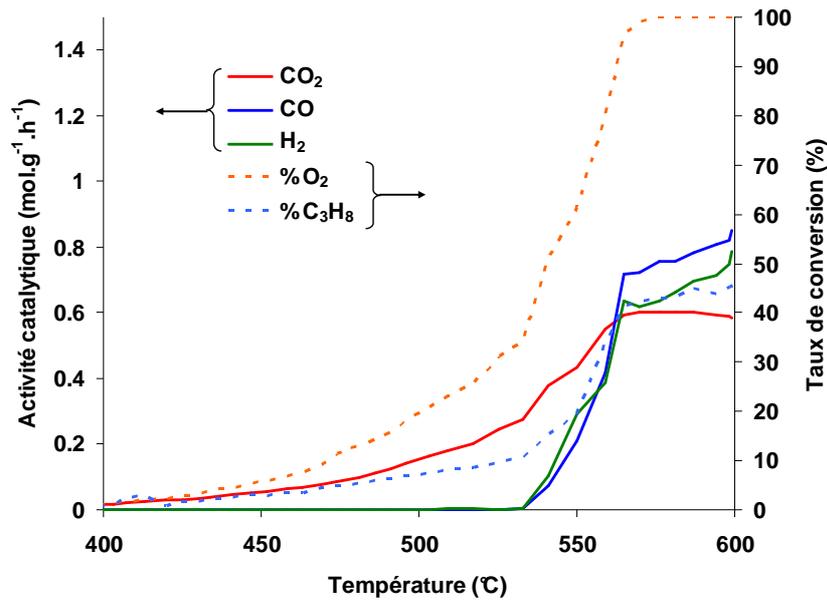
La reproductibilité des mesures a été étudiée avec deux échantillons différents, comme montré sur la figure II.C.15, représentant la vitesse de production  $H_2$  et  $CO_2$  (activité catalytique) en fonction de la température. La reproductibilité acceptable dans le domaine de température étudié, compte tenu des fluctuations qui ont été observées jusqu'à maintenant. On peut cependant remarquer des variations plus importantes à proximité de  $440^\circ C$ , mais ceci est tout à fait normal car la température de l'échantillon subit d'importants changements dans ce domaine, comme le montre le graphique (b) de la figure II.C.13.

*En résumé* : Pour le rapport  $O_2 / C_3H_8$  égal à  $7/3$ , plusieurs phénomènes intéressants ont été notés. Tout d'abord, l'activité catalytique diminue avec la température, tout comme pour CGO. A haute température, la vitesse de production de  $CO$  et  $H_2$  est plus importante que celle de  $CO_2$ . Pour des températures plus faibles ( $440-560^\circ C$ ), ces activités catalytiques s'inversent, à savoir que la vitesse de  $CO_2$  devient la plus importante. Enfin, en dessous de  $440^\circ C$ , une diminution de l'activité catalytique a été observée, accompagnée d'une chute importante de la sur-température  $\Delta T$  de l'échantillon. Enfin, l'analyse DRX à la fin de l'expérience a montré que le nickel s'est ré-oxydé, alors qu'il s'est avéré être stable à haute température.

### 2.2.2 Influence de la température : $O_2 / C_3H_8 = 6/4$

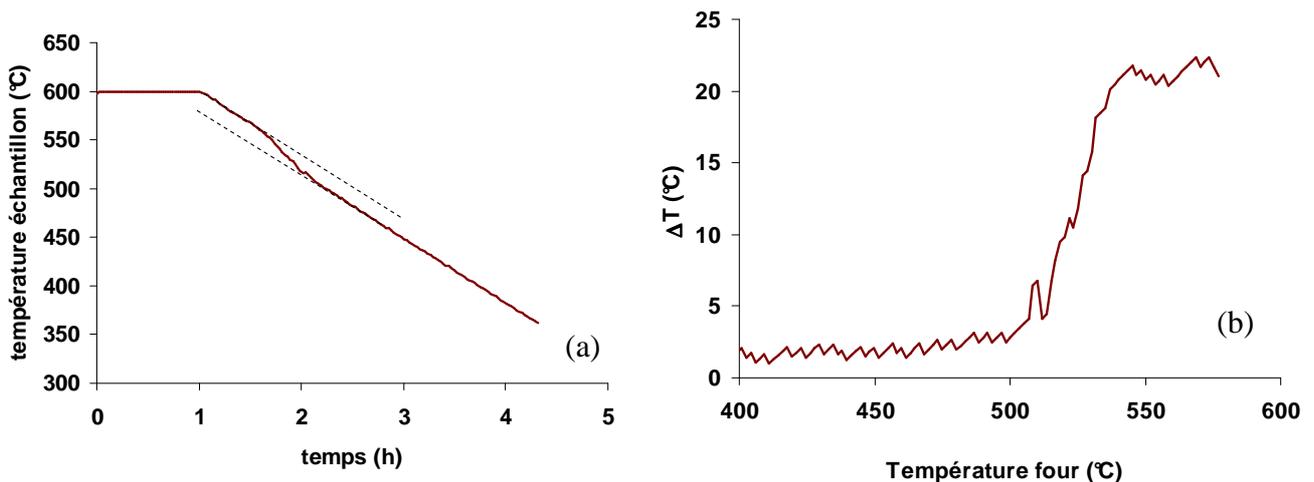
Le même type d'étude a été réalisé pour le second rapport  $O_2 / C_3H_8$ . Le résultat est présenté à la figure II.C.14.

L'analyse de ce graphique permet de distinguer trois zones de température. Tout d'abord, à haute température ( $570-600^\circ C$ ), le taux de conversion de l'oxygène est de 100 %, avec production de  $CO$ ,  $CO_2$  et  $H_2$ . La vitesse de production de  $CO_2$  est plus faible que celles de  $CO$  et  $H_2$ . Pour des températures plus faibles, de l'ordre de  $530^\circ C$  à  $570^\circ C$ , la consommation de l'oxygène diminue, tandis que la sélectivité en  $CO_2$  devient supérieure à celles en  $CO$  et  $H_2$ . Pour des températures inférieures à  $535^\circ C$ , un nouveau régime semble se mettre en place. En effet, les productions de  $CO$  et  $H_2$  cessent totalement,  $CO_2$  étant le seul produit détecté. Un comportement similaire a été observé pour le rapport  $7/3$ , mais à une température proche de  $440^\circ C$ , où seule une très faible production de  $CO_2$  est encore mesurable en dessous de cette température.



**Figure II.C. 14 : Activité catalytique du nickel en fonction de la température de l'échantillon pour un rapport  $O_2 / C_3H_8$  égal à 6/4**

Le profil de température de l'échantillon (cf. figure II.C.15 (a)) présente un décrochement, mais cette fois-ci beaucoup moins abrupt que dans le cas du rapport 7/3, et à une température comprise entre 530 et 550°C, comme en atteste le suivi de  $\Delta T$  (cf. figure II.C.15 (b)). Il peut être facilement relié à l'activité catalytique observée, les faibles sur-températures correspondant aux faibles activités catalytiques, et inversement.



**Figure II.C. 15 : Profil de température ainsi que de sur-température ( $\Delta T$ ) du test catalytique en fonction de la température au rapport  $O_2 / C_3H_8$  égal à 6/4.**

Suite à cette expérience, une analyse de l'échantillon par diffraction des rayons X a été réalisée, présentée à la figure II.C.16. Ce diffractogramme montre non seulement les raies de

l'alumine et du nickel, mais également de l'oxyde de nickel. Cette ré-oxydation partielle du nickel montre que la température est un facteur clef de la stabilité de ce dernier, comme ceci a déjà été montré pour le rapport 7/3.

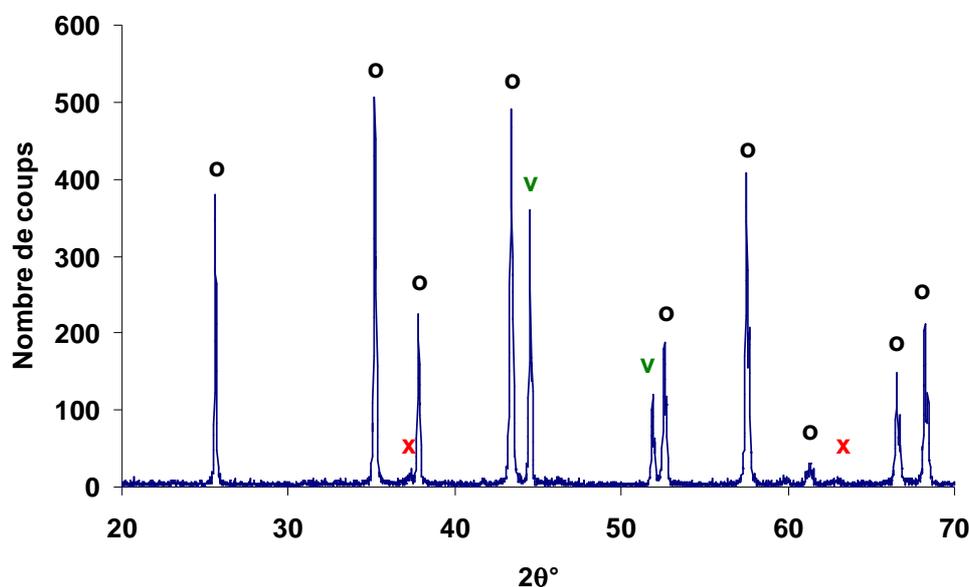


Figure II.C. 16 : Diffractogramme obtenu à la fin du test catalytique en température pour un rapport égal 6/4 : « o » :  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ , « v » : Ni et « x » : NiO

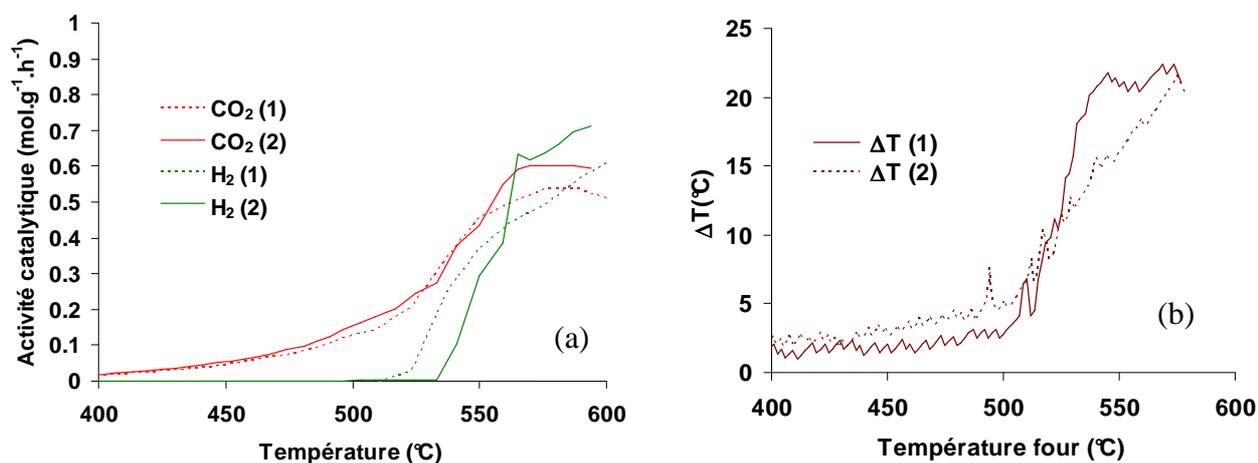


Figure II.C. 17 : Reproductibilité de l'activité catalytique du nickel pour un rapport  $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8$  égal à 6/4 (a) ainsi que la sur-température  $\Delta T$  observée (b) pour deux échantillons (1 et 2).

La reproductibilité des expériences a été étudiée avec deux échantillons différents comme le montre la figure II.C.17. Les courbes d'activité catalytique sont relativement proches. Quel que soit l'échantillon, on retrouve les trois domaines qui ont été explicités

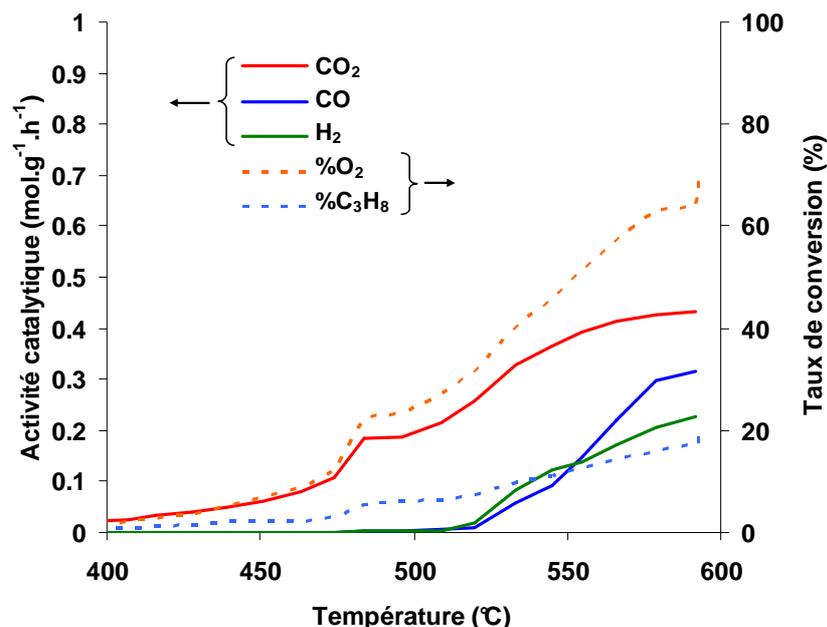
précédemment. En effet, à haute température, lorsque  $\Delta T$  est élevé ( $+20^\circ\text{C}$ ), la vitesse de production de  $\text{CO}_2$  est inférieure à celles de  $\text{H}_2$  et de  $\text{CO}$ . Lorsque la température diminue,  $\Delta T$  chute progressivement pour les deux échantillons. Les activités catalytiques diffèrent alors, mais dans les deux cas, la production de  $\text{H}_2$  devient inférieure à celle de  $\text{CO}_2$ . Enfin, lorsque la température est inférieure à  $520^\circ\text{C}$  environ,  $\Delta T$  est proche de zéro, et la production de  $\text{H}_2$  et  $\text{CO}$  est nulle. Ce comportement est très similaire à celle observé pour un rapport  $\text{O}_2 / \text{C}_3\text{H}_8$  égal à  $7/3$ .

*En résumé* : Les résultats obtenus avec le rapport  $6/4$  sont très semblables à ceux obtenus pour le rapport  $7/3$ . A haute température, la production de  $\text{CO}$  est plus importante que celle de  $\text{CO}_2$ . A température intermédiaire ( $530\text{-}560^\circ\text{C}$ ), la vitesse de production de  $\text{CO}_2$  est la plus importante, et en-dessous de  $530^\circ\text{C}$ ,  $\text{CO}_2$  est le seul produit détecté. Cependant, dans le cas présent, la variation de température de l'échantillon ne chute pas brutalement à  $440^\circ\text{C}$ , mais diminue progressivement de  $560$  à  $530^\circ\text{C}$  environ.

### 2.2.3 Influence de la température : $\text{O}_2 / \text{C}_3\text{H}_8 = 5/5$

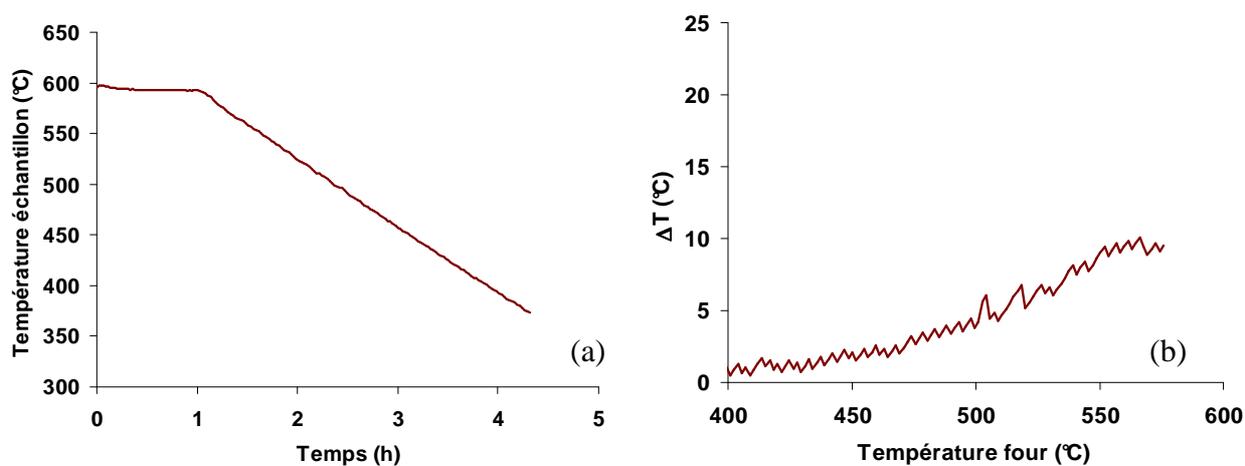
Le résultat pour le rapport  $\text{O}_2 / \text{C}_3\text{H}_8$  égal à  $5/5$  et correspondant à  $6\%$  d' $\text{O}_2$  et  $6\%$  de  $\text{C}_3\text{H}_8$  est présenté à la figure II.C.18. Ce dernier rapport présente plusieurs singularités dans la gamme de température étudiée. En effet, à haute température, les vitesses de production des différents gaz sont plus faibles que pour les autres rapports (environ  $0,3 \text{ mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$  à  $590^\circ\text{C}$  pour  $\text{H}_2$ , contre  $0,6 \text{ mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$  dans le cas du rapport  $6/4$ ). De plus, la vitesse de production de  $\text{CO}_2$  est plus élevée que celles de  $\text{CO}$  et  $\text{H}_2$ . Lorsque la température diminue, les vitesses de production de  $\text{CO}$  et  $\text{H}_2$  diminuent, pour devenir nulles à  $520^\circ\text{C}$ . La production de  $\text{CO}_2$  chute également avec la température. En dessous de  $520^\circ\text{C}$ , seul  $\text{CO}_2$  est produit, avec une faible vitesse.

Il est important de noter que dans ce cas, la température à laquelle la production de  $\text{CO}$  et  $\text{H}_2$  cesse (environ  $520^\circ\text{C}$ ) est la même qu'avec le rapport  $\text{O}_2 / \text{C}_3\text{H}_8$  égal à  $6/4$ . De plus, en dessous de cette température limite, on retrouve une faible activité catalytique avec production de  $\text{CO}_2$ .



**Figure II.C. 18 : Activité catalytique du nickel en fonction de la température au rapport 5/5**

L'analyse du profil de température de l'échantillon (cf. figure II.C.19), montre que pour ce dernier rapport, il n'apparaît pas de décrochement au cours du temps. L'écart de température  $\Delta T$  est beaucoup plus faible que dans les cas précédents ( $\Delta T = +10^\circ\text{C}$  à  $580^\circ\text{C}$ , contre  $+20^\circ\text{C}$  en moyenne pour les deux autres rapports  $\text{O}_2 / \text{C}_3\text{H}_8$ ). Ceci est en bon accord avec les taux de conversion observés qui sont ici nettement plus faibles que précédemment.



**Figure II.C. 19: Profil de température de l'échantillon (a) ainsi que de sur-température ( $\Delta T$ ) du test catalytique en fonction de la température du four (b) au rapport  $\text{O}_2 / \text{C}_3\text{H}_8$  égal à 5/5.**

L'analyse par diffraction des rayons X de l'échantillon après l'expérience (cf. figure II.C.20), indique une nouvelle fois la formation d'oxyde de nickel. Ainsi, quel que soit le rapport  $O_2 / C_3H_8$ , le nickel subit une oxydation au cours de la descente en température dans le mélange réactionnel.

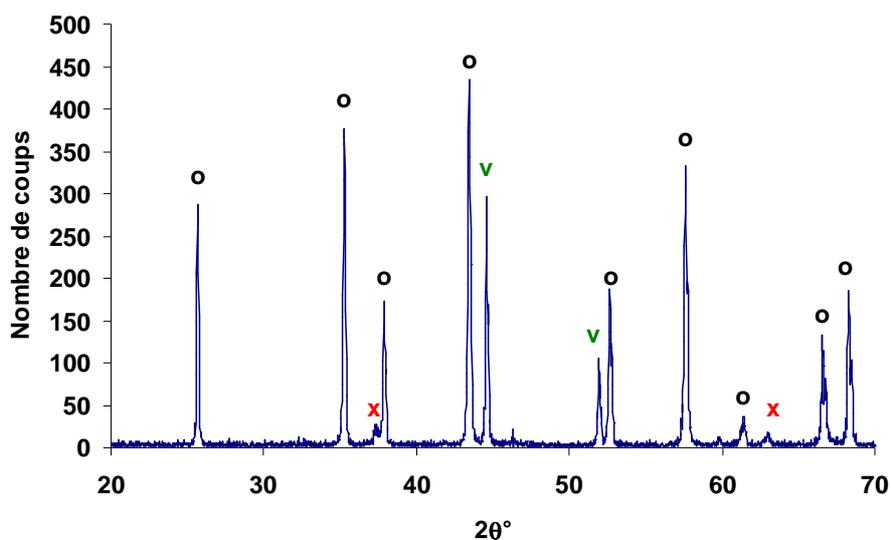


Figure II.C. 20 : Diffractogramme obtenu à la fin du test catalytique en température au rapport 5/5.

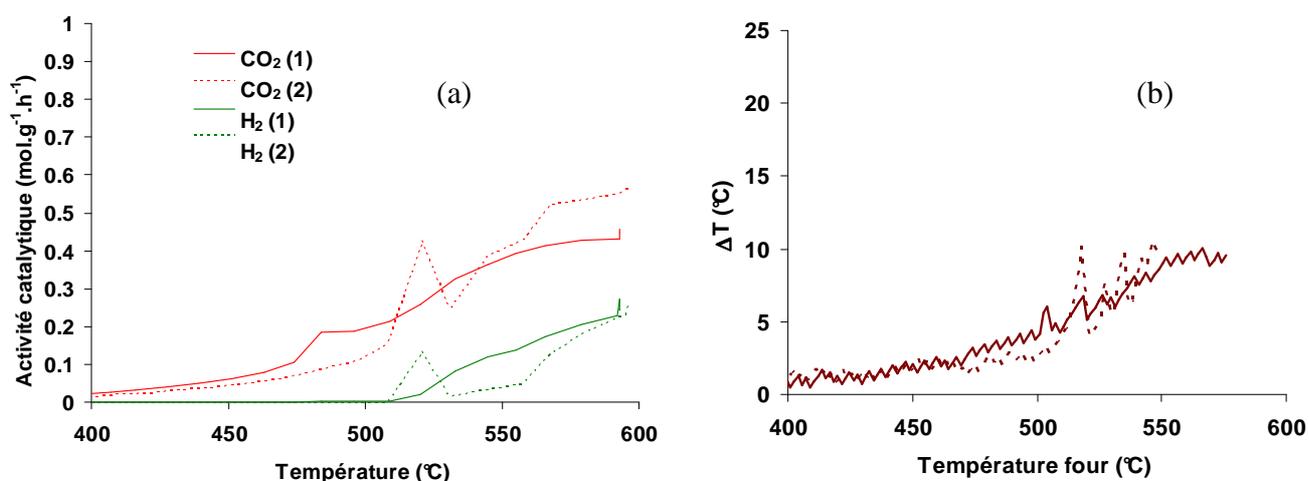


Figure II.C. 21 : Reproductibilité de l'activité catalytique du nickel pour un rapport  $O_2 / C_3H_8$  égal à 5/5 (a) ainsi que la sur-température  $\Delta T$  observée (b) pour deux échantillons (1 et 2) de nickel dans l'alumine.

Pour terminer, la reproductibilité de ces expériences a été étudiée avec deux échantillons différents, et est présentée à la figure II.C.21. Les résultats obtenus montrent qu'elle est acceptable. Pour le deuxième échantillon étudié, une variation brusque de la température a été observée au cours de la manipulation à proximité de 530°C (cf. figure II.C.21 (b)). Cette variation de sur-température peut être liée aux fluctuations d'activité catalytiques mises en évidence lors des tests de stabilité (cf. figure II.C.7).

*En résumé* : Les résultats obtenus à le rapport O<sub>2</sub> / C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> égal à 5/5 se différencient de ceux correspondant aux rapports 6/4 et 7/3 par une activité catalytique beaucoup plus faible. Par contre, la température limite en-dessous il ne se forme plus de CO ni de H<sub>2</sub> est identique à celle observée avec rapport 6/4 (520°C).

### 2.3 Récapitulatif des résultats

Le tableau II.C.4 récapitule par conséquent les faits marquants observés lors de la présentation des résultats pour les trois rapports O<sub>2</sub> / C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> étudiés.

Rapport O <sub>2</sub> / C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	ΔT (HT)	ΔT (BT)	Produits (HT)	Produits (BT)	T <sub>lim</sub> (1)	T <sub>lim</sub> (2)	Phase(s) solide(s) (HT)	Phase(s) solide(s) (BT)
7/3	+20°C	+2°C	CO + H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	440°C	560°C	Ni	Ni + NiO
6/4	+20°C	+2°C	CO + H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	520°C	560°C	Ni	Ni + NiO
5/5	+10°C	+2°C	CO + H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	520°C	-	Ni	Ni + NiO

**Tableau II.C. 3 : Récapitulatif des phénomènes observés aux différents rapports O<sub>2</sub> / C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. HT : Haute Température (580°C), BT : Basse Température (400°C), T<sub>lim</sub>(1) les température limites de production de CO et H<sub>2</sub> et T<sub>lim</sub>(2) les températures d'inversion de vitesse entre CO et CO<sub>2</sub>.**

De nombreux points communs entre les trois rapports peuvent être identifiés, notamment le fait que quel que soit le rapport et à haute température, le nickel catalyse l'oxydation partielle et totale du propane (réactions II.3 et II.4 respectivement). L'activité catalytique se présente en deux parties séparées par une température limite, que l'on appellera T<sub>lim</sub>(1), en-dessous de laquelle CO<sub>2</sub> est le seul produit de réaction détecté, et au-dessus de laquelle CO, H<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> sont détectés. Elle est obtenue à 520°C pour les rapports 6/4 et 5/5, et à 440°C pour le rapport 7/3. Ces résultats ont également montré qu'à haute température, la

vitesse de production de CO devient supérieure à celle de CO<sub>2</sub>, en particulier pour les rapports 7/3 et 6/4. La température à laquelle se produit cette inversion sera appelée  $T_{lim}(2)$ . Cette seconde température limite n'a été observée que pour les rapports 7/3 et 6/4 à 560°C environ.

La variation de la température de l'échantillon  $\Delta T$  a été suivie au cours des tests. Pour les rapports 7/3 et 6/4, elle est d'environ +20°C, alors qu'elle n'est que de +10°C pour le rapport 5/5. Ceci a été accordé à une activité catalytique moindre résultant en une conversion plus faible des réactifs pour ce dernier rapport. C'est aussi pour ce rapport qu'il a été noté des fluctuations de l'activité catalytique en isotherme, ainsi qu'une désactivation du catalyseur dans le temps. Enfin, tous les échantillons ont révélé la présence d'oxyde de nickel en fin d'expérience.

En conséquence l'activité catalytique est très dépendante du rapport O<sub>2</sub> / C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> et de la température. Il est par conséquent intéressant d'approfondir ces résultats et de les interpréter afin de déterminer quelles sont les conditions optimales à choisir pour une application « pile monochambre ».

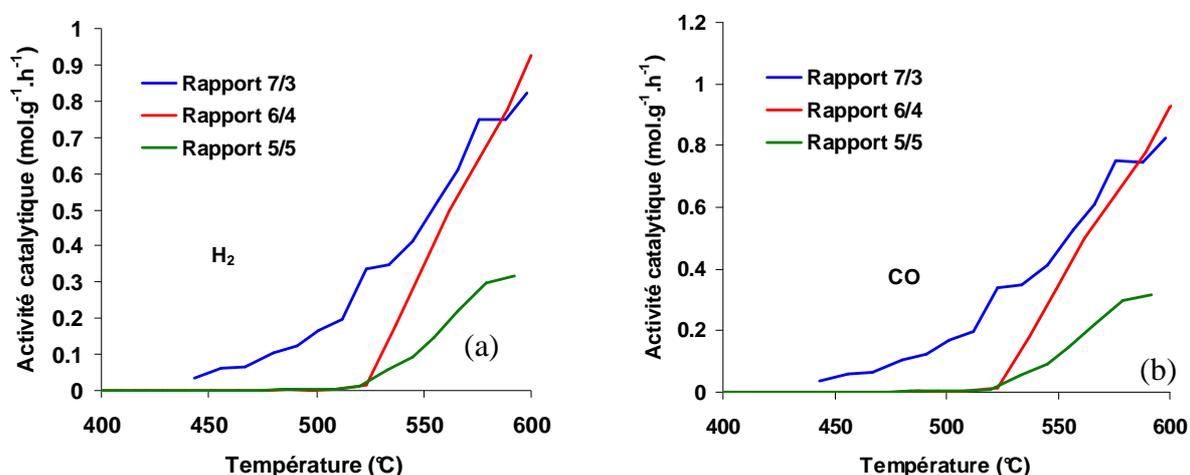
### D. Interprétations des résultats

L'activité catalytique de CGO étant faible et peu dépendante du rapport O<sub>2</sub> / C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> sur les produits de réaction), seul le cas du nickel sera discuté sur la base des influences du rapport O<sub>2</sub> / C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> et de la température sur l'activité catalytique et sa stabilité dans le temps, les sélectivités, et la stabilité chimique du nickel.

#### 1. Influence du rapport O<sub>2</sub> / C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>

L'étude de l'activité catalytique du nickel vis-à-vis des mélanges O<sub>2</sub> / C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> a montré qu'à haute température, on peut avoir une production importante de CO, H<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>. La partie bibliographique a permis de montrer que l'anode doit systématiquement être soumise à un gaz réducteur (de par son fonctionnement). Il est donc important de favoriser l'oxydation partielle du propane formant CO et H<sub>2</sub> par rapport à l'oxydation totale qui produit CO<sub>2</sub>. Pour faire cette étude, deux paramètres ont été retenus : la température et le rapport O<sub>2</sub> / C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. Par rapport aux résultats qui ont été obtenus, il suffit de comparer d'une part les vitesses de production de CO

et H<sub>2</sub> en fonction de la température, et d'autre part l'évolution des sélectivités en CO et CO<sub>2</sub> pour les trois rapports O<sub>2</sub> / C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> en fonction de la température. La première comparaison est donnée à la figure II.D.1.

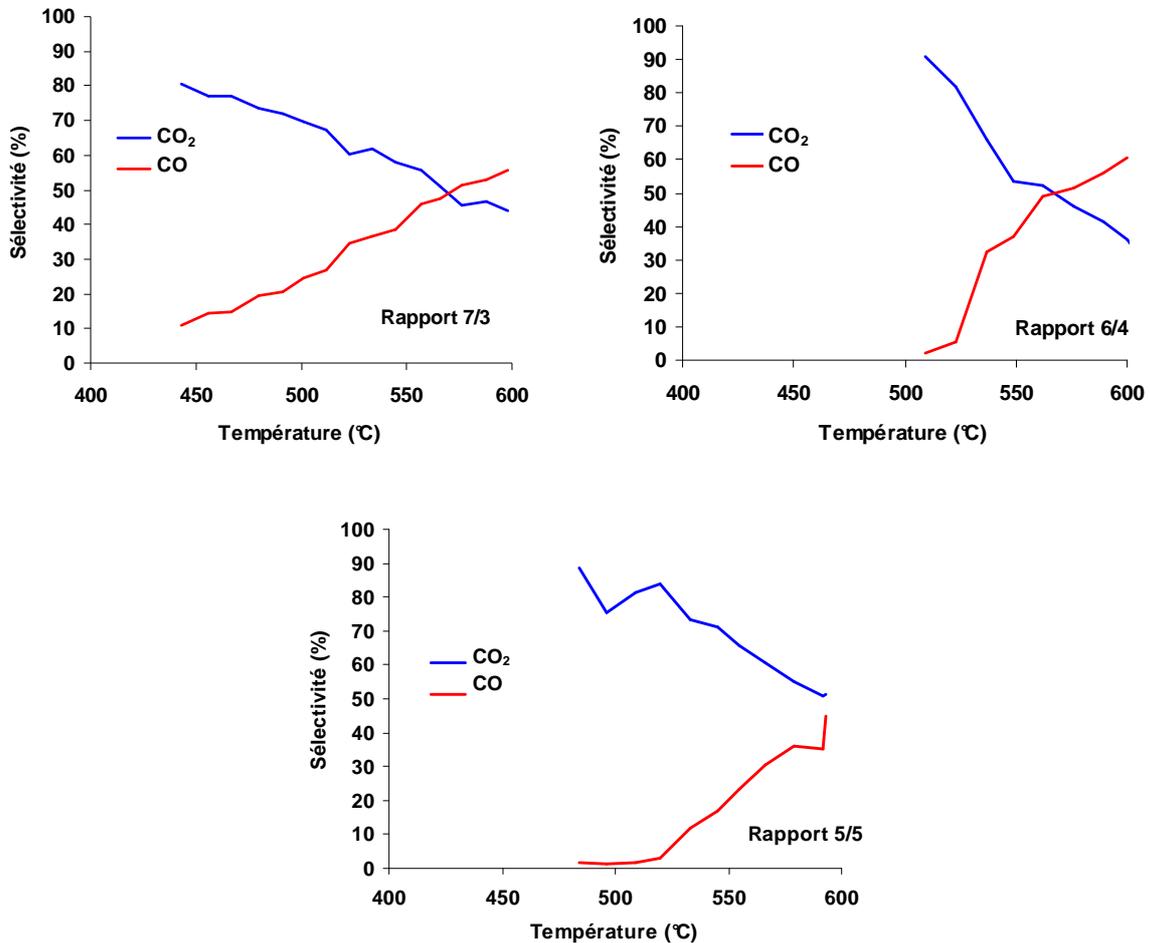


**Figure II.D. 1 : Comparaison des vitesses de production de H<sub>2</sub> (a) et CO (b) sur le nickel en fonction de la température et du rapport O<sub>2</sub> / C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>.**

Ces deux graphiques montrent que quel que soit le rapport O<sub>2</sub> / C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, augmenter la température favorise la production des deux gaz réducteurs. Cependant, si l'on compare cette fois-ci la production de ces deux gaz en fonction du rapport, on peut voir qu'elle diffère notablement. Ainsi, pour le rapport 7/3, les productions de H<sub>2</sub> et CO commencent à partir de 450°C, pour atteindre leurs maximums de vitesse à 600°C (0,8 mol.g<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>). Pour le rapport 6/4, la production de ces deux gaz commence à plus haute température (520°C), mais atteint le même ordre de grandeur que pour le rapport 7/3 à haute température. Enfin, pour le rapport 5/5, CO et H<sub>2</sub> sont produits à partir de 520°C, mais la vitesse n'atteint que 0,3 mol.g<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> à 600°C. Ainsi, de ce point de vue, le rapport O<sub>2</sub> / C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> le plus adapté est le 7/3.

Si l'on observe à présent les sélectivités en CO et CO<sub>2</sub> (cf. figure II.D.2), permettant de comparer quelle réaction de l'oxydation partielle ou totale est favorisée, on peut voir que quel que soit le rapport O<sub>2</sub> / C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> étudié, la sélectivité en CO augmente avec la température, contrairement à celle en CO<sub>2</sub> qui diminue. Si l'on regarde à présent les sélectivités en fonction du rapport, on peut retrouver plusieurs phénomènes observés précédemment, à savoir que pour les rapports 7/3 et 6/4, on observe une seconde température T<sub>lim</sub>(2), où la sélectivité en CO est supérieure à celle de CO<sub>2</sub>. Augmenter la température permet donc de favoriser la

production de gaz réducteurs, qui sont eux-mêmes favorables au fonctionnement de la pile monochambre.

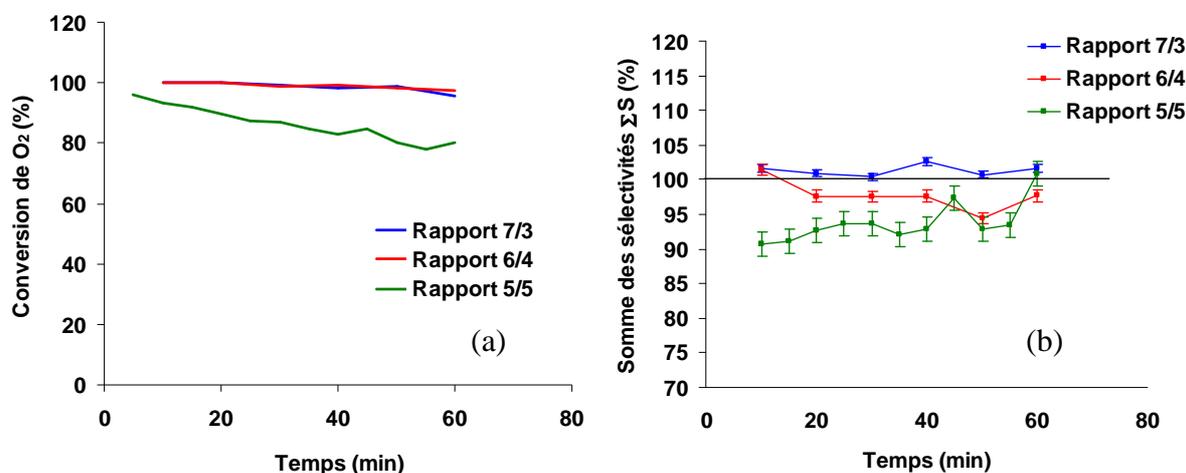


**Figure II.D. 2 : Comparaison des sélectivités en CO et CO<sub>2</sub> en fonction de la température, pour les trois rapports étudiés**

*En résumé* : on peut donc voir que d'un point de vue purement catalytique, le rapport 7/3 est le plus favorable au fonctionnement d'une pile monochambre. En effet, il permet la production de gaz réducteurs (CO et H<sub>2</sub>) au-dessus de 450°C, et présente une forte sélectivité en CO à haute température. De la même manière le rapport 6/4 présente des propriétés très intéressantes à haute température, mais le domaine de température est limité car en-dessous de 520°C, CO et H<sub>2</sub> ne sont plus produits. Enfin, le rapport 5/5 se distingue des précédents avec une activité catalytique beaucoup plus faible et paraît donc beaucoup moins adapté à une pile monochambre comparé aux deux autres rapports.

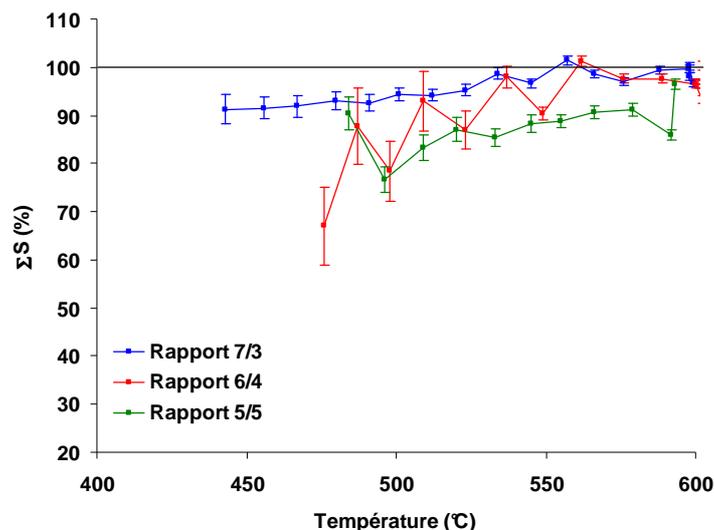
## 2. Stabilité de l'activité catalytique

Un autre phénomène important qui a été observé en isotherme à 580°C est le comportement catalytique du nickel en fonction du rapport  $O_2 / C_3H_8$ . Nous avons montré (cf. figure II.C.7) que pour le rapport 5/5, l'activité catalytique du nickel est beaucoup plus faible que pour les deux autres rapports étudiés. De plus, elle diminue beaucoup plus vite au cours du temps comme le montre la figure II.D.3 (a). Pour le rapport  $O_2 / C_3H_8$  égal à 5/5, la conversion de l'oxygène n'est plus que de 80 % au bout d'une heure, alors qu'elle est supérieure à 95 % initialement. Pour les deux autres rapports, ce taux de conversion reste pratiquement égal à 100 %.



**Figure II.D. 3 : Suivi du taux de conversion de l'oxygène en fonction du temps (a) et de la somme des sélectivités en fonction du temps (b) pour les trois rapports  $O_2 / C_3H_8$  étudiés à 580°C.**

Pour donner une première explication à cette désactivation, une représentation des sommes des sélectivités est donnée à la figure II.D.3 (b). Pour les rapports 7/3 et 6/4, ces sélectivités sont voisines de 100 %, ce qui signifie qu'il ne semble pas y avoir de dépôt de carbone au cours du temps (bien que dans le cas du rapport 6/4, les valeurs ont tendance à être légèrement en-dessous de 100 %). Par contre, dans le cas du rapport 5/5, pratiquement toutes les valeurs sont en-dessous de 95 %, ce qui montre que le bilan de matière relatif au carbone n'est pas respecté. Le nickel étant connu pour catalyser la réaction de cokéfaction [7-8], on peut s'attendre à ce que le carbone qui ne satisfait pas au bilan de matière soit présent sous forme de dépôt solide à la surface du catalyseur.



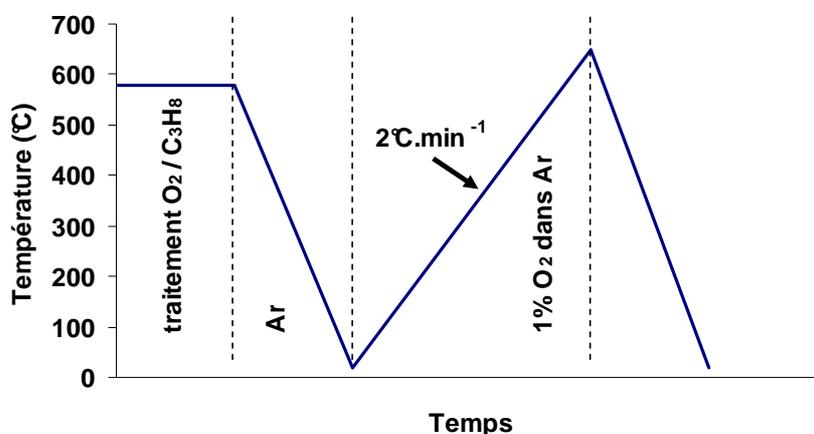
**Figure II.D. 4 : Bilan des sommes des sélectivités obtenues pour les trois rapports  $O_2 / C_3H_8$  en fonction de la température.**

Pour étayer cette hypothèse, les sommes des sélectivités ont été représentées également en fonction de la température, comme montré sur la figure II.D.4. D'après ces courbes, et bien que les erreurs calculées soient de plus en plus importantes lorsque la température diminue (car les conversions des réactifs diminuent), il se dégage une tendance générale : quel que soit le rapport étudié, la somme des sélectivités est inférieure à 100 % si la température est inférieure à 550°C. Cette tendance est beaucoup plus marquée pour les rapports 6/4 et 5/5 que pour le rapport 7/3.

Aussi, pour identifier ce dépôt, une analyse par TPO (Temperature Programmed Oxidation) a été réalisée. Cette technique consiste à traiter un échantillon sous une atmosphère donnée, de le refroidir dans une atmosphère inerte, et d'effectuer une programmation linéaire de température sous oxygène. Les différentes formes de carbone (que ce soit sous forme de graphite, nanotubes, ...) seront oxydées à des températures différentes. Une analyse des gaz par spectrométrie de masse en sortie de réacteur permet de quantifier la quantité d'oxygène consommé ou de dioxyde de carbone produit en fonction du temps, et donc de la température.

Dans notre cas, les échantillons ont préalablement été traités à 580°C pendant deux heures avec les trois rapports étudiés respectivement, comme présenté à la figure II.D.5. Les échantillons sont ensuite refroidis sous une atmosphère d'argon, puis une rampe de température de 2°C.min<sup>-1</sup> est appliquée sous une atmosphère contenant 1 % d'oxygène dans

l'argon jusqu'à 650°C environ (limite de température du four). L'analyse de gaz a été réalisée à l'aide d'un spectromètre de masse (Balzers, modèle Omnistar).



**Figure II.D. 5 : Protocole de traitement par TPO (Temperature Programmed Oxidation)**

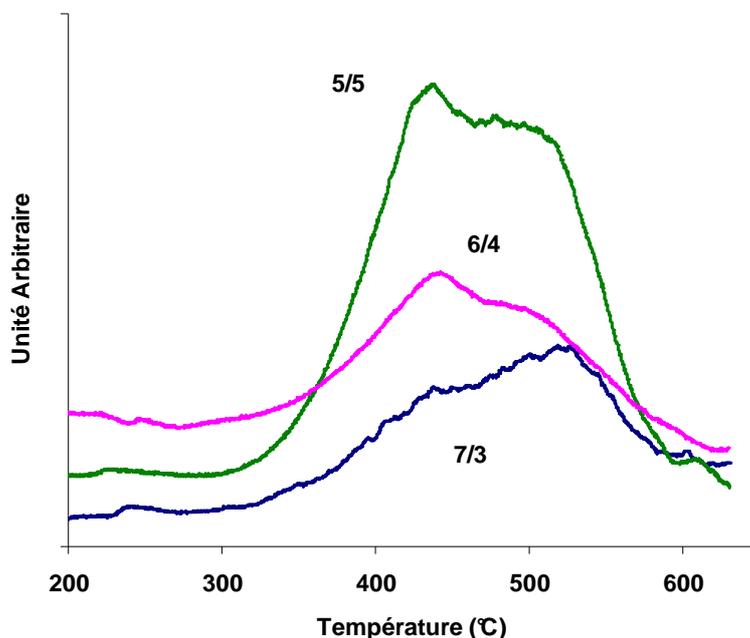
Les résultats obtenus pour trois échantillons traités respectivement avec les trois rapports utilisés précédemment sont présentés à la figure II.D.6. Ces résultats représentent le suivi de la masse 44, correspondant au fragment principal de CO<sub>2</sub> en fonction de la température. Tout d'abord, quel que soit le rapport, il y a un dégagement de CO<sub>2</sub> pour des températures comprises entre 400 et 600°C, correspondant à la réaction II.7 :



Si l'on compare ces résultats au tableau II.C.2, on peut en déduire que les bilans de carbone sont en bon accord avec ces mesures par TPO. En effet, en intégrant la surface des pics obtenus, on obtient  $1,1 \cdot 10^{-10}$ ,  $1,37 \cdot 10^{-10}$  et  $3,56 \cdot 10^{-10}$  (unité arbitraire) pour les rapports O<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 7/3, 6/4 et 5/5 respectivement. Ainsi, la quantité de carbone déposé est beaucoup plus importante pour le rapport 5/5 que pour les deux autres rapports. Ce résultat corrobore donc les sommes des sélectivités obtenues car c'est au rapport 5/5 qu'elle est la plus éloignée de 100 %.

Notons que le carbone se dépose sous deux formes. En effet, un premier maximum est observé à 450°C environ. Le second pic est plus proche de 520°C et ce, quel que soit le rapport. Enfin, un dernier point à noter est que les maximums observés « s'inversent » lorsque

l'on change le rapport. En effet, pour un rapport 7/3, le pic le plus important de carbone se trouve à 520°C, alors que dans le cas des deux autres rapports (6/4 et 5/5), le maximum se trouve sur le premier pic à 420°C.



**Figure II.D. 6 : Mesures de TPO d'échantillons traités 2h à 580°C sous les trois rapports O<sub>2</sub> / C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>.**

Ces résultats valident que l'hypothèse d'un dépôt de carbone et expliquent aussi la faible activité catalytique observée au rapport 5/5. En effet, c'est pour ce rapport que la quantité de carbone observée est la plus importante. Ainsi, l'empoisonnement des sites catalytiques est beaucoup plus marqué que pour les autres rapports O<sub>2</sub> / C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. Cela peut aussi expliquer les fluctuations observées à haute température, car la vitesse de dépôt est élevée et la température est suffisamment importante (580°C) pour oxyder le carbone qui se dépose, pouvant ainsi momentanément régénérer le catalyseur. C'est ce phénomène qui a bien été observé sur la figure II.C.21, où l'on voit un « pic » de production de CO<sub>2</sub> pour le test de reproductibilité à proximité de 530°C, ou encore sur la figure II.C.7 à t = 45 minutes.

Pour terminer, il convient de revenir à l'application finale de cette étude. En effet, il a été clairement identifié que l'on peut classer les rapports O<sub>2</sub> / C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> étudiés ici selon l'ordre : 7/3 > 6/4 > 5/5. Cependant, le rapport 7/3 présente un problème majeur pour le fonctionnement d'une pile monochambre. En effet, principalement pour des raisons de sécurité, l'étude a ici été réalisée en diluant les gaz réactifs dans une grande quantité d'argon,

permettant ainsi de supprimer toute possibilité d'explosion des mélanges. En pratique, la pile devra fonctionner avec l'air, or utiliser un rapport  $O_2 / C_3H_8$  égal à 7/3 en ne diluant que du propane dans l'air revient à faire un mélange contenant 7,8 % de  $C_3H_8$  dans l'air. Les fiches de données sécurité d'un tel mélange est potentiellement explosif. Le meilleur compromis entre efficacité et sécurité est donc le rapport 6/4, qui présente une activité catalytique du même ordre de grandeur que le rapport 7/3, mais qu'il faudra utiliser à une température supérieure à 530°C pour avoir la production de  $CO + H_2$ . Le rapport 5/5 présente quant à lui une faible activité catalytique, une désactivation par dépôt de carbone et des fluctuations de l'activité catalytique. Il est donc à éviter pour l'application pile monochambre.

### 3. Oxydation du nickel : $T_{lim}(1)$

Les analyses par DRX qui ont été réalisées lors de l'étude catalytique ont montré que le nickel se ré-oxyde à la fin des expériences (cf. figures II.C.12, II.C.16 et II.C.20) et ce quel que soit le rapport utilisé. Il paraît donc important de s'intéresser à la stabilité thermodynamique du nickel métallique dans le mélange réactionnel.

#### 3.1 Thermodynamique en système « fermé »

Bien que le système étudié soit « ouvert » par rapport aux gaz, l'étude du nickel en système fermé peut s'avérer intéressante dans certaines conditions où les réactifs peuvent être totalement consommés. En effet, l'anode d'une pile SOFC est constituée d'une couche poreuse de cermet, et il peut arriver qu'en fond de pore, du fait de la diffusion des gaz réactifs et produits, le système évolue dans des conditions proches de celles d'un système fermé.

Cette étude a été réalisée avec le logiciel Thermodata™. Il se présente sous la forme de deux modules. Le premier (COACH) permet tout d'abord d'exporter des données thermodynamiques vers un module de calcul du système à l'équilibre, grâce à une méthode de minimisation de l'énergie (GEMINI). Les données obtenues se présentent sous forme de graphiques donnant la quantité de chaque constituant, en fonction de la température. Ainsi, une série de calculs a été réalisée pour les trois rapports  $O_2 / C_3H_8$  en fonction de la température, afin de détecter s'il est thermodynamiquement possible que le nickel se ré-oxyde dans ces conditions.

Dans notre cas, les calculs ont été réalisés avec un mélange initial de 0,6 mol d'oxygène, et de 0,1 mol de nickel. La quantité de propane se déduit des valeurs des rapports  $O_2 / C_3H_8$  (0,25 mol pour le rapport 7/3, 0,4 mol pour le rapport 6/4, et 0,6 mol pour le rapport 5/5). Les quantités de gaz sont volontairement mises en excès par rapport au nickel, pour éviter que ce dernier soit limitant dans le système (afin d'éviter une oxydation partielle du nickel par exemple). Par ailleurs, aucun de ces graphiques ne présente les quantités d'oxygène ou de propane à l'équilibre, la précision du logiciel se limitant à  $10^{-11}$  mol, elles sont considérées comme nulles. Le gaz de dilution (argon) a également été pris en compte, mais n'est pas représenté. Les résultats sont donnés sur la figure II.D.7.

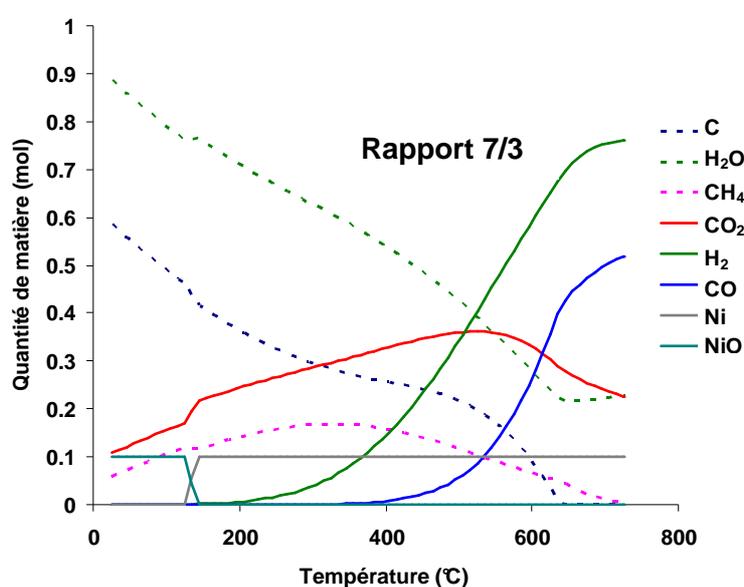


figure (a)

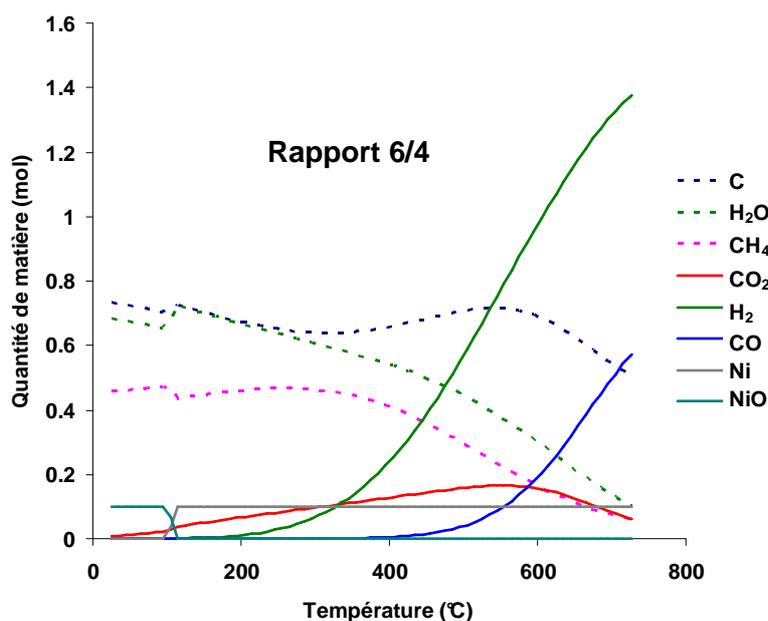


figure (b)

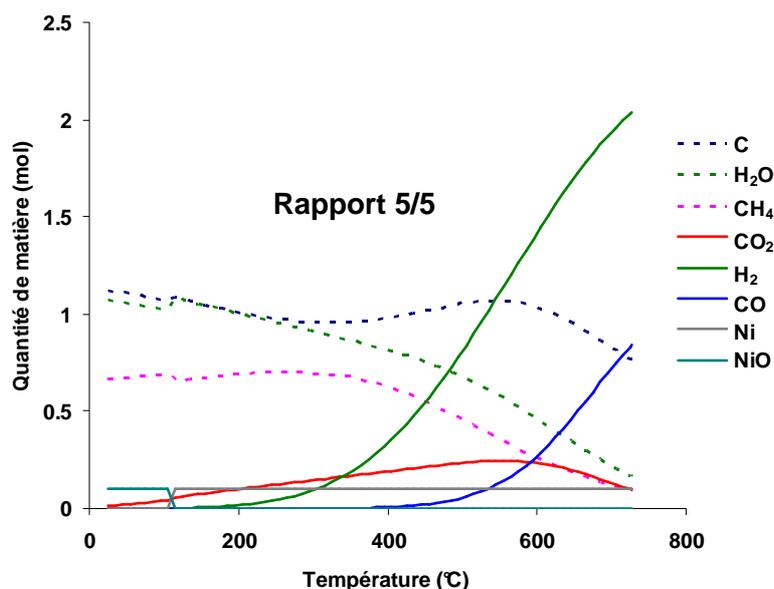


figure (c)

**Figure II.D. 7 : Thermodynamique du système en milieu fermé pour les trois rapports  $O_2 / C_3H_8$  étudiés : 7/3 (a), 6/4 (b), et 5/5 (c).**

D'après ces graphiques, il est impossible de rendre compte de la présence d'oxyde de nickel révélé par les analyses DRX (cf. figure II.C.14, II.C.18 et II.C.22), car d'après ces trois diffractogrammes, le nickel doit être stable pour une température supérieure à  $100^\circ\text{C}$ . De la même manière, les températures  $T_{\text{lim}}(1)$  observées expérimentalement ne corroborent aucunement les graphiques obtenus ici. Ce calcul n'est donc pas suffisant pour expliquer la présence d'oxyde de nickel, ou l'existence de la température  $T_{\text{lim}}(1)$ .

Ces représentations présentent néanmoins des points communs avec diverses observations qui ont été réalisées. Tout d'abord, le rapport  $O_2 / C_3H_8$  a une influence importante sur le dépôt de carbone. En effet, il ressort de la comparaison des graphiques (a), (b) et (c) que plus la quantité de propane augmente par rapport à celle de l'oxygène, plus le dépôt de carbone est favorisé, ce qui est en bon accord avec les expériences de TPO (cf. figure II.D.6).

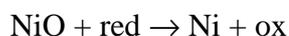
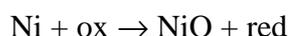
On peut également remarquer que quel que soit le rapport  $O_2 / C_3H_8$ , l'oxydation partielle est favorisée par rapport à l'oxydation totale lorsque la température augmente. On peut d'ailleurs voir que la quantité de CO devient supérieure à celle de  $CO_2$  pour une température d'environ  $600^\circ\text{C}$  et ce, quel que soit le rapport. Ceci qui est concordant avec les observations expérimentales, bien que la température « d'inversion »  $T_{\text{lim}}(2)$  observée lors du suivi des sélectivités (cf. figure II.D.2) diffère notablement, en particulier pour le rapport 7/3 ( $560^\circ\text{C}$  expérimentalement).

Par contre, ces calculs ne permettent pas de rendre compte de la différence de comportement observée avec le rapport 5/5. En effet, on observe expérimentalement une sélectivité en CO<sub>2</sub> très importante, alors que le calcul thermodynamique prévoit une quantité importante de CO et H<sub>2</sub>. De la même manière, ce calcul prévoit la présence de méthane dans nos conditions de travail, et ce, quel que soit le rapport O<sub>2</sub> / C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, alors qu'il n'a pas été détecté expérimentalement.

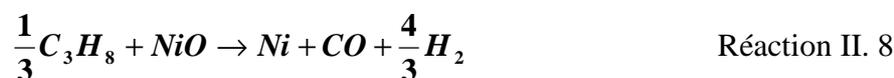
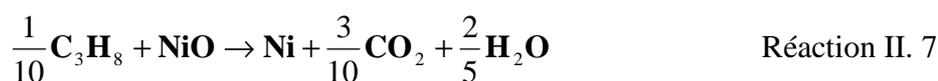
*En résumé* : Si les graphiques obtenus révèlent certaines tendances en bon accord avec les résultats des tests catalytiques, ces calculs ne sont pas adaptés aux conditions expérimentales sur poudres, notamment dans le cas des températures faibles ou modérées.

### 3.2 Thermodynamique en système « ouvert »

Le but recherché ici est la détermination des conditions d'équilibre entre Ni et NiO compte tenu des réactions solide-gaz pouvant oxyder le nickel et celles pouvant réduire l'oxyde de nickel. Les principaux produits de catalyse observés expérimentalement sont H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O résultat de l'oxydation partielle et de l'oxydation totale du propane. Par ailleurs, la formation de carbone a également été observée. Le système considéré est donc composé de 6 gaz : O<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O, ainsi que de trois phases solides : Ni, NiO et C (phase graphite) pour les données thermodynamiques. Ainsi, la stabilité du nickel va dépendre des différentes réactions faisant intervenir soit un oxydant, soit un réducteur, selon des réactions du type :



On peut donc écrire les réactions de réduction de NiO par le propane :



On peut également considérer l'oxydation du nickel par l'oxygène :



Du fait des réactions catalytiques, les produits obtenus peuvent également avoir une influence sur la stabilité du nickel. On peut donc envisager des réactions entre les gaz réducteurs et NiO, correspondant aux réactions II.1 et II.11 :



ainsi que des réactions solide-solide entre le carbone déposé et NiO :

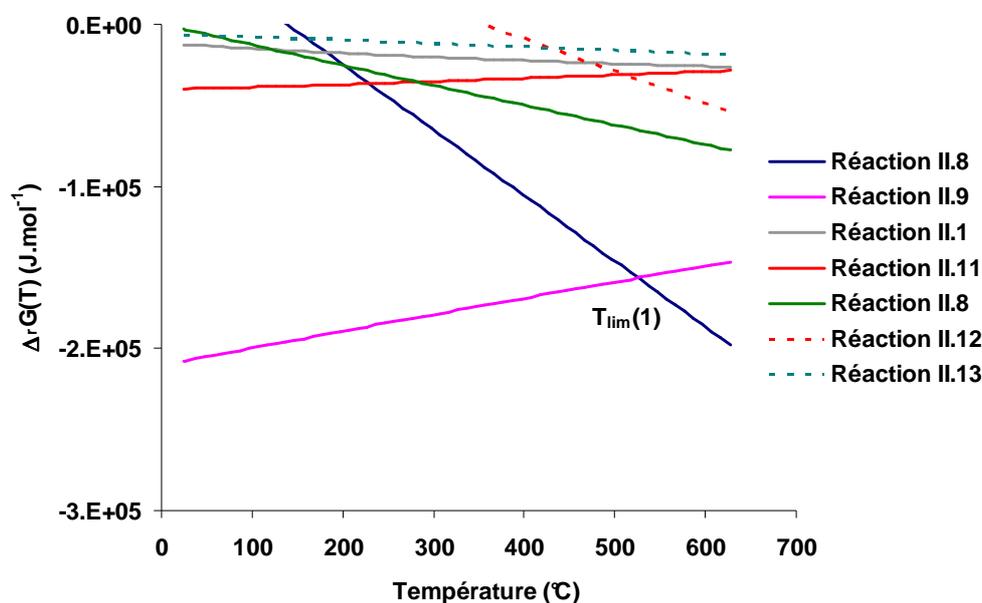


Cette approche permet donc de recenser l'ensemble des réactions possibles relatives à la stabilité des phases Ni et NiO. Pour déterminer si ces réactions sont favorables ou non dans ce système, on calcule l'enthalpie libre de réaction  $\Delta_r G(T)$  de chacune de ces réactions, en utilisant une composition donnée, selon l'équation générale :

$$\Delta_r G(T) = \Delta G^\circ(T) + RT \ln \left( \frac{\prod a(\text{produits})^{v_p}}{\prod a(\text{réactifs})^{v_R}} \right) \quad \text{Equation II. 9}$$

où l'activité des phases solides est prise égale à 1 et l'activité des gaz équivaut à leur pression partielle divisée par la pression de référence  $p^\circ$  (égale à 1 atmosphère), et  $v_p$  et  $v_R$  sont respectivement les coefficients stœchiométriques des produits et des réactifs. Concernant les pressions partielles, nous disposons d'une part des analyses en sortie de réacteur, d'autre part, pour l'eau, il est possible de réaliser un bilan de masse sur l'hydrogène consommé. Ainsi, il a

été possible de calculer l'enthalpie libre de réaction en fonction de la température pour différentes compositions expérimentales. La figure II.D.8 représente les résultats obtenus pour une composition gazeuse proche de 535°C au rapport  $O_2 / C_3H_8$  égal à 6/4.

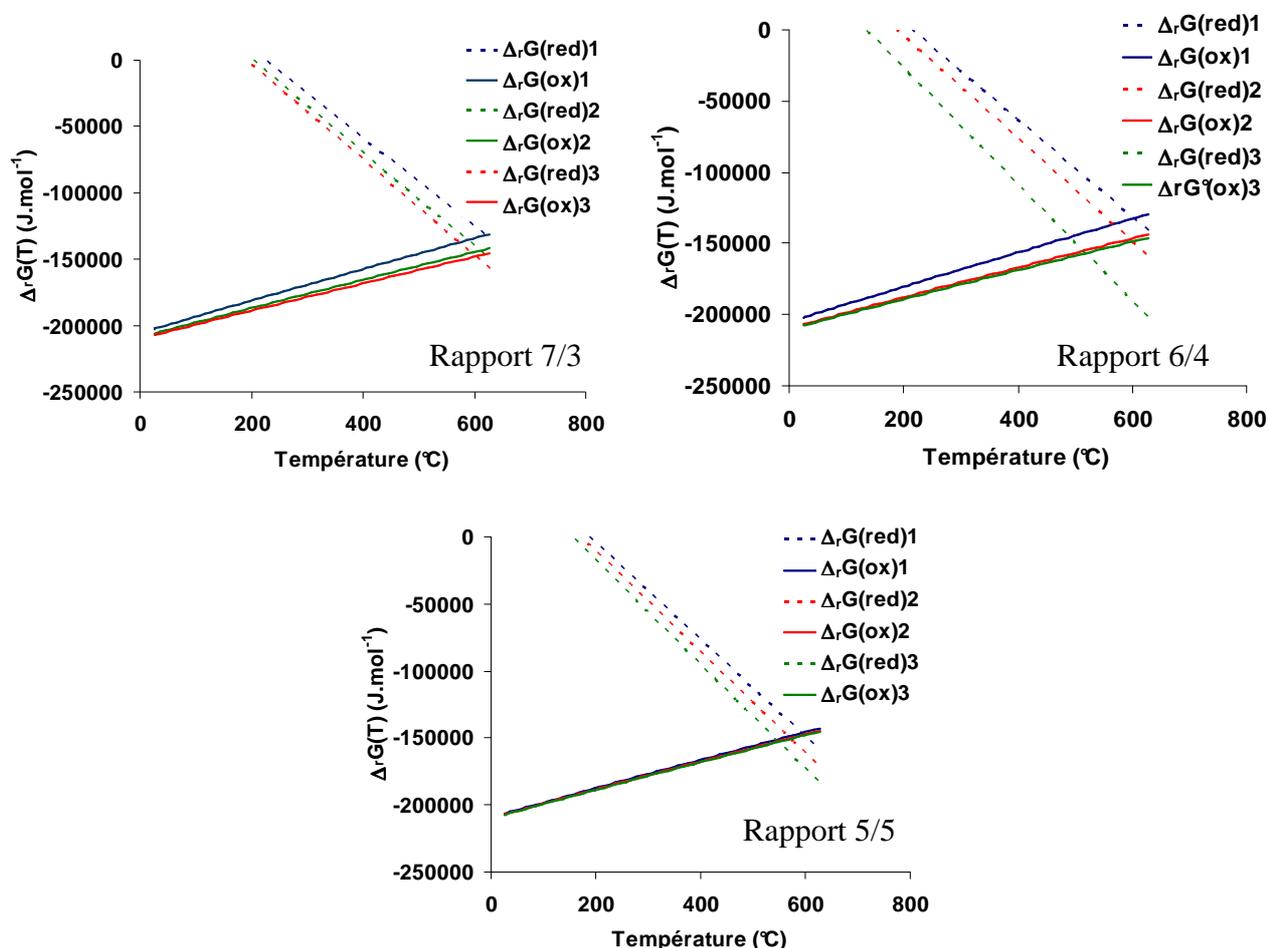


**Figure II.D. 8 : Exemple de calcul des enthalpies libres de réaction des différentes réactions pour un rapport  $O_2 / C_3H_8$  égal à 6/4, et une composition proche de celle mesurée à 535°C.**

De manière générale, le graphique montre que dans le domaine 200-700°C, deux réactions ont des enthalpies libres de réaction plus faibles que toutes les autres. Il s'agit de la réduction de NiO par le propane, formant  $CO + H_2$  (réaction II.8), et de l'oxydation du nickel par l'oxygène (réaction II.9). Nos expériences ont bien montré qu'il existe un domaine de température dans lequel il y a bien formation de  $CO + H_2$ . De plus, il est connu que le nickel peut facilement être oxydé par l'oxygène à ces températures [9]. Ces courbes se croisent à une température d'environ 520°C. Ainsi, il ressort qu'à basse température, la réaction d'oxydation du nickel sera plus favorable que sa réduction, contrairement à haute température, où l'état métallique sera favorisé. Enfin, la température  $T_{lim}(1)$  correspond au point d'intersection entre les deux courbes d'équilibre, soit vers 520°C pour le rapport 6/4. On peut donc penser que cette température limite peut être reliée à un changement d'un point de vue thermodynamique.

Pour vérifier cette hypothèse, l'étude des enthalpies libres de réduction de l'oxyde de nickel par le propane et de l'oxydation du nickel par l'oxygène a été effectuée pour les trois

rappports  $O_2 / C_3H_8$ , et ce, pour trois compositions gazeuses expérimentales relatives à divers taux de conversion des réactifs : 20-30 % pour  $\Delta_rG1$ , 30-60 % pour  $\Delta_rG2$  et 60-90 % pour  $\Delta_rG3$ . Ces résultats sont présentés à la figure II.D.9. Les compositions exactes utilisées sont données en annexe II.



**Figure II.D. 9 : Suivi des enthalpies libres de réduction de NiO par le propane (red), et de l'oxydation du nickel par l'oxygène (ox) en fonction de la température pour trois rapport  $O_2 / C_3H_8$  et pour différentes compositions gazeuses mesurées (cf. annexe II)**

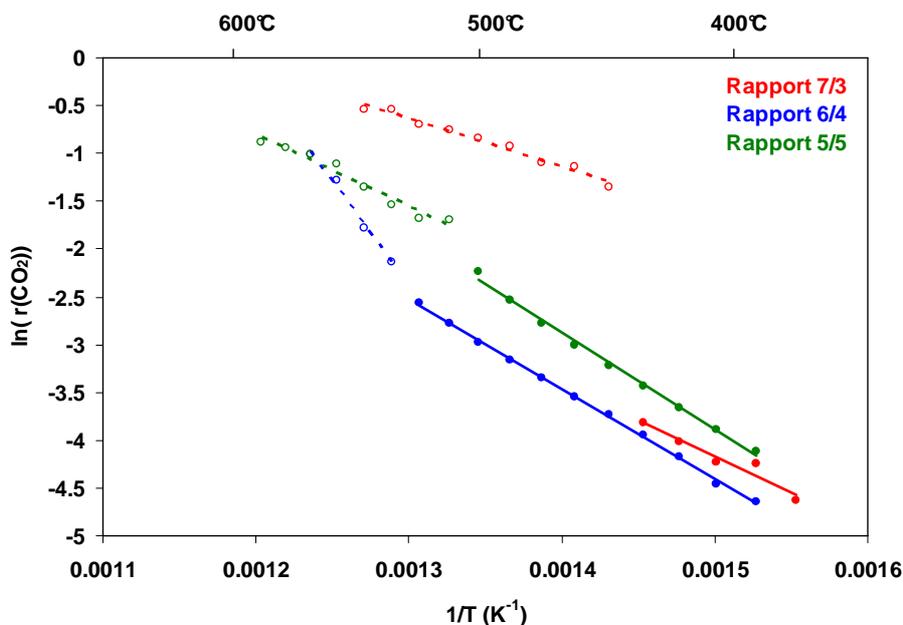
Tout d'abord, ces résultats montrent que quel que soit le rapport  $O_2 / C_3H_8$  utilisé, les variations d'enthalpies libres calculées sont relativement faibles. On retrouve une bascule entre les réactions II.9 et II.11, dans le domaine 500-600°C. Par contre, selon la composition utilisée, les températures auxquelles les droites se croisent ne correspondent pas exactement à la température  $T_{lim}(1)$  observé expérimentalement. Ceci est d'autant plus marqué pour le rapport 7/3 où la température  $T_{lim}(1)$  observée est de 440°C, alors que les enthalpies libres calculées se croisent à une température proche de 600°C. Par contre, ces valeurs sont assez proches dans le cas des rapports 6/4 et 5/5. En effet, pour ces deux rapports,  $T_{lim}(1)$  a été identifiée à 520°C environ, et les courbes thermodynamiques montrent une bascule dans le

domaine 520-600°C. On peut dès lors soupçonner que la température  $T_{lim}(1)$  observée expérimentalement correspond à la bascule qui a été observée lors de ces calculs d'enthalpie.

*En résumé* : Ces résultats montrent clairement que la stabilité chimique du nickel est très dépendante des conditions gazeuses. Ils permettent d'expliquer pourquoi les analyses DRX effectuées après une baisse de température présentent une phase d'oxyde de nickel. On peut par conséquent se demander si cette ré-oxydation a lieu à la température  $T_{lim}(1)$ , par analogie avec la température de bascule thermodynamique entre les deux réactions II.9 et II.11 (température limite de production de CO + H<sub>2</sub>).

### 3.3 Changement de régime cinétique

Concernant l'activité catalytique, seul le dioxyde de carbone est produit dans tout le domaine de température, CO et H<sub>2</sub> étant formés uniquement au-delà de la température limite  $T_{lim}(1)$ . Aussi, il est intéressant d'étudier la variation de vitesse de production de CO<sub>2</sub> avec la température. En coordonnées d'Arrhenius, on obtient le graphique de la figure II.D.10, et on peut remonter à l'énergie d'activation apparente de formation de CO<sub>2</sub>. Pour les points expérimentaux, nous avons choisi de les porter en fonction de la température de l'échantillon mesurée expérimentalement (donc en tenant compte des valeurs de  $\Delta T$  pour chaque mesure).



**Figure II.D. 10 : Représentation en coordonnées d'Arrhenius de la vitesse de production de CO<sub>2</sub> pour les trois rapports utilisés (en utilisant la température de l'échantillon).**

Quel que soit le rapport  $O_2 / C_3H_8$  considéré, les données se répartissent en deux domaines de température, mettant en évidence deux régimes cinétiques distincts. Aux températures faibles, les pentes sont pratiquement les mêmes et conduisent à une valeur moyenne de l'énergie d'activation apparente d'environ  $74 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Ceci indique l'existence d'un régime cinétique limitant unique quel que soit le rapport  $O_2 / C_3H_8$ . A plus haute température, la pente dépend du rapport, toutefois il faut être prudent sur l'interprétation car la conversion des réactifs est de plus en plus importante, de même que les phénomènes d'échauffement locaux. La « cassure » observée d'un domaine de température à l'autre pour chaque rapport correspond à la température limite  $T_{lim}(1)$  où commence la formation d'hydrogène et de monoxyde de carbone.

*En résumé* : Toutes ces analyses expérimentales amènent à la même conclusion. En effet, d'un côté, pour tous les rapports  $O_2 / C_3H_8$  étudiés, l'analyse DRX en fin d'expérience a montré la présence d'oxyde de nickel. D'un autre côté, également pour les trois rapports, il y a un changement important d'un point de vue cinétique, à la température limite  $T_{lim}(1)$ . Enfin, l'étude thermodynamique a mis en évidence que dans le domaine  $400\text{-}600^\circ\text{C}$ , deux réactions avec le nickel sont très favorables, dont l'une correspondant à l'oxydation du nickel (réaction la plus favorable à basse température). Toutes ces observations mettent en évidence une ré-oxydation du nickel en-dessous de  $T_{lim}(1)$ . En effet, un changement important de la surface du catalyseur peut expliquer la variation observée en coordonnées d'Arrhenius, correspondant à la transition  $Ni \rightarrow NiO$ . Ceci explique également que CO et  $H_2$  ne sont plus catalysés à basse température. La difficulté reste à mettre en évidence cette ré-oxydation, car elle est initialement un phénomène de surface. Les analyses DRX ne sont donc pas suffisantes dans ce cas, et des analyses XPS seraient complexes à mettre en œuvre.

#### 4. Activité catalytique à haute température ( $T > T_{lim}(2)$ )

Pour terminer ces discussions, la partie expérimentale a montré qu'à haute température ( $T > 560^\circ\text{C}$ ), et en particulier pour les rapports 7/3 et 6/4, que les activités catalytiques en CO et  $H_2$  deviennent plus importantes que celle en  $CO_2$ , pour des taux de conversion des réactifs très importants. Cette observation s'est confirmée lors du suivi des sélectivités en CO et  $CO_2$  (cf. figure II.D.2). De plus, dans le cas du rapport 6/4 quand  $T > T_{lim}(2)$ , l'activité catalytique n'évolue pratiquement plus avec la température et la quasi-totalité de l'oxygène est

consommée. Ce comportement suggère l'établissement d'un équilibre chimique entre les différents produits gazeux. En effet, le nickel est particulièrement connu pour catalyser la réaction du gaz à l'eau [10], encore appelée « water gas shift » ou WGS:



Pour vérifier ceci, une expérience préliminaire a été réalisée en plaçant 10 mg de nickel en présence de 3 %  $\text{CO}_2$  et 3 %  $\text{H}_2$  (flux total de  $10 \text{ l.h}^{-1}$ ). L'analyse en sortie de réacteur a montré que la composition gazeuse était d'environ 2 % de  $\text{H}_2$ , 2 % de  $\text{CO}_2$  et 1 % de  $\text{CO}$ , ce qui montre bien que cette réaction a lieu, et peut donc avoir une importance non négligeable dans le système étudié. Il a par ailleurs été vérifié que cette réaction a bien lieu sur le nickel (en testant ce mélange sans catalyseur). La présence de cet équilibre peut également expliquer que les énergies d'activation apparentes observées dans le domaine haute température pour les trois rapports  $\text{O}_2 / \text{C}_3\text{H}_8$  étudiés ne sont pas cohérentes entre elles.

La constante d'équilibre  $K$  de cette réaction a été comparée à la valeur expérimentale obtenue en appliquant la loi d'action de masse sur les pressions partielles des gaz obtenues dans les expériences, et ceci pour les trois rapports. Pour cela, de la même manière que précédemment, la pression partielle d'eau est estimée en réalisant un bilan de masse sur l'hydrogène. On a donc :

$$K_{\text{exp}} = \frac{p(\text{CO}_2) \cdot p(\text{H}_2)}{p(\text{CO}) \cdot p(\text{H}_2\text{O})} \quad \text{Equation II. 10}$$

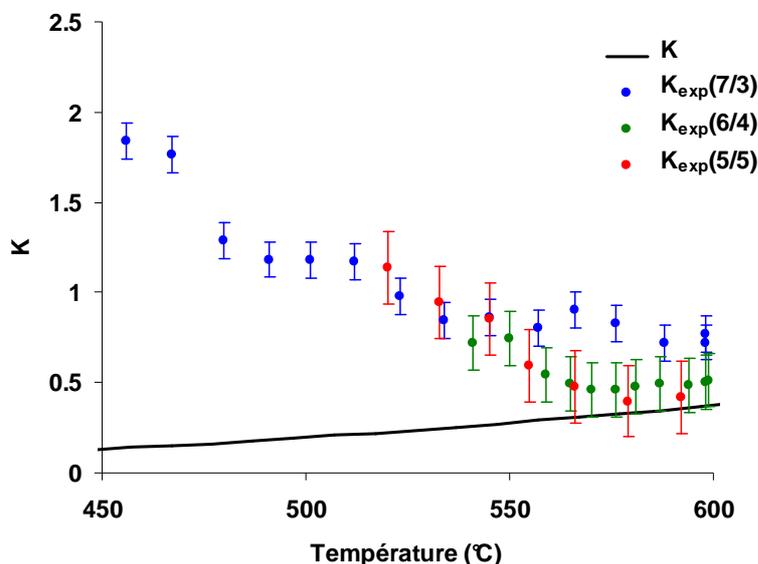
pour la constante expérimentale et

$$K = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}} \quad \text{Equation II. 11}$$

pour la constante calculée à partir des données thermodynamiques (Thermodata).

Les valeurs ainsi obtenues sont donc placées sur un même graphique en fonction de la température (cf. figure II.D.11). Cette représentation montre que dans le cas des trois rapports étudiés, à haute température, les valeurs de  $K_{\text{exp}}$  sont très proches de celles de l'équilibre de la réaction du gaz à l'eau.

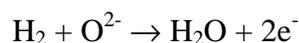
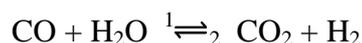
A plus faible température (et typiquement pour des taux de conversion de l'oxygène inférieures à 40-50 %), les valeurs obtenues sont plus éloignées de la constante d'équilibre, en accord avec les interprétations précédentes.



**Figure II.D. 11 : Comparaison entre la constante thermodynamique de la réaction du water gas shift K, et le produit des pressions partielles obtenues expérimentalement K<sub>exp</sub> (les erreurs sont moyennées par rapport à la reproductibilité des résultats)**

Ce type d'équilibre est grandement favorable au fonctionnement final d'une pile monochambre. En effet, le nickel est connu pour être particulièrement sélectif à la dissociation d'hydrogène (et c'est la principale raison pour laquelle il est utilisé dans les piles conventionnelles). De plus, une pile fonctionnant dans un milieu où règne cet équilibre permettra également d'oxyder le monoxyde de carbone, de manière indirecte. Cette affirmation repose sur le simple principe de Lechatelier.

Si l'on combine les deux réactions (réactions II.14 et I.4 respectivement) :



on peut voir que si l'oxydation de l'hydrogène a lieu, avec formation d'eau, l'équilibre du gaz à l'eau sera alors déplacé, et la réaction sera favorisée dans le sens 1. Le monoxyde de

carbone se recombine avec l'eau formée afin de produire de l'hydrogène et du dioxyde de carbone. L'hydrogène peut par conséquent être oxydé à son tour.

Cet équilibre est donc très intéressant pour la pile monochambre, car il permet d'électrocatalyser non seulement l'hydrogène, mais également, de façon indirecte, le monoxyde de carbone, ce qui peut permettre d'améliorer son rendement.

### 5. Conclusions

Cette étude catalytique a mis en évidence de nombreux paramètres importants pour le fonctionnement final d'une pile monochambre. En effet, une étude préliminaire de CGO a permis de déterminer l'activité catalytique de ce dernier, qui a montré une forte sélectivité pour l'oxydation totale du propane, mais cette activité pourra être négligée par rapport à celle du nickel. Suite à un large balayage de rapports  $O_2 / C_3H_8$ , il a été défini trois rapports qui ont été conservés pour toute l'étude, pour lesquels la pression partielle d'oxygène a été fixée à 6 % du mélange gazeux, notés 7/3, 6/4 et 5/5. L'influence de la température a été étudiée, et n'a pas montrée d'effet significatif sur l'activité catalytique, ni de problèmes de stabilité de cette dernière dans le temps.

De la même manière, des mesures ont été réalisées sur le nickel. L'étude a été faite sur les trois mêmes rapports, mais a montré un comportement très singulier de chacun d'eux. Pour le rapport 7/3, il a été mis en évidence une forte activité catalytique dans un large domaine de température pour l'oxydation totale et partielle du propane, formant  $CO + H_2$  et  $CO_2 + H_2O$ . Par ailleurs, il a également été remarqué que l'activité catalytique chute brutalement à environ  $440^\circ C$ , avec un décrochement important de la sur-température de l'échantillon. Concernant le rapport 6/4, le comportement à haute température a été similaire au premier rapport, la température « limite »  $T_{lim}(1)$  à laquelle l'activité catalytique chute se trouvant plutôt à  $530^\circ C$ . A plus basse température, seule l'oxydation totale du propane a lieu, mais l'activité catalytique devient alors très faible. Enfin, pour le dernier rapport 5/5, il a été montré que les productions de  $CO$  et  $H_2$  sont particulièrement instables. De la même manière, le catalyseur a montré une désactivation importante au cours du temps, comparé aux deux autres rapports. Ceci a été attribué à des phénomènes locaux d'empoisonnement par dépôt de carbone à la surface du nickel, validée par des expériences de TPO.

Tous les échantillons traités ici en température ont montré une ré-oxydation partielle du nickel à basse température. Une étude thermodynamique a par conséquent été réalisée, et a montré qu'aux températures étudiées, il est possible d'observer la formation de d'oxyde de nickel. Une faible température favorise la formation de l'oxyde, tandis qu'une haute température favorise sa réduction par le propane. L'existence d'une température  $T_{lim}(1)$  expérimentale et suggérée par les calculs thermodynamiques est corroborée par le changement d'un régime cinétique de production de  $CO_2$  seul, à une compétition entre l'oxydation partielle et l'oxydation totale.

A  $T > T_{lim}(2)$ , il a été montré que le nickel catalyse la réaction du gaz à l'eau, encore appelée « water gas shift ». Cette réaction serait *a priori* très favorable au fonctionnement d'une pile SOFC monochambre.

Il y a donc bien trois domaines à considérer pour les trois rapports selon la température :

- $T > T_{lim}(2)$  : équilibre du gaz à l'eau (Ni métallique)
- $T_{lim}(1) < T < T_{lim}(2)$  : Compétition entre oxydation partielle et oxydation totale (Ni métallique)
- $T < T_{lim}(1)$  : Oxydation totale du propane (NiO)

La suite de l'étude concerne la réalisation d'une anode cermet Ni – CGO pour réaliser des mesures électriques dans le mélange gazeux  $O_2 / C_3H_8$  afin d'observer son comportement en fonction des variables opératoires (rapport  $O_2 / C_3H_8$  et température).

### Références bibliographiques

- [1] **B.C. Enger, Rude Lodeng, and A. Holmen**, A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts, **Applied Catalysis A : General**, Vol. 346, Issue 1-2, p. 1-27 (2008)
- [2] **A. Trovarelli, C. de Leitenburg, M. Boaro, G. Dolcetti**, The utilization of ceria in industrial catalysis, **Catalysis Today**, Vol. 50, Issue 2, p. 353-367 (1999)
- [3] **K. Jun, H. Roh, K. V. R. Chary**, Structure and Catalytic Properties of Ceria-based Nickel Catalysts for CO<sub>2</sub> Reforming of Methane, **Catalysis Surveys of Asia**, Vol. 11, Issue 3, p. 97-113 (2007)
- [4] **J. T. Richardson, R. Scates, M.V. Twigg**, X-ray diffraction study of nickel oxide reduction by hydrogen, **Applied catalysis A : General**, Vol. 246, Issue 1, p. 137-150 (2003)
- [5] **C. Li, Y.W. Chen**, Temperature-programmed-reduction studies of nickel oxide/alumina catalysts: effects of the preparation method, **Thermochemica Acta**, Vol. 256, p. 457-465 (1995)
- [6] **A.L. Dicks**, Hydrogen generation from natural gas for the fuel cell systems of tomorrow, **Journal of Power Sources**, Vol. 61, p. 113-124 (1996)
- [7] **J.B. Wang, Y. Wu, T. Huang**, Effects of carbon deposition and de-cocking treatments on the activation of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> in CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over Ni/yttria-doped ceria catalysts, **Applied Catalysis A : General**, Vol. 272, p. 289-298 (2004)
- [8] **M. C. J. Bradford, M. A. Vannice**, Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts I. Catalyst characterization and activity, **Applied catalysis A : General**, Vol. 142, Issue 1, p. 73-96 (1996)
- [9] **R. Haugsrud**, On the high-temperature oxidation of nickel, **Corrosion science**, Vol.45, Issue 1, p. 211-235 (2003)
- [10] **M.J.C. Bradford, M. A. Vannice**, Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts II. Reaction kinetics, **Applied Catalysis A: General**, Vol. 142, p. 97-122 (1996)



## **Chapitre III.      Elaboration et propriétés électriques d'un cermet Ni-CGO**

Jusqu'à présent, l'étude a été focalisée sur les propriétés catalytiques des poudres de nickel et de CGO, constituants de l'anode cermet Ni-CGO. Il convient à présent d'effectuer un certain nombre de caractérisations électriques de cette dernière. En effet, une anode doit permettre l'oxydation électrochimique d'un gaz (réducteur). Elle doit donc présenter une conductivité électrique suffisante pour assurer le transport des électrons issus de la réaction. Par ailleurs, ces mesures de conductivité sont un moyen de vérifier la stabilité du nickel, compte tenu des résultats qui ont été obtenus précédemment.

Pour réaliser cette étude, il est nécessaire d'élaborer un électrolyte support CGO, et de le caractériser pour contrôler sa densité et sa conductivité. Cette étape validée, l'anode Ni-CGO sera élaborée, et celle-ci devra satisfaire à un certain nombre de contraintes de mise en forme (notamment pour les mesures électriques). Les mesures de conductivité électriques des anodes seront réalisées dans des conditions similaires aux mesures catalytiques. Une discussion des résultats obtenus sera effectuée, en rapport avec les résultats obtenus au chapitre précédent.

### **A. Elaboration d'une anode cermet Ni-CGO**

#### **1. Elaboration de l'électrolyte support**

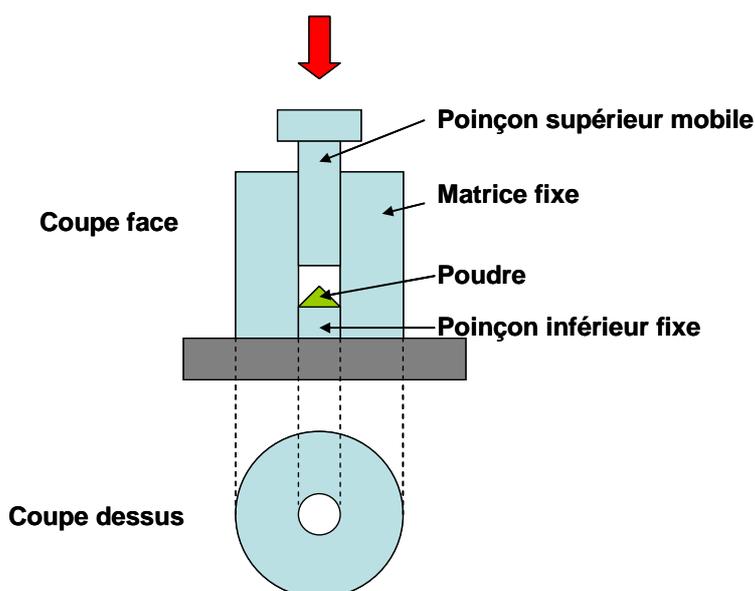
Bien que l'étude bibliographique nous ait indiqué que les meilleures performances sont obtenues grâce à des anodes support, permettant d'obtenir des électrolytes particulièrement minces, le choix ici réalisé a été de conserver un électrolyte support. Cela permet principalement de simplifier l'élaboration, car réaliser un électrolyte dense par une technique de dépôt comme la sérigraphie n'est pas simple, contrairement à une pastille dense (la densité devant être supérieure à 90 % pour notre application).

##### **1.1 Pressage et frittage**

Afin d'élaborer l'électrolyte support CGO le plus adapté à notre étude, nous avons envisagé divers protocoles de frittage de la poudre commerciale utilisée pour les tests

catalytiques. L'étape de tamisage a été conservée, afin d'éviter des hétérogénéités dans la pastille finale. Le pressage a été réalisé à l'aide d'une presse Lloyd Instruments™ modèle LR 50K. Cette étape se réalise à l'aide d'une matrice de pressage uniaxial de diamètre  $\phi = 22$  mm, matrice décrite à la figure III.A.1. Le système de pressage se compose d'une matrice fixe, d'un poinçon inférieur fixe (reposant sur le support de la presse), et la poudre est emprisonnée à l'intérieur de la matrice grâce au poinçon supérieur mobile.

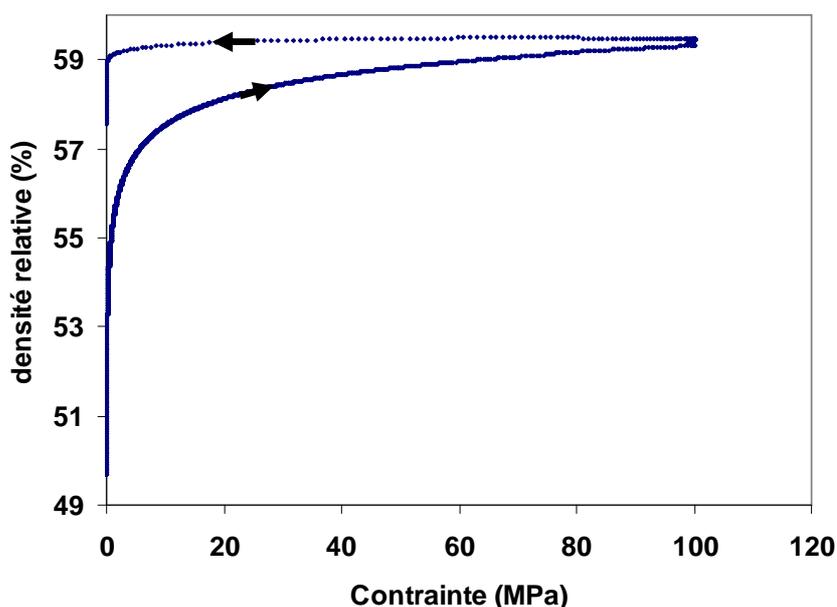
L'objectif étant de travailler sur la partie anodique, l'influence de l'épaisseur de l'électrolyte n'a pas été étudiée. Le choix qui a été fait ici est de réaliser des électrolytes relativement épais (environ 1,5 mm) afin de limiter les phénomènes de rupture lors de la mise en forme par sérigraphie. En effet, il arrive régulièrement que des pastilles trop fines se brisent lors du passage de la raclette qui dépose l'encre de sérigraphie. Pour réaliser de telles pastilles, trois grammes de poudre de CGO sont utilisés pour chacune des pastilles.



**Figure III.A. 1: Schéma de la matrice de pressage uniaxial**

Le protocole de pressage utilisé a consisté à appliquer une contrainte progressive, à une vitesse d'avancement du poinçon supérieur de  $2 \text{ mm.min}^{-1}$  jusqu'à une valeur de 100 MPa. Cette valeur est alors maintenue pendant 2 min, puis le relâchement se fait à la même vitesse de  $2 \text{ mm.min}^{-1}$ . Une courbe de compression peut alors être réalisée, connaissant la masse volumique de CGO ( $7,22 \text{ g.cm}^{-3}$ ), ainsi que l'épaisseur du comprimé cru (1,9 mm). Ce graphique est représenté à la figure III.A.2. L'allure de la courbe de compression montre que la densité relative du comprimé augmente avec la contrainte, pour tendre à se stabiliser à partir

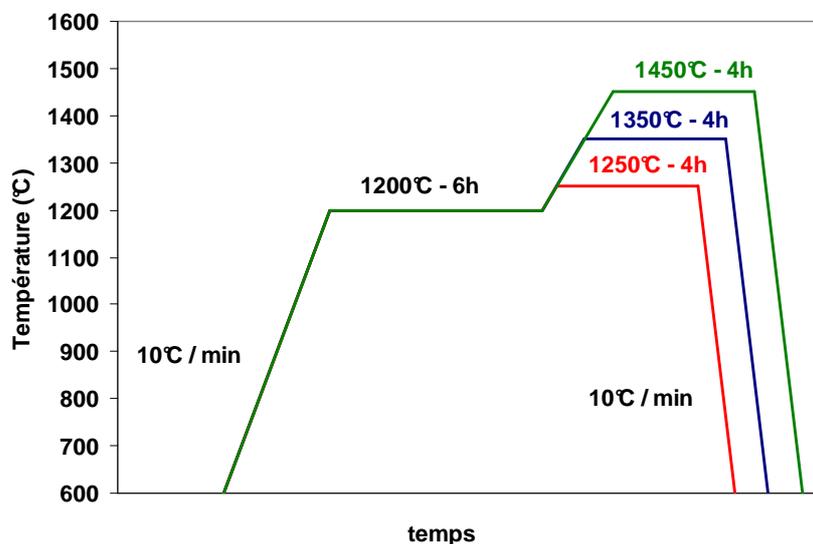
de 20 MPa. Une contrainte de 100 MPa permet d'atteindre une densité relative à cru de 59 %, valeur restant alors stable lors du relâchement. Elle est suffisamment importante pour pouvoir réaliser le recuit de frittage des comprimés. En effet, il est connu que l'étape de frittage nécessite une densité comprise entre 40 et 60 % pour pouvoir se réaliser sans dégradation de la céramique pendant le recuit [1]. La géométrie des grains de CGO, qui a été présentée à la figure II.A.2 est relativement uniforme, et peut être considérée comme sphérique, ce qui est un atout positif pour l'étape de densification.



**Figure III.A. 2 : Courbe de compression d'une pastille de CGO de diamètre 22 mm pour 3 grammes de poudre**

Les comprimés ont ensuite été frittés en utilisant différents protocoles de recuit. D'après W. Porchez, qui a étudié le frittage de CGO par dilatométrie, la densification commence principalement à partir de 800°C, et continue jusqu'à 1500°C, avec un maximum de vitesse de retrait à 1200°C [2]. Pour nos expériences, tous les échantillons ont donc initialement été placés dans un four à 1200°C pendant six heures, ce qui correspond au maximum de vitesse de retrait observé. Ensuite, un second palier de température a été réalisé à trois températures différentes (1250, 1350 et 1450°C) pendant quatre heures, afin de voir quelle est l'influence de ce frittage sur la conductivité finale de l'électrolyte. Toutes les rampes de température, qu'elles soient réalisées lors du chauffage ou du refroidissement s'effectuent à une vitesse de 10°C.min<sup>-1</sup>. Elles peuvent s'opérer plus lentement, en particulier lors du refroidissement, car l'inertie thermique du four limite la vitesse de refroidissement. Les protocoles utilisés ici sont

représentés à la figure III.A.3. Il est à noter que pour tous les frittages réalisés, les pastilles sont immergées dans de la poudre de CGO. Cette précaution permet d'éviter la diffusion de l'alumine composant le creuset dans l'électrolyte.



**Figure III.A. 3 : Protocoles de recuit testés pour le frittage des pastilles de CGO.**

Suite à cette étape, les échantillons se présentent sous forme de pastilles de couleur beige apparemment denses, pouvant facilement être brisées en cas de chute, ou de toute autre contrainte importante lors des manipulations. Des mesures de densités relatives ont été réalisées par poussée d'Archimède, dans l'alcool, afin de déterminer si le recuit a une influence sur la densité. Les mesures réalisées pour les trois pastilles ont montré des taux de densification pratiquement identiques et reproductibles, d'environ 93-94 %. Cette valeur est suffisante dans le cadre de notre étude, compte tenu du fait qu'il n'y a pas de séparation physique entre l'anode et la cathode dans le cas d'une pile monochambre car l'électrolyte ne doit pas jouer le rôle de membrane étanche. Les contraintes concernent essentiellement les propriétés électriques.

### 1.2 Caractérisations électriques – impédance complexe

Traditionnellement, les mesures de conductivité électrique sont réalisées grâce à des méthodes dites « 4 points », permettant d'obtenir la valeur de la conductivité intrinsèque des matériaux en imposant un courant continu. Dans le cas présent, CGO étant conducteur ionique (par ions oxygène  $O^{2-}$ ), imposer un courant continu sur ce type d'échantillons va provoquer la

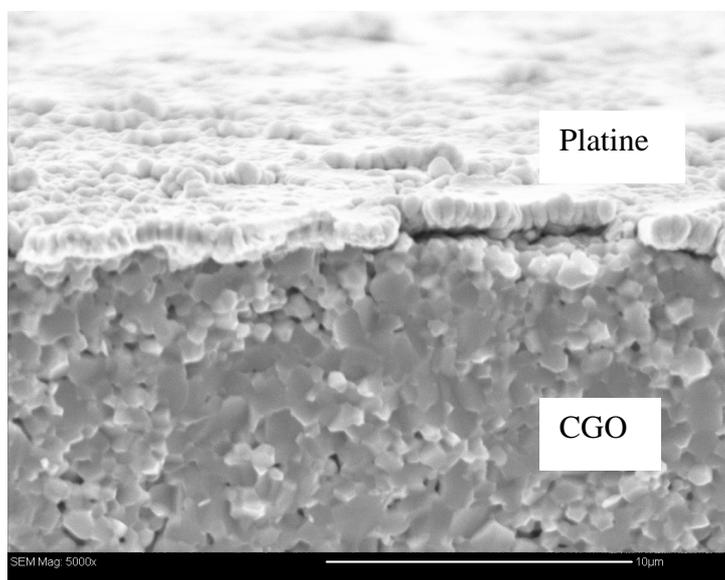
polarisation de l'échantillon et l'accumulation de ions oxygènes aux électrodes. Cette polarisation va progressivement rendre le matériau isolant qui se comporte alors comme une capacité. D'un point de vue expérimental, ce phénomène va provoquer une augmentation progressive de la résistance de l'échantillon dans le temps, rendant impossible cette mesure.

Pour pallier ce problème, il est possible d'utiliser la spectroscopie d'impédance complexe. Son principe (détaillé en annexe III) est d'imposer un potentiel alternatif sur une cellule de mesure, et le courant induit dans l'échantillon est mesuré. Cette mesure permet de déduire l'impédance  $Z$  du matériau, qui est un nombre complexe défini par un module  $|Z|$  et un déphasage  $\Phi$ . A une fréquence fixe,  $Z$  représente un point dans un plan, soit en coordonnées polaires ( $|Z|, \Phi$ ), soit en coordonnées cartésiennes ( $\text{Re}(Z), \text{Im}(Z)$ ), qu'on appellera dans les deux cas plan de Nyquist. En réalisant un balayage en fréquence, on obtient une série de points formant des arcs de cercles. Chacun de ces arcs de cercles est représentatif d'une résistance dans le matériau. Cela peut être la conductivité intrinsèque du matériau (hautes fréquences :  $10^6$ - $10^7$  Hz), ou un blocage dû à des joints de grains ou de la porosité (moyennes fréquences :  $10^5$ - $10^3$  Hz), ou encore des résistances aux électrodes (basses fréquences :  $< 10^2$  Hz)

Pour réaliser ces mesures, il est nécessaire de préparer des échantillons spécifiques. Notre choix s'est porté vers des cellules dites symétriques, à deux points. Les électrodes sont déposées sur la cellule grâce à une technique de pulvérisation cathodique. Une cible de platine est placée face à l'échantillon, et mise sous tension en présence d'une faible pression partielle d'argon. Cette polarisation permet la création d'un plasma froid, composé d'électrons, d'ions et de photons. Le champ électrique qui découle de cette polarisation accélère les particules chargées, qui vont entrer en collision avec la cible de platine, provoquant la pulvérisation du platine. Ce dernier vient alors se déposer sur l'échantillon. Cette technique permet de réaliser des dépôts très fins (typiquement de l'ordre de la dizaine ou centaine de nanomètres, selon le temps de dépôt).

Dans le cas présent, des électrodes de platine sont déposées sur chaque face de la pastille d'électrolyte. Une expérience préliminaire a permis de montrer qu'il est nécessaire d'opérer une légère rectification des pastilles avant de réaliser ce dépôt. En effet, les mesures sur des échantillons brut sont parasitées du fait de l'existence d'une couche de forte résistivité en

périphérie (environ  $\sim 1 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$  à  $220^\circ\text{C}$ ). Cette couche peut facilement être retirée grâce à un polissage avec un disque P120, pendant quelques minutes, puis avec un disque P240, afin d'affiner la surface de la pastille. Les électrodes sont réalisées par l'intermédiaire de deux dépôts successifs (une face puis l'autre). Chaque dépôt dure 30 min sous un courant de 60 mA, ce qui permet de réaliser des couches de  $0,45 \mu\text{m}$  d'épaisseur. Pour terminer cette préparation, la pastille est une nouvelle fois abrasée, mais cette fois-ci pour éliminer tout le platine pouvant se trouver sur la tranche de la pastille. Cette opération se fait grâce à un disque de type P240. La tenue mécanique de ces couches a été vérifiée par MEB après les mesures d'impédance complexe. La figure III.A.4 montre un exemple de dépôt de platine sur une pastille frittée.



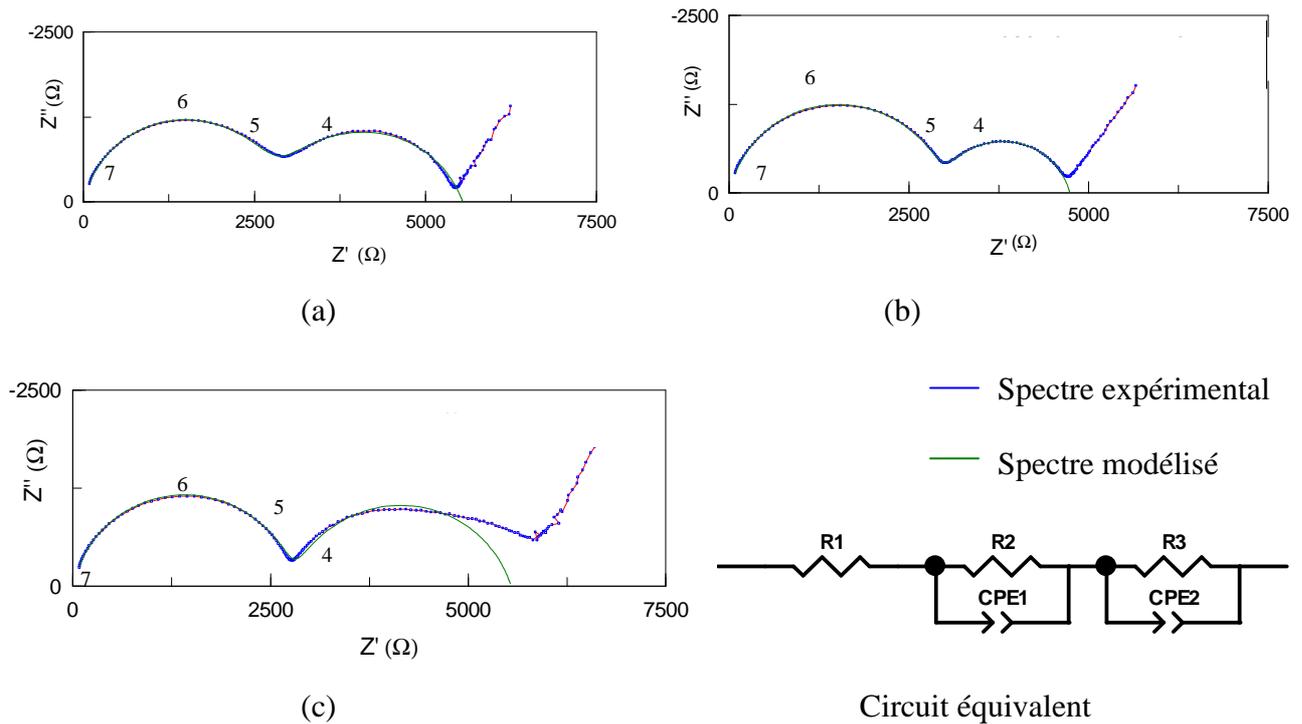
**Figure III.A. 4 : Adhérence des électrodes de platine après les tests d'impédance complexe.**

Les échantillons sont alors placés dans un four tubulaire vertical dédié à ce type de mesures, la description complète du dispositif étant déjà donnée dans la thèse de D. Rotureau [3]. Succinctement, le porte échantillon est une pièce en acier à laquelle sont fixées des câbles en platine, gainés avec de l'alumine pour éviter tout court-circuit avec le porte-échantillon. L'échantillon repose également sur une pièce d'alumine. Le four et le porte-échantillon sont reliés à la terre, afin de limiter les phénomènes d'inductance à très haute fréquence. Les échantillons sont placés sous air (flux de  $2 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ ) et les mesures de conductivité sont réalisées à différentes températures après un temps de stabilisation de deux heures. Pour réaliser cette mesure, un impédance-mètre modèle HP 4192A est utilisé, permettant des mesures allant de

13 MHz à 5 Hz. Etant donné que les mesures réalisées ici n'ont pas pour objectif d'identifier des phénomènes liés aux électrodes, et que le platine est particulièrement stable en température sous air, une tension crête à crête de 100 mV est utilisée, permettant un bon compromis entre la résolution de l'appareillage, et la qualité de la mesure.

La figure III.A.5 montre les spectres d'impédance obtenus (a), (b) et (c) à 220°C pour chaque pastille, ainsi que la modélisation qui y a été associée. Le circuit équivalent (d) est également représenté. La température choisie permet d'observer les deux principales contributions dans un même diagramme de Nyquist, avec une très bonne résolution de l'appareillage. Les spectres représentent la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle. R1 correspond à une résistance pure, qui est la somme de toutes les contributions purement résistives (résistance de la couche de platine par exemple). Sa valeur est très proche de 0 dans le cas présent et sera donc négligée. R2 correspond à la réponse des grains et est attribuée à l'arc de cercle observé à haute fréquence ( $10^5$ - $10^7$  Hz). Cette résistance est représentative de la conductivité intrinsèque du matériau. Une troisième contribution (attribuée à R3) à moyenne fréquence ( $10^3$ - $10^4$  Hz), se présente sous la forme d'un simple arc de cercle ou de la somme de plusieurs contributions, et est attribuée aux facteurs de blocage (porosité, joints de grains). Enfin, à plus basse fréquence ( $10^1$ - $10^2$  Hz), la courbe présente une droite de pente proche de 45°, attribuée aux phénomènes localisés aux électrodes.

Chacune de ces contributions est modélisée à l'aide d'un circuit équivalent R//C, où C est considéré comme un élément de phase constante (CPE) afin de prendre en compte les décentrages des arcs de cercles correspondant aux hétérogénéités du matériau. Le circuit équivalent permet de modéliser la réponse liée aux grains pour toutes les pastilles. Cependant, on peut voir que pour le protocole de recuit à 1450°C, l'arc de cercle correspondant aux facteurs de blocage n'est pas correctement modélisé. Il est possible que pour ce recuit, cette contribution soit en réalité constituée d'au moins deux parties. En effet, le facteur de blocage peut correspondre à la porosité, aux joints de grain, ou encore à des impédances de contact de l'électrode. Toutefois, notre étude portant ici sur la conductivité intrinsèque de CGO (R2), l'arc de cercle correspondant à cette conductivité est correctement modélisé quel que soit le frittage de pastille effectué. Les facteurs de blocage (R3) ne seront donc utilisés qu'à titre comparatif.



**Figure III.A. 5 : Modélisations des spectres obtenus pour les mesures d'impédance complexe à 220°C avec une tension de 100 mV pour les trois pastilles frittées (a) 1250°C, (b) 1350°C et (c) 1450°C et circuit équivalent utilisé (d).**

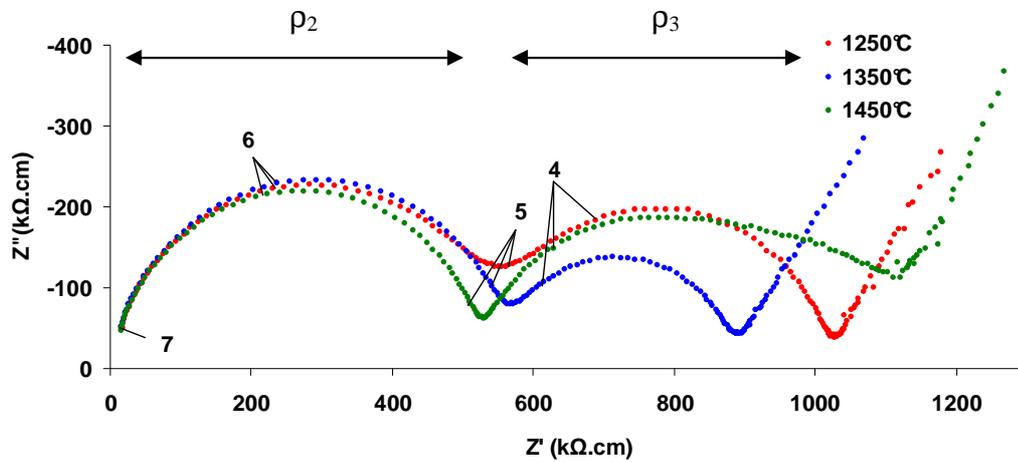
Pour chaque pastille, l'impédance a été mesurée en fonction de la température, de 180 à 360°C. On peut calculer la résistivité  $\rho$  selon l'équation III.1 :

$$\rho = \frac{RS}{l} \quad \text{Equation III. 1}$$

où  $R$  est la résistance modélisée pour un arc de cercle obtenu,  $l$  l'épaisseur de l'échantillon et  $S$  la surface d'électrode. On peut ainsi définir  $\rho_2$  et  $\rho_3$ , correspondant aux résistivités calculées à partir de  $R2$  et  $R3$ .

Les résistivités des trois pastilles sont comparées à une température identique de 220°C et représentées figure III.A.6. Concernant la première contribution à haute fréquence, la résistivité  $\rho_2$  obtenue est voisine de 500 k $\Omega$ .cm quel que soit le recuit. Cette régularité est tout à fait normale, car cette contribution est représentative de la conduction intrinsèque du matériau, correspondant au transport des ions oxygène dans les grains de CGO. Par contre, la contribution des facteurs de blocage varie en fonction de la température de recuit. En effet, le recuit à 1250°C présente une résistivité  $\rho_3$  d'environ 500 k $\Omega$ .cm, et le recuit à 1450°C une

valeur de plus de 600 kΩ.cm. Par contre, celle obtenue pour le recuit à 1350°C est beaucoup plus faible (environ 320 kΩ.cm). La pastille présentant les performances les plus intéressantes pour notre étude est donc celle qui est frittée à une température de 1350°C.



**Figure III.A. 6 : Mesures d'impédance complexe à 220°C pour les différents recuits**

Connaissant la résistivité intrinsèque du matériau  $\rho_2$ , on peut calculer la conductivité  $\sigma_2$  selon l'équation III.2, en particulier pour la contribution des grains :

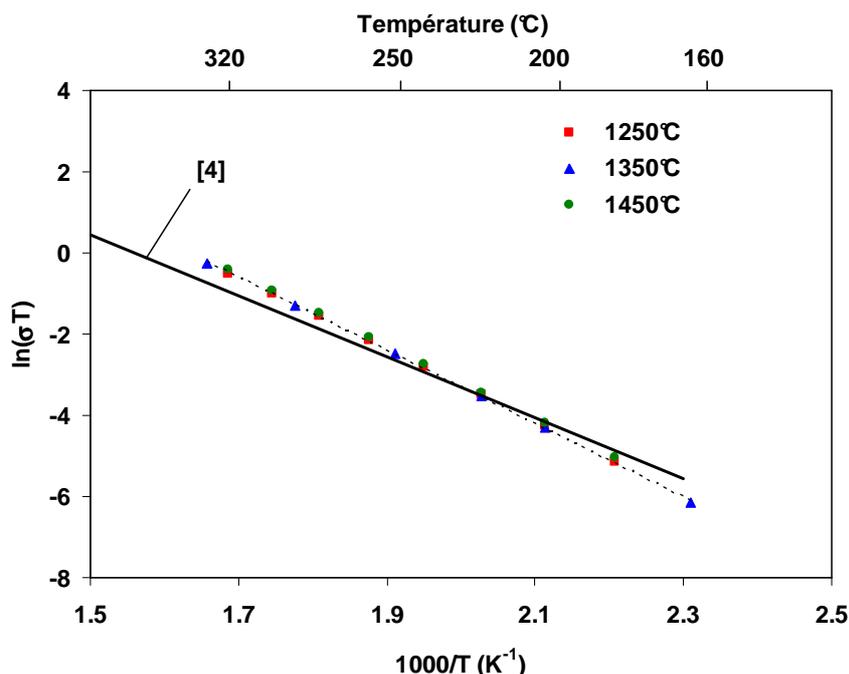
$$\sigma_2 = \frac{1}{\rho_2} \quad \text{Equation III. 2}$$

Dans le cas des conducteurs ioniques, les variations de la conductivité  $\sigma_2$  avec la température sont données par l'équation III.3 :

$$\sigma_2 T = A \exp\left(\frac{-E_A}{kT}\right) \quad \text{Equation III. 3}$$

où A est une constante, k la constante de Boltzman, T la température, et  $E_A$  l'énergie d'activation. On peut donc déterminer l'énergie d'activation en traçant  $\ln(\sigma_2 T)$  en fonction de  $1/T$ . La figure III.A.7 représente les courbes obtenues pour les trois températures de recuit. Quelle que soit cette dernière, les points s'alignent sur une même droite avec un coefficient de corrélation proche de 1. La pente de cette droite permet de déterminer la valeur de l'énergie d'activation de cette conduction, soit 0,77 eV (cf. figure III.A.7), ce qui est très voisin des

valeurs de la bibliographie (0,75 eV [4]). La mesure expérimentale des résistances étant difficile au-delà de 320°C (les valeurs mesurées étant trop faibles pour être exploitées correctement), il est nécessaire d'estimer la conductivité de l'électrolyte à la température de fonctionnement d'une pile monochambre, à savoir environ  $5.10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  à 550°C. Cette extrapolation est possible compte tenu du fait que des nombreuses études qui ont été réalisées sur CGO, ne montrant pas de variations de l'énergie d'activation en fonction de la température [5-6].



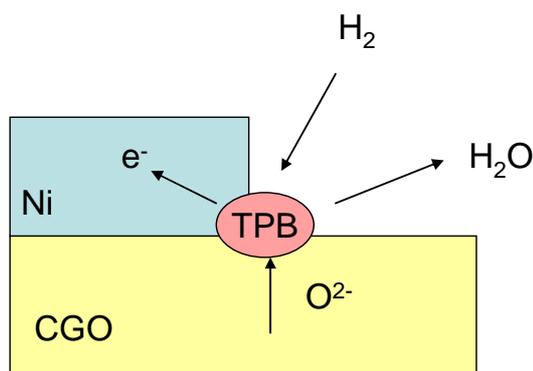
**Figure III.A. 7 : Variation de la conductivité de grain de l'électrolyte CGO en fonction de la température obtenue pour les trois protocoles de frittage, et comparé à un résultat obtenu par Cheng et co. [4]**

*En résumé :* Au cours de cette étape d'élaboration de l'électrolyte support, nous avons établi le protocole de mise en forme de pastilles frittées de CGO et caractérisé les échantillons obtenus pour trois températures de recuit différentes. Bien que les densités relatives d'électrolyte ne soient pas très proches de 100 %, comme cela serait nécessaire pour une application de type SOFC conventionnelle, elles sont néanmoins suffisantes pour une application monochambre. Les caractérisations électriques ont montré que le protocole de frittage le plus adapté est un palier de température à 1200°C pendant 6 heures, suivi d'un second palier de 4 heures à 1350°C. Les mesures de conductivité en fonction de la température ont montré une énergie d'activation similaire à celle observée dans la littérature, validant ainsi cette étape de préparation.

## 2. Elaboration de l'anode

### 2.1 Cahier des charges

Une fois l'électrolyte préparé et caractérisé, il est nécessaire de procéder à l'élaboration de l'anode qui sera déposée sur ce support. Notre choix s'est porté vers le dépôt par sérigraphie. Concernant le choix des proportions relatives de Ni et CGO, il faut reprendre le cahier des charges d'une anode, afin d'effectuer un choix judicieux. Le fonctionnement général d'une anode conventionnelle est donné figure III.A.8.



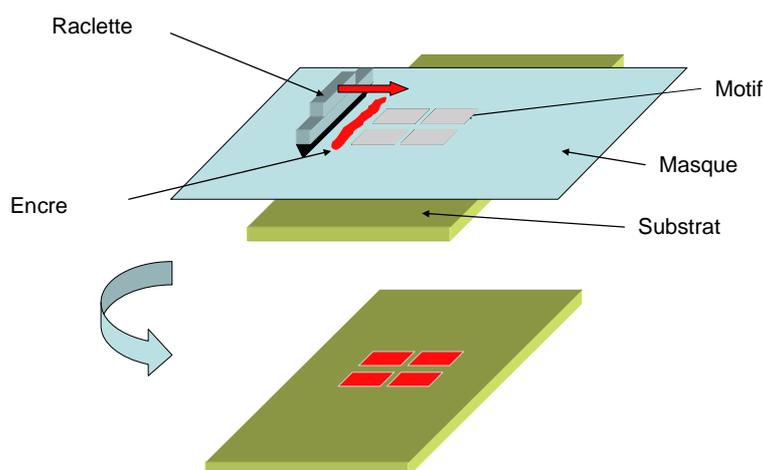
**Figure III.A. 8 Schéma général de fonctionnement d'une électrode à hydrogène (TPB : Triple Phase Boundary : Zone de point triple)**

L'oxydation de l'hydrogène fait intervenir trois phases différentes. En effet, pour réaliser cette réaction, CGO doit être présent pour apporter les ions  $O^{2-}$ , le nickel pour transporter les électrons, et le gaz pour apporter le combustible. La réaction a donc lieu à la rencontre de ces trois phases, appelée zone de point triple. Dans une représentation en trois dimensions, cette zone correspond à des lignes. Maximiser ces lignes au sein du cermet améliorera donc la qualité des anodes. Il faut par conséquent optimiser les quantités de nickel et de CGO. Trop de CGO ne permettra pas la percolation électrique de la phase métallique. Une étude préliminaire a montré qu'une proportion de 50 % en masse de NiO ne suffit pas à assurer la percolation de la phase métallique. Par contre, à partir de 60 % en masse de NiO, cette percolation est assurée. Cette proportion correspond pour un cermet final à 51 % Vol. de nickel et 49 % Vol. de CGO. Les granulométries de CGO et du nickel sont relativement proches, ce qui signifie que l'on peut considérer que la phase céramique percole également. Par ailleurs, les différents auteurs ayant étudié l'influence de la composition et les seuils de percolation sont unanimes pour valider cette composition comme étant le meilleur compromis. Ainsi, dans ces conditions, on est certain que toute l'épaisseur de l'anode sera

mise à profit pour créer des lignes de point triple, en limitant au maximum les zones inactives (seulement du nickel, ou seulement du CGO). De cette observation se déduit également l'importance d'obtenir un mélange très homogène. Nous nous contenterons donc d'optimiser l'étape de sérigraphie de l'anode, afin d'obtenir des cermetes homogènes en mélange, et dont l'épaisseur est bien contrôlée. Une porosité de l'ordre de 50 % est acceptable pour l'électrode, car elle permet d'assurer le transport des espèces gazeuses en limitant les problèmes de diffusion.

### 2.2 Principe du dépôt : la sérigraphie

Le dépôt par sérigraphie est une technique qui a été largement étudiée au centre SPIN. Son principe est représenté schématiquement à la figure III.A.9. Le procédé consiste à réaliser une encre visqueuse contenant le composé à déposer sous forme de poudre, ainsi qu'une certaine quantité de liant (minéraux et / ou organique) et de solvants, qui vont permettre d'obtenir une viscosité adaptée au dépôt. Le substrat sur lequel l'encre doit être déposée est alors placé sous un masque, contenant un motif (généralement une grille métallique), au travers duquel l'encre peut traverser. Une raclette est utilisée étendre l'encre sur la longueur du motif. Le matériel utilisé ici est un modèle Aurel™ C890.



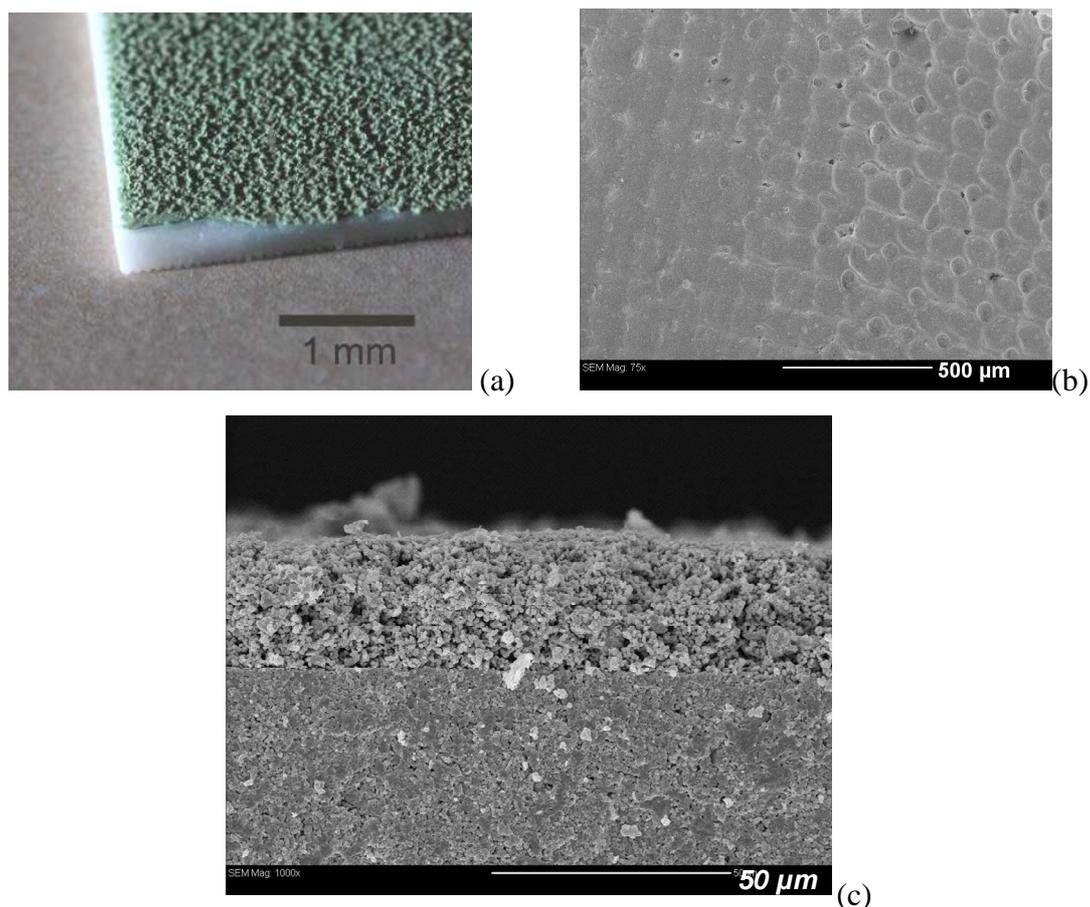
**Figure III.A. 9 : Principe du dépôt par sérigraphie**

Cette technique permet notamment, grâce à une optimisation des compositions utilisées et à une bonne maîtrise du dépôt, d'obtenir des dépôts non seulement homogènes en épaisseur, mais également avec une microstructure reproductible.

### 2.3 Optimisation du dépôt

L'optimisation a été réalisée en trois étapes. Dans un premier temps, l'encre a été préparée à partir d'une composition de 60 % massique NiO et 40 % CGO. Le protocole de préparation des poudres est le même que celui qui a été présenté au chapitre II.A (broyage du nickel et tamisage des deux poudres), car le motif poreux est composé d'une grille métallique, dont les mailles sont espacées de 100  $\mu\text{m}$ . Les deux poudres sont mélangées manuellement. La composition de l'encre a été formulée à partir d'un mélange conventionnel utilisé au laboratoire, contenant un liant organique fourni par la société ESL<sup>TM</sup> Europe (liant ESL V400A), représentant 40 % de la masse de poudre, ainsi que 8 gouttes de solvant par gramme de poudre utilisée (solvant ESL T404). Une fois le dépôt réalisé, les couches sont séchées à l'étuve à 130°C. Enfin, pour assurer une bonne cohésion des grains entre eux, et faire adhérer la couche de sérigraphie au substrat, un protocole de recuit à 1200°C pendant 2 heures a été réalisé. Cette première encre de sérigraphie a rapidement présenté un aspect « granuleux ». Les premiers tests de couches ont montré le même aspect, comme illustré sur la figure III.A.10 (a).

Dans un second temps, une étape de mélangeage préliminaire pendant environ 30 min a été ajoutée. Elle est réalisée à l'aide d'un Ultraturrax ©, appareil constitué d'une vis sans fin dans laquelle l'encre est broyée, malaxée, et homogénéisée. A la suite de cet essai, un lot unique d'encre a été préparé pour le reste de l'étude, afin d'éviter d'éventuelles sources de non reproductibilité. Une vue de dessus des dépôts est présentée à la figure III.A.10 (b). Cette image montre une hétérogénéité de l'épaisseur des couches dont la régularité correspond à un quadrillage dont chaque côté est espacé d'environ 100  $\mu\text{m}$ , ce qui correspond exactement à la taille du maillage du motif. Ce problème apparaît donc lié au fait que lors du dépôt, le maillage est trop près de l'échantillon (car la pastille est particulièrement épaisse). Dans les faits, lorsque l'encre est déposée, elle reste en contact avec l'écran et prend sa forme.



**Figure III.A. 10 : Macrophotographie d'une anode préparée (a) et en microscopie à balayage vue de dessus (b) et vue sur la tranche (c) après optimisation.**

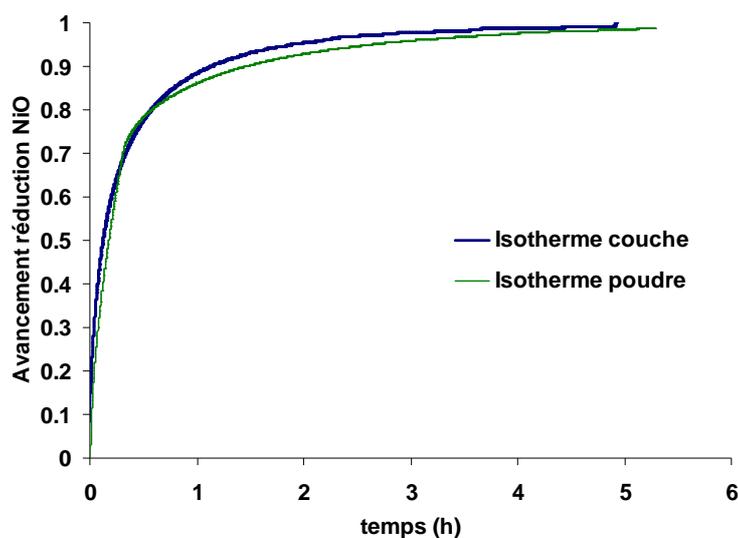
Dans un troisième temps, l'écran a été surélevé pour l'éloigner de l'échantillon. Cette opération a été réalisée grâce à des plaquettes d'alumine, disposées sur les coins du motif, permettant de laisser un espace d'environ 1 mm entre l'échantillon et l'écran. Cette optimisation simple a permis de réaliser par la suite des couches particulièrement homogènes d'environ 5 μm par passage de raclette. Après dépôt, chacune d'elles est étuvée pendant environ 10 min à 130°C, afin d'éliminer le solvant organique, et de la solidifier. Pour obtenir des anodes plus épaisses, des séries de dépôts-séchages successifs sont réalisées. Ainsi, 5 passages successifs correspondent à une anode de 25 μm d'épaisseur, comme illustré à la figure III.A.10 (c). Ce protocole a par ailleurs montré une bonne reproductibilité des couches réalisées.

Un recuit de l'anode est ensuite réalisé. Le choix ici fait est de conserver le protocole déjà mis en place lors des thèses antérieures, qui consiste en une rampe à 10°C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 1200°C, puis un palier pendant deux heures à cette température. L'échantillon est alors

refroidi à une vitesse de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Ceci permet d'assurer une bonne adhérence de la couche sur l'électrolyte support.

### 2.4 Réduction de l'anode

Le chapitre II a permis d'établir un protocole de réduction de l'oxyde de nickel. Il a également été vérifié que ce protocole n'affecte pas l'électrolyte CGO. Il faut cependant vérifier que la porosité ne limite pas la vitesse de réduction de l'anode (tous les tests ayant jusqu'à présent été réalisés avec des poudres). Par conséquent, il s'est avéré nécessaire de réaliser une isotherme de réduction directement sur une couche sérigraphiée. Pour réaliser cette étape, un composite NiO-CGO ( $10\ \mu\text{m}$  d'épaisseur) a été déposé sur une plaquette d'alumine (motif 6x6 mm). La plaquette préparée a directement été posée dans un creuset dans la thermobalance.



**Figure III.A. 11 : Comparaison d'une isotherme réalisée sur une couche de sérigraphie NiO-CGO et directement sur de la poudre de NiO à  $580^{\circ}\text{C}$  (2 %  $\text{H}_2$  dans l'hélium)**

Pour réaliser le test en isotherme, la thermobalance a été purgée sous atmosphère inerte (hélium), puis chauffée à la température de  $580^{\circ}\text{C}$ . Une fois le palier de température atteint, le mélange hélium-hydrogène est introduit dans les tubes. La variation de masse de l'échantillon peut donc être suivie en fonction du temps. La figure III.A.11 représente l'avancement de la réduction de NiO, en fonction du temps. Pour comparaison, la réduction directe de la poudre de NiO a été ajoutée, et montre que le fait que l'on soit en présence d'une couche de

sérigraphie ne modifie pas de façon significative l'étape de réduction. En effet, elle démarre avec une vitesse particulièrement élevée et suit une décroissance monotone jusqu'à un palier après deux heures à 580°C. Au bout de trois heures, l'avancement est proche de 0,95, signifiant que la réduction est pratiquement terminée.

En fin de manipulation, nous avons effectué une première vérification de la percolation de l'anode à l'aide d'un multimètre. A température ambiante, la résistance est inférieure à 1  $\Omega$ , ce qui est en bon accord avec la conduction électronique du nickel (CGO étant trop résistif à cette température). Le protocole de réduction de 580°C pendant 3 heures est donc conservé pour l'étude des cermets Ni-CGO.

### 2.5 Caractérisations des couches

Les couches d'anodes ont été caractérisées avant et après réduction en mesurant leur surface spécifique (méthode BET) ainsi que leur porosité (porosimètre à mercure). Pour déterminer la porosité, des couches de NiO-CGO ont été déposées sur des substrats en teflon, puis étuvés à 200°C. Ces couches ont alors été décollées de leur substrat sous forme de plaquettes et recuites à 1200°C pendant deux heures. Une seconde série d'échantillons a également été réalisée sur des couches après traitement de réduction. Les résultats sont présentés dans le tableau III.A.1

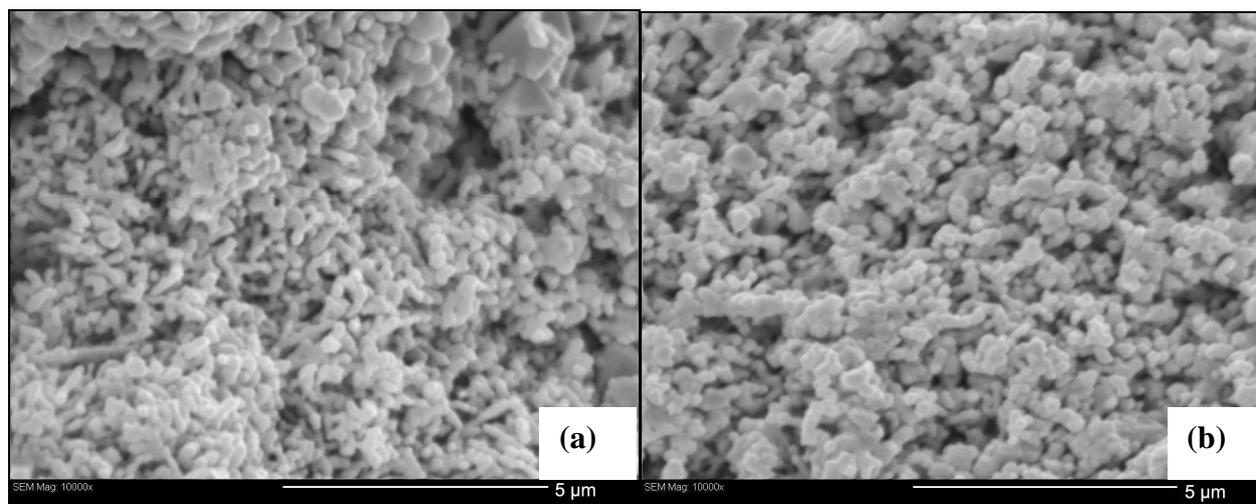
	Surface spécifique ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )	Porosité (%)
Avant réduction	2,7	59
Après réduction	3,1	69

**Tableau III.A. 1 : Caractérisations texturales des couches avant (NiO-CGO) et après (Ni-CGO) l'étape de réduction**

Ces caractérisations montrent que les couches réalisées présentent initialement une porosité élevée ( $> 50\%$ ) et une faible surface spécifique ( $2,7 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ). Suite à l'étape de réduction, la porosité augmente. Pour expliquer cette augmentation, il faut faire appel au coefficient de Pilling-Bedworth (équation III.4) :

$$R = \frac{V_{\text{NiO}}}{V_{\text{Ni}}} \quad \text{Equation III. 4}$$

Où  $V_{\text{NiO}}$  est le volume molaire de NiO et  $V_{\text{Ni}}$  le volume molaire de Ni. Ce coefficient est égal à 1,52. Cela signifie qu'un grain de Ni sera 1,52 fois plus petit qu'un grain de NiO. Autrement dit, si le volume total de l'anode n'est pas modifié lors de l'étape de réduction, la porosité doit augmenter, ce qui est observé ici. Une estimation par le calcul montre que l'on doit théoriquement obtenir une porosité de 72 % après l'étape de réduction, ce qui est très proche de la valeur observée (69 %). La surface spécifique est peu affectée par l'étape de réduction. Cette information montre qu'il n'y a pas de création de microporosité lors de la réduction. En effet, en considérant qu'il n'y a pas de coalescence, et que chaque grain d'oxyde de nickel se transforme en grain de nickel sphérique, on doit obtenir une surface spécifique de  $3,6 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , ce qui est également très proche de la valeur obtenue ( $3,1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ). Ceci montre que l'ordre de grandeur de la taille des grains de nickel reste le même lors de la réduction.



**Figure III.A. 12 : Comparaison de micrographies MEB de couches sérigraphiées avant l'étape de réduction (a) et après l'étape de réduction (b)**

Pour étayer ces arguments, une observation MEB a été réalisée avant et après l'étape de réduction d'une couche sérigraphiée, présentée à la figure III.A.12. Ces deux figures montrent qu'aucune différence ne peut réellement être mise en évidence lors de cette étape. On peut donc conclure que la réduction n'a que peu d'influence sur la microstructure des anodes élaborées. Par ailleurs, le coefficient de Pilling-Bedworth prévoit une faible diminution de la

taille des grains de nickel ( $r_{Ni} = 0,87r_{NiO}$  où  $r$  est le rayon de la sphère), ce qui corrobore donc les observations réalisées.

Nous avons donc mis au point un protocole de préparation de cermets Ni-CGO, dans lesquels le nickel est sous forme métallique et percole. La suite de l'étude est consacrée aux caractérisations électriques sous mélange  $O_2 / C_3H_8$  et à haute température afin de préciser les conditions optimales de fonctionnement en relation avec l'activité catalytique du nickel.

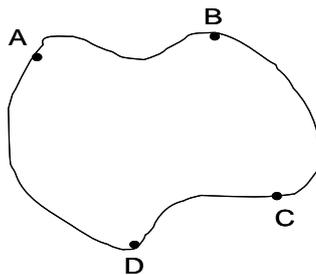
### B. Description du banc de mesures électriques des anodes

#### 1. Méthode de mesure électrique : Méthode Van der Pauw

L'objectif est de réaliser une mesure de la conductivité électrique du cermet, dans les conditions de fonctionnement de la pile monochambre. La méthode Van der Pauw a été choisie car elle a l'avantage de permettre la détermination de la conductivité ( $\sigma$ ) d'échantillons de forme arbitraire à condition que leur épaisseur soit connue et uniforme.

Le principe de la mesure est le suivant :

on se donne un échantillon de forme quelconque et d'épaisseur  $d$  (cf. figure III.B.1) :



**Figure III.B. 1 : Schéma de l'échantillon d'épaisseur  $d$ .**

Au bord de cet échantillon on dispose arbitrairement quatre contacts A, B, C et D. On définit la résistance  $R_{AB,CD}$  selon l'équation III.5 :

$$\mathbf{R}_{AB,CD} = \frac{\mathbf{U}_{CD}}{\mathbf{I}_{AB}} \quad \text{Equation III. 5}$$

où  $U_{CD}$  est la tension mesurée entre C et D lorsque l'on applique un courant  $I_{AB}$  entre A et B.

De façon analogue, on définit la résistance  $R_{BC,DA}$ , mesurée par permutation circulaire des contacts.

La résolution de l'équation de Van der Pauw permet de trouver une relation remontant à la conductivité du matériau considéré [7] :

$$e^{-\pi R_{BC,DA} d \sigma} + e^{-\pi R_{AB,CD} d \sigma} = 1 \quad \text{Equation III. 6}$$

où  $d$  est l'épaisseur de l'échantillon et  $\sigma$  sa conductivité.

Traditionnellement, la résolution de cette équation est réalisée de façon numérique. Dans notre cas, l'échantillon utilisé n'est pas de forme arbitraire. Les couches sérigraphiées sont réalisées sur la totalité de la surface d'une pastille de CGO, ce qui introduit une symétrie axiale. De cette manière, en plaçant les contacts A, B, C et D en quatre points équidistants sur les bords de la pastille, on peut faire l'approximation suivante :

$$R_{AB,CD} = R_{BC,DA} \quad \text{Equation III. 7}$$

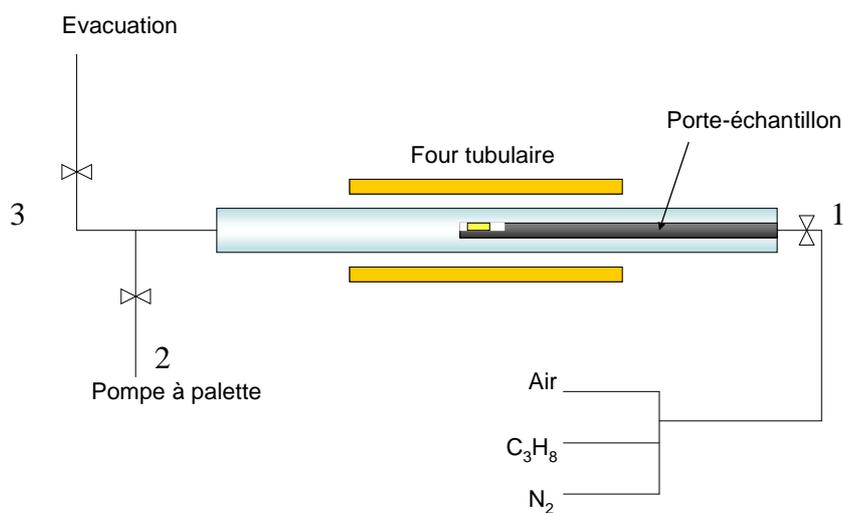
L'expression de Van der Pauw se simplifie alors :

$$e^{-\pi R_{AB,CD} d \sigma} = \frac{1}{2} \quad \text{Equation III. 8}$$

Cette expression a l'avantage de simplifier le calcul de la conductivité. De plus, la technique permet de suivre *in situ* la conductivité en fonction du temps.

### 2. Banc de mesures électriques

Le banc de mesure a été réalisé en tenant compte du fait qu'il sera également utilisé pour le test des piles. Aussi, tout comme le banc de mesures catalytiques, ce dernier est principalement constitué d'éléments en quartz (en particulier dans la zone chaude du four de traitement), afin d'éviter toute activité catalytique des éléments constituants. Un schéma représentatif du banc de test utilisé est donné à la figure III.B.2. Il est constitué d'un tube en quartz dans lequel un porte échantillon en quartz lui-même tubulaire est placé horizontalement. L'extrémité du tube est scindée en deux dans le sens de la longueur, sur environ 5 cm, permettant de déposer l'échantillon (cf. figure III.B.3). L'accès des gaz se fait par l'intérieur du tube scindé. En raison de la résolution des débitmètres à bille, un flux total minimum de  $20 \text{ l.h}^{-1}$  est nécessaire pour travailler avec des pressions partielles similaires à l'étude catalytique. Les gaz utilisés sont l'air,  $\text{C}_3\text{H}_8$  et  $\text{N}_2$ .

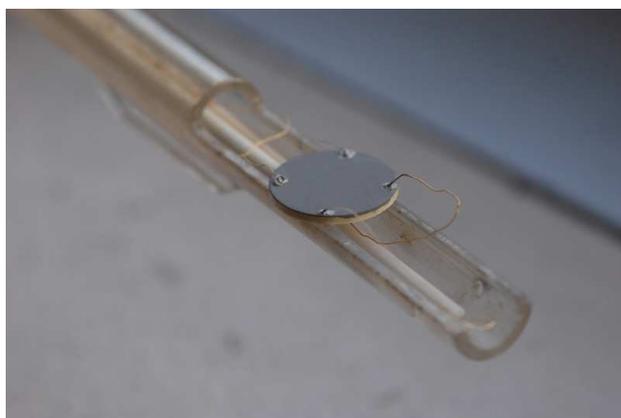


**Figure III.B. 2 : Description du dispositif de mesure de conductivité**

Le tube intérieur comporte également un thermocouple gainé avec de l'alumine et quatre câbles en or (chaque câble étant également protégé par de l'alumine). Les contacts sont réalisés au bord de l'échantillon, comme explicité dans le paragraphe précédent, et collés au moyen d'une laque de platine (Pt Paste FERRO™). Notons que ces contacts sont réalisés après l'étape de réduction. En effet, cette étape a tendance à partiellement décoller les contacts. La mesure est réalisée à l'aide d'un multimètre Keithley™ SourceMeter® 2400-C. Il

est enfin connu que le platine a une activité catalytique importante dans les conditions de mesure utilisées. Aussi, pour minimiser au maximum cet effet, la laque de platine est déposée en très faible quantité.

L'échantillon préparé est placé dans un four tubulaire. L'extrémité du porte-échantillon est connectée à l'arrivée de gaz et les contacts électriques sont pris grâce à un système de soudure étanche. Toutes les entrées / sorties de gaz sont munies de vannes d'arrêt, et une pompe à palette est placée en parallèle du système afin de pouvoir inerte tout le réacteur et éliminer l'atmosphère présente. Cette étape est réalisée avant de chauffer l'échantillon, après la réduction, et en fin de manipulation sous air-propane. Notons que tous les inertages sont réalisés avec  $N_2$ . Une fois l'enceinte purgée, les gaz désirés sont injectés aux débits voulus.



**Figure III.B. 3 : Photographie du porte-échantillon utilisé pour les mesures de conductivité. La couche de couleur grise est celle du cermet après l'étape de réduction.**

Remarque : Les quatre câbles ont servi à réaliser les mesures Van der Pauw, ainsi que les mesures sur des dispositifs complets de piles monochambre, qui seront détaillées dans le chapitre IV.

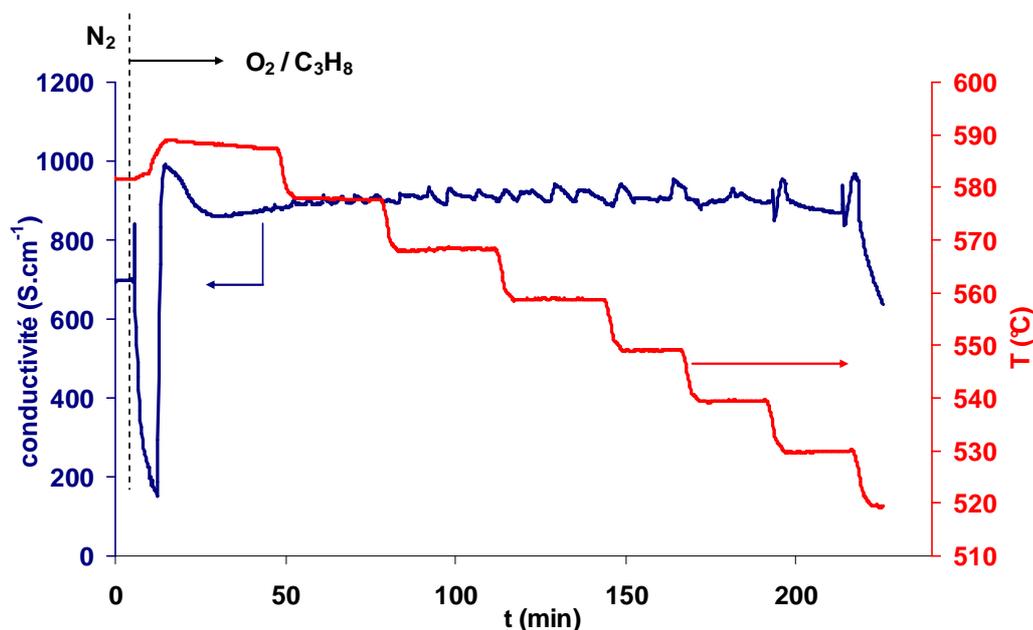
### **C. Mesures de conductivité**

#### **1. Influence de la température**

Dans un premier temps, nous décrirons les résultats obtenus pour le rapport 6/4 (pour rappel 6 % d' $O_2$  et 4 % de  $C_3H_8$ ), car il s'est avéré être le meilleur compromis entre l'activité

catalytique et la sécurité par rapport à l'explosivité des mélanges. La comparaison avec les deux autres rapports étudiés sera présentée lors d'une seconde partie.

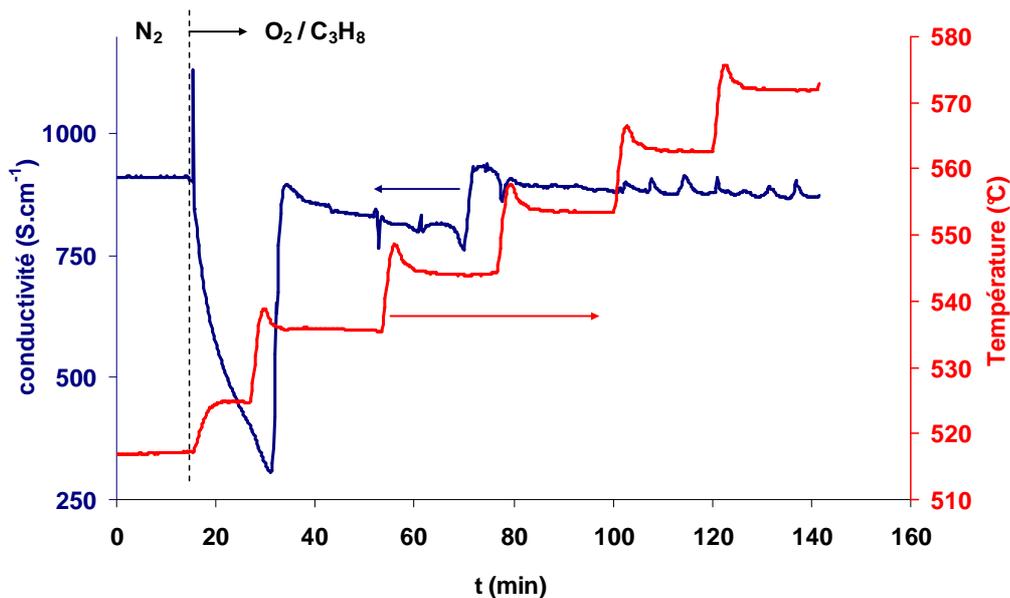
Suite à l'étape de réduction (580°C pendant 3 heures) et à la fixation des câbles, l'échantillon est placé sous atmosphère ne contenant que de l'azote. L'étude catalytique a montré que le nickel métallique est stable sous mélange  $O_2 / C_3H_8$  à haute température. Pour cette raison nous avons choisi de commencer les mesures de conductivité à 580°C, puis de diminuer progressivement la température. Les résultats sont présentés à la figure III.C.1. Le graphique montre la conductivité du cermet, ainsi que la température de l'échantillon, en fonction du temps. Le cermet sous azote, au départ de l'expérience, présente une conductivité de l'ordre de 700  $S.cm^{-1}$ . Lors de l'envoi du mélange  $O_2 / C_3H_8$ , la conductivité chute brutalement. Au bout de quelques minutes, la conductivité remonte à 1000  $S.cm^{-1}$  et finit par se stabiliser à 900  $S.cm^{-1}$ . Cette chute brutale peut s'expliquer par une oxydation transitoire du nickel car le débit de propane (0,8  $l.h^{-1}$ ) est beaucoup plus faible que le débit d'oxygène (débité sous forme d'air synthétique à environ 13  $l.h^{-1}$ ), augmentant alors le temps d'accès du propane au mélange gazeux. Il existe donc un régime transitoire avant l'établissement d'un mélange  $O_2 / C_3H_8$  homogène.



**Figure III.C. 1 : Influence de la température sur la conductivité du cermet pour un rapport  $O_2 / C_3H_8$  égal 6/4**

Une fois la conductivité stabilisée, la température est progressivement diminuée par paliers de 30 minutes environ jusqu'à une température de 530°C. Pendant tout ce temps, la conductivité du cermet reste stable à 900 S.cm<sup>-1</sup>. Il apparaît cependant, en diminuant la température de plus en plus de bruit sur la mesure, se caractérisant sous la forme de faibles oscillations (à partir de t = 50 min). Ces oscillations ont une fréquence irrégulière et montrent une dépendance avec la température. L'origine de ce phénomène sera discuté ultérieurement.

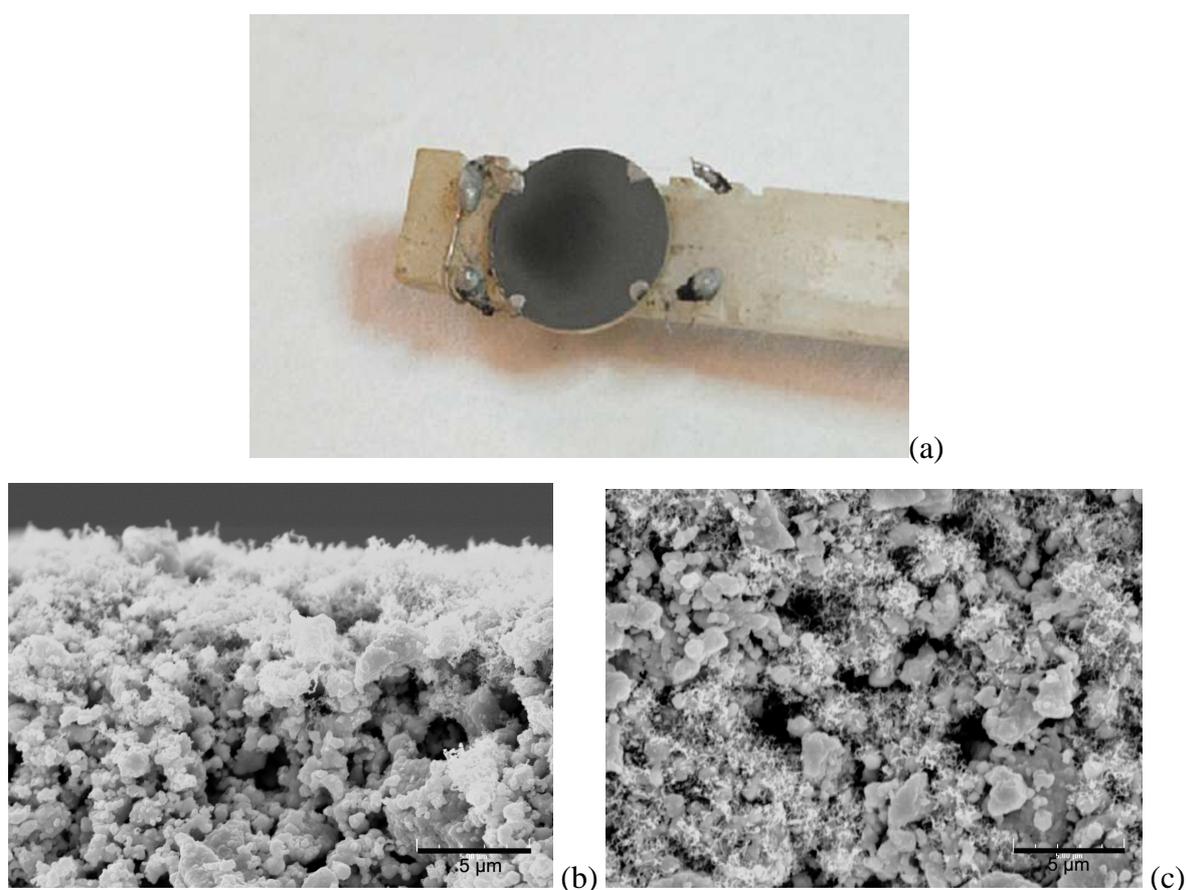
Lorsque l'échantillon se trouve à 530°C, la conductivité est toujours élevée. Une fois la température diminuée de 10°C, l'échantillon se trouvant alors à 520°C, la conductivité se met à chuter brutalement, indiquant un début d'oxydation du nickel. L'expérience a été stoppée, afin d'éviter une dégradation de l'échantillon, car l'oxydation du nickel provoque une augmentation du volume de l'anode, pouvant aller jusqu'à la destruction de la couche (cf. équation III.4).



**Figure III.C. 2 : Influence de la température sur la conductivité du cermet en paliers de température ascendants au rapport 6/4**

Pour savoir si ce phénomène est renversable, autrement dit, si le nickel partiellement oxydé à 520°C peut être réduit lors d'une augmentation de la température (sans changer l'atmosphère gazeuse), l'expérience est poursuivie en augmentant la température par palier jusqu'à 580°C. Le même échantillon a par conséquent été réduit une nouvelle fois sous hydrogène, tout en suivant la conductivité du cermet. Au bout de quelques minutes, cette dernière s'est stabilisée à une valeur d'environ 900 S.cm<sup>-1</sup>. L'échantillon a alors été placé à

515°C sous atmosphère inerte, comme le montre la figure III.C.2. Une fois l'injection du mélange  $O_2 / C_3H_8$  réalisée, la conductivité chute brutalement, malgré le dégagement de chaleur qui a lieu (environ 6°C). Ceci montre bien que le nickel s'oxyde. Lorsque la température est augmentée de 10°C, le cermet se trouvant alors à 535°C, la conductivité augmente brutalement pour retrouver une valeur de plus de  $800 S.cm^{-1}$ , et demeure élevée jusqu'à la fin de l'expérience. Le décalage observé pendant le palier vers 545°C est probablement dû à un artefact de mesure car il n'a pas été possible de le reproduire.

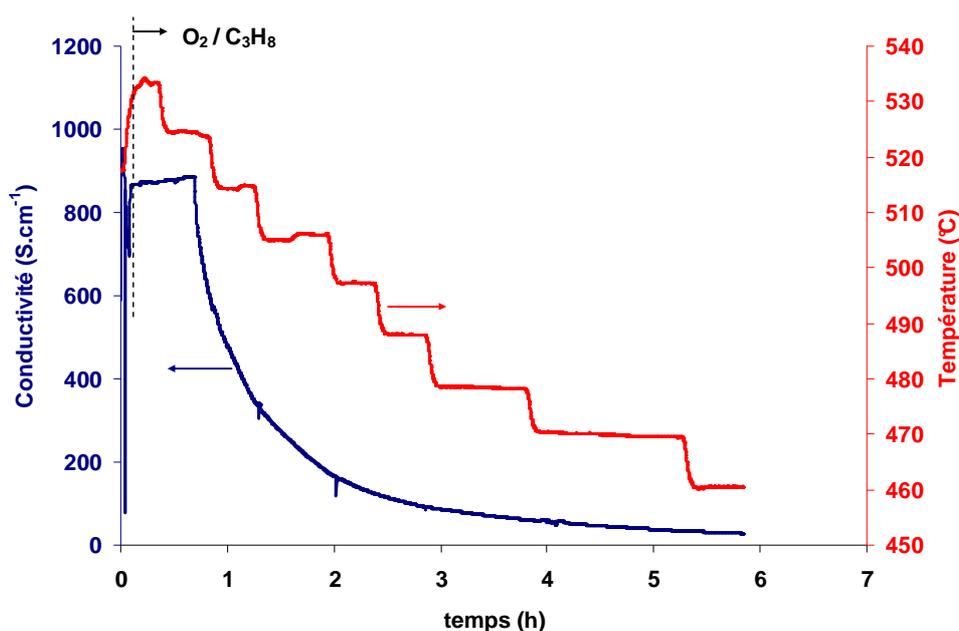


**Figure III.C. 3 : Observation macroscopique (a) et au MEB (b) et (c) de l'échantillon après les mesures électriques. La micrographie (b) représente la couche vue sur la tranche tandis que la vue (c) représente la couche vue de dessus**

L'échantillon issu des expériences a été observé tout d'abord à l'œil nu, puis dans un second temps, au MEB. Les résultats sont présentés à la figure III.C.3. La couche d'anode (cf. figure III.C.3 (a)) présente un dégradé de gris allant presque jusqu'au noir (les couleurs ont volontairement été accentuées pour mettre en avant ce phénomène). Ce dépôt noir est typique d'un dépôt de carbone. L'observation de la surface de la couche au MEB (figure III.C.3 (c))

révèle l'apparition d'un dépôt important de filaments, caractéristiques du carbone. La couleur noire traduit donc bien la présence d'un dépôt de carbone à la surface de l'échantillon. Bien que les observations MEB réalisées sur les échantillons sous forme de poudre ne montraient pas de dépôt visible, nous avons observé par TPO (figure II.D.6) que les échantillons traités sous différents mélanges  $O_2 / C_3H_8$  présentaient tous du carbone (en quantité plus ou moins importante). La microstructure poreuse du cermet et le fait de faire les mesures en lit « léché », et non « traversé » favorise les gradients de pressions partielles des différents gaz, ce qui peut expliquer que le dépôt de carbone soit plus important dans le banc de test de conductivité que dans le réacteur catalytique.

De ces observations, on peut conclure qu'il peut y avoir une contribution du carbone déposé à la conductivité totale ce qui expliquerait que la valeur de la conductivité passe de  $700 S.cm^{-1}$  sous hydrogène, à  $900 S.cm^{-1}$  sous  $O_2 / C_3H_8$  à haute température.

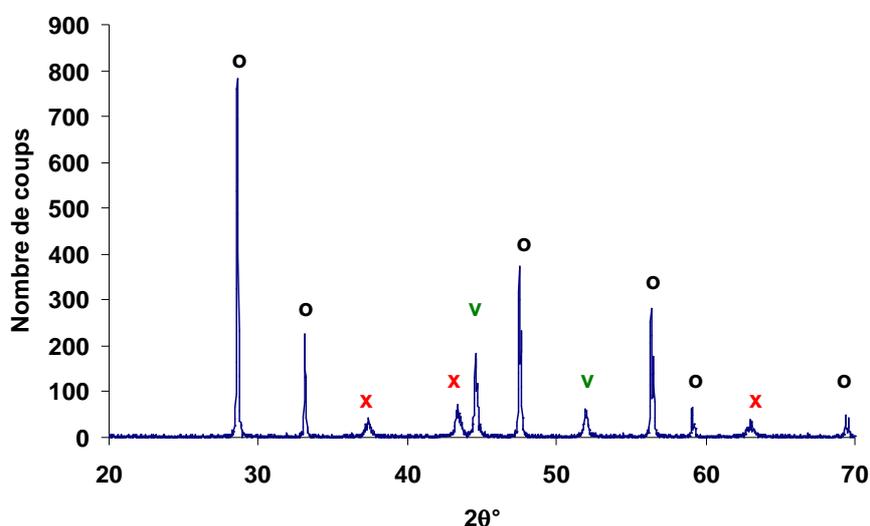


**Figure III.C. 4 : Suivi de la conductivité en fonction de la température dans le domaine où  $T < 530^{\circ}C$  pour un rapport  $O_2 / C_3H_8$  égal à 6/4.**

Les figures III.C.1 et III.C.2 ont montré qu'en-dessous de  $535^{\circ}C$  environ, la conductivité chute. Pour éviter de dégrader les cermets en place, la température a été rapidement remplacée à une valeur supérieure. En opérant de la sorte, la conductivité n'est jamais descendue en dessous de  $200 S.cm^{-1}$  environ. Pour vérifier que cette chute de conductivité est bien le fait d'une ré-oxydation du nickel, un cermet a été préparé et testé à

des températures inférieures à 530°C. Le résultat est présenté à la figure III.C.4. Ce graphique montre qu'à une température proche de 535°C, lors de l'injection du mélange O<sub>2</sub> / C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, la conductivité reste stable à 900 S.cm<sup>-1</sup>, valeur très similaire à ce qui a été obtenu précédemment. Lorsque la température chute à une valeur proche de 520°C, la conductivité commence à chuter. En diminuant la température, la conductivité continue de diminuer. On atteint une valeur de 20 S.cm<sup>-1</sup> à 460°C environ.

A la fin de l'expérience, l'échantillon est analysé par diffraction des rayons X et montre que le nickel s'est partiellement oxydé, comme le montre la figure III.C.5. Ceci permet par conséquent de confirmer l'oxydation du nickel en-dessous 530°C.



**Figure III.C. 5 : Diffractogramme d'une anode Ni-CGO après traitement à 460-530°C au rapport O<sub>2</sub> / C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> égal à 6/4. « o » : CGO, « v » : Ni et « x » : NiO**

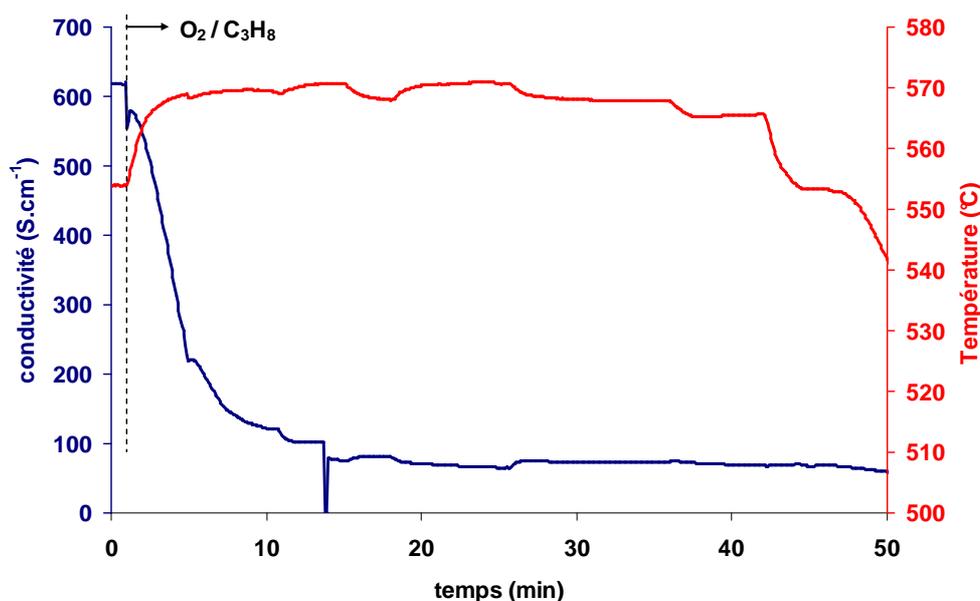
*En résumé* : Cette première approche a permis de valider les anodes préparées, grâce à des valeurs de conductivité particulièrement élevées (de l'ordre de 700 S.cm<sup>-1</sup>). L'influence de la température sur la conductivité montre plusieurs phénomènes intéressants. Sous un mélange O<sub>2</sub> / C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> dont le rapport est égal à 6/4, en particulier pour des températures supérieures à 530°C environ, la conduction est stable (de l'ordre de 700 à 900 S.cm<sup>-1</sup>). Pour des températures inférieures, la conductivité du cermet chute brutalement, correspondant à une oxydation du nickel. Ce phénomène est renversable, car lorsque la température est de nouveau supérieure à 530°C, la conductivité reprend sa valeur initiale. Enfin, l'échantillon après traitement contient du carbone, sous la forme d'un dépôt noir à la surface de l'électrode,

et sous la forme de filaments lors des observations MEB. Il convient donc d'étudier l'influence du rapport  $O_2 / C_3H_8$ , afin de voir si ces phénomènes se retrouvent pour les autres rapports.

## 2. Influence du rapport $O_2 / C_3H_8$

### 2.1 Mesures de conductivité : $O_2 / C_3H_8 = 7/3$

Le rapport 7/3 a été testé dans les mêmes conditions que précédemment, à savoir que le composite initial est préalablement réduit 3 heures à 580°C sous 2 %  $H_2$  dans l'argon, puis placé sous atmosphère inerte. Après mise en place de l'échantillon, celui-ci est chauffé sous  $N_2$  puis le mélange  $O_2 / C_3H_8$  est injecté.

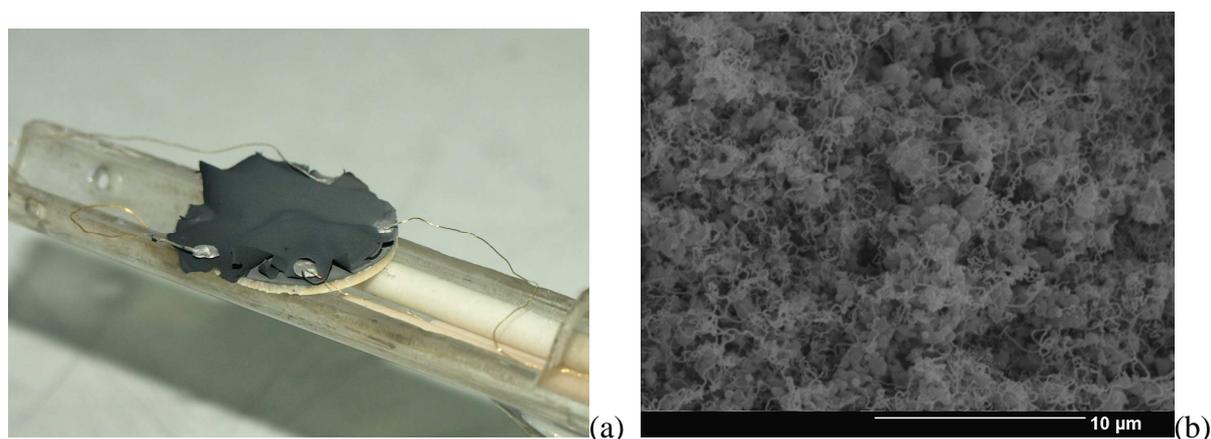


**Figure III.C. 6 : Influence de la température sur la conductivité d'un cermet pour un rapport 7/3**

Le résultat obtenu pour ce rapport est présenté à la figure III.C.6. L'échantillon initial présente une conductivité d'environ  $600 S.cm^{-1}$ , ce qui est légèrement plus faible que dans le cas précédent. A haute température, dès lors que le mélange  $O_2 / C_3H_8$  est injecté, la surtempérature atteint une valeur de  $+15^{\circ}C$ . Le suivi de la conductivité en isotherme montre une chute rapide et irrégulière, comparé à la diminution de conductivité qui a été observée figure III.C.4. De plus, la conductivité se stabilise ici à une valeur de  $100 S.cm^{-1}$ . Cette chute peut

paraître étonnante car les mesures d'activité catalytique avaient montré qu'à cette température, il y a encore production de  $\text{CO} + \text{H}_2$  (figure II.C.10), par conséquent le nickel devrait encore être présent. Ces indices montrent que ce phénomène ne semble donc pas être dû à une oxydation du nickel. La manipulation a donc été stoppée.

L'observation de l'échantillon après mesure révèle (cf. figure III.C.7) une délamination totale de l'anode sur la totalité de la couche. Par ailleurs, cette dernière a augmenté de volume (la surface de l'anode décollée est supérieure à la surface de la pastille), faisant également apparaître des « ondulations ». L'observation microscopique montre qu'il y a eu à nouveau un dépôt de carbone sous forme de filaments (cf. figure III.C.7 (b)), comme cela a été observé à la figure III.C.3. Il est cependant difficile de déterminer l'origine de la destruction de la couche.

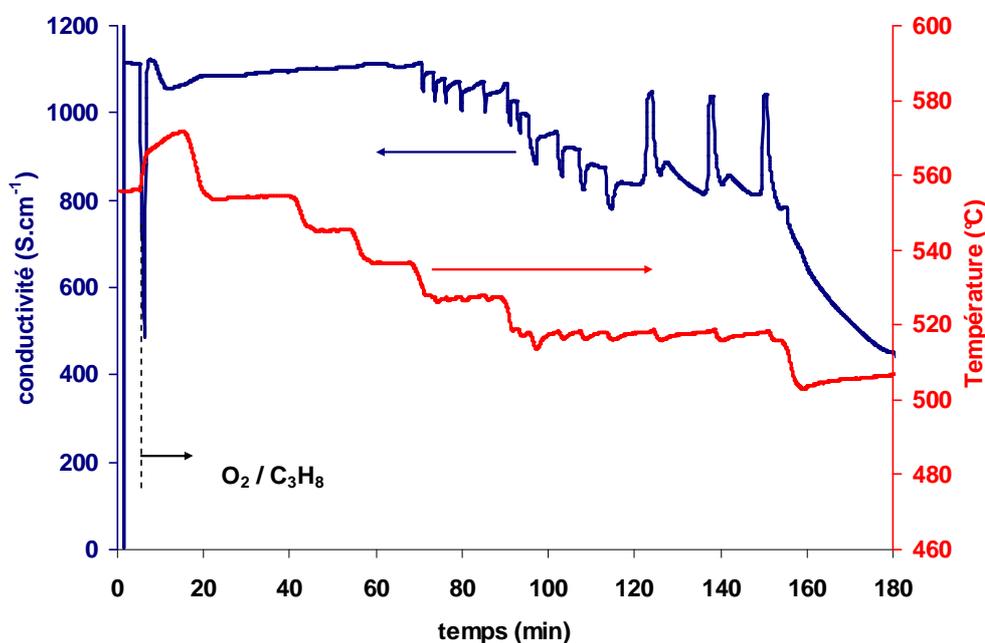


**Figure III.C. 7 : Cellule après la mesure de conductivité, sous le rapport 7/3 (a) et observation de la couche au microscope électronique à balayage (b).**

Une explication possible pourrait être liée aux variations de volume gazeux. En effet, l'étude catalytique a montré que l'activité catalytique du nickel favorise l'oxydation partielle du propane (Equation II.1). Cette réaction entraîne de fortes variations de volume gazeux lorsqu'elle a lieu ( $\Sigma \nu_{\text{réactifs}} = 5$  et  $\Sigma \nu_{\text{produits}} = 14$ ,  $\nu$  étant les coefficients stoechiométriques) et peut provoquer de fortes variations de pression locale. Ce phénomène serait particulièrement plausible car c'est pour le rapport 7/3 que le taux de conversion de propane observée, lors de l'étude catalytique, était le plus important (l'oxygène ayant été identifié comme limitant : cf. tableau II.C.2).

2.2 Mesures de conductivité :  $O_2 / C_3H_8 = 5/5$ 

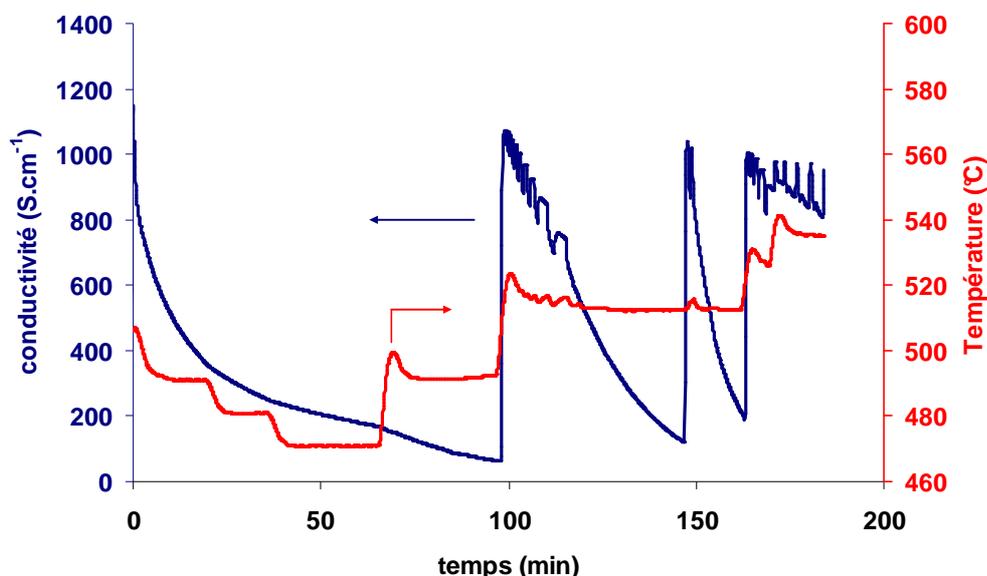
Finalement, le rapport 5/5, correspondant à 6 % d' $O_2$  et 6 % de  $C_3H_8$  a été testé dans les mêmes conditions que les rapports précédents. Le résultat obtenu est présenté à la figure III.D.6. Une fois le mélange  $O_2 / C_3H_8$  injecté, on retrouve un comportement similaire au rapport 6/4 (période de stabilisation de la conductivité). La sur-température de l'échantillon est ici d'environ  $+10^\circ C$ . La conductivité se stabilise à une valeur de  $1200 S.cm^{-1}$ , ce qui est supérieur à la valeur obtenue pour le rapport 6/4. Une fois le système stable, la température est progressivement diminuée. Jusqu'à  $540^\circ C$ , l'anode conserve sa conductivité particulièrement élevée. Entre  $540$  et  $520^\circ C$ , la conductivité se met subitement à osciller, et chute lentement à une valeur de  $800 S.cm^{-1}$ . A  $520^\circ C$ , le régime d'oscillation se modifie, montrant des « pics » de conductivité toutes les dix minutes environ. Cette oscillation se répercute également sur la température de l'échantillon, où l'on peut voir qu'elle augmente progressivement et chute subitement au moment où le pic de conductivité a lieu. En-dessous de  $520^\circ C$ , la conductivité se met à chuter, correspondant donc une nouvelle fois à l'oxydation du nickel.



**Figure III.C. 8 : Suivi de la conductivité au rapport 5/5 et de la température en fonction du temps, pour des températures élevées.**

Comme avec le rapport 6/4, l'expérience a été réalisée en faisant augmenter la température pour voir si la réduction du nickel se produit. Les résultats sont présentés à la

figure III.C.9. Le début du graphique correspond au début de l'oxydation du nickel, lorsque la température diminue. On peut voir pour cette partie, que l'on retrouve un comportement similaire au rapport 6/4. En effet, au bout de 90 minutes, la conductivité n'est plus que de 40  $\text{S.cm}^{-1}$ , montrant bien que le nickel se s'oxyde progressivement. Lorsque la température est élevée à  $520^\circ\text{C}$ , la conductivité reprend subitement une valeur de plus de 1000  $\text{S.cm}^{-1}$ . La conductivité diminue jusqu'à environ 800  $\text{S.cm}^{-1}$  en oscillant puis diminue de façon continue jusqu'à une valeur proche de 100  $\text{S.cm}^{-1}$ . Des oscillations de la température se produisent en même temps que les oscillations de la conductivité. On peut noter après 145 minutes un pic de conductivité à 1000  $\text{S.cm}^{-1}$  accompagné d'un pic de température. Ce n'est que lorsque l'on augmente la température de  $10^\circ\text{C}$  que la conductivité remonte à environ 900  $\text{S.cm}^{-1}$ , et reprend un régime oscillant.

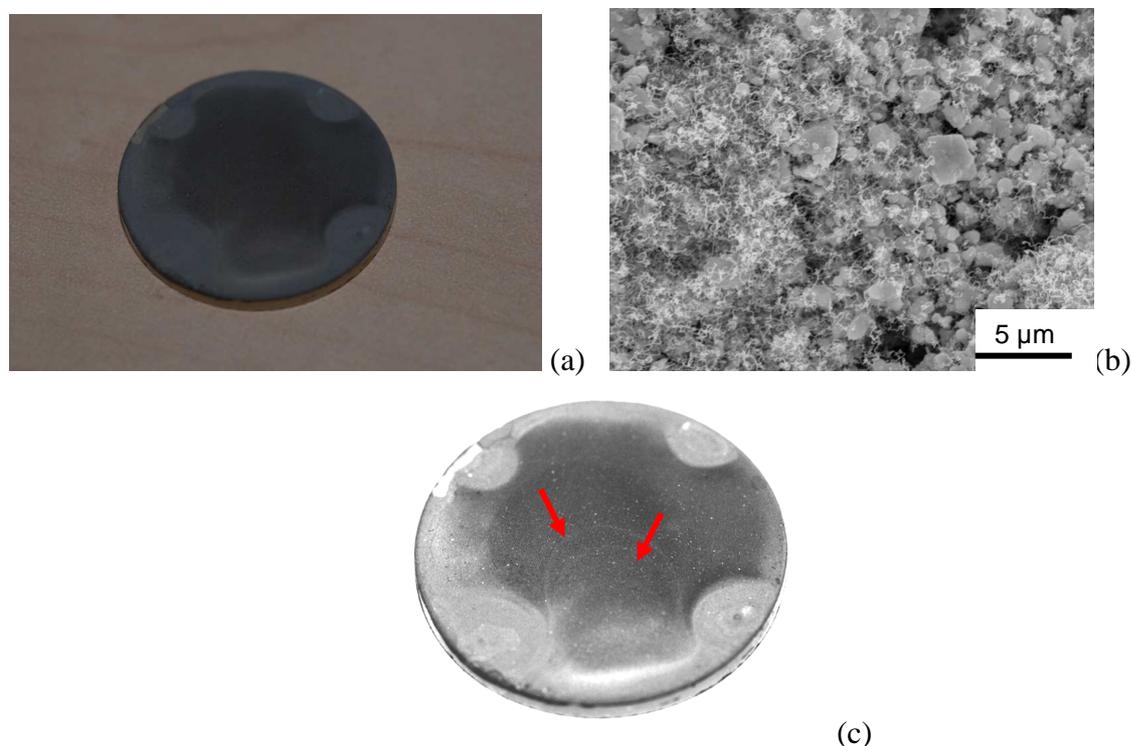


**Figure III.C. 9 : Influence de la température sur la conductivité du cermet en paliers de température ascendants au rapport 5/5**

A la suite de l'expérience, l'échantillon a été observé par microscopie optique et au MEB. Les résultats sont donnés à la figure III.C.10.

On peut observer sur la figure III.C.10 (a) un dépôt important de carbone, l'anode étant pratiquement noire. Il est donc probable que la conductivité particulièrement élevée qui a été observée pour ce rapport (jusqu'à  $1200 \text{ S.cm}^{-1}$ ) soit due à la présence de ce dépôt, comme cela a déjà été évoqué pour le rapport  $\text{O}_2 / \text{C}_3\text{H}_8$  égal à 6/4. Par ailleurs, la micrographie MEB de la

figure III.D.8 (b) confirme cette affirmation, car les filaments ici observés sont abondants, allant jusqu'à complètement recouvrir l'échantillon.



**Figure III.C. 10 : Observation macroscopique (a) et au MEB (b) de l'échantillon après traitement sous un rapport 5/5 et (c) l'image après accentuation des contrastes de (a).**

L'augmentation du contraste (cf. figure III.D.8 (c)) de cette image permet de mettre en évidence des « arcs de cercles » de couleur beaucoup plus claire (fléchés en rouge), qui délimitent des zones où le dépôt de carbone est moins important. Ces zones suggèrent un point d'initiation et une expansion radiale isotrope d'une (ou plusieurs) réactions de consommation du carbone. Ce phénomène est à associer aux mesures d'activités catalytiques pour lesquelles les mesures de CO et H<sub>2</sub> pour ce rapport étaient particulièrement instables, montrant dans certains cas, de fortes variations de l'activité catalytique.

*En résumé* : L'étude de la conductivité d'un cermet Ni-CGO aux rapports O<sub>2</sub> / C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> égaux à 7/3 et 5/5 ont mis en évidence plusieurs phénomènes intéressants. Pour le rapport 7/3, la réactivité du cermet est telle qu'elle provoque une déstructuration complète de l'anode. Il n'a donc pas été possible d'apporter de conclusions sur ce rapport. Par contre, concernant le rapport 5/5, une importante oscillation de la conductivité en fonction du temps a été reportée, en particulier dans la zone 530-540°C, en liaison avec des variations notables de la température de l'échantillon. Par ailleurs, une température d'environ 530°C a été mise en

évidence, température en-dessous de laquelle le nickel se ré-oxyde, comme il a été montré pour le rapport 6/4.

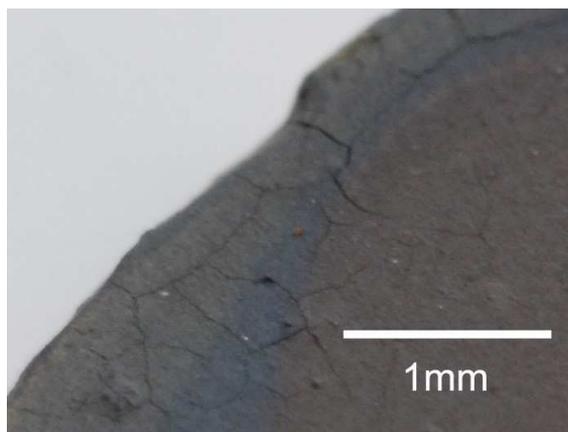
### D. Discussions

L'étude des propriétés électrique d'une anode cermet nous a révélé deux informations intéressantes : en-dessous d'une certaine température  $T_{lim}(1)$ , le nickel du cermet s'oxyde, et à haute température, il existe des oscillations de la conductivité électrique. Dans la suite, nous discutons des liens entre l'activité catalytique et la conductivité électrique afin de décrire l'ensemble des phénomènes réactionnels susceptibles d'expliquer au mieux le comportement de ce type d'anode.

#### 1. Oxydation du nickel : $T_{lim}(1)$

L'étude de l'activité catalytique du nickel a montré que pour les rapports 6/4 et 5/5, il existe une température limite (appelée  $T_{lim}(1)$ ) au-dessus de laquelle il existe une compétition entre l'oxydation partielle et l'oxydation totale du propane. En-dessous de cette température, seule l'oxydation totale a lieu. Les observations ont permis de conclure que cette température limite est le résultat d'un changement d'état d'oxydation du nickel (NiO en-dessous de  $T_{lim}(1)$  et Ni au-dessus). Les mesures de conductivité électrique ont confirmé cette interprétation, en montrant que la conductivité chute si  $T < T_{lim}(1)$ . Ceci a été vérifié pour les rapports 6/4 et 5/5, mais n'a pas pu être vérifiée pour le rapport 7/3, car le mélange utilisé a provoqué la destruction des cermets.

En-dessous de  $T_{lim}(1)$ , les produits des réactions catalytiques sont majoritairement des gaz oxydants, qui ne peuvent donc pas être utilisés pour le fonctionnement de la pile. Par ailleurs, la ré-oxydation du nickel fait chuter la conductivité de l'anode, et la rend résistive. Enfin, le coefficient de Pilling-Bedworth (Equation III.4) montre qu'une ré-oxydation du nickel peut provoquer des contraintes au sein du cermet, pouvant aller jusqu'à la formation de craquelures, comme présenté à la figure III.D.1, où l'on peut voir la formation de fissures, après trois cycles d'oxydation-réduction lors des tests. Le fonctionnement de la pile en-dessous de  $T_{lim}(1)$  dégrade donc la pile de façon irréversible.



**Figure III.D. 1 : Photographie d'une anode après 3 cycles d'oxydo-réduction à la température limite de 520°C pour un rapport 6/4.**

*En résumé* : Concernant les rapports 6/4 et 5/5, la température limite  $T_{\text{lim}}(1)$  qui a été identifiée au chapitre II est bien une température limite de fonctionnement du cermet. En effet, travailler en-dessous de cette température provoque une oxydation du nickel. En plus de présenter une faible conductivité, l'oxyde de nickel ne catalyse alors que l'oxydation totale du propane, formant donc  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , ce qui rend inopérante l'anode cermet.

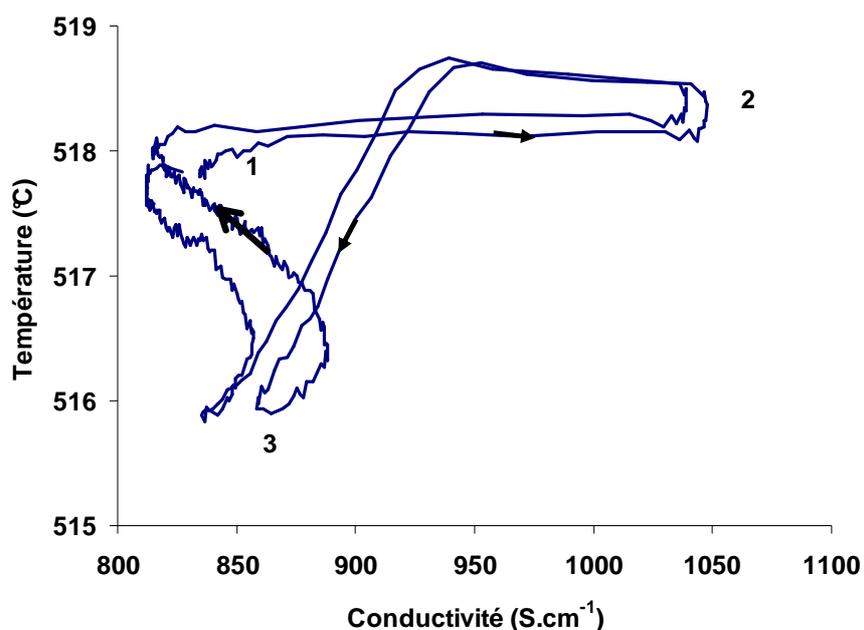
## 2. Oscillations de conductivité électrique

Dans les résultats qui ont été présentés au cours de ce chapitre, il a souvent été question de dépôt de carbone. Quel que soit le rapport  $\text{O}_2 / \text{C}_3\text{H}_8$  utilisé, ce phénomène a pu être mis en avant. Cependant, le rapport 5/5 présente un certain nombre de points particuliers. Le chapitre II a montré une instabilité importante de l'activité catalytique du nickel. De plus, les mesures de conductivité qui ont été réalisées ont permis d'observer un régime oscillant, en particulier pour des températures proches de 540°C. Les oscillations sont reliées au dépôt du carbone, car le cermet initialement sous hydrogène a une conductivité de  $700 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  environ, alors que cette dernière atteint jusqu'à  $1200 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  sous mélange  $\text{O}_2 / \text{C}_3\text{H}_8$ .

La figure III.D.2 représente la température tracée en fonction de la conductivité à partir des données expérimentales de la figure III.C.8, entre 120 et 150 minutes, c'est-à-dire pour deux périodes d'oscillations.

Ce graphique montre que lors d'une période d'oscillation, la température et la conductivité sont bien interdépendantes. L'oscillation se déroule de la manière suivante :

initialement, la conductivité de l'échantillon est de  $850 \text{ S.cm}^{-1}$ , ce qui est proche de la conductivité du nickel sous hydrogène (zone 1). La conductivité augmente brutalement à  $1050 \text{ S.cm}^{-1}$  (zone 2), puis chute à  $950 \text{ S.cm}^{-1}$ . La température chute progressivement de  $518$  à  $516^\circ\text{C}$ , tout comme la conductivité qui retourne à une valeur de  $850 \text{ S.cm}^{-1}$  (zone 3). Enfin, La fin de la période correspond à l'augmentation de la température de  $2^\circ\text{C}$  (retour à la zone 1).



**Figure III.D. 2 : Température de l'échantillon en fonction de la conductivité du cermet lors d'une oscillation**

Afin d'expliquer l'origine de ces oscillations, nous nous sommes intéressés aux réactions oscillantes et aux conditions requises pour établir ce type de régime chimique. Des oscillations de l'activité catalytique ont été observées dans la littérature dans le cas de l'oxydation partielle du méthane [4]. Elles ont été dans ce cas attribuées aux cycles d'oxydo-réduction du nickel. Dans notre cas, la conductivité électrique est beaucoup trop élevée pour que les cycles d'oxydo-réduction du nickel soient à l'origine des oscillations. Glansdorff et Prigogine ont étudié les réactions oscillantes et précisent qu'elles ont souvent de nombreux points communs [9]. Tout d'abord, ce sont des régimes qui se manifestent pour des réactions loin de l'équilibre. Des effets autocatalytiques sont toujours indispensables, et l'un des composés (que l'on notera X) doit intervenir dans une seconde étape du mécanisme réactionnel qui peut s'écrire ainsi :



Ainsi, la réaction III.1 fait intervenir X à la fois comme réactif et produit (auto-catalyse). X réagit ensuite avec Y pour produire P (réaction III.2).

Enfin, dans le cas de systèmes hétérogènes, les oscillations générées peuvent présenter des périodicités dans l'espace (encore appelées structures dissipatives spatiales), auquel cas ces structures sont liées à un couplage avec un phénomène de diffusion. Enfin, l'entretien de l'oscillation nécessite un système ouvert, sans quoi le système se rapproche de l'équilibre et perd son caractère d'instabilité.

Dans le cas des anodes cermet, les expériences sont réalisées sous flux de gaz (système « ouvert » par rapport à O<sub>2</sub> et C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) et les réactions mises en jeu sont loin de l'équilibre dans le domaine de température où les oscillations apparaissent (température inférieure à T<sub>lim</sub>(2)). De plus, les structures d'arcs de cercles ont été observées sur le cermet ; celles-ci pourraient s'apparenter aux structures dissipatives spatiales mentionnées par Glansdorff et Prigogine [9]. Afin de compléter l'analogie, il faut trouver quelles réactions pourraient être impliquées dans le régime oscillant :

- la réaction d'oxydation du carbone paraît incontournable car l'augmentation de la conductivité a été attribuée à sa formation et la diminution de conductivité à sa disparition (cycle « dépôt / régénération »). Cette réaction pourrait correspondre à la réaction III.2 précédemment mentionnée ;
- la réaction autocatalytique doit faire intervenir le carbone qui joue alors le rôle du composé X des réactions III.1 et III.2.

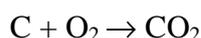
Un exemple de mécanisme réactionnel possible pourrait être :



avec  $\Delta H^\circ(550^\circ\text{C}) = 125 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$



Le carbone alors formé peut être oxydé par l'oxygène (réaction II.7), pour rappel :



avec  $\Delta H^\circ(550^\circ\text{C}) = -394 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Le carbone déposé par la réaction III.3 à la surface du nickel permet la croissance ultérieure des filaments par la réaction III.4. L'oscillation de la température peut s'expliquer par le fait que les réactions III.3 et III.4 sont endothermiques et que la réaction II.7 est exothermique.

Le mécanisme est en accord avec présenté ici reflète correctement les conditions nécessaires à l'obtention d'un régime oscillant. D'après Glansdorff et Prigogine, les structures dissipatives spatiales observables pour les réactions hétérogènes sont liées à des phénomènes diffusifs. La réaction d'oxydation du carbone nécessitant un apport d'oxygène du flux gazeux, la diffusion de l'oxygène vers la surface du cermet pourrait être le phénomène diffusif couplé à la réaction II.7.

*En résumé* : Sur la base de critères généraux nécessaire à l'établissement de régimes chimiques oscillants, un mécanisme réactionnel a été proposé afin de rendre compte des oscillations de conductivité et de température observés notamment dans le cas du rapport  $\text{O}_2 / \text{C}_3\text{H}_8$  égal à 5/5.

## E. Conclusions

Ce chapitre a présenté le mode d'élaboration d'un cermet Ni-CGO par sérigraphie sur un électrolyte support CGO. Une étude de la conductivité des pastilles support a été effectuée ainsi qu'une optimisation de la composition de l'anode sur la base de critères microstructuraux et électriques. Les mesures électriques faites sur les cermets ont permis de valider la température  $T_{\text{lim}}(1)$  comme étant la température limite de fonctionnement de la pile,

en particulier pour les rapports  $O_2 / C_3H_8$  égaux à 6/4 et 5/5. En-dessous de cette température, l'oxydation du nickel provoque une dégradation irréversible de la pile. Le rapport 7/3 a quant à lui montré une très forte réactivité avec le cermet, délaminant totalement la couche. Il est donc inutilisable pour une pile monochambre.

Le rapport  $O_2 / C_3H_8$  égal à 5/5 a mis en avant une conductivité électrique très élevées à haute température. Celle-ci a été attribuée à un important dépôt de carbone, également néfaste au fonctionnement de la pile. Par ailleurs, des oscillations de la conductivité couplées à des oscillations de la température ont été observées à 540-550°C. Un modèle a été proposé sur la base de critères généraux nécessaires à l'établissement de régimes chimiques oscillants. Ces explications montrent que le rapport 5/5 n'est pas le plus adapté au fonctionnement de la pile, contrairement au rapport 6/4, où la conductivité est beaucoup plus stable, et plus proche de celle obtenue sous hydrogène (et donc présentant moins de carbone). Ce dernier rapport se confirme donc être le meilleur compromis entre production de gaz réducteurs, conductivité électrique du cermet et stabilité du cermet.

Ces trois premiers chapitres ont permis de cerner les critères de fonctionnement d'une anode cermet Ni-CGO. Il est à présent nécessaire de finaliser le concept, en réalisant des mesures électriques sur une pile à combustible monochambre.

**Références bibliographiques**

- [1] **D. Bernache-Assollant**, Chimique-physique du frittage, **éditions Hermes**.
- [2] Stage master de **W. Porchez**, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne (2006)
- [3] **D. Rotureau**, Développement de piles à combustible de type SOFC, conventionnelles et mono-chambres, en technologie planaire par sérigraphie, **Thèse**, Ecole Nationale supérieure des Mines (2005)
- [4] **J.G. Cheng, S.W. Zha, J. Huang, X.Q. Liu, G.Y. Meng**, Sintering behaviour and electrical conductivity of  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  powder prepared by the gel-casting process, **Materials Chemistry and Physics**, Vol. 78, Issue 3, p. 791-795 (2003)
- [5] **J.W. Fergus**, Electrolytes for solid oxide fuel cells, **Journal of Power Sources**, Vol. 162, p. 30-40 (2006)
- [6] **Peter Blenow, Weiwu Chen, Mats Lundberg, Mohan Menon**, Characterization of  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  powders synthesized by spray drying, **Ceramics international**, Vol. 35, Issue 7, p. 2959-2963 (2009)
- [7] **L.J. Van der Pauw**, « A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape, **Philips Research Reports**, Vol. 13, Issue 1, p. 1-9 (1958)
- [8] **X.B. Ren, X.Y. Guo**, Monte Carlo simulation of the oscillatory behaviour in partial oxidation of methane on nickel catalyst under nonisothermal conditions, **Surface Science**, Vol. 603, p. 606-610 (2009)
- [9] **P. Glansdorff, I. Prigogine**, structure stabilité et fluctuations, éditions **masson et cie**.

## Chapitre IV. Application au dispositif complet monochambre

Cette dernière partie est consacrée à la réalisation d'un dispositif SOFC complet monochambre. Pour cela, il nous a fallu choisir un matériau de cathode, puis réaliser une série de cellules, afin de suivre dans un premier temps la force électromotrice de ces dernières, puis de voir l'influence de la température. Enfin, des mesures sous polarisation complètent l'étude et permettent d'évaluer le fonctionnement et les performances du dispositif monochambre.

### A. Choix d'une cathode

Bien que ceci ait été très peu abordé, le matériau de cathode, tout comme celui de l'anode, doit répondre à de sévères contraintes, non seulement en termes de stabilité, et d'activité catalytique (qui doit être particulièrement faible vis-à-vis des hydrocarbures), mais il doit également permettre la réduction de l'oxygène. Ainsi le choix d'une série de matériaux a été effectué sur la base de résultats obtenus par S.N. Udriou, qui a réalisé de nombreux tests de stabilité sur trois oxydes [1].

Le premier, LSM, dont il a déjà été discuté dans la partie bibliographique, peut être un candidat intéressant, car il semble non seulement stable en présence d'un mélange  $O_2 / C_3H_8$ , mais il l'est également sous atmosphère réductrice, ce qui signifie qu'il reste stable lors de l'étape de réduction de l'anode. Cependant, ce composé présente une activité catalytique particulièrement importante (oxydation totale du propane), ce qui a pour conséquence de consommer en grande partie l'oxygène côté cathodique. Par ailleurs, les tests réalisés par impédance complexe ont montré des résistances de polarisation supérieures à  $400 \Omega$  à  $630^\circ C$  [1], ce qui limite par conséquent son utilisation pour notre domaine de température.

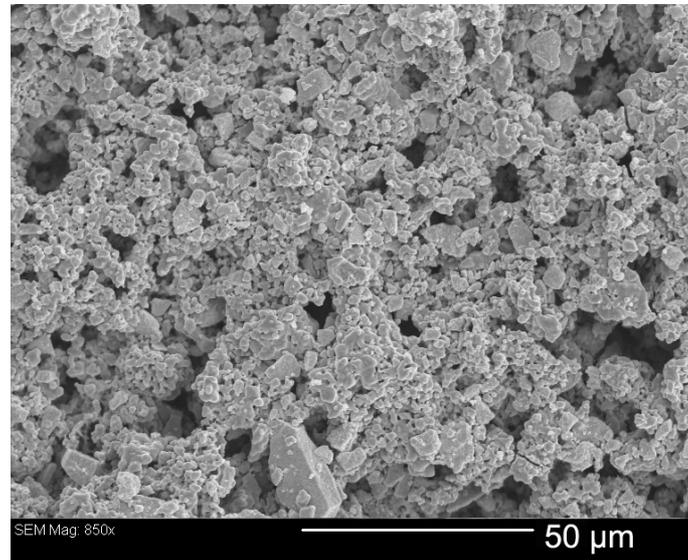
Le second, SSC ( $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ ) est le composé qui a principalement été utilisé par Hibino, dont certains résultats ont été présentés dans le chapitre I (cf. figure I.B.3). Ses propriétés intéressantes ont montré de bons résultats pour l'application monochambre, permettant des performances particulièrement élevées. Malheureusement, les tests réalisés au laboratoire [1] ont montré qu'il est particulièrement instable, que ce soit en milieu  $O_2 / C_3H_8$ , ou fortement réducteur comme  $H_2$ .

Un troisième composé, BSCF ( $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ ), a beaucoup été étudié par Z. Shao, du groupe S.M. Haile, tel que précisé dans le premier chapitre (cf. figure I.B.9). Ce composé présente un bon compromis entre les différentes propriétés requises pour une telle pile. En effet, des mesures catalytiques ont montré que BSCF ne catalyse pratiquement pas l'oxydation du propane (très faible activité catalytique pour l'oxydation totale). On peut donc s'attendre à une pression partielle d'oxygène à la cathode particulièrement importante, et donc une FEM élevée. Par ailleurs, étant donnés les résultats obtenus par Haile avec ce composé, on peut s'attendre à une surtension relativement faible pour cette électrode, et donc à de bonnes performances. Par contre, une limitation expérimentale est également à prendre en compte, car s'il a pu être montré lors des tests effectués au laboratoire que ce composé est stable sous un mélange  $\text{O}_2 / \text{C}_3\text{H}_8$ , il est instable sous  $\text{H}_2$ . De plus, il a été montré récemment [2] que BSCF n'est pas stable en présence de  $\text{CO}_2$ .

Pour sa thèse, S.N. Udoiu a utilisé un lot de poudre de BSCF fourni par l'IRCE Lyon (Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement). La surface spécifique de cette poudre est de  $1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , ce qui correspond à un diamètre moyen de grain de  $1 \mu\text{m}$ . L'analyse par diffraction des rayons X (annexe IV) donne un diamètre moyen des cristallites de  $45 \text{ nm}$ , ce qui signifie que les grains sont polycristallins. L'analyse par granulométrie laser (annexe IV) révèle des agglomérats, avec des particules de diamètre supérieur à  $10 \mu\text{m}$ . La poudre de BSCF a été mélangée avec 30 % en masse de CGO, afin d'améliorer son adhérence sur l'électrolyte. Ce mélange permet également (tout comme dans le cas du nickel) d'augmenter les zones de points triples. L'encre de sérigraphie a été réalisée d'une manière similaire à celle présentée dans le chapitre III. La poudre a préalablement été tamisée, puis mélangée avec le liant ESL (40 % en masse), et la rhéologie de l'encre a été adaptée grâce au solvant en ajoutant environ 8 gouttes / gramme de poudre. Les couches réalisées grâce à cette encre sont particulièrement épaisses ( $20 \mu\text{m}$  par passage), et très poreuses (de l'ordre de 85 %), comme présenté figure IV.A.1. Les détails concernant les caractéristiques granulométriques et les diffractogrammes sont donnés en annexe IV. Enfin, les mesures de conductivité sur des couches de BSCF ont montré de faibles valeurs ( $15 \text{ S.cm}^{-1}$  à  $600^\circ\text{C}$ ), ce qui est probablement dû au fait que la porosité dans ce cas est particulièrement importante.

Les couches de BSCF sont recuites à  $950^\circ\text{C}$  pendant 2h, avec des rampes de  $10^\circ\text{C.min}^{-1}$ . Pour limiter les chutes ohmiques dues à la faible conductivité électronique, un collecteur d'or a été placé par-dessus la cathode et déposé à l'aide d'une spatule (grâce à une encre de

sérigraphie commerciale ESL 8880-H). Le recuit du collecteur d'or est effectué avec le même protocole que la couche de BSCF.



**Figure IV.A. 1 : Couche de BSCF vue au microscope électronique à balayage.**

### **B. Elaboration de la pile**

Le protocole de préparation de la pile peut être résumé simplement ici, car toutes les étapes de fabrication ont déjà été développées dans les parties précédentes.

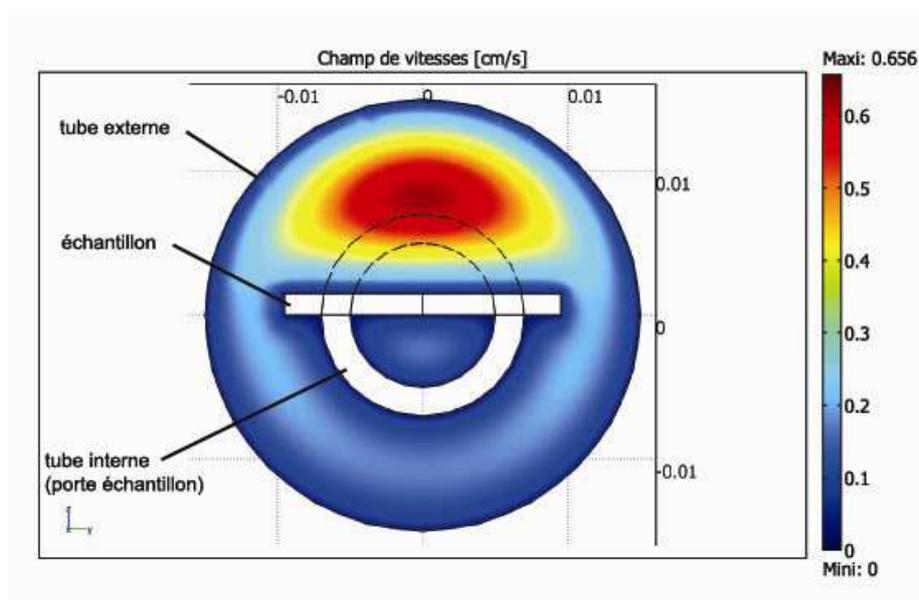
L'électrolyte est préparé par pressage uniaxial d'une poudre de CGO, puis fritté en deux paliers de température : 6h à 1200°C et 4h à 1350°C. L'encre d'anode est alors déposée sur une face de cet électrolyte et le composite est recuit à 1200°C pendant 2 heures. L'encre de cathode est déposée sur l'autre face de l'électrolyte et recuite à 950°C pendant 2 heures. Enfin, le collecteur est déposé sur la cathode et également recuit à 950°C pendant 2 heures. Les travaux de S. Aydin [3] ont montré que les performances de la pile sont beaucoup plus importantes si l'anode est épaisse. Par exemple, la puissance maximale observée est passée de 30  $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$  à 20  $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  lorsque l'épaisseur de l'anode a été augmentée de 20 à 40  $\mu\text{m}$ . Aussi, le choix qui a été fait ici est de réaliser une anode de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

Etant donné que BSCF n'est pas stable sous hydrogène, il a fallu trouver un protocole de réduction de NiO adapté. Nous nous sommes basés sur les résultats obtenus grâce à l'analyse thermogravimétrique, ainsi que sur les résultats des mesures électriques. En effet, lors de la

réduction de la couche de sérigraphie en isotherme (figure III.A.11), la vitesse de réaction est particulièrement importante au début, puis diminue avec le temps. De plus, il a été montré qu'une anode partiellement oxydée (lors des mesures électriques) peut facilement être complètement réduite sous mélange  $O_2 / C_3H_8$  si la température est supérieure à la température limite  $T_{lim}(1)$ . Une alternative à l'étape de réduction telle qu'elle a été faite initialement est donc de placer la pile sous hydrogène pendant un temps très court, permettant d'initier la réduction du NiO sans trop dégrader la cathode, puis de basculer sous mélange  $O_2 / C_3H_8$  à une température supérieure à  $T_{lim}(1)$ . En effet, d'après la figure III.A.11, on peut voir qu'au bout de 10 min de réduction à  $580^\circ C$  sous  $H_2$ , l'avancement réactionnel est déjà supérieur à 40 %, ce qui semble être suffisant pour nos mesures. Ainsi, un simple protocole de réduction de 10 min sous hydrogène à  $580^\circ C$  est retenu, puis le mélange est placé sous  $O_2 / C_3H_8$ .

### C. Banc de test des piles monochambres

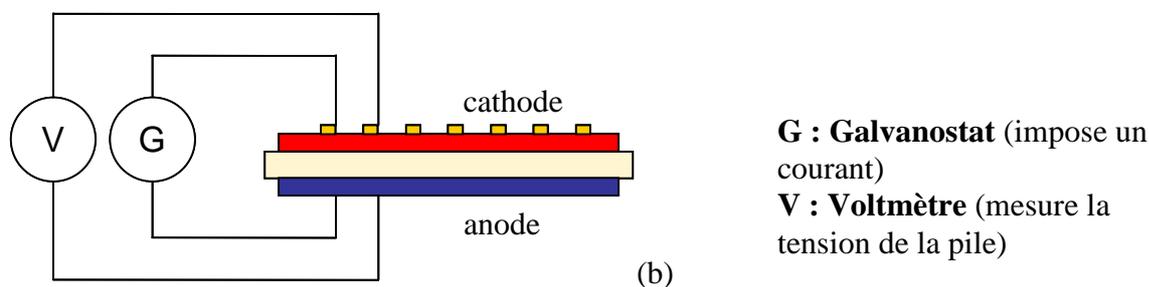
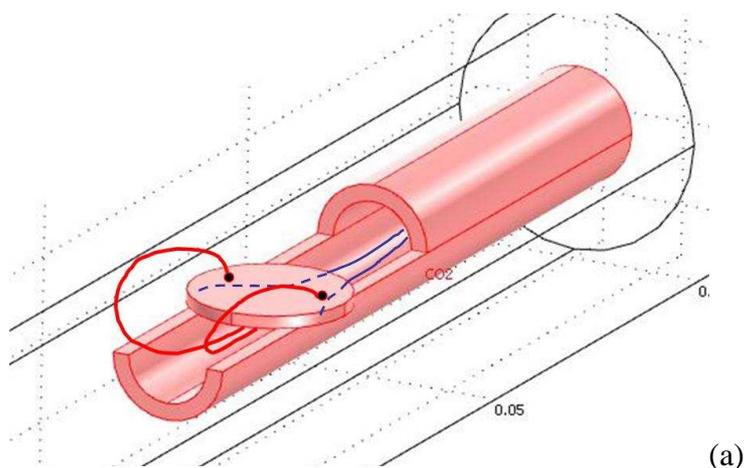
Le banc de test utilisé est le même que celui qui a été utilisé pour les mesures de conductivité et est décrit au chapitre III. Cependant, comme les deux faces de la pastille sont utilisées, il faut fixer l'orientation des faces de l'échantillon. Ce choix a été fait grâce à la modélisation des champs de vitesses du mélange gazeux dans le réacteur, en utilisant le logiciel COMSOL™. Les résultats sont présentés figure IV.C.1. Le détail des conditions utilisées pour cette modélisation est donné en annexe V.



**Figure IV.C. 1 : Modélisation des champs de vitesses du mélange gazeux dans le tube : coupe transversale, plan (yz).**

On peut voir que la vitesse d'écoulement dans ce réacteur n'est pas homogène entre une face de la pastille et l'autre. Étant donné que la vitesse des gaz est plus importante sur la face supérieure de la pastille (zone rouge), la cathode sera disposée de ce côté, afin de garantir une meilleure évacuation des produits de catalyse (bien que l'activité catalytique de BSCF soit faible) et maintenir une valeur de FEM élevée.

La force électromotrice est mesurée grâce aux mêmes amenées de câbles que pour les mesures de conductivité électriques. Pour prendre les contacts, étant donné que l'anode repose sur le porte-échantillon, les fils d'or sont glissés sur la tranche du porte-échantillon, sur lesquels repose la pastille (cf. figure IV.C.2 (a)). La masse de cette dernière suffit à maintenir le contact. Les deux fils de la cathode sont collés sur le collecteur d'or avec la laque de platine utilisée pour les mesures de conductivité, en veillant à les mettre le plus au bord possible de l'échantillon, pour limiter au maximum l'impact du platine.



**Figure IV.C. 2 : Disposition des amenées de courant dans le porte échantillon (a) et principe de la mesure 4 points pour les courbes de polarisation (b)**

Pour réaliser les courbes de polarisation, une mesure 4 points est utilisée et représentée schématiquement à la figure IV.C.2 (b). Ce type de dispositif permet de faire circuler un

courant constant dans la pile (équivalent à une résistance de charge) tout en mesurant la tension directement sur la pile. Toutes les contributions observées ici sont donc propres à la pile, ce qui élimine toute contribution des fils ou des contacts lors de la mesure. Ceci est réalisé grâce au même multimètre que précédemment, fonctionnant à la fois comme galvanostat, et comme voltmètre. La densité de courant est déterminée grâce à la surface de l'électrode, qui correspond au diamètre de la pastille. La densité de puissance est quant à elle calculée en multipliant la tension par la densité de courant (en chaque point déterminé). Pour terminer, les flux gazeux utilisés dans ce cas sont les mêmes que ceux qui ont été décrits dans le chapitre III. Le flux total est de  $20 \text{ l.h}^{-1}$  et le mélange gazeux contient 6 % d' $\text{O}_2$  et la quantité de propane est ajustée pour obtenir le rapport  $\text{O}_2 / \text{C}_3\text{H}_8$  voulu.

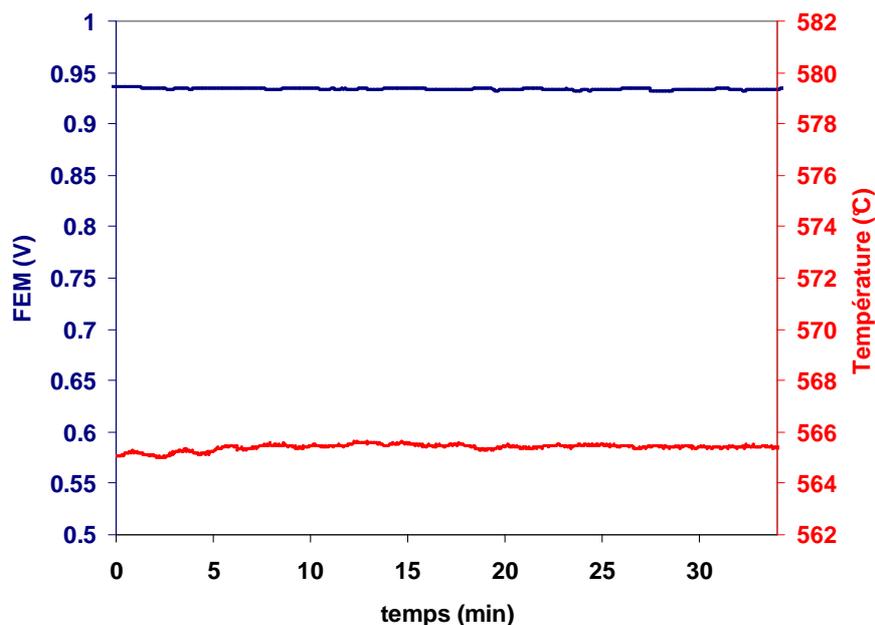
### D. Mesures en circuit ouvert

Cette partie présente le suivi de la force électromotrice d'une pile monochambre, tout d'abord en fonction du rapport  $\text{O}_2 / \text{C}_3\text{H}_8$ , puis dans un second temps, en fonction de la température, à rapport constant. Dans le cas présent, seuls les rapports 6/4 et 5/5 seront étudiés, car le rapport 7/3 a montré une réactivité trop importante, provoquant la délamination des cermet.

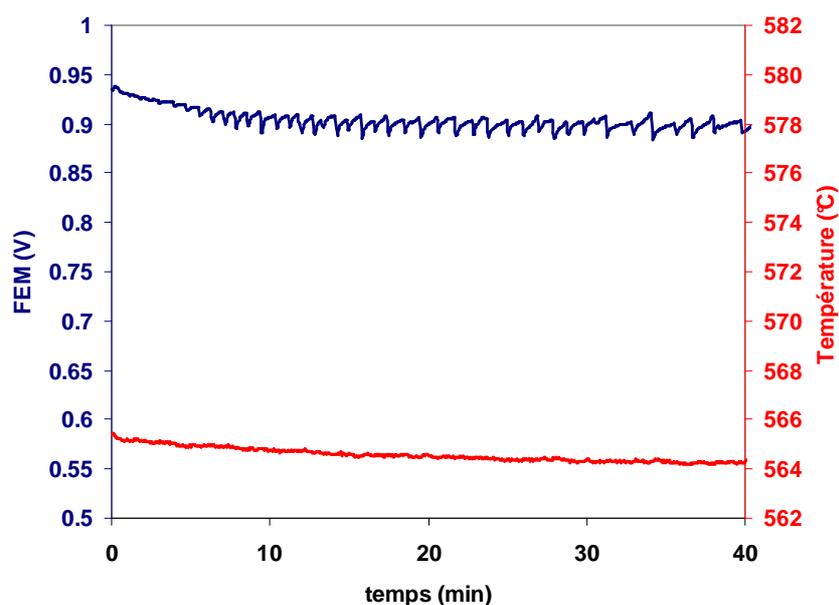
#### 1. Influence du rapport $\text{O}_2 / \text{C}_3\text{H}_8$ sur la force électromotrice

La pile à combustible, préalablement réduite pendant 10 min sous hydrogène à  $580^\circ\text{C}$ , est placée sous atmosphère inerte (azote) toujours à  $580^\circ\text{C}$ . Le mélange  $\text{O}_2 / \text{C}_3\text{H}_8$  est alors injecté dans les mêmes conditions que pour les mesures électriques. Au bout d'environ une minute, la force électromotrice augmente brutalement, à une valeur supérieure à 0,9 V, et devient très rapidement stable. On observe une nouvelle fois un dégagement de chaleur de l'ordre de la dizaine de degrés, tout comme dans les cas précédents, que l'on peut maintenant directement attribuer aux réactions qui ont lieu du côté anodique.

Un exemple de suivi de la FEM est présenté à la figure IV.D.1 pour le rapport 6/4. Cette mesure montre que l'on a une tension de cellule très stable de 940 mV, pour une température de  $566^\circ\text{C}$ . Il a été montré que dans ces conditions, le nickel est bien à l'état métallique. Cette valeur de FEM particulièrement importante montre bien que la pression partielle d'oxygène est importante à la cathode, et particulièrement faible à l'anode.



**Figure IV.D. 1 : Force électromotrice pour un rapport  $O_2 / C_3H_8$  égal à 6/4 à environ  $566^\circ C$  en fonction du temps.**



**Figure IV.D. 2 : Force électromotrice pour un rapport  $O_2 / C_3H_8$  égal à 5/5 à une température de  $565^\circ C$  en fonction du temps.**

Le même type de mesure a été réalisé, mais cette fois pour le rapport 5/5. Le résultat est donné à la figure IV.D.2. Le comportement observé ici est radicalement différent du précédent. En effet, la FEM, initialement à une valeur de 940 mV commence à décroître lentement, jusqu'à une valeur d'environ 900 mV. Cette chute s'accompagne d'une diminution de la température d'environ 1-2°C. Au bout de 5 minutes, un régime d'oscillations de la FEM

se met en place. Ces oscillations ne sont pas très importantes, avec une valeur crête à crête d'environ 20 à 25 mV. Leur période n'est pas régulière : elle est d'environ 1 min au bout de 10 min de test, et augmente à environ 2 à 3 min au bout de 35 min.

Ce suivi de la force électromotrice permet donc de conforter les interprétations proposées lors du chapitre III.D.2, afin d'expliquer l'origine des oscillations. En effet, la formation d'arcs de cercles peut s'expliquer par un couplage avec l'oxygène. Or, la FEM est directement dépendante de la pression partielle de ce gaz aux électrodes (cf. chapitre I), ce qui est en bon accord avec l'interprétation proposée.

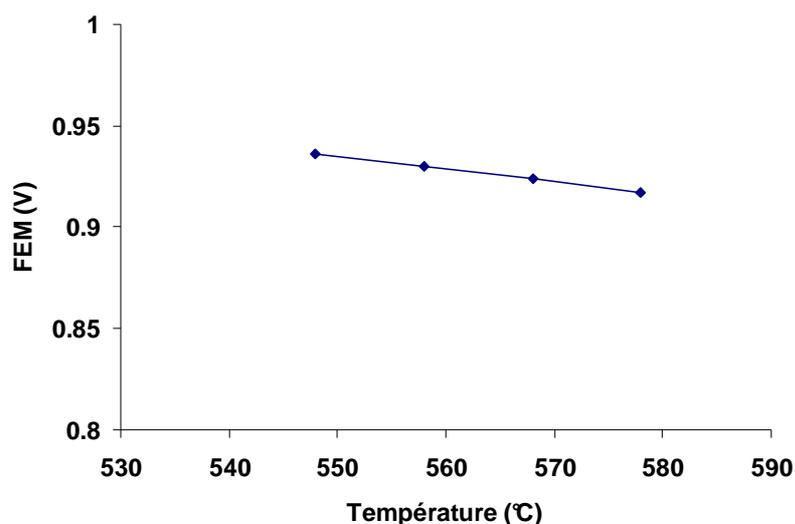
*En résumé* : Le suivi de la FEM montre que le rapport  $O_2 / C_3H_8$  égal à 6/4 reste le meilleur compromis, que ce soit d'un point de vue électrique ou d'un point de vue de la sécurité des mélanges. Le rapport 5/5 nous a permis quant à lui de conforter l'une des hypothèses présentée dans le chapitre III. Ainsi, pour la suite et la fin de manuscrit, seul le rapport 6/4 sera conservé.

### 2. Influence de la température sur la FEM à rapport $O_2 / C_3H_8$ constant égal à 6/4

Cette étude est réalisée dans des conditions telles que le nickel métallique est stable, et à un rapport  $O_2 / C_3H_8$  (égal à 6/4) ne montrant pas d'oscillations pouvant perturber la mesure. Un premier essai est effectué pour des températures supérieures à  $T_{lim}(1)$  (égal à 530°C pour ce rapport), suivi d'un second pour des températures inférieures à cette limite, pour voir de quelle manière se comporte la FEM lors de l'oxydation du nickel.

#### 2.1 Température $> T_{lim}(1)$ : nickel métallique stable

Pour effectuer le suivi de cette force électromotrice, la pile est placée à la température voulue en isotherme, et la FEM est enregistrée après une période de stabilisation (quelques minutes). Le résultat est présenté à la figure IV.D.3. Ce graphique montre que la force électromotrice de cette pile chute à mesure que la température augmente. Ainsi, sa valeur passe de 0,94 V à 550°C à 0,92 V à 580°C. Ce phénomène sera donc traité ultérieurement.

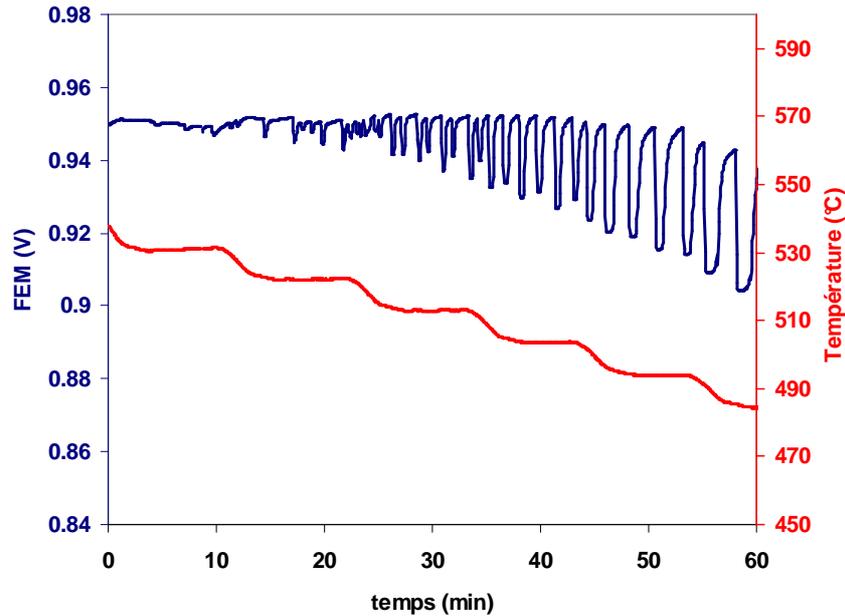


**Figure IV.D. 3 : Force électromotrice en fonction de la température, pour un rapport  $O_2 / C_3H_8$  constant égal à 6/4**

### 2.2 Température < $T_{lim}(1)$

Comme le nickel se s'oxyde en-dessous de  $535^\circ C$  dans ces conditions gazeuses, il est intéressant de voir comment se comporte la FEM dans ce domaine de température. Les résultats sont présentés à la figure IV.D.4. Le graphique montre la température ainsi que la force électromotrice en fonction du temps. Pour une température initiale de  $530^\circ C$ , la force électromotrice est stable, à une valeur de 0.95 V. Lorsque la température diminue à  $520^\circ C$ , elle devient légèrement instable, se présentant d'une manière un peu similaire à celle observée lors du rapport 5/5. En diminuant encore la température de  $10^\circ C$ , le régime d'oscillation s'intensifie lentement, avec une valeur crête à crête de 25 mV. Enfin, lorsque la température continue de diminuer, non seulement l'oscillation devient plus importante, mais la valeur maximale de la tension diminue également, mais reste globalement élevée (supérieure à 900 mV).

Dans ce cas, l'oxydation du nickel est moins évidente : en effet, en dessous de  $535^\circ C$ , on aurait pu s'attendre à une chute brutale de la FEM, car l'activité catalytique devient très faible et seule l'oxydation totale a lieu.



**Figure IV.D. 4 : Suivi de la force électromotrice de la pile, en fonction du temps, et pour différentes « basses » températures.**

### 3. Discussions et interprétations

#### 3.1 Influence de la température pour $T > T_{lim}(1)$

Dans un premier temps, nous examinerons les résultats obtenus pour les températures supérieures à  $T_{lim}(1)$  avec le rapport  $O_2 / C_3H_8$  égal à 6/4, c'est-à-dire dans les conditions où la pile est stable en fonction du temps.

Le chapitre I a montré que pour une pile conventionnelle, la FEM, notée  $E_r$ , est donnée par la loi de Nernst (équation I.5) :

$$E_r = \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{p(O_2)(c)}{p(O_2)(a)} \right)$$

$p(O_2)(a)$  et  $p(O_2)(c)$  étant les pressions partielles d'oxygène à l'anode et à la cathode respectivement,  $n$  le nombre d'électrons échangés dans la réaction bilan,  $F$  la constante de Faraday,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $T$  la température.

On peut également définir une tension réversible  $E^\circ$  dans les conditions standard, grâce à l'enthalpie libre de réaction (équation I.2) :

$$E^{\circ} = \frac{-\Delta G^{\circ}}{nF} = \frac{RT \ln K}{nF}$$

Nous pouvons tenter d'expliquer la chute de FEM observée en fonction de la température sur la base de ces relations. D'après la relation I.2, une diminution de la FEM est due soit à une diminution de  $p(O_2)(c)$ , ou au contraire à une augmentation de  $p(O_2)(a)$ .

- une augmentation de l'activité catalytique de la cathode peut entraîner une consommation plus importante de l'oxygène, provoquant une diminution de  $p(O_2)(c)$  et par conséquent une diminution de  $E_r$  d'après l'équation I.5. Cependant, l'activité catalytique de BSCF étant très faible, cette possibilité est peu probable.
- une augmentation de la réactivité en phase gaz peut également conduire à une diminution de  $p(O_2)(c)$ . Toutefois, le chapitre II a montré que la réactivité en phase gazeuse à 590°C est pratiquement inexistante, ce qui exclue également cette hypothèse.
- ce changement peut être simplement dû à la modification des constantes d'équilibre  $K$  avec la température côté anodique.

En effet, la tension réversible peut se déterminer en fonction l'enthalpie libre standard de la réaction globale de la pile. Dans notre cas, l'anode et la cathode sont exposées au mélange  $C_3H_8$  et  $O_2$ . Cependant, les tests catalytiques (cf. chapitre II) ont montré qu'à l'anode, le nickel catalyse les réactions d'oxydation totale et/ou partielle de  $C_3H_8$  et conduit également à un dépôt de carbone plus ou moins important selon les conditions. La modélisation du réacteur utilisé pour les mesures électriques (cf. figure IV.C.1) a montré que les vitesses des gaz côté anodique sont très faibles. On peut donc considérer que le réseau poreux de l'anode est principalement constitué d'un mélange de  $C_3H_8$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$  et de carbone déposé. Il est donc possible d'évaluer les variations de  $E^{\circ}$  en considérant toutes les combinaisons de réactions bilan faisant intervenir l'oxygène de la cathode et l'un des gaz présents à l'anode. Le tableau ci-dessous récapitule les réactions envisagées entre  $O_2$  et  $C_3H_8$ ,  $H_2$  et  $CO$ , auxquelles nous avons ajouté les réactions entre  $O_2$  et le carbone déposé.

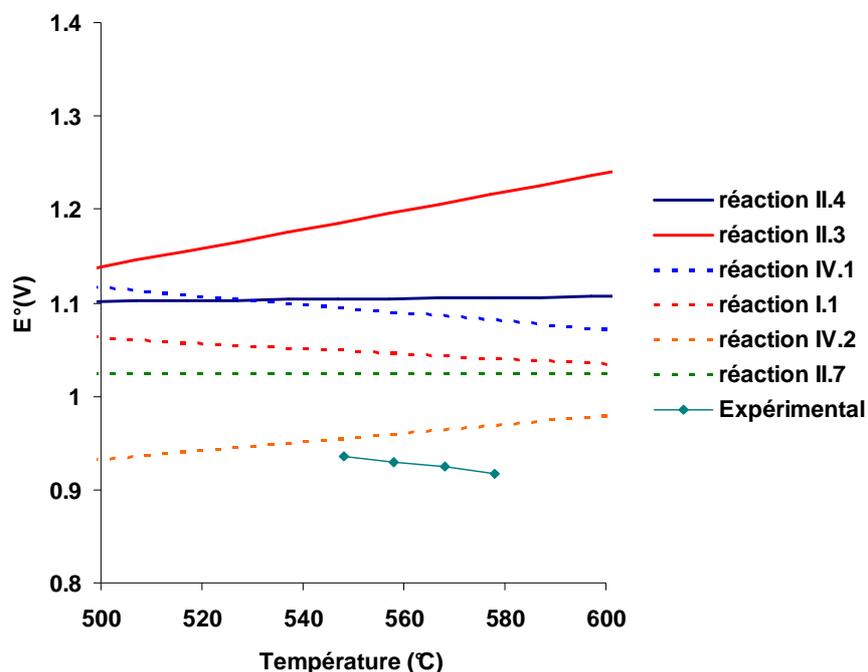
L'oxydation totale du propane $\mathbf{C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O}$ (Réaction II.4)	L'oxydation partielle du propane $\mathbf{C_3H_8 + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow 3CO + 4H_2}$ (Réaction II.3)
L'oxydation du monoxyde de carbone $\mathbf{CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2}$ (Réaction IV.1)	L'oxydation de l'hydrogène $\mathbf{H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O}$ (Réaction I.1)
L'oxydation du carbone (déposé) $\mathbf{C + O_2 \rightarrow CO_2}$ (Réaction II.7)	L'oxydation du carbone formant CO $\mathbf{2C + O_2 \rightarrow 2CO}$ (Réaction IV.2)

**Tableau IV.D. 1 : : Récapitulatif des réactions faisant intervenir l'oxygène de la cathode et l'un des gaz présent à l'anode.**

Les résultats des calculs ainsi que les valeurs expérimentales sont représentées à la figure IV.C.5. Les valeurs expérimentales sont assez éloignées des courbes théoriques. Cependant, on peut constater que ce n'est pas le propane qui impose le potentiel d'oxygène, sinon la force électromotrice serait soit relativement stable (réaction II.4), soit augmenterait (réaction II.3). Il en va de même pour les réactions IV.2 et II.7, entre le carbone et l'oxygène. Ainsi, il semble donc que le potentiel d'oxygène soit imposé par le couple CO/CO<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O. Seules les réactions IV.1 et I.1 conduisent à une diminution de FEM avec la température. Ainsi, si l'on admet que l'écart entre E° et la FEM mesurée est principalement due à une surtension et que celles-ci n'évoluent pas avec la température, la FEM de la pile serait imposée par l'un ou l'autre (ou les deux) des produits de réaction d'oxydation partielle du propane H<sub>2</sub> et CO. Ceci rejoint les conclusions d'Hibino [4] relatives à une étude réalisée sur un banc de test à trois atmosphères, montrant que c'est l'hydrogène qui impose le potentiel de la cellule. Ces travaux ont été détaillés dans le chapitre I.B.2.

Ainsi, la quantité de nickel dans une anode de pile monochambre est un facteur clef de son fonctionnement. En effet, l'activité catalytique dépend de la température mais aussi de la surface active de catalyseur, et de sa masse, pour une surface spécifique donnée. Cela signifie que l'anode doit être calibrée pour un flux gazeux, de manière à pouvoir produire suffisamment d'hydrogène et/ou de monoxyde de carbone pour fonctionner. Son activité catalytique doit être suffisamment élevée et sélective pour produire une grande quantité d'hydrogène et de monoxyde de carbone, permettant ainsi d'obtenir des valeurs de FEM

élevées. Si la surface active de nickel est insuffisante, la FEM sera faible, car peu d'hydrogène et de CO seront disponibles.



**Figure IV.D. 5 : Variation de tension réversible avec la température calculée à partir de l'équation I.2, et comparaison avec les valeurs expérimentales obtenues pour le rapport  $O_2 / C_3H_8$  égal à 6/4**

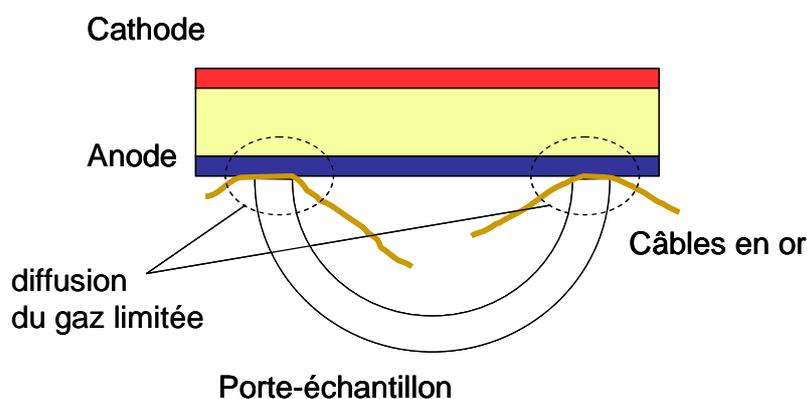
C'est le phénomène qu'a observé Buegler [5], présenté lors de la partie bibliographique : les anodes peu épaisses ont de faibles valeur de FEM et les densités de puissance obtenues sont faibles également, contrairement aux anodes épaisses. Le même phénomène a été récemment observé au laboratoire par S. Aydin [3].

### 3.2 Influence de la température pour $T < T_{lim}(1)$

Les mesures de FEM pour des températures auxquelles le nickel s'oxyde ont montré un phénomène inattendu. En effet, l'oxydation du nickel et la forte diminution de l'activité catalytique aurait dû amener à une chute plus rapide de la tension en circuit ouvert. Au lieu de cela, sa valeur ne diminue que très peu et présente des oscillations.

L'analyse de l'échantillon après la mesure n'a pas montré de structure dissipative spatiale. Par ailleurs, dans ce domaine de température, le nickel ne produit plus d'hydrogène. L'unique explication possible consiste à prendre en compte l'influence de CGO. En effet,

l'activité catalytique du nickel et de CGO sont toutes les deux très faibles dans ces conditions. On ne peut donc plus négliger l'une par rapport à l'autre. Aussi, CGO produit une faible quantité d'hydrogène (figure II.C.3), qui peut interagir avec le nickel. A l'anode, les contacts sont pris en bloquant un fil l'or entre le porte-échantillon et l'échantillon (cf. figure IV.C.6).



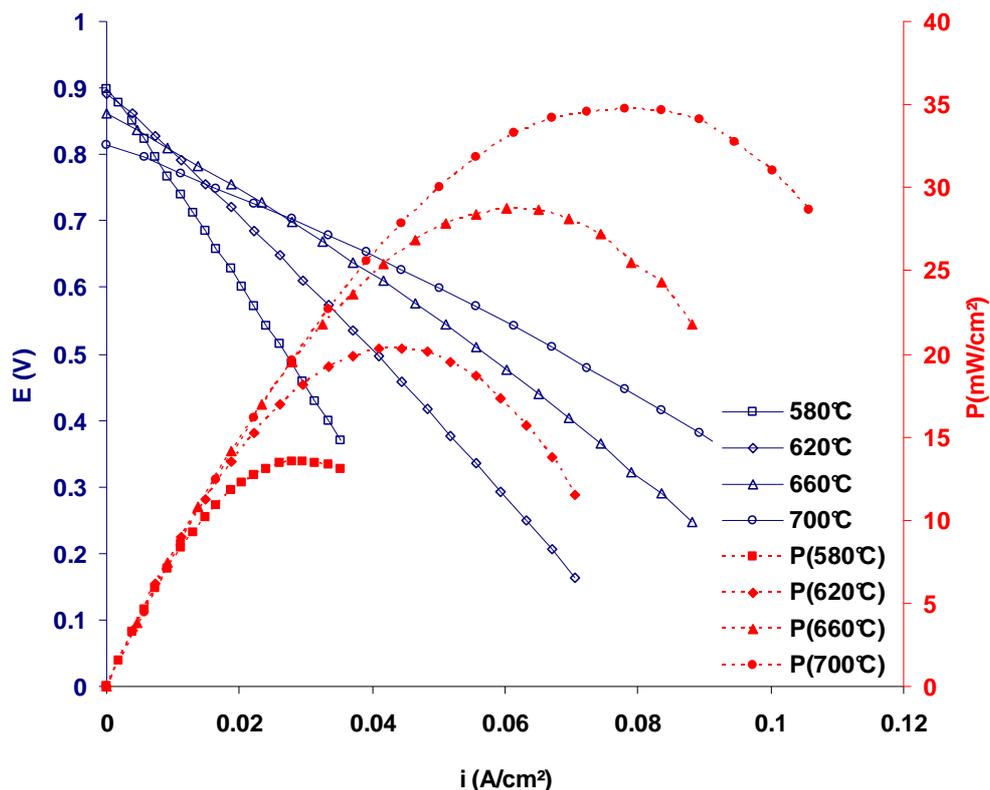
**Figure IV.C. 3 : Coupe transversale schématique du porte-échantillon supportant la pile à combustible monochambre**

Dans cette zone la diffusion du gaz est donc plus difficile, et il est possible qu'il subsiste une zone dans laquelle la pression partielle d'oxygène est faible, et l'activité catalytique de CGO permet de produire suffisamment d'hydrogène pour maintenir le nickel à l'état métallique.

## E. Mesures sous polarisation

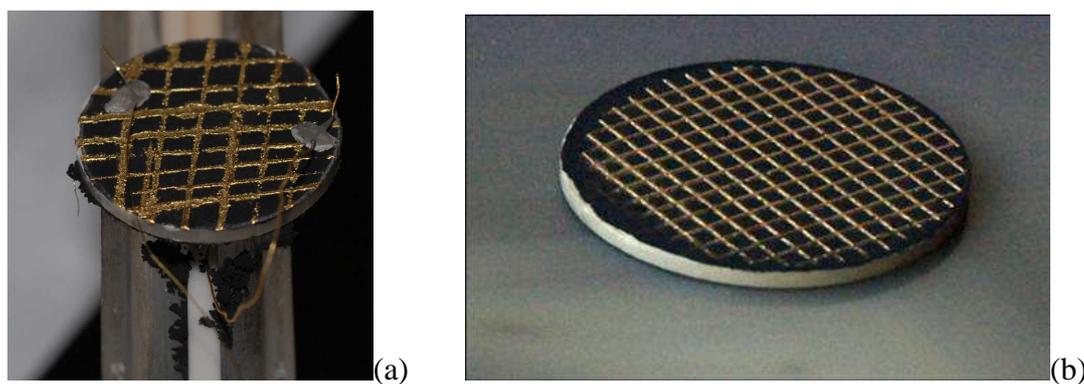
### 1. Influence de la température

Une première série de mesures a été réalisée, avec la pile précédemment étudiée. Les résultats sont présentés à la figure IV.D.1. Ce graphique représente la tension et la densité de puissance en fonction de la densité de courant, et ce, pour plusieurs températures. On peut voir que de manière générale, la densité de puissance augmente avec la température, le maximum allant de  $14 \text{ mW.cm}^{-2}$  à  $580^\circ\text{C}$ , à  $35 \text{ mW.cm}^{-2}$  à  $700^\circ\text{C}$ . Par ailleurs, il apparaît une chute importante de la FEM pour les hautes températures. Proche de  $900 \text{ mV}$  à  $580^\circ\text{C}$ , elle chute de presque  $100 \text{ mV}$  à  $700^\circ\text{C}$ .



**Figure IV.E. 1 : Courbes de polarisation d'une pile Ni-CGO / CGO / BSCF (collecteur d'or déposé à la spatule)**

Une première explication à ces faibles puissances (par rapport à celles mentionnées dans la littérature) peut être donnée en examinant l'échantillon post-analyses. En effet, le collecteur d'or a présenté de nombreuses zones de décollement, arrachant même la cathode, en particulier dans les zones où celui-ci était particulièrement épais. On peut attribuer ces décollements aux différences de coefficient de dilatation thermique entre le collecteur et la cathode et / ou l'électrolyte (CGO :  $11,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , Or :  $14,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  et BSCF :  $19,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [6-7]). Par ailleurs, une partie de l'anode a été totalement arrachée, vraisemblablement suite à un dépôt très important de carbone. Ce dépôt s'est en partie retrouvé sur le porte-échantillon, comme le montre la photographie de la figure IV.E.2 (a). L'analyse MEB de ces résidus n'a pas montré la présence de filaments. On peut donc penser que ce dépôt se fait sous forme de globules de carbone car les analyses TPO ont montré qu'il existe deux espèces de carbone déposé (chapitre II). Or seuls des filaments ont été observés jusqu'ici. Cela est probablement la conséquence de la très haute température étudiée ici (700°C), où la réactivité en phase homogène devient problématique (des tests catalytiques ont montré qu'elle devient très importante au-dessus de 650°C).



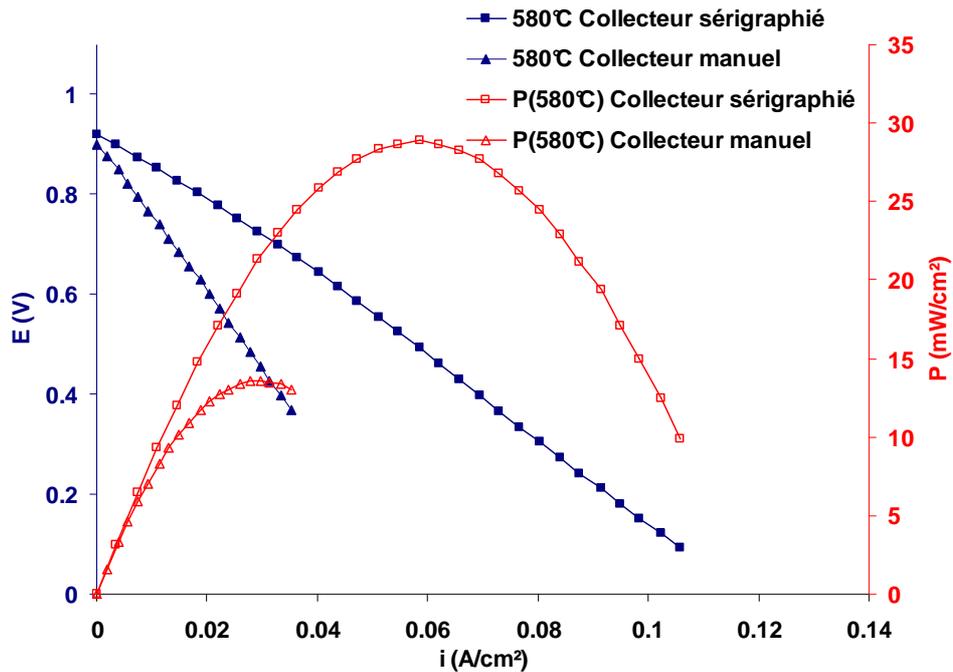
**Figure IV.E. 2 : Dispositif de collectage manuel (a) et par sérigraphie (b) côté cathodique**

Suite à ce premier test, deux conclusions importantes ont été faites : étant donné la microstructure très poreuse de la cathode, cette dernière est très peu adhérente à l'électrolyte, et peut facilement être arrachée par le collecteur si ce dernier n'a pas une géométrie contrôlée. De la même manière, utiliser cette pile à trop haute température a des conséquences néfastes sur son fonctionnement.

## 2. Influence du collecteur

Pour comparaison, une autre pile a été réalisée en déposant le collecteur d'or par sérigraphie. Le masque fabriqué a pour objectif de créer une grille d'or, extrêmement fine, et suffisamment espacée pour laisser l'accès aux gaz. Chaque maille d'or a une largeur de 0.2 mm, et est espacée de 0.5 mm, ce qui est à la limite de la résolution de la sérigraphie. Une photographie de l'échantillon est présentée à la figure IV.E.2 (b).

Cette pile a été testée à 580°C, dans les mêmes conditions que précédemment. Le résultat est présenté à la figure IV.E.3 avec en comparaison les mesures réalisées avec le dispositif précédent. Pour une même température, la densité de puissance maximale obtenue avec le collecteur d'or sérigraphié est doublée ( $30 \text{ mW.cm}^{-1}$ ), montrant qu'il existe une forte surtension côté cathodique, en particulier à cause du système de collectage. La faible conductivité électrique de BSCF dans nos conditions explique que le collectage soit, entre autres, un facteur important d'amélioration des performances. Par ailleurs, l'analyse de la pile après le test n'a montré aucun décollement de couche, et un dépôt de carbone très faible côté anodique, ce dépôt étant situé majoritairement à proximité des amenées de courant. Ce dépôt peut être dû à un échauffement local de la cellule dû aux forts courants auxquels est soumise la pile (allant jusqu'à 200 mA), augmentant ainsi localement la réactivité des gaz.

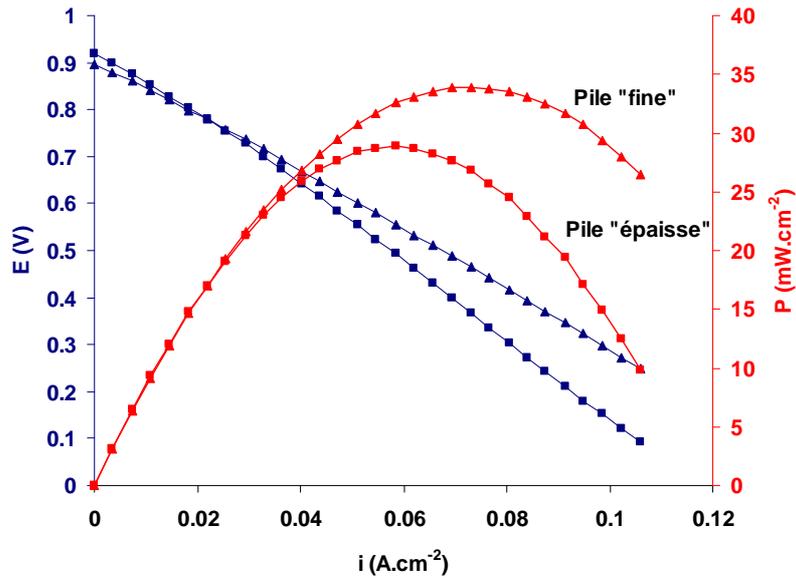


**Figure IV.E. 3 : Comparaison entre deux piles placées dans les mêmes conditions, à 580°C sous un mélange  $O_2 / C_3H_8$  au rapport 6/4, l'une avec un collecteur déposé manuellement, l'autre avec un collecteur sérigraphié.**

### 3. Influence de l'épaisseur de l'électrolyte

Pour terminer cette étude, l'influence de l'épaisseur de l'électrolyte a été étudiée. Pour ce faire, deux piles ont été réalisées en faisant varier la quantité de CGO pour réaliser la pastille d'électrolyte support. Ainsi, en utilisant seulement 1,2 grammes de poudre contre 3 grammes jusqu'à présent, cela permet d'obtenir une pastille ayant une épaisseur de 0,4 mm. Cette pile a été traitée dans les mêmes conditions que précédemment (en réalisant le collecteur par sérigraphie), et ainsi comparée aux résultats obtenus. Les résultats sont présentés à la figure IV.E.4.

Ces résultats montrent que l'influence de l'épaisseur de l'électrolyte est ici très faible, comparée aux valeurs auxquelles on aurait pu s'attendre si la résistance était principalement limitée par ce dernier. En effet, ici, l'électrolyte « fin » permet d'obtenir une densité de puissance de l'ordre de  $35 \text{ mW.cm}^{-2}$ , contre  $30 \text{ mW.cm}^{-2}$  pour un électrolyte classique. Si cette chute résistive était limitante, on aurait pu s'attendre à une puissance de l'ordre de  $100 \text{ mW.cm}^{-2}$ , l'électrolyte étant environ 4 fois plus fin (et par conséquent sa résistance 4 fois plus faible).



**Figure IV.E. 4 : comparaison entre un électrolyte fin (0,4 mm) et un électrolyte épais (1,4 mm), les conditions de mesure sont identiques à la figure IV.E.3, les collecteurs sont sérigraphiés.**

Ce dernier résultat permet par conséquent de confirmer qu'il existe une surtension importante aux électrodes soupçonnée être principalement due à une conductivité électrique faible de BSCF dans les conditions actuelles.

#### 4. Stabilité dans le temps

Un test de stabilité dans le temps a été réalisé, en maintenant un courant constant sur cette dernière cellule, pendant environ 2h30. Le résultat est présenté à la figure IV.E.5, qui représente le suivi de la tension de la cellule en fonction du temps, tout d'abord en circuit ouvert, puis lorsque la pile est exposée à un courant constant de 33 mA.cm<sup>-2</sup>. On peut voir qu'elle est très stable sur cette période de temps, montrant bien qu'il n'y a pas de dégradation à court terme pour cette cellule. Le léger décalage observé vers une heure de palier correspond à un ajustement des débits gazeux lors de la manipulation.

Pour compléter et terminer cette étude sur la stabilité de la pile en fonction du temps, une analyse par diffraction des rayons X a été réalisée pour vérifier si la cathode s'est dégradée. Le diffractogramme est présenté à la figure IV.E.6. Ce résultat montre bien que la phase BSCF est toujours présente et par conséquent que la dégradation de la cathode est ici

nulle. Ce résultat est somme toute très important, car bien que les performances restent encore faibles, on peut voir que BSCF et Ni-CGO sont de très bons candidats pour une application monochambre. Le problème de stabilité de BSCF en présence de  $\text{CO}_2$  peut facilement être contourné, étant donné que l'activité catalytique de ce composé est très faible. Pour qu'il n'y ait donc pas de production locale de  $\text{CO}_2$  au voisinage de la cathode, il faut veiller à ce que les produits de réaction de l'anode soient évacués sans « perturber » la cathode.

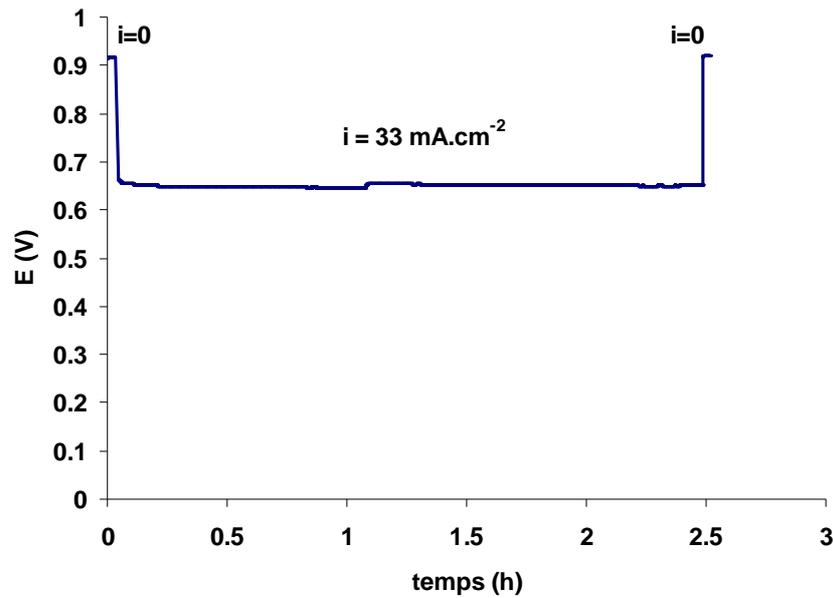


Figure IV.E. 5 : Suivi de la tension à un courant constant de  $33 \text{ mA.cm}^{-2}$  à  $580^\circ\text{C}$  au rapport  $\text{O}_2 / \text{C}_3\text{H}_8$  de 6/4.

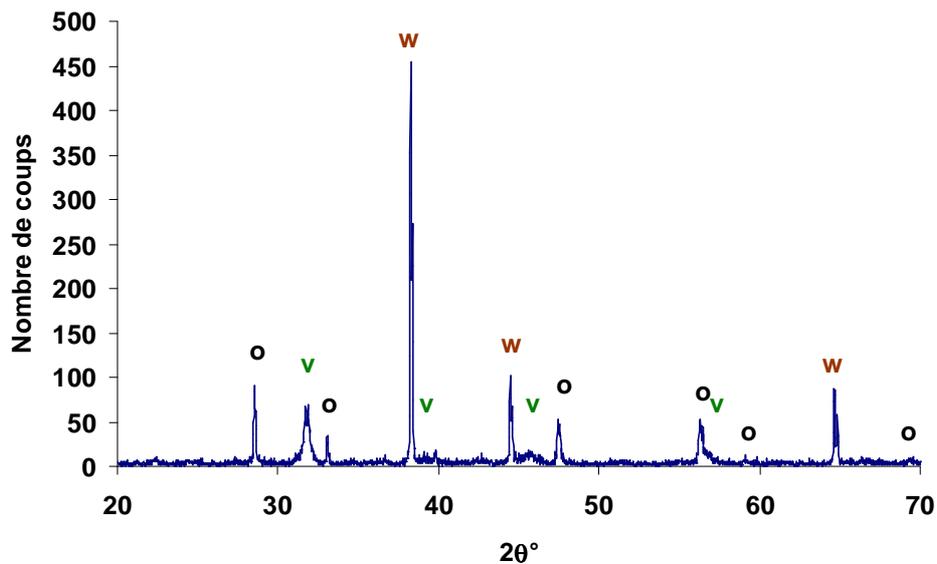


Figure IV.E. 6 : Diffractogramme X de la cathode après traitement à courant constant pendant 2h. « o » : CGO, « v » : BSCF et « w » : or.

*En résumé* : L'étude d'une pile monochambre sous polarisation a permis d'obtenir des performances encourageantes (de l'ordre de  $35 \text{ mW.cm}^{-2}$ ) à  $580^\circ\text{C}$ , contre  $11 \text{ mW.cm}^{-2}$  à  $700^\circ\text{C}$  lors des derniers travaux réalisés au laboratoire [1]. Les principaux changements qui expliquent les améliorations des performances sont le passage d'une géométrie avec les électrodes de part et d'autre de l'électrolyte ainsi que l'élaboration d'une couche anodique plus épaisse. Ceci montre une nette amélioration des performances. L'étude de l'influence du collectage a montré qu'il existe une forte surtension à la cathode, qui a été attribuée à la porosité très importante des couches. Une étude de la surtension de cette électrode peut par conséquent être une piste intéressante de l'évolution des piles monochambres.

### F. Conclusions

L'étude des dispositifs monochambres en circuit ouvert a montré que la valeur de FEM est particulièrement stable pour le rapport  $\text{O}_2 / \text{C}_3\text{H}_8$  égal à  $6/4$ , contrairement au rapport  $5/5$  pour lequel apparaissent des oscillations. Seul le rapport  $6/4$  a donc été conservé et étudié en fonction de la température. L'étude pour des températures supérieures à  $T_{\text{lim}}(1)$  a montré que pour ce rapport, la pression partielle d'oxygène semble imposée par l'hydrogène ou le carbone qui est déposé. En-dessous de  $T_{\text{lim}}(1)$ , la force électromotrice chute et une nouvelle oscillation prend place, qui a été attribuée à l'oxydation du nickel, bien que cette oscillation soit différente du comportement qui aurait pu être attendu.

L'étude de la pile sous polarisation a permis d'obtenir des densités de puissances maximales très encourageantes de  $35 \text{ mW.cm}^{-2}$  à  $580^\circ\text{C}$ . L'influence du collecteur à la cathode suggère une forte surtension à ce niveau (corroborée à la faible valeur de conductivité observée), ouvrant par conséquent des perspectives de travail, en étudiant l'influence de la microstructure de la cathode sur les résistances de polarisation obtenues (étude par spectroscopie d'impédance complexe). La même étude peut être réalisée à l'anode.

**Références bibliographiques**

[1] **S.N. Udroui**, Développement de piles à combustible de type SOFC en technologie planaire couches épaisses. Application à l'étude de dispositifs en configuration monochambre, **Thèse**, Ecole Nationale Supérieure des Mines (2009).

[2] **A. Yan, V. Maragou, A. Arico, M. Cheng, P. Tsiakaras**, Investigation of a  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  based cathode SOFC II. The effect of  $CO_2$  on the chemical stability, **Applied Catalysis B : Environmental**, Vol. 76, p. 320-327 (2007)

[3] **S. Aydin**, Développement de piles à combustible de type SOFC en technologie planaire, application à l'étude de dispositifs monochambres, **Stage de fin d'études**, Ecole Nationale Supérieure des Mines (2009).

[4] **T. Hibino, A. Hashimoto, T. Inoue, J. Tokuno, S. Yoshida, M. Sano**, Single-Chamber Solid Oxide Fuel Cell at Intermediate Temperatures with Various Hydrocarbon-Air Mixtures, **J. of the Electrochemical Society**, Vol. 147, Issue 8, p. 2888-2892 (2000).

[5] **B.E. Buergler, Y. Santshi, M. Felberbaum, L.J. Gauckler**, Influence of anode thickness on the electrochemical performance of single chamber solid oxide fuel cells, **Ceramic Engineering and Science Proceedings**, Vol 27, Issue 4, p. 37-45 (2006)

[6] **Q. Zhu, T. Jin, Y. Wang**, Thermal expansion behavior and chemical compatibility of  $Ba_xSr_{1-x}Co_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$  with 8YSZ and 20GDC, **Solid State Ionics**, Vol. 177, p. 1199-1204 (2006)

[7] **G. Corbel, S. Mestiri, P. Lacorre**, Physicochemical compatibility of CGO fluorite, LSM and LSCF perovskite electrode materials with  $La_2Mo_2O_9$  fast oxide-ion conductor, **Solid State Science**, Vol. 7, p. 1199-1224 (2005)



## Conclusion générale

L'objectif initial de cette thèse était d'identifier quelles réactions ont lieu dans un cermet d'anode de type Ni-CGO, et par la suite de trouver quelles sont les conditions optimales et les limites de fonctionnement de ce type d'anode. Ces objectifs ont été atteints en quatre étapes successives.

Le chapitre I a tout d'abord apporté des éléments bibliographiques, permettant de cerner le fonctionnement d'une pile à combustible ainsi que de comprendre les spécificités du système monochambre. Ces recherches ont permis de préciser les paramètres importants qui ont été étudiés, tels que la composition de l'une anode, la géométrie utilisée, ou encore le type de cathode. L'étude a également montré que le système monochambre peut présenter des performances très intéressantes, parfois supérieures à  $600 \text{ mW.cm}^{-2}$ . Pour cette étude, le combustible retenu a été le propane, car il est plus réactif que le méthane et permet une température de fonctionnement moins élevée.

Le chapitre II a concerné l'étude catalytique des composés utilisés à l'anode : l'électrolyte CGO et le nickel. Les deux poudres ont été testées en fonction de trois rapports  $\text{O}_2 / \text{C}_3\text{H}_8$  (notés 7/3, 6/4 et 5/5), ainsi qu'en fonction de la température (de 400 à 600°C). Il a été conclu que l'électrolyte catalyse principalement l'oxydation totale du propane, quel que soit le rapport  $\text{O}_2 / \text{C}_3\text{H}_8$ , en formant  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Sa faible activité catalytique a par la suite été négligée. Le nickel, quant à lui, catalyse à la fois l'oxydation partielle et totale du propane, formant  $\text{CO}$  et  $\text{H}_2$ , en particulier à haute température. L'analyse des sélectivités obtenues pour les trois rapports étudiés montre qu'une température élevée favorise la production des gaz réducteurs  $\text{CO}$  et  $\text{H}_2$ . Par ailleurs, il a été identifié que pour des températures supérieures à 560°C, la composition des gaz produits est fixée par l'équilibre du gaz à l'eau. Pour des températures plus faibles, un changement de régime cinétique ont été observé, dont la limite de température a été notée  $T_{\text{lim}}(1)$ . En effet, en-dessous de cette température, qui dépend du rapport  $\text{O}_2 / \text{C}_3\text{H}_8$ , le nickel ne catalyse plus que l'oxydation totale du propane. Cette température limite est de 440°C pour les rapports 7/3 et de 530°C pour le rapport 6/4 et 5/5.

Une étude thermodynamique en système fermé a permis de comprendre pourquoi une température plus élevée favorise la production de gaz réducteurs. Une seconde étude en système ouvert a permis la compréhension du changement de régime cinétique, qui

correspond à une oxydation du nickel en NiO. En effet, en-dessous de  $T_{lim}(1)$ , l'oxydation du nickel par l'oxygène est plus favorable que sa réduction par le propane.

Le chapitre III a d'abord présenté les conditions d'élaboration par sérigraphie d'une anode cermet Ni-CGO, en tenant compte de la composition (percolation des phases en présence) et de l'optimisation des mélanges et des dépôts. Des mesures électriques ont été réalisées sur ces anodes, pour caractériser leur conductivité électrique (de l'ordre de  $700 \text{ S.cm}^{-1}$ ) et mettre en évidence le phénomène d'oxydation du nickel dans le cermet. Ces mesures ont pu montrer que cette oxydation est corrélée au changement de régime catalytique pour la température limite  $T_{lim}(1)$ , en particulier pour les rapports  $\text{O}_2 / \text{C}_3\text{H}_8$  égaux à 6/4 et 5/5. Ceci n'a pas pu être vérifié pour le rapport 7/3, car ces conditions se sont avérées trop réactives, au point de détruire l'anode. Enfin, pour le rapport 5/5, un important dépôt de carbone ainsi qu'un phénomène d'oscillation de la conductivité électrique et de la température couplé à une structure dissipative spatiale ont permis de proposer un mécanisme réactionnel mettant en jeu le dépôt du carbone, ainsi que son oxydation. Toutes ces mesures ont donc mis en évidence les limites de fonctionnement d'un cermet Ni-CGO dans les conditions d'utilisation d'une pile monochambre. Suite à ces résultats, le rapport  $\text{O}_2 / \text{C}_3\text{H}_8$  qui a été considéré comme le plus adapté aux mesures est le rapport 6/4, car il permet une grande production de gaz réducteurs sans détruire l'anode et en produisant une faible quantité de carbone, tout en maintenant une conductivité élevée.

Enfin, le chapitre IV a été consacré aux tests de fonctionnement de piles sous mélange  $\text{O}_2 / \text{C}_3\text{H}_8$ , en particulier grâce au suivi de la force électromotrice en fonction de la température, ce qui a permis de confirmer les résultats obtenus précédemment, notamment en montrant que le rapport 6/4 (correspondant aux proportions stoechiométriques de la réaction d'oxydation partielle du propane) est le meilleur compromis d'utilisation pour une pile à combustible monochambre. Des forces électromotrices supérieures à 900 mV ainsi que des densités de puissance de l'ordre de  $35 \text{ mW.cm}^{-2}$  ont été obtenues. Bien que ces performances soient encore faibles au regard des résultats obtenus dans la bibliographie, ils sont les plus importants obtenus jusqu'alors au centre SPIN, montrant ainsi le progrès réalisé dans ce domaine.

Ces travaux ouvrent un certain nombre de perspectives. Comme il a été observé, l'épaisseur de l'électrolyte n'a pas d'influence sur les performances de la pile monochambre.

Il serait donc important de réaliser une étude des surtensions aux électrodes et des résistances de polarisation afin d'améliorer les performances de la pile. Cette étude peut se faire réalisant un banc de mesure à deux atmosphères, où l'une des électrodes sera placée sous air et l'autre sous mélange  $O_2 / C_3H_8$ . Un tel dispositif permettrait non seulement de s'affranchir totalement des contributions relatives à la contre-électrode, mais aussi d'obtenir une électrode de référence stable. Ceci permettrait d'identifier chacune des contributions résistives des électrodes, afin d'optimiser au mieux l'influence de la composition, de la microstructure, ou encore l'effet du collecteur de courant.

Une autre possibilité pourrait être l'étude de catalyseurs de l'oxydation partielle du propane, qui soient capables de fonctionner à une température inférieure à  $520^\circ C$  ( $T_{lim}(1)$ ). Ceci permettrait de diminuer la température de fonctionnement d'une pile monochambre. Parallèlement, l'utilisation de catalyseurs inhibant la cokéfaction peut également limiter l'encrassement de l'anode et augmenter la durée de vie de ce type d'anode. En effet, les performances n'ont ici été mesurées que sur de très courtes durées, et il est fort probable que ce dépôt dégrade les cellules lors d'une utilisation à long terme.

Les travaux présentés ont montré des piles utilisées dans une seule configuration, et pour une géométrie de réacteur donnée. Il serait intéressant de réaliser la modélisation du système monochambre, afin de déterminer l'influence de la géométrie des électrodes ou l'influence du support (anode ou électrolyte). Les résultats catalytiques peuvent tout d'abord être utilisés pour modéliser le transfert des réactifs et des produits dans la porosité de l'anode, afin de connaître la composition exacte du mélange gazeux sur l'épaisseur de l'anode. Ensuite, la microstructure de l'anode et la géométrie du réacteur peuvent être optimisés sur la base de ces résultats, afin de faciliter (ou non) l'accès des gaz à l'une ou l'autre des électrodes, et éventuellement limiter les dépôts de carbone à l'anode.

D'autres travaux sont également envisagés suite aux différentes thèses réalisées au sein du laboratoire, et également grâce aux diverses équipes qui commencent à étudier ce type de piles. Un projet, financé par l'ADEME, en partenariat avec Saint-Gobain et regroupant plusieurs laboratoires français spécialisés dans la catalyse hétérogène (IRCE Lyon), l'électrochimie (LEPMI), la mise en forme des matériaux (ENSM-SE), et les caractérisations physico-chimiques (ICB Dijon) a été initié en 2009, ayant pour but de valoriser le méthane du gaz naturel par le biais de ce type de piles.



# ANNEXES

## ANNEXE I

### Calcul de l'incertitude de mesure

Pour l'estimation des erreurs, il est important de vérifier que les concentrations des impuretés dans les gaz sont très faibles. Ainsi, le tableau A.1 récapitule les impuretés contenues dans les bouteilles de gaz. Ce tableau montre que les impuretés sont dans de très faibles quantités, et sont donc négligeables dans ce calcul.

Gaz	H <sub>2</sub> O (ppm)	O <sub>2</sub> (ppm)	C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> (ppm)	CO <sub>2</sub> (ppm)
Argon	3	2	0.5	-
H <sub>2</sub>	3	2	0.1	-
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	5	10	-	5
O <sub>2</sub>	3	-	0.5	-

**Tableau A.1 : Récapitulatif des impuretés contenues dans les bouteilles de gaz**

Pour apporter quelques précisions sur les résultats obtenus, une estimation des erreurs sur les concentrations calculées à partir de l'analyse chromatographique a été réalisée en deux parties. Dans un premier temps, pour évaluer l'erreur faite sur la mesure, en s'affranchissant des débitmètres massiques et du montage expérimental, des bouteilles de gaz calibrées ont été préparées. Etant donné que la mesure de chromatographie est réalisée sur deux colonnes différentes, l'erreur est estimée sur un gaz connu de chaque colonne, en l'occurrence, l'oxygène pour la colonne MS5A, et le propane pour la colonne PoraPack U. Le tableau A.2 récapitule les statistiques réalisées sur huit mesures successives, pour chacun des gaz.

<u>O<sub>2</sub> (%)</u>		<u>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (%)</u>	
Théorique	2,01	Théorique	4,37
Moyenne mesurée	2,015	Moyenne mesurée	4,369
Mesure maximum	2,021	Mesure maximum	4,383
Mesure minimum	2,006	Mesure minimum	4,362
Ecart-type	0,006	Ecart-type	0,008
Ecart-type de la moyenne	0,002	Ecart-type de la moyenne	0,003

**Tableau A.2 : Récapitulatif des mesures des concentrations d'oxygène et de propane mesurées par le micro-chromatographe sur 8 mesures consécutives.**

Ce tableau montre bien que la concentration mesurée est très proche de la valeur réelle, et ce, quelle que soit la colonne utilisée. Pour une pression partielle de 2,01 % d'oxygène théorique, on obtient en moyenne 2,015 % avec un écart-type de 0,006 %, ce qui est largement acceptable pour nos mesures. L'écart-type de la moyenne est respectivement de 0,002 et 0,003 pour O<sub>2</sub> et C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, ce qui signifie que l'on a un léger biais sur la mesure, qui sera négligé pour la suite de ces calculs.

<b>6 % O<sub>2</sub> et 2,5 %C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></b>			
O <sub>2</sub> (%)		C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (%)	
Théorique	6	Théorique	2,5
Moyenne mesurée	5,756	Moyenne mesurée	2,497
Mesure minimum	5,744	Mesure minimum	2,476
Mesure maximum	5,768	Mesure maximum	2,519
Ecart-type	0,010	Ecart-type	0,015
Ecart-type de la moyenne	0,003	Ecart-type de la moyenne	0,005
<b>6 % O<sub>2</sub> et 4 %C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></b>			
O <sub>2</sub> (%)		C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (%)	
Théorique	6	Théorique	4
Moyenne mesurée	5,753	Moyenne mesurée	4,069
Mesure minimum	5,741	Mesure minimum	4,056
Mesure maximum	5,768	Mesure maximum	4,079
Ecart-type	0,009	Ecart-type	0,008
Ecart-type de la moyenne	0,003	Ecart-type de la moyenne	0,003
<b>6 % O<sub>2</sub> et 6 %C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></b>			
O <sub>2</sub> (%)		C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (%)	
Théorique	6	Théorique	6
Moyenne mesurée	5,745	Moyenne mesurée	6,175
Mesure minimum	5,738	Mesure minimum	6,157
Mesure maximum	5,752	Mesure maximum	6,189
Ecart-type	0,005	Ecart-type	0,011
Ecart-type de la moyenne	0,002	Ecart-type de la moyenne	0,004

**Tableau A.3 : Récapitulatif des mesures de concentrations de gaz en prenant en compte l'influence des débitmètres. Chacune des statistiques pour un rapport donné est réalisée avec huit mesures consécutives**

Dans un second temps, une série de mesures est réalisée en utilisant le chromatographe calibré, et en faisant débiter différents mélanges O<sub>2</sub> / C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> dans l'argon (avec flux total de 10 l.h<sup>-1</sup>), en utilisant le montage expérimental. Cette seconde étape permet de voir la stabilité

des débitmètres, ainsi que le bon fonctionnement. Trois rapports ont été testés, et une série de 8 mesures successives a été réalisée pour chacun. Les statistiques obtenues pour ces mesures sont données dans le tableau A.3.

Ce tableau permet plusieurs constats intéressants. Tout d'abord, quel que soit le rapport utilisé, l'écart-type obtenu pour chaque gaz lors de la mesure est du même ordre de grandeur que celui obtenu en utilisant des bouteilles étalons. Ceci montre que la précision relative des débitmètres est plus grande (ou du même ordre de grandeur) que celle du chromatographe. La deuxième constatation importante est qu'il existe un écart important entre la valeur théorique imposée, et la valeur moyenne mesurée. Dans ce cas, cet écart est plus important pour l'oxygène que pour le propane. Plusieurs tests ont été réalisés en parallèle, notamment en utilisant une technique de volumétrie au mercure. Il a été montré que le débit réel de gaz dépend fortement de la pression qui est imposée en amont du débitmètre. Cette information s'est avérée particulièrement importante. En effet, les bouteilles de gaz sont stockées en extérieur, et sont ainsi dépendantes de la température extérieure. Pour l'oxygène, ceci n'est pas un problème, car il est contenu sous forme gazeuse et à très haute pression. Ainsi, le détendeur ne sera que très peu affecté par ces variations de pression. Ceci est par contre plus problématique dans le cas du propane, car ce dernier se présente majoritairement sous forme liquide dans la bouteille. Ainsi, la pression de vapeur saturante dans la bouteille va dépendre de la température extérieure (pour exemple : 9 bar à 20°C, et 5 bar à 0°C). Ces changements vont perturber le détendeur qui subira d'importantes variations de pression en amont et en aval, ces variations se répercutant directement à l'entrée des débitmètres. Concrètement, ceci se caractérise expérimentalement par variation relative de la concentration de propane mesurée. Les mesures du chromatographe effectuées dans des conditions similaires, montrent des variations de la pression partielle de propane mesurée de  $\pm 0,2$  %. Pour s'affranchir de cet variation, un calibrage est réalisé avant les manipulations. Ainsi, cette erreur systématique est négligée et seule l'erreur aléatoire est prise en compte.

Pour estimer l'erreur réalisée sur les sélectivités et sur les taux de conversion, deux possibilités sont offertes : soit en calculant la somme des dérivées partielles des variables, soit en utilisant une méthode numérique de simulation de l'erreur. Notre choix s'est porté vers une méthode numérique (statistique). Le principe consiste à injecter une erreur aléatoire simulée (qui dépend de l'écart-type de la variable) dans toutes les variables de la formule considérée.

On obtient une valeur erronée de la formule. En répétant cette erreur sur un grand nombre de calculs, on peut calculer précisément la moyenne et l'écart-type du calcul.

Exemple :

Supposons que la distribution des erreurs obtenues par chromatographie soit gaussienne.

Pour C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, l'écart-type  $\sigma = 0.01 \%$

L'algorithme de Box-Muller (équation A.1) nous donne un nombre aléatoire  $\varepsilon$  de distribution gaussienne et de moyenne 0 et d'écart-type égal à 1

$$\varepsilon = \sqrt{-2 \ln(\mathbf{Rnd})} * \cos(2\pi \mathbf{Rnd}') \quad \text{Equation A.1}$$

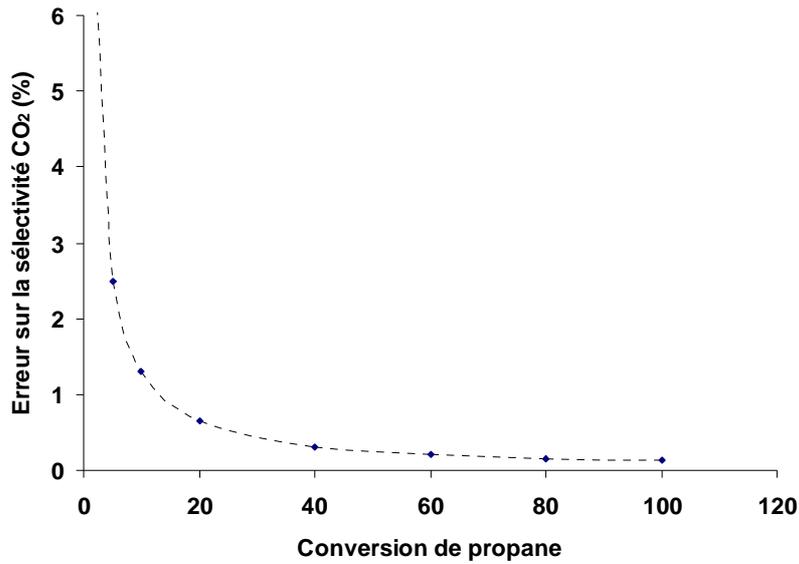
Où Rnd et Rnd' sont deux tirages aléatoires de distribution uniforme entre 0 et 1.

Pour une concentration de 4 %, on aura la teneur erronée en propane égale à :

$$F(\text{C}_3\text{H}_8) = 4 + \varepsilon\sigma \quad \text{Equation A.2}$$

Cette opération est réalisée pour tous les composants pris en compte dans les calculs (CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> ...). Grâce à ces valeurs erronées, on peut recalculer une sélectivité, ou un taux de conversion. Ce calcul est répété 8000 fois pour chaque formule.

On montre par cette méthode que l'erreur sur la sélectivité va dépendre fortement de la conversion de réactif, comme montré à la figure A.1. Ce résultat montre la validité du calcul car plus le taux de conversion est faible, plus l'erreur réalisée est importante.



**Figure A.1 : Erreur obtenue sur la sélectivité en fonction du taux de conversion du réactif, et à sélectivité en CO<sub>2</sub> fixée à 50 %**

Le même type de résultat est obtenu si le taux de conversion est fixé et si l'on étudie l'influence de la valeur de sélectivité (plus on se rapproche de 0 %, et plus l'erreur augmente).

Ce calcul se présente sous la forme d'une fiche de calcul dans laquelle on introduit tous les paramètres nécessaires. Ainsi, l'écart-type sur les valeurs désirées est obtenu directement.

Cette méthode de calcul est simple à mettre en œuvre et donne des valeurs satisfaisantes. Elle permet également de s'affranchir de la dépendance de variables entre elles, sans faire appel à des calculs complexes.

## ANNEXE II

### Compositions mesurées pour différents avancement réactionnels (calcul thermodynamique)

Cette annexe récapitule les compositions utilisées pour les calculs thermodynamiques effectués dans le chapitre II.D.3.

Composition (%)	1	2	3
O <sub>2</sub>	0.08	1.36	3.71
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.74	1.40	2.08
CO <sub>2</sub>	2.55	2.25	1.23
CO	2.88	1.33	0.23
CH <sub>4</sub>	0.00	0.00	0.00
H <sub>2</sub>	3.32	1.55	0.53
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.00	0.00	0.00
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.00	0.00	0.00
H <sub>2</sub> O estimé	3.53	3.10	1.54

#### Rapport 7/3

Composition (%)	1	2	3
O <sub>2</sub>	0.05	2.26	4.24
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2.39	3.33	3.99
CO <sub>2</sub>	2.31	1.67	0.81
CO	2.77	0.81	0.06
CH <sub>4</sub>	0.00	0.00	0.00
H <sub>2</sub>	2.38	1.12	0.12
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.00	0.05	0.02
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.00	0.00	0.00
H <sub>2</sub> O estimé	4.30	3.12	1.66

#### Rapport 6/4

Composition (%)	1	2	3
O <sub>2</sub>	1.78	2.77	3.41
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	5.53	5.94	6.13
CO <sub>2</sub>	1.75	1.51	1.26
CO	1.29	0.53	0.20
CH <sub>4</sub>	0.00	0.00	0.00
H <sub>2</sub>	0.89	0.50	0.29
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.03	0.02	0.03
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.00	0.00	0.00
H <sub>2</sub> O estimé	3.09	2.38	1.91

#### Rapport 5/5

**Tableau A.3 : Compositions utilisées pour les calculs thermodynamiques en système « ouvert »**

## ANNEXE III

### Impédance complexe : principe de mesure

La technique consiste à travailler avec un courant alternatif, plus particulièrement une tension sinusoïdale  $U$  de fréquence  $f$  (la pulsation  $\omega$  vérifie :  $\omega = 2\pi f$ ) telle que  $U = U_0 \exp(i\omega t)$ . Cette tension produit un courant sinusoïdal dans le matériau qui subit cependant un déphasage  $\varphi$  variable :  $I = I_0 \exp i(\omega t + \varphi)$ .

L'impédance est alors définie comme le rapport  $I/U$  :  $Z(\omega) = Z_0 \exp(-i\varphi)$ . C'est donc un nombre complexe composé d'une partie réelle  $Re(Z)$  et d'une partie imaginaire  $Im(Z)$  :

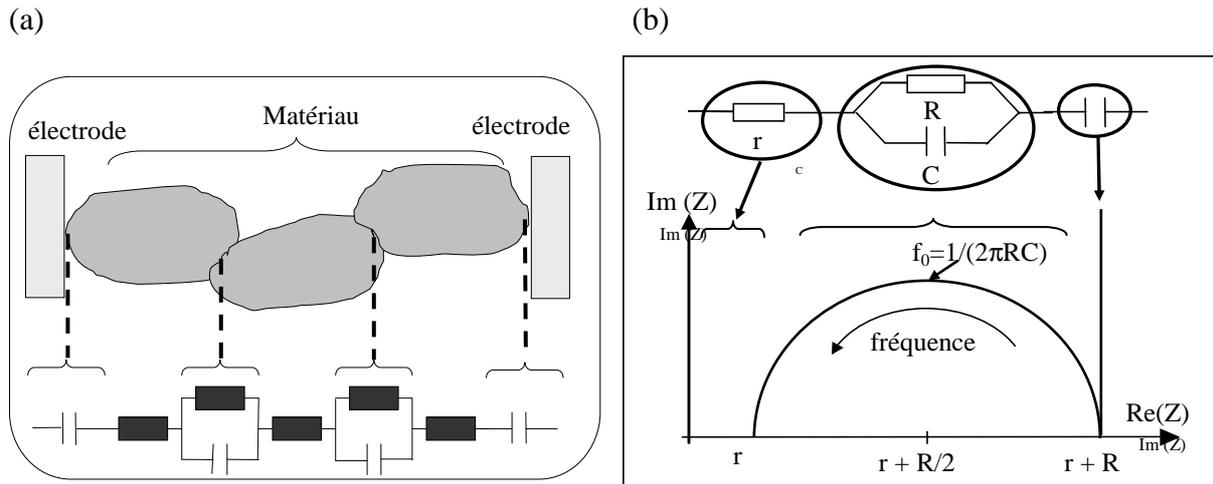
$$Z(\omega) = Re(Z) - i Im(Z) \quad \text{Equation A.3}$$

Nous utiliserons principalement la représentation cartésienne de  $Z$  dans le plan complexe (partie réelle en abscisse, imaginaire en ordonnée) aussi appelée représentation de Nyquist.

### Cas des semi conducteurs :

Dans le cas de matériaux constitués à partir de poudre conductrices frittées, le déplacement des porteurs de charge à l'intérieur des grains est considéré comme un phénomène purement résistif. En revanche, le comportement électrique au niveau des défauts de structure tels que les joints de grains ou les discontinuités que représentent les interfaces avec les électrodes sont généralement électriquement interprétés par différents circuits R//C successifs (Figure A.2-a).

Ainsi, suivant les études menées par plusieurs auteurs, les basses fréquences (quelques Hz) sont principalement représentatives des phénomènes qui se produisent aux électrodes. Les fréquences moyennes (de l'ordre du kHz) correspondent à ceux qui se produisent aux joints de grains et les hautes fréquences (supérieures au MHz), aux phénomènes intra granulaires.



**Figure A.2 : (a) illustration des phénomènes d'interfaces modélisables par des circuits électriques. (b) représentation de Nyquist du comportement électrique d'un circuit électrique**

Construisons un circuit électrique équivalent au comportement électrique d'un matériau fritté et composé de deux résistances  $R$  et  $r$  et d'une capacitance  $C$  (figure A.2-b). Si l'on monte  $R$  et  $C$  en parallèle et que l'on dispose  $r$  en série par rapport à ce circuit, l'impédance du circuit se calcule de la manière suivante :

$$\frac{1}{Z_{//}} = \frac{1}{R} - \frac{\omega C}{i} \quad \text{et} \quad Z_{\text{tot}} = r + Z_{//}$$

nous avons alors

$$Z(\omega) = \left( r + \frac{R}{1 + (\omega\tau)^2} \right) - i \left( \frac{R\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \right) = \text{Re}(Z) - i \text{Im}(Z) \quad \text{Equation A.4}$$

où  $\tau = RC$ , constante de temps du circuit parallèle RC.

En représentation cartésienne dans le plan complexe, cette expression est l'équation d'un demi-cercle de rayon  $R/2$  centré sur l'axe des réels à  $(r+R/2)$ .

Dans le cas où l'on a des électrodes idéalement polarisables, le fait de ne pas avoir d'échange de charges devrait s'interpréter par une contribution purement capacitive au niveau de

l'interface matériau – électrode. Le déphasage de  $\pi/2$  induit par une capacité se traduirait alors par une droite verticale dans le diagramme de Nyquist.

Cependant, l'accumulation des charges à proximité des électrodes doit être associée à des phénomènes de diffusion des ions dans le matériau. Plus la fréquence de mesure est basse, plus la perturbation due au courant alternatif atteint une profondeur importante dans le matériau et amplifie le phénomène de polarisation des électrodes. La mobilisation de ces porteurs de charge, qui ne sont alors plus disponibles pour la conduction du courant provoque une augmentation de la résistance du matériau aux basses fréquences.

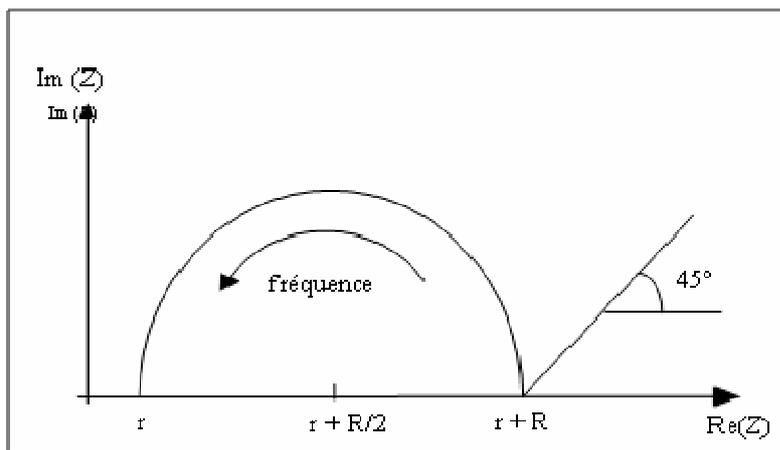
La formulation de l'impédance d'un tel système peut alors être exprimée par un comportement équivalent à une impédance de Warburg dans un milieu semi-infini, soit :

$$Z(\omega) = \frac{\sigma_w}{\sqrt{\omega}}(1-i) \quad \text{Equation A.5}$$

avec  $\sigma_w$  le coefficient de Warburg, qui prend en compte la concentration des porteurs de charge et leur coefficient de diffusion dans le matériau.

La représentation d'une telle expression dans le plan de Nyquist est donnée par une droite inclinée à  $45^\circ$  représentée sur la figure A.3, l'angle de  $45^\circ$  étant imposé par la puissance  $\frac{1}{2}$  affectée à la pulsation. Cette droite sera considérée comme représentative du phénomène de polarisation des électrodes.

En pratique, la valeur de l'angle peut connaître une légère dispersion autour de  $45^\circ$  pour des raisons d'inhomogénéité du matériau et de la qualité des interfaces entre le matériau et les électrodes.



**Figure A.3 : représentation de Nyquist d'un circuit R//C associé à un phénomène diffusif de type Warburg**

Les propriétés électriques intrinsèques des matériaux peuvent être analysées suivant trois points particuliers.

Premièrement, les points d'intersection du demi-cercle avec l'axe des abscisses. Ce demi-cercle coupe l'axe des abscisses à  $(r+R)$  lorsque  $\omega$  est nul, et le coupe de nouveau à l'abscisse  $r$  lorsque  $\omega$  tend vers l'infini. Ceci nous permet de déterminer la contribution de chaque élément résistif du dispositif, soit  $r$  et  $R$ , représenté à la figure A.3.

Un autre point particulier est le sommet de l'arc de cercle, il est défini comme le maximum d'amplitude de  $Im(Z)$  (c'est à dire  $Im(Z)=R/2$ ) est atteint pour  $\omega_0 RC=1$ . Cette valeur remarquable de la pulsation permet de déterminer la fréquence de relaxation du circuit électrique  $f_0=1/(2\pi RC)$ .

Cette méthode permet donc de séparer et de déterminer les résistances et capacités équivalentes des diverses contributions du matériau. Il suffit que les fréquences de relaxation de chacun de ces circuits soient suffisamment différentes pour obtenir de multiples demi-cercles permettant de bien séparer les contributions respectives.

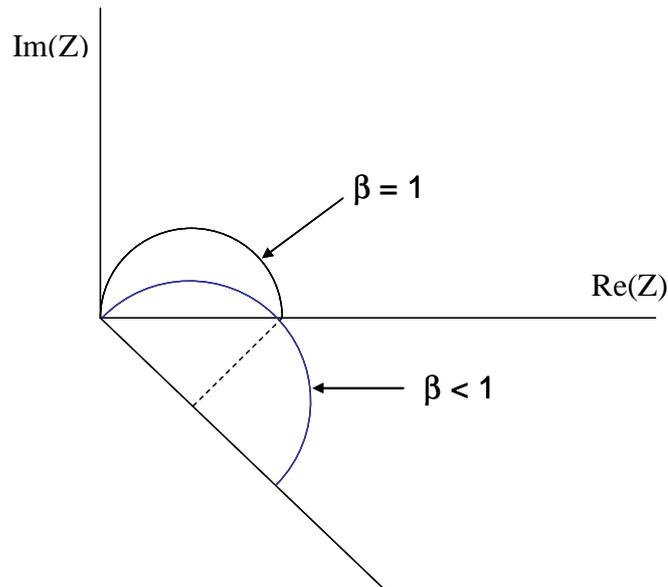
### **Cas des conducteurs ioniques :**

La réponse obtenue pour un conducteur ionique diffère notamment de celle obtenue pour un conducteur électronique. En effet, la mobilité des ions est bien plus faible que celle des électrons : un balayage en courant alternatif ne donnera pas une réponse identique.

Ainsi, il est possible de représenter la mobilité d'un ion de la même manière que les joints de grains, à savoir en utilisant un circuit R//C. Le phénomène capacitif observé ici sera dû, en quelque sorte, à la « difficulté » de l'ion à se déplacer au travers des mailles du matériau. Ainsi, pour un matériau massif d'un conducteur ionique, on aura typiquement 2 arcs de cercles dans le plan de Nyquist, un premier, à très haute fréquence, caractéristique de la réponse du grain, et un deuxième arc, à plus basse fréquence, caractéristique des joints de grains (et/ou facteurs de blocages aux électrodes).

Il est à noter cependant deux choses concernant les modélisations réalisées par ce type de mesure :

- Les circuits équivalents utilisés ici ne sont en réalité pas des circuits purement R//C, mais des circuits R//CPE, où CPE représente un élément de phase constante. Cet élément est en réalité un artifice mathématique, qui va permettre de décentrer les arcs de cercles. Il considère une capacité, à laquelle va être ajouté un facteur de décentrage. En effet, bien souvent, lors des mesures, les spectres d'impédance ne se présentent pas sous la forme d'arcs de cercles purs, mais de réponses déformées, souvent dues aux hétérogénéités des matériaux. Aussi, ce facteur de décentrage permet d'obtenir une modélisation plus juste des spectres, et la valeur du décentrage  $\beta$  (compris entre 0 et 1) permet d'obtenir une information sur l'homogénéité du matériau. Plus cette valeur est proche de 1, plus le décentrage est faible, et donc plus le matériau est homogène, comme montré sur la figure A.4.



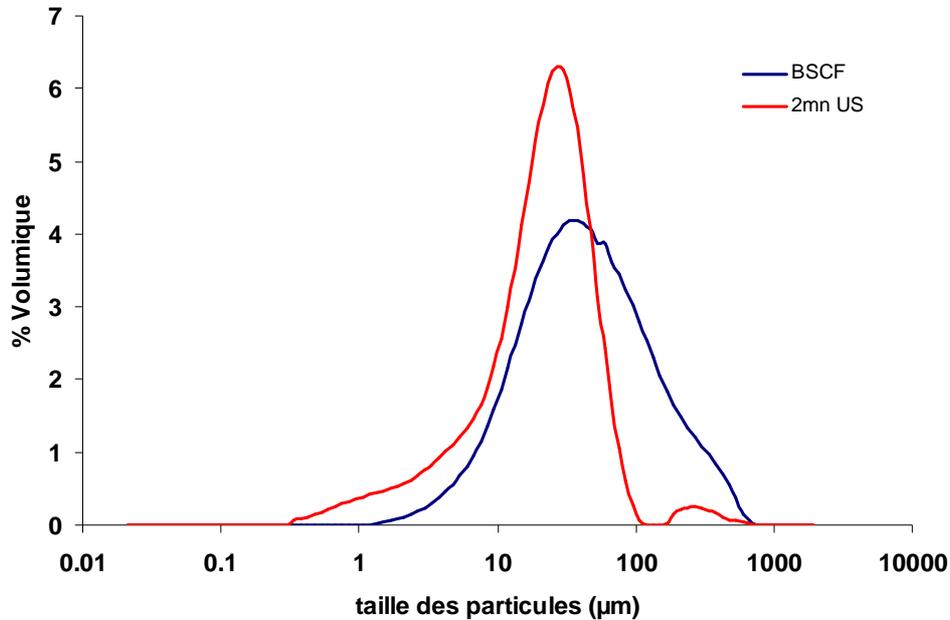
**Figure A.4 : Principe du décentrage en impédance complexe**

- Egalement, il est parfois possible pour certains matériaux, que la valeur de la fréquence de relaxation soit très proche, pour les deux arcs de cercles. Ainsi, il est possible de voir une convolution des deux arcs de cercle, donnant un résultat proche d'un seul arc. Il convient donc de rester vigilant lors des mesures par impédance complexe, en particulier pour l'interprétation des arcs de cercle observés. Seules des expériences reconduites en faisant varier différents paramètres (taille de grain, recuits...) permettent de lever des incertitudes.

## ANNEXE IV

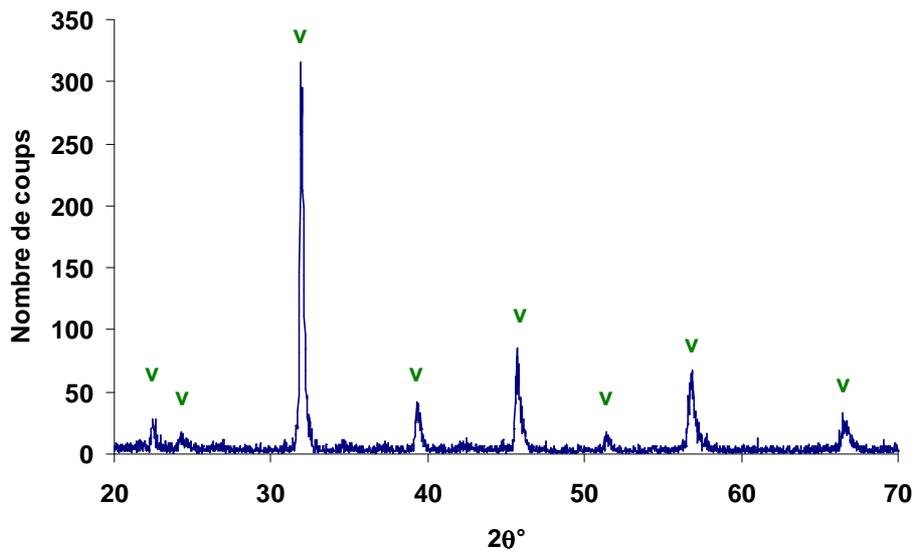
### Caractéristiques de la poudre BSCF ( $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ )

Les données obtenues par granulométrie laser sont données à la figure A.5.



**Figure A.5 : Données granulométriques de BSCF : poudre initiale et après 2 minutes sous ultra-sons (US).**

Le diffractogramme X de la poudre initiale de BSCF est présenté à la figure A.6.



**Figure A.6 : Diffraction des rayons X de la poudre initiale de BSCF**

## ANNEXE V

### Modélisation de l'écoulement dans le réacteur

Dans les conditions du réacteur, il a été calculé que l'écoulement peut être considéré comme laminaire, selon l'équation :

$$R_e = \frac{\rho UL}{\eta} \quad \text{Equation A.6}$$

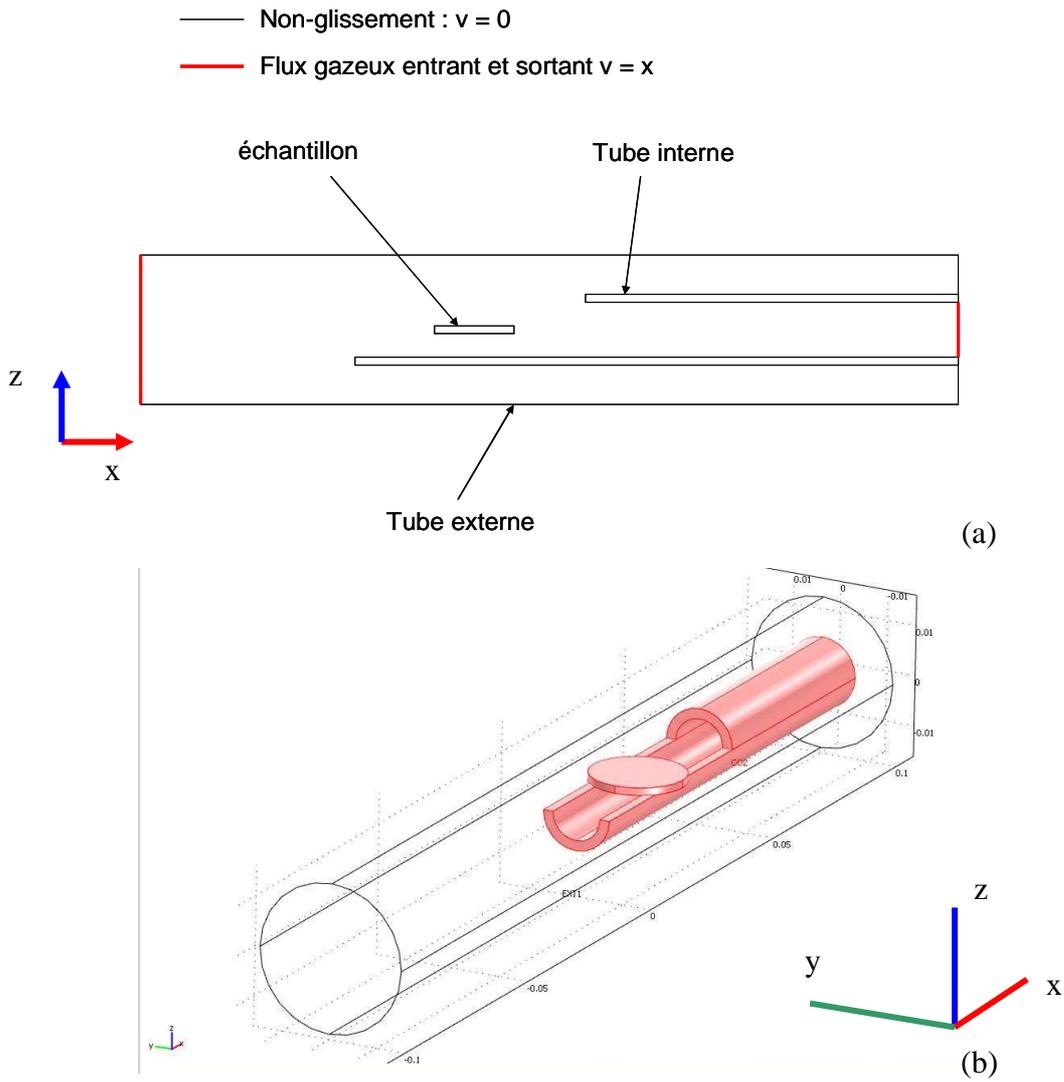
Avec  $\rho$  la masse volumique du fluide,  $U$  la vitesse du fluide,  $L$  la longueur du tube, et  $\eta$  la viscosité dynamique du fluide. La viscosité a été approximée à de l'azote pur car le mélange gazeux est constitué à 90 % d'azote. Ceci donne  $Re = 350$  ce qui correspond à un écoulement laminaire ( $Re$  est inférieur à 2000).

La modélisation peut donc être réalisée en utilisant la loi de Stokes :

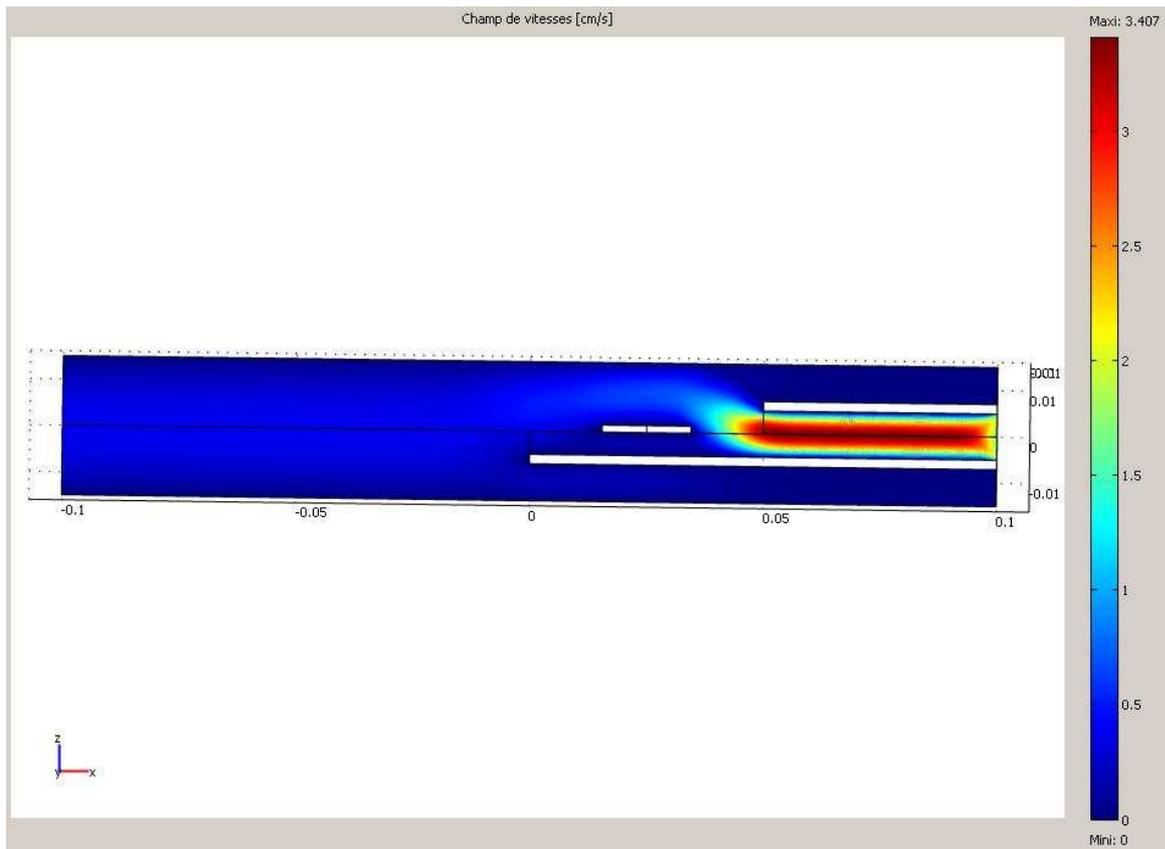
$$\eta \Delta \vec{v} = \vec{\nabla} p - \rho \vec{f} \quad \text{Equation A.7}$$

où  $v$  est la vitesse du fluide,  $p$  la pression dans le fluide,  $\rho$  la masse volumique et  $\eta$  la viscosité du fluide.  $f$  est une force massique s'exerçant dans le fluide, qui sera considérée comme nulle dans ce cas.  $\Delta$  et  $\nabla$  sont respectivement les opérateurs laplacien et gradient.

La résolution de cette équation est réalisée à l'aide du logiciel Comsol™ en utilisant une méthode par éléments finis. Les conditions initiales sont données à la figure A.7-a. Le maillage obtenu est constitué de 31 700 éléments et de 6200 nœuds. Il a été vérifié qu'un nombre supérieur d'éléments ne modifie pas de façon significative le résultat obtenu. Une coupe longitudinale de la solution obtenue (plan (xz)) est représentée à la figure A.8.



**Figure A.7 : Représentation schématique en 2 dimensions du modèle utilisé pour la modélisation de l'écoulement gazeux (a), et représentation en 3 dimensions du logiciel (b).**



**Figure A.8 : Solution obtenue dans le plan (xz) de l'écoulement gazeux**

N° d'ordre : 2010 EMSE 0563

Geoffroy GADACZ

Development of a Ni-CGO cermet anode for a single chamber SOFC operating under an  $O_2/C_3H_8$  mixture.

Speciality : Chemical Engineering

Keywords : Fuel Cell, SOFC, Single chamber, Screen-printing, Heterogeneous catalysis, Oxidation, Cermet, Ni, CGO, Propane, Van der Pauw, four points measurements.

Abstract :

This work is devoted to the development of a single chamber SOFC. Unlike a conventional SOFC, this type of fuel cell has no physical separation between the anodic and cathodic compartments. An oxygen and hydrocarbon mixture is injected directly on the overall fuel cell, including the electrolyte, the anode and the cathode. The cathode must have a high selectivity to the oxygen reduction, and the anode to the hydrocarbon oxidation. This device allows to avoid the conventional devices sealing problems, but the electrodes materials must fit with restrictive catalytic criterions. The study has been conducted with a cermet anode type, composed of nickel and gadolinia doped ceria (CGO). The selected hydrocarbon was the propane. The goal of this work is to understand physico-chemical processes taking place at the anode in order to optimize the operating conditions of the fuel cell, in an  $O_2 / C_3H_8$  mixture.

The catalytic properties of nickel and CGO powders were determined as a function of temperature and  $O_2 / C_3H_8$  ratio. After optimization of the anode screen-printing conditions preparation on a CGO support, electrical measurements were done using the Van der Pauw method under different  $O_2 / C_3H_8$  mixtures as a function of temperature. The results of catalytic and electrical measurements show a limiting operating temperature, which depends on the  $O_2 / C_3H_8$  ratio. Below this limiting temperature, the nickel is oxidized and principally catalyses the total oxidation of the propane. Above this limiting temperature, nickel remains into its metallic state and preferentially catalyses the partial oxidation of the propane. These results are also corroborated to thermodynamics calculations, which show that at low temperature, the oxidation of nickel is the most favourable reaction. Some oscillations of the conductivity have been observed. Oscillations of electrical conductivity and temperature allowed proposing a reaction mechanism based on carbon deposition and oxidation.

Finally, complete single chamber devices have been elaborated using a BSCF ( $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_3$ ) cathode and tested.

N° d'ordre : 2010 EMSE 0563

Geoffroy GADACZ

Développement d'une anode cermet Ni-CGO pour une pile à combustible monochambre fonctionnant sous un mélange  $O_2 / C_3H_8$ .

Spécialité: Génie des Procédés

Mots clés : Pile à combustible, SOFC, Monochambre, Sérigraphie, Catalyse hétérogène, Oxydation, Cermet, Ni, CGO, Propane, Mesures Van der Pauw

Résumé :

Cette étude est dédiée au développement d'une anode pour une pile à combustible SOFC monochambre. Ce dispositif ne présente pas de séparation physique entre les compartiments anodique et cathodique, contrairement à une pile conventionnelle. Un mélange contenant de l'oxygène et un hydrocarbure est directement injecté sur l'ensemble du dispositif comprenant électrolyte, anode et cathode. La cathode doit être sélective à la réduction de l'oxygène et l'anode à l'oxydation de l'hydrocarbure. Ce dispositif permet donc de s'affranchir des problèmes d'étanchéité des dispositifs conventionnels mais les matériaux d'électrode doivent répondre à des critères catalytiques restrictifs. L'étude a été réalisée avec une anode de type cermet composée de nickel et d'oxyde de cérium gadolinié (CGO). L'hydrocarbure choisi est le propane. L'objectif du travail est de comprendre les phénomènes physico-chimiques se produisant à l'anode afin d'optimiser les conditions de fonctionnement de la pile monochambre, sous mélange  $O_2 / C_3H_8$ .

Pour cela, les propriétés catalytiques des poudres de nickel et de CGO ont été déterminées en fonction de la température et du rapport  $O_2 / C_3H_8$ . Après avoir optimisé les paramètres de préparation des anodes par sérigraphie sur électrolyte support (CGO), des mesures de conductivité électrique par méthode Van der Pauw ont été réalisées également sous différents mélanges  $O_2 / C_3H_8$  en fonction de la température. La confrontation des résultats (propriétés catalytiques et électriques) a permis de mettre en évidence l'existence d'une température limite de fonctionnement, qui dépend du rapport  $O_2 / C_3H_8$ . En-dessous de cette température limite, le nickel s'oxyde et l'anode catalyse principalement l'oxydation totale du propane. Au-dessus de cette température limite, le nickel reste sous la forme métallique et catalyse préférentiellement l'oxydation partielle du propane. Ces résultats sont également corroborés à des calculs thermodynamiques, qui mettent en évidence que la réaction préférentielle à basse température est l'oxydation du nickel. Des phénomènes d'oscillations de la conductivité électrique et de la température ont permis de proposer un mécanisme réactionnel basé sur le dépôt et l'oxydation de carbone.

Enfin, des dispositifs complets monochambre ont été élaborés en utilisant une cathode BSCF ( $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_3$ ) et testés.