
Caractérisation des cellules

Sommaire

IV.1	Microscopie optique et microscopie électronique à balayage	45
IV.2	Microscopie électronique en transmission	46
IV.2.1	Préparation des échantillons	46
IV.2.2	Mise en œuvre de la Microscopie Electronique en Transmission	50
IV.3	Mesures électriques	51
IV.3.1	En courant alternatif : spectroscopie d'impédance	51
IV.3.2	En courant continu	54

IV.1 Microscopie optique et microscopie électronique à balayage

Les techniques d'observation microscopique usuelles (optique, MEB = microscope électronique à balayage, MET = microscope électronique en transmission) sont complémentaires les unes des autres ; leur résolution spatiale respective va du micromètre pour l'optique au nanomètre pour les meilleurs MEB (équipés d'un canon à émission de champ), les MET les plus performants (CM300FEG du NCEM Berkeley) atteignant actuellement 0,075 nm. Ces microscopies sont d'autant plus lourdes à mettre en oeuvre (préparation de l'échantillon, réglage de l'appareil) que la résolution spatiale désirée est fine. La microscopie optique permet de réaliser des observations à grand champ en utilisant le pouvoir réflecteur d'un échantillon poli. Les possibilités qu'offre un microscopie électronique à balayage sont cependant plus étendues en raison de sa très forte profondeur de champ et des différents types de capteurs (détecteur d'électrons rétrodiffusés, détecteurs d'électrons secondaires standard ou "in lens", spectromètre dispersif en énergie EDS ¹) présents dans la colonne ou dans la chambre "échantillon". Les électrons secondaires à moyenne énergie (200 eV) portent une information morphologique de surface ; ceux qui émergent de l'échantillon avec une énergie de l'ordre de 10 eV, détectables essentiellement avec un détecteur "in lens", sont, de plus, sensibles au travail électronique de sortie du matériau. La microscopie électronique en transmission, qui fera l'objet dans la suite d'un paragraphe dédié, est, quant à elle, plus difficile à mettre en oeuvre, mais conduit généralement à des résultats déterminants en raison de l'extrême localisation des informations qu'elle procure. Outre une résolution spatiale inférieure à une distance inter-réticulaire, un MET moderne (par exemple le Tecnai F20 du Centre des Matériaux) peut être utilisé en mode balayage (STEM) et est pourvu de spectromètres dispersif en énergie (EDS = analyse chimique élémentaire à une échelle inférieure au nanomètre), de pertes d'énergie d'électrons

¹EDS : Energy Dispersion Spectroscopy

(ELS = analyse chimique, structure électronique, propriétés diélectriques et optiques...), de détecteurs de fond noir, fond clair et de diffusion à grand angle (HAADF = contraste de numéro atomique).

Dans le cadre de cette étude, la microscopie optique a permis de mesurer l'épaisseur des différentes couches de nos cellules SOFC avec une précision de l'ordre du micromètre. La détection des électrons rétrodiffusés dans le MEB Zeiss Gemini (tension d'accélération = 5 kV) sur sections transverses de nos cellules, couplée à l'analyse chimique par EDS, à l'utilisation d'une microsonde de Castaing (Cameca SX 50 équipée de 4 cristaux pour l'analyse chimique élémentaire quantitative) et aux techniques usuelles d'Analyse d'Image (logiciel utilisé Scion Image) nous a conduit à l'estimation de la proportion et de la répartition surfacique, puis volumique des différentes phases au sein de chaque couche. Ces informations sont évidemment essentielles ; cependant, étant données les dimensions de la poire d'interaction électrons-matière de laquelle sont émises les particules utilisées pour la caractérisation chimique (quelques μm^3), le couplage MEB/EDS/WDS² ne peut en aucun cas permettre la détection de phases parasites nanométriques ; c'est donc le MET qui doit être alors utilisé.

Microscopie électronique en transmission

IV.2.1 Préparation des échantillons

a) Généralités

Réaliser des observations en microscopie électronique en transmission requiert la préparation d'un échantillon transparent aux électrons et dont l'épaisseur est suffisamment faible pour que le potentiel électronique du matériau n'altère que faiblement le front d'onde des électrons incidents. En pratique, l'épaisseur idéale doit être comprise entre 10 nm (Haute Résolution, Spectrométrie de Pertes d'Énergie des Electrons) et 100 nm (étude des dislocations, MET conventionnelle, EDS...). Au delà, un grand nombre d'électrons sont absorbés et le faisceau subit un élargissement qui dégrade fortement la résolution spatiale du microscope. La préparation de tels échantillons nécessite l'emploi de techniques sophistiquées (tripode, dimpler, ultra-microtomie, amincissement électrolytique, bombardement ionique, nettoyage plasma, métallisation au carbone...) qui doivent être adaptées au type de matériau (isolant, conducteur, dureté, biologique...) et à la géométrie de l'objet à échantillonner. Ces techniques "conventionnelles" sont cependant très difficiles à mettre en oeuvre dans le cas spécifique de nos cellules où sont juxtaposées des couches micrométriques de compositions variées, denses et très poreuses. On a donc été amené à utiliser la technique du Faisceau d'Ions lourds Focalisés (FIB = Focused Ion Beam) dont la description est donnée dans la suite.

Dans un objet aussi fortement anisotrope qu'une cellule de SOFC (deux dimensions sont beaucoup plus grandes que la troisième), deux types d'échantillons sont intéressants à prélever :

- en section plane dans chaque couche parallèlement aux interfaces,
- en section transverse, c'est-à-dire dans le plan perpendiculaire aux interfaces.

Le choix du type de lame mince à prélever dépend donc des informations recherchées lors de l'observation. Ainsi, la réactivité aux interfaces électrodes/électrolyte sera évidemment recherchée sur sections transverses tandis que des phénomènes stationnaires à composition constante seront plutôt étudiés sur sections planes.

Globalement, un FIB s'appuie sur la structure d'un microscope électronique à balayage, un faisceau d'électron permet donc d'obtenir une image de l'échantillon dans lequel sera prélevé une lame mince. Le FIB utilisé (le Duo-Mill de chez FEI, du National Center for Electron Microscopy à Berkeley [NCEM]) possède un canon à ions de gallium, dont le rôle est d'abraser l'échantillon, mais aussi d'imager celui-ci à l'aide des électrons émis du matériau sous l'effet du bombardement ionique. En outre, différentes

²WDS : Wavelength Dispersion Spectroscopy

sources (platine, or...) permettent de réaliser in-situ des dépôts protecteurs sur l'échantillon. Le faisceau d'ions de gallium, focalisé et accéléré sous une tension de 30 kV, agit comme un véritable bistouri nanométrique. Le principe de cette préparation d'échantillon est donc de creuser la matière massive avec ce "bistouri ionique" pour dégager une lame mince qui sera éventuellement extraite du massif.

Asservi en mode balayage, le faisceau d'ions permet de creuser rapidement l'échantillon, ou d'y faire un dépôt, selon une trame et une géométrie prédéfinies par le manipulateur au moyen du logiciel de gestion du FIB. On superpose donc à l'image du matériau, sur l'écran du FIB, un polygone grâce aux outils du logiciel (figure IV.1) ; ce polygone définit une surface qui sera soit creusée par le faisceau d'ions de gallium, soit recouverte d'un dépôt (généralement de platine ou d'or) dont le rôle est de protéger la lame émergente.

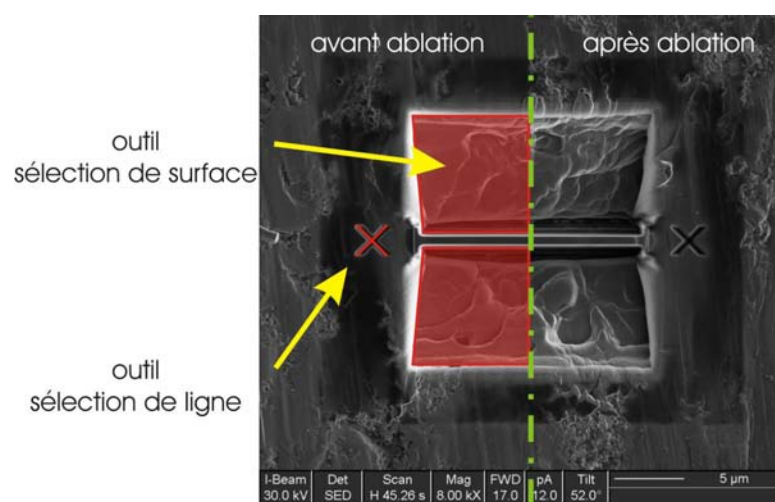


FIG. IV.1 – Outils de sélection à disposition

Les vitesses de dépôt et d'abrasion sont contrôlées par l'intensité du faisceau d'ions gallium. Le choix de l'intensité du faisceau incident dépend de deux paramètres : la surface de la zone sélectionnée par le polygone et la distance séparant cette zone de la lame finale à extraire. Ainsi, si la surface sélectionnée est grande il faudra augmenter l'intensité du faisceau pour réaliser la préparation de l'échantillon dans un temps raisonnable. Cependant, un faisceau de forte intensité induit dans le matériau des contraintes mécaniques importantes qui peuvent conduire à une déformation ou à une rupture de la lame finale ; on diminuera donc l'intensité du faisceau à l'approche de la lame, préalablement protégée par un dépôt lourd, ce qui conduit dans ce cas à diminuer aussi la surface de la zone sélectionnée.

Sur ce principe, selon que l'on part d'un échantillon massif ou d'un échantillon déjà pré-aminci, on peut préparer une lame mince par deux techniques FIB différentes : dans le premier cas, la lame finale (environ $8 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m} \times 0,1 \mu\text{m}$) est extraite du massif ; dans le second cas, une fraction de la lame pré-amincie est amenée à $0,1 \mu\text{m}$ mais n'est pas détachée de celle-ci, l'ensemble étant alors introduit dans le MET.

b) Première technique : "lift out"

Avant toute opération d'abrasion ionique, l'échantillon étant dans le FIB, il est essentiel de protéger la future lame, vue par la tranche, par un dépôt de platine, car le faisceau de gallium non parfaitement focalisé pourrait fortement endommager cette zone. L'abrasion est conduite en mode balayage de part et d'autre de la zone protégée selon une progression en escalier descendant limitée par le cadre polygonal imposé par l'expérimentateur. Après l'abrasion, il apparaît autour de la lame deux espaces vides dont la forme est proche de celle d'un prisme à base triangulaire (figure IV.2).

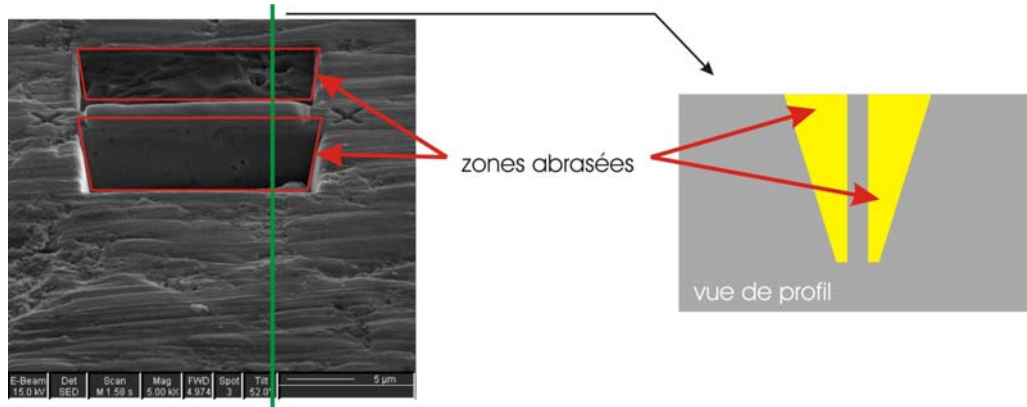


FIG. IV.2 – Zones abrasées de chaque côté de la future lame

Avant de pouvoir extraire complètement la lame, il est nécessaire de souder celle-ci à une pointe de tungstène, asservie par des manipulateurs piézo-électriques, pour permettre sa récupération lorsque les trois côtés, par lesquels elle se trouve encore reliée au reste du matériau, auront été coupés à l'aide du faisceau d'ions (figure IV.3 et figure IV.4).

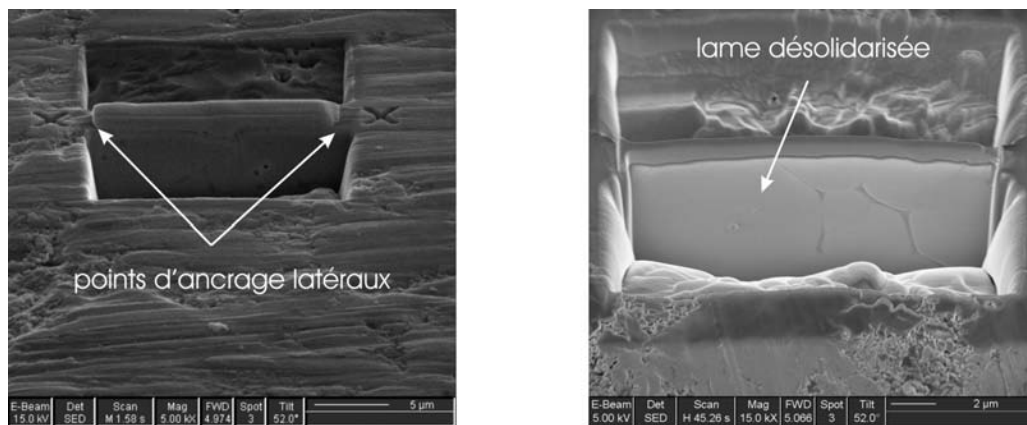


FIG. IV.3 – Elimination des points d'ancrage

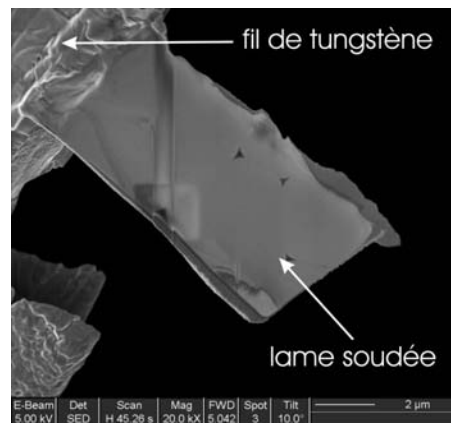


FIG. IV.4 – Lame collée sur fil de tungstène après extraction : il s'agit ici d'une lame prélevée dans l'électrolyte à proximité de la cathode ; on y remarque deux points triples

Elle est par la suite transférée in-situ sur une grille MET en cuivre à laquelle elle est soudée par un dépôt de platine. L'ensemble lame + grille est remarquablement solide pour un objet si petit.

c) Seconde technique

Dans le cas où le matériau peut être préalablement aminci mécaniquement jusqu'à une épaisseur inférieure à $50\ \mu\text{m}$, il est possible de réaliser une lame mince par FIB de façon beaucoup plus rapide que par la technique "lift out". Cette technique consiste à venir éroder l'échantillon pré-aminci de chaque côté de la zone d'intérêt sélectionnée à l'aide du faisceau d'ions gallium. A la fin de l'opération, la lame aura une épaisseur de l'ordre de $100\ \text{nm}$, une largeur égale à $15\ \mu\text{m}$ et une longueur pouvant atteindre $20\ \mu\text{m}$. Cette opération s'effectue en plusieurs étapes ; la première consiste à enlever de chaque côté de la zone d'intérêt un volume de matière tel que l'épaisseur de la future lame atteigne $10\ \mu\text{m}$ (figure IV.5).

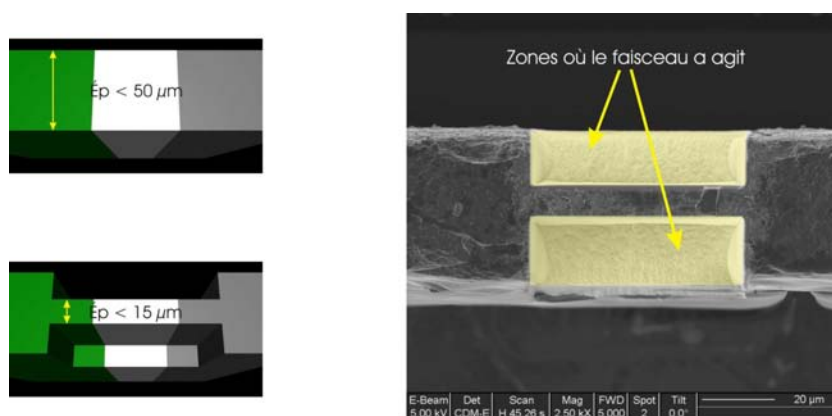


FIG. IV.5 – Amincissement préliminaire de l'échantillon

Une fois cette épaisseur atteinte, on utilise alors un programme qui permet de finaliser automatiquement l'amincissement aux dimensions désirées. Cette routine procède selon différentes phases : la première consiste à créer les repères permettant au programme de placer les outils de sélection et de corriger les dérives de l'image (figure IV.6) ; deux types de repères sont utilisés, les premiers, de forme circulaire, servent pour les faibles grossissements, et les seconds, correspondant à des croix, sont quant à eux utilisés pour les plus forts grossissements lors de la finalisation de la lame.

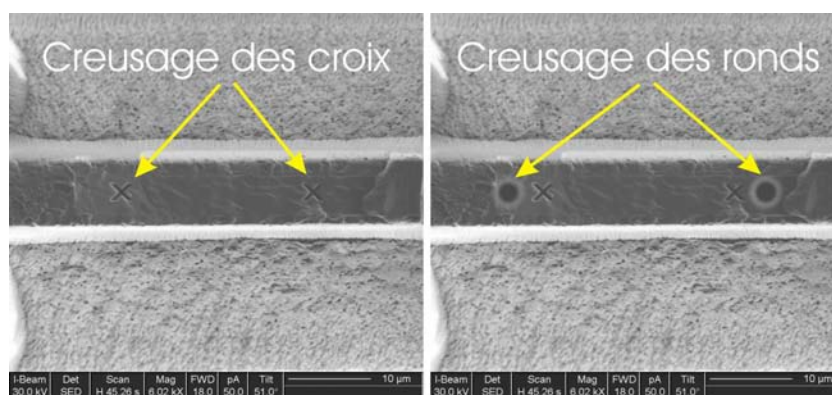


FIG. IV.6 – Réalisation des repères

Pour faciliter la reconnaissance des repères par le logiciel, une couche de platine est déposée en surface afin d'augmenter le contraste et d'aplanir légèrement la surface de l'échantillon (figure IV.7).

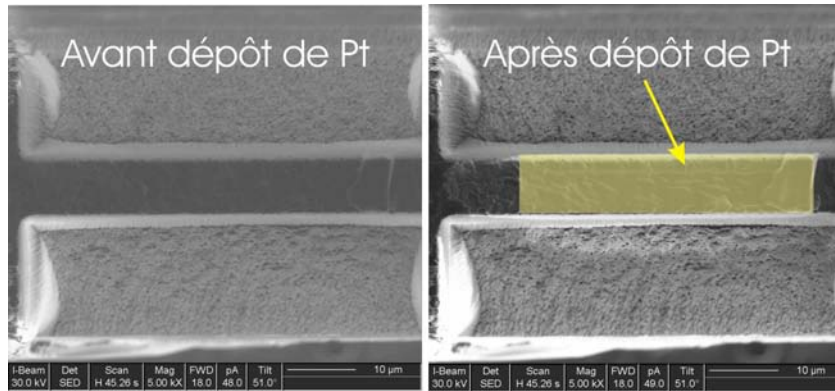


FIG. IV.7 – Dépôt de platine augmentant le contraste

De même que pour le "lift out", il est ensuite nécessaire de protéger la zone d'intérêt avec une couche de platine avant l'abrasion aux ions gallium (figure IV.8).

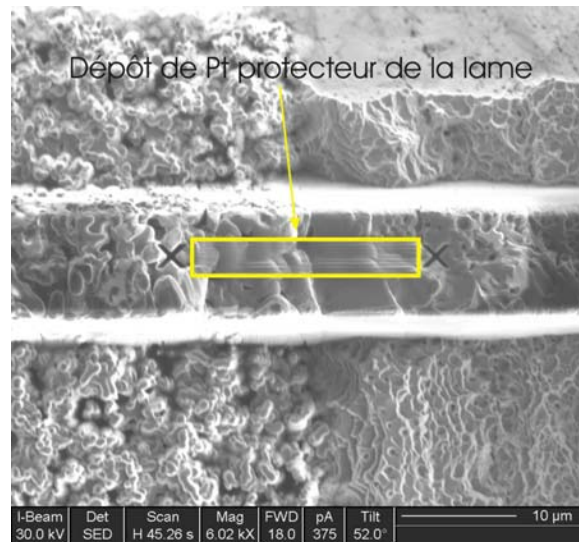


FIG. IV.8 – Protection du dessus de la lame

L'intensité du faisceau est modulée en fonction de la proximité de la zone d'intérêt (20000 pA pour 2,5 μm , 5000 pA pour 1,5 μm , 3000 pA pour 0,7 μm , 1000 pA pour 0,25 μm et 300 pA pour 0,05 μm), c'est-à-dire pour une épaisseur finale de lame de 0,1 μm . Après ces abrasions successives, il est possible de continuer "manuellement" jusqu'à l'apparition d'une légère perforation de la lame ; de cette façon, on peut obtenir des zones très fines qui permettent de réaliser de bonnes observations en transmission.

IV.2.2 Mise en œuvre de la Microscopie Electronique en Transmission

Pour des raisons techniques, même s'ils sont beaucoup plus polyvalents que par le passé, les microscopes électroniques en transmission modernes ne sont pas complètement polyvalents ; la raison principale est liée aux impératifs géométriques contradictoires requis pour obtenir une sonde très fine à vocation analytique, qui demande une forte convergence du faisceau, et pour générer du contraste de phase qui, au contraire, demande un faisceau le plus parallèle possible. Par ailleurs, les capacités d'inclinaison de l'objet jouent au détriment de la distance entre les pièces polaires de la lentille objectif, et donc de la résolution spatiale ; en conséquence, un MET optimisé pour l'étude des dislocations, qui nécessite de pouvoir explorer un maximum de directions cristallographiques, ne sera pas adapté pour imager

un objet sous des conditions de contraste de phase dites de Haute Résolution. Ainsi, on trouve des MET qui allient une bonne résolution spatiale (de l'ordre de 0,2 nm) à une sonde de faible dimension (de l'ordre de 1 nm), mais les microscopes les plus performants (résolution spatiale inférieure à 0,1nm ou taille de sonde de l'ordre de 0,2 nm ou inclinaison de $\pm 50^\circ$) sont dédiés à une technique et une application spécifique. On distinguera donc des microscopes à vocation analytique (comme le nouveau MET Tecnai F20ST de chez FEI installé récemment au Centre des Matériaux de l'ENSMP), d'autres destinés à l'imagerie Haute Résolution, d'autres optimisés pour les études de déformation plastique, d'autres spécialisés pour les applications biologiques.

Plusieurs microscopes électroniques en transmission ont été utilisés pour cette étude, essentiellement pour des analyses chimiques élémentaires avec une fine taille de sonde et pour imager la structure atomique de nos matériaux en contraste de phase. En ce qui concerne l'analyse chimique, on a mis en œuvre :

- le TEM/STEM Tecnai F20ST du Centre des Matériaux, utilisé sous une tension d'accélération de 200KV, avec une taille de sonde de 2nm en mode balayage (STEM = Scanning Transmission Electron Microscopy) et avec un détecteur de contraste de numéro atomique (détecteur HAADF = High Angle Annular Dark Field) et un spectromètre détectant les photons X dispersés en énergie (EDXS = Energy Dispersive X-ray Spectrometer) ; l'analyse X est gérée par les logiciels TIA et Digital Micrograph ; des pointés d'analyse chimique semi-quantitatives et des profils ont été réalisés sur les échantillons préparés par FIB (en " lift-out " et en " standard ") ;
- le TEM/STEM CM200 FEG de chez FEI, du National Center for Electron Microcopy (Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, USA) sous des conditions expérimentales comparables à celles décrites ci-dessus, hormis la détection en mode STEM à grand angle non disponible sur cet appareil.

Pour l'observation en contraste de phase (Haute Résolution) de nos matériaux, et en particulier des joints de grains de l'électrolyte, on a utilisé le MET CM300 Ultra-Twin FEG de chez FEI, du National Center for Electron Microcopy, spécialement dédié à la Haute Résolution. Il est le microscope ayant atteint à ce jour la meilleure résolution spatiale (0,075 nm) ; des images réalisées à 300KV sous ces conditions (faisceau parallèle, défocalisation proche de Scherzer, correction de coma et d'astigmatisme de l'objectif...) nécessitent un important travail informatique de reconstruction de contraste à plusieurs focalisations ; ce MET a été utilisé pour obtenir des images de structure atomique de la zirconie (avec du manganèse en solution solide) et des interfaces entre grains de zirconie à proximité immédiate de la cathode en manganite de lanthane, pour tenter de détecter des films de phases parasites ségréguées aux joints de grains.

IV.3 Mesures électriques

IV.3.1 En courant alternatif : spectroscopie d'impédance

a) Description

Les performances électriques dépendent en majeure partie de la microstructure des cellules. Les grains et les joints de grains ne se comportent pas de façon identique vis-à-vis de la conduction. Le comportement des grains peut être assimilé à celui d'un monocristal alors que celui des joints de grains s'en éloigne significativement, à cause de leurs nombreux défauts intrinsèques et de l'éventuelle précipitation d'une phase isolante.

La spectroscopie d'impédance est une technique de caractérisation qui permet de séparer la contribution de chaque constituant microstructural : grains, joints de grains et porosité. Elle s'appuie sur la différence de capacité électrique qui existe entre ces éléments ; donc en mesurant l'impédance d'un matériau sur une certaine plage de fréquence ; les différents phénomènes seront ainsi mis en évidence.

L'impédance électrique $Z(\omega)$ d'un élément est le rapport de la tension sinusoïdale appliquée au courant résultant. C'est un nombre complexe qui, en coordonnées cartésiennes, s'écrit :

$$Z(\omega) = \text{Re}(Z) + i \text{Im}(Z) \quad (\text{IV.1})$$

Dans le cas des cellules, chacun des phénomènes se produisant dans les grains, joints de grains et électrodes se modélise par un circuit RC parallèle de pulsation caractéristique ω_0 qui lui est propre. Elle est égale à :

$$\omega_0 = \frac{1}{RC} \quad (\text{IV.2})$$

Lorsqu'on représente la partie imaginaire de l'impédance en fonction de sa partie réelle, on observe pour ce type de circuit un demi cercle de rayon $R/2$ (voir figure IV.9).

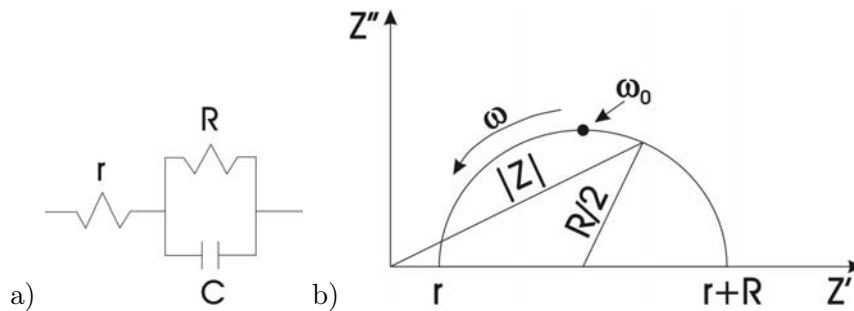


FIG. IV.9 – Circuit $r/(RC)$ et diagramme d'impédance associé

La fréquence pour laquelle est obtenue l'impédance complexe la plus élevée est reliée à la pulsation caractéristique par :

$$f_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} \quad (\text{IV.3})$$

Le spectre d'impédance d'un matériau présente généralement trois demi-cercles ou arcs de cercle (voir figure IV.10) :

- aux basses fréquences (10^{-2} à 10 Hz) correspond l'arc associé aux phénomènes se produisant aux électrodes,
- aux fréquences moyennes (10 à 10^5 Hz) correspond la réponse des joints de grains,
- aux hautes fréquences ($<10^5$ Hz) correspond la réponse des grains.

L'appareil utilisé pour ces mesures est un spectromètre d'impédance HP 4192 A. Il permet de réaliser des mesures avec des fréquences allant de 5 Hz à 13 MHz. Cette plage de fréquence est suffisante pour mettre en évidence l'influence des grains et des joints de grains si la cellule est chauffée à 400-500 °C. Pour réaliser ces mesures, la cellule instrumentée est placée dans un four permettant de contrôler l'atmosphère environnante de l'échantillon.

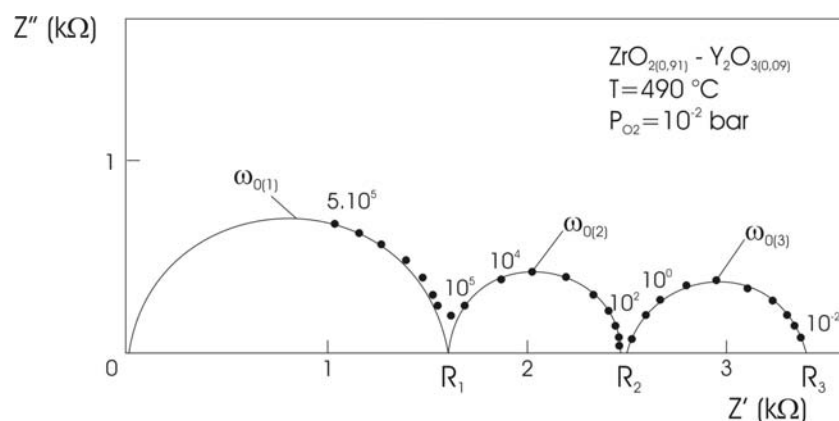


FIG. IV.10 – Diagramme d'impédance complexe d'un électrolyte [DÉPORTES et al., 1994]

b) Mise en application

La géométrie de la cellule étudiée détermine le genre d'informations qui peuvent être obtenues par spectroscopie d'impédance. Le nombre d'électrodes et leur emplacement permet de classer les cellules en trois familles.

Les cellules électrochimiques symétriques constituent la première famille. Elles comportent deux électrodes de surfaces identiques soumises à la même réaction chimique (voir figure IV.11).

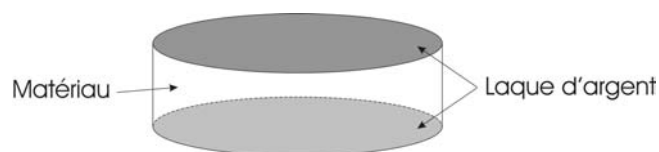


FIG. IV.11 – Cellule électrochimique symétrique

L'étude d'une réaction d'électrode n'est envisageable dans ce cas que pour de faibles surtensions de l'électrode de travail. Ce type de cellule est principalement utilisé pour les mesures de conductibilité et de constante diélectrique. Les valeurs obtenues caractérisent l'ensemble du matériau caractérisé.

Le deuxième type de cellules électrochimiques propose une dissymétrie des électrodes : l'électrode de travail doit être ponctuelle alors que la contre-électrode doit présenter une grande surface (voir figure IV.12).

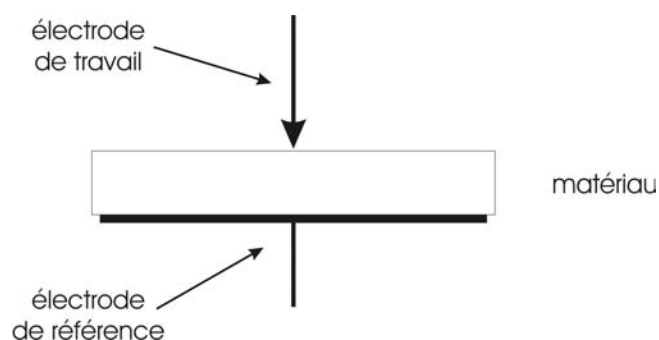


FIG. IV.12 – Cellule électrochimique dissymétrique

Cette différence de surface permet de caractériser l'électrode de travail, les phénomènes se produisant au niveau de la contre-électrode sont négligés à cause de son caractère impolarisable dû à sa grande surface (faible densité de courant). Il est cependant nécessaire que l'activité électrochimique de l'espèce réactive soit différente de chaque côté du matériau.

La dernière famille de cellules électrochimiques est la mieux adaptée pour l'étude des réactions d'électrode. Ces cellules sont constituées de trois électrodes : deux permettent la circulation d'un courant et la troisième, non polarisée, permet de mesurer les surtensions (voir figure IV.13).

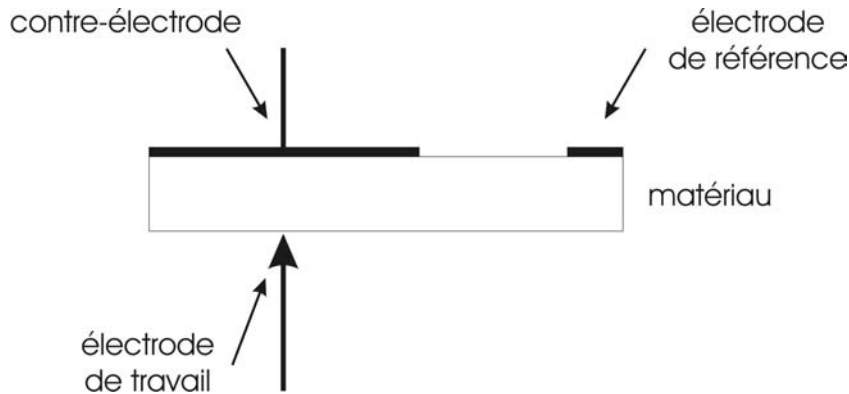


FIG. IV.13 – Cellule électrochimique à trois électrodes

Dans ce type de cellules, la géométrie et l'emplacement des trois électrodes sont importants. L'électrode de référence ne sera efficace que si elle est en contact avec une seule courbe d'isopotential.

Pour respecter la condition importante liée à ce montage, à savoir potentiel de l'électrode de référence fixé, il faut ajuster la distance séparant cette électrode de l'électrode de travail et dans le cas d'un matériau fin, préférer la configuration de gauche de la figure IV.14 qui correspond à une cellule dite symétrique.

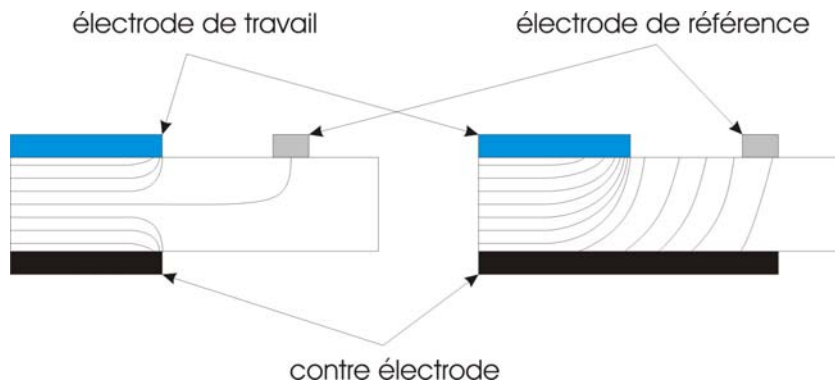


FIG. IV.14 – Distribution des lignes d'isopotential

IV.3.2 En courant continu

Les mesures utilisant un courant alternatif permettent de mettre en évidence les mécanismes mis en jeu lors du fonctionnement d'une pile. Cependant, il est important de pouvoir déterminer les propriétés électriques d'une cellule, comme la densité de puissance pouvant être délivrée ou la résistivité électronique des électrodes. Pour cela il est plus simple d'utiliser un courant continu.

a) Mesure de résistivité

Dans le cadre du suivi du vieillissement d'une cellule ou alors pour estimer l'impact d'un changement apporté à l'élaboration d'une couche, il est utile de mesurer la résistivité des électrodes. Pour cela, c'est la méthode des quatre points qui est utilisée. Son principe est simple mais délicat à mettre en œuvre. Il faut faire circuler dans l'échantillon un courant parfaitement connu et mesurer la tension résultante entre deux points de l'échantillon ; la distance d séparant ces deux points doit être, elle aussi, mesurée avec précision (figure IV.15).

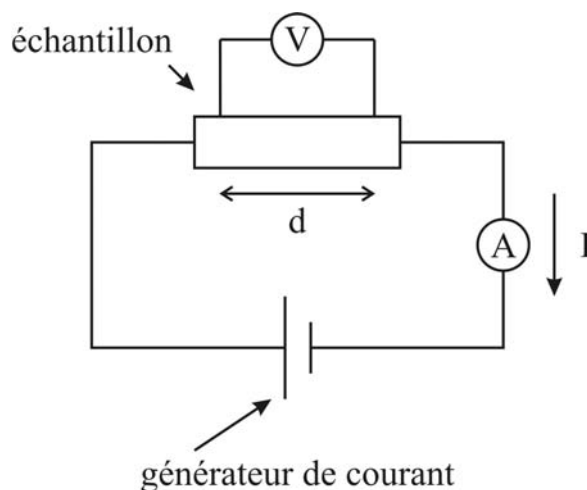


FIG. IV.15 – Schéma de principe de la mesure de résistivité par la méthode des 4 points

Pour les mesures de résistivité à chaud, un dispositif, pouvant être placé dans le four, est utilisé. L'échantillon peut se présenter sous diverses formes : un disque de 50 mm de diamètre ou une bande rectangulaire ou un lingot. Quatre fils de platine sont disposés à travers l'échantillon préalablement perforé (figure IV.16).

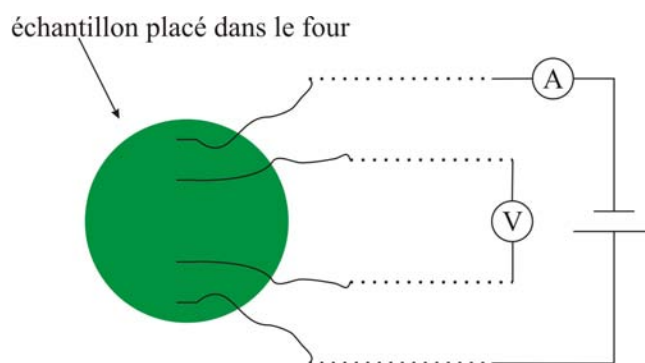


FIG. IV.16 – Montage utilisé pour réaliser les mesures à chaud (vue de dessus)

Pour assurer un bon contact électrique entre ces fils et le matériau, une goutte de pâte de platine est déposée pour réaliser une brasure. L'échantillon subit ensuite un cycle de frittage qui, outre la solidification du matériau, permet également d'éliminer les liants de la pâte de platine.

Pour connaître précisément la section par laquelle passe le courant, il est préférable de placer les fils mesurant la tension dans une zone de l'échantillon où les lignes de courant sont parallèles (figure IV.17). De cette façon la section de l'échantillon peut être assimilée à la section traversée par le courant.

Un générateur de courant est employé pour appliquer l'intensité permettant de mesurer la tension. Un suivi cinétique de l'augmentation de la résistivité d'un matériau est possible avec l'utilisation du

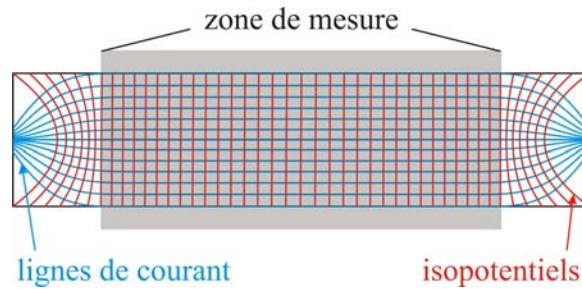


FIG. IV.17 – Zone où peut être mesurée la tension (vue de dessus)

dispositif interne au four. Le courant appliqué est fixé à une valeur choisie en fonction du matériau, de sa géométrie et de la puissance maximale de sortie du générateur. Les générateurs présentant toujours une limitation en puissance maximale de sortie, la délivrance d'une intensité trop élevée ne pourrait pas être satisfaite lorsque la résistance du matériau augmente. La conversion directe de la courbe de tension en courbe d'évolution de la résistance serait impossible, l'enregistrement en parallèle de l'intensité débitée par le générateur serait alors nécessaire.

b) Détermination de la densité de puissance

Pour caractériser un générateur de courant, il est fréquent de tracer la courbe représentant la tension aux bornes de celui-ci en fonction du courant débité. On peut ainsi en déduire la densité de puissance de la cellule. Ces caractéristiques permettent de comparer nos résultats avec ceux qu'obtiennent les autres groupes de recherche ainsi que les fabricants. De plus, la densité de puissance affiche un maximum qui correspond aux conditions de tension et d'intensité d'utilisation les plus efficaces. Pour réaliser ces mesures, il faut placer la cellule dans ces conditions de fonctionnement, à savoir :

- une température de 800 °C,
- la cathode exposée à l'air,
- l'anode exposée à de l'hydrogène.

Il ne doit pas y avoir de contact gazeux direct entre les deux compartiments d'électrode ; sinon, l'oxydation de l'hydrogène se produisant en phase gazeuse, aucune énergie électrique ne serait produite. Les jonctions cellule-compartiment gazeux doivent donc être parfaitement étanches. Il faut aussi placer de chaque côté de la cellule une grille métallique permettant de collecter le courant et un thermocouple destiné à contrôler la température de chaque électrode.

Un montage comprenant toutes ces spécifications a été conçu, dessiné et réalisé au laboratoire (figure IV.19) en prenant comme exemple le montage Gaz de France. Il est constitué d'un assemblage en alumine et d'un four. L'assemblage est décomposable en cinq parties :

- deux sont consacrées à l'alimentation en gaz du montage,
- deux permettent l'alimentation de la cellule en gaz,
- la dernière permet de tenir en place la cellule, les grilles métalliques et les thermocouples.

La cellule est placée entre deux anneaux en alumine dense. Ils permettent de conditionner la cellule en dehors du four, en y plaçant les électrodes en platine. L'étanchéité au niveau de la cellule et des anneaux peut être réalisée à l'aide d'une pâte de verre qui durcit à chaud, empêchant ainsi tout passage de gaz. Toutefois, il est possible d'utiliser le montage sans pâte de verre, ceci afin d'éviter l'apparition de contraintes mécaniques dues à la dilatation différentielle des pièces et de la cellule. La cellule instrumentée se positionne entre les deux arrivées de gaz. L'alimentation en hydrogène est assurée par le compartiment du bas, la faible densité de ce gaz facilitant sa diffusion au sein de l'anode ; l'alimentation en oxygène, quant à elle, se fait par la partie supérieure du montage. Un thermocouple

est placé au niveau de la cellule à l'extérieur des bagues ; il permet de mesurer la température de la cellule.

Lorsque le montage est prêt, les régulations de température du four et de débit volumique des gaz sont activés. La vitesse de montée en température est de $100\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$. Les débits volumiques d'air et d'hydrogène sont fixés dans un premier temps à $100\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$; il est toutefois possible de les augmenter s'ils deviennent le facteur limitant des mesures. L'enregistrement de la tension à vide de la cellule permet de détecter la fin de l'étape de réduction de l'anode. En effet, lorsqu'une quantité suffisante d'oxyde de nickel est réduite alors la percolation du réseau de nickel est atteinte. A partir de ce moment, l'anode et la cathode jouent le rôle d'électrodes permettant de mesurer la tension aux bornes de l'électrolyte. Lorsque cette tension approche la valeur théorique attendue, à savoir $0,96\text{ V}$, les mesures de courant et de tension peuvent être réalisées. Un délai d'une heure est toutefois respecté afin de stabiliser la cellule et de réduire la faible proportion d'oxyde de nickel restant. Pour caractériser la cellule, il est nécessaire de faire varier l'intensité qu'elle fournit. Pour cela une résistance variable allant de $1\text{ m}\Omega$ à $1\text{ M}\Omega$ est reliée aux deux bornes de sortie de la cellule. L'acquisition de l'intensité débitée et de la tension aux bornes de la cellule est réalisée manuellement et permet de tracer les courbes $U = f_1(I)$ et $P = f_2(I)$ (figure IV.18).

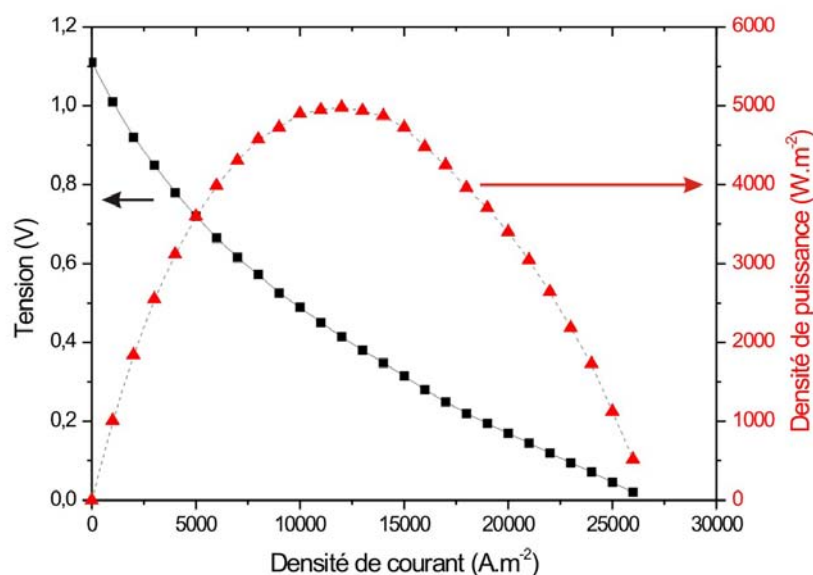


FIG. IV.18 – Allure générale des courbes $U = f_1(I)$ et $P = f_2(I)$

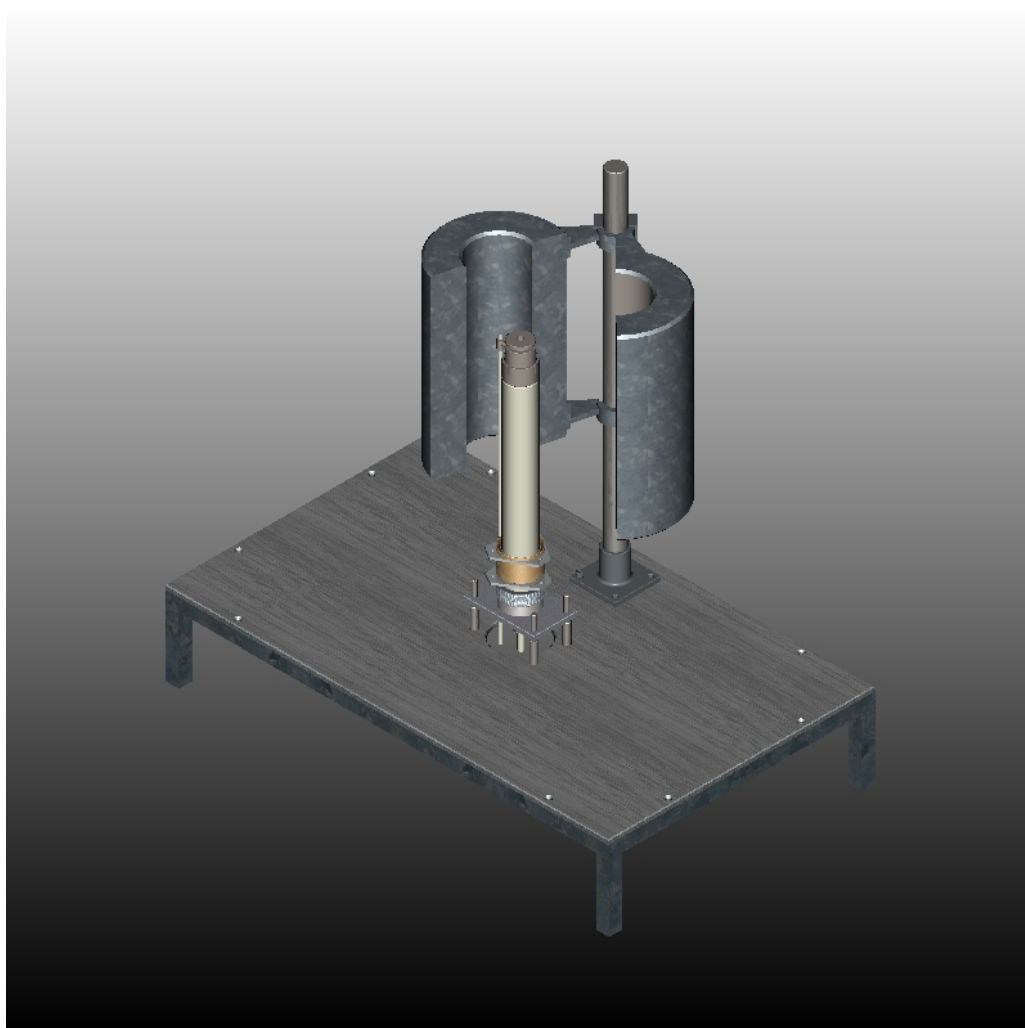


FIG. IV.19 – Montage utilisé pour les mesures électriques à chaud

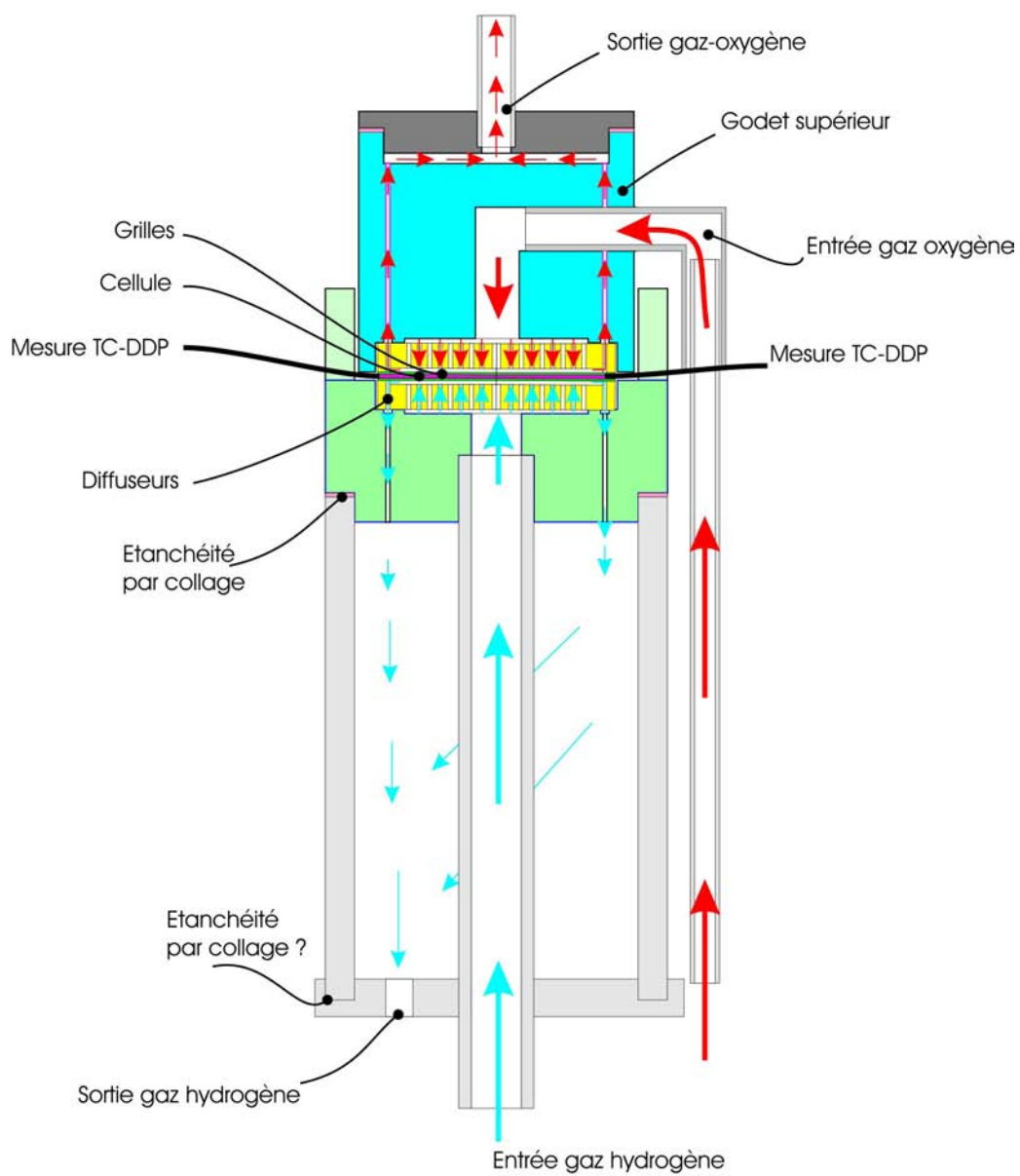


FIG. IV.20 – Vue en coupe du montage