

# Analyse 3D d'électrodes SOFC par tomographie FIB

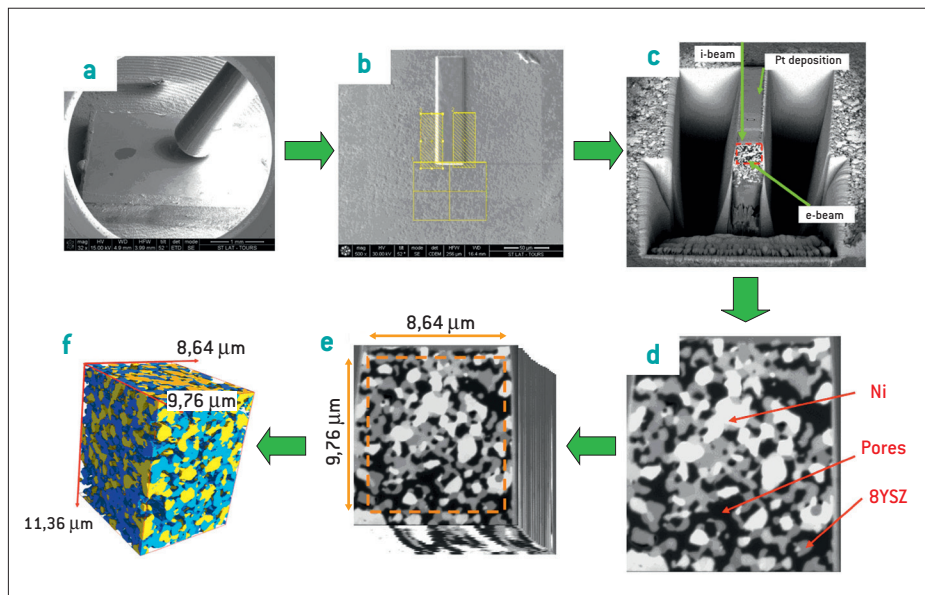
La microstructure en trois dimensions d'anodes de piles à combustible SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) a été obtenue en utilisant un faisceau d'ions focalisé couplé à un microscope électronique à balayage (FIB-SEM). Les paramètres de préparation des échantillons et les conditions opératoires ont été optimisés pour obtenir une reconstruction de très bonne qualité sans artefact. Les fractions volumiques des phases, la manière dont elles sont connectées, leur surface spécifique et les longueurs des lignes correspondant à l'intersection des trois phases analysées sont les paramètres étudiés. Des valeurs de conductivités électronique et ionique ont été calculées à partir du volume reconstruit en résolvant l'équation de transport diffusif par une méthode de différence finie implicite.

E. Bruneton • N. Vivet CEA – Le Ripault

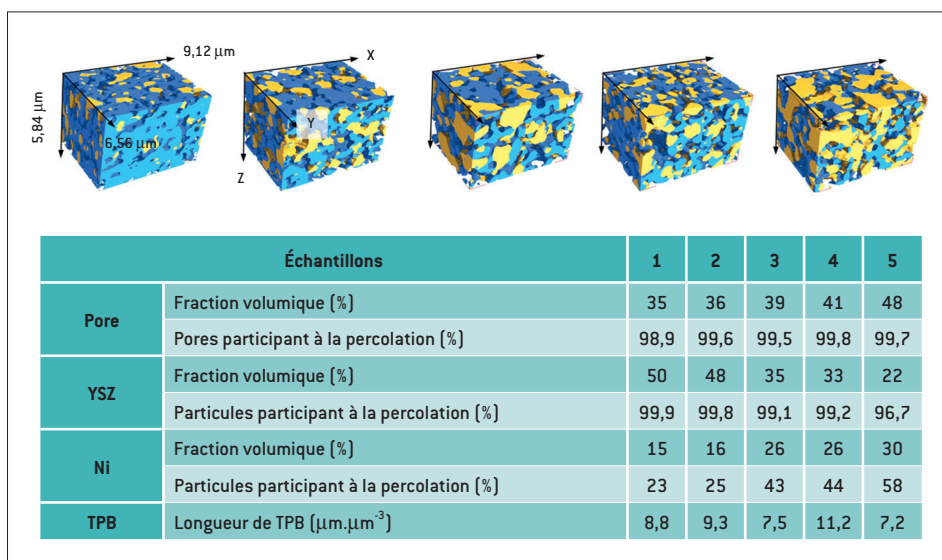
Les piles à combustible SOFC offrent les rendements en électricité les plus élevés. Du fait de leur fonctionnement à température élevée (700-900°C), elles peuvent également produire de la chaleur. De nombreuses études expérimentales ayant démontré que les performances électrochimiques des électrodes à travers lesquelles circule le gaz combustible, sont dépendantes de leur microstructure, il est donc nécessaire de pouvoir caractériser cette microstructure de la manière la plus précise possible. La diffusion des gaz et les réactions chimiques se produisant à l'intérieur du réseau poreux de l'électrode et aux points de rencontre entre le solide et le gaz, une description en trois dimensions (3D) est incontournable pour appréhender les phénomènes. C'est en 2006 que, pour la première fois, l'équipe de S.A. Barnett [1] peut annoncer « *we now can look inside fuel cells* » en publiant ses travaux sur la reconstruction 3D d'une anode SOFC par tomographie FIB (Focused Ion Beam). Cette technique

permet en effet d'obtenir une résolution suffisamment élevée pour visualiser les différents constituants. Les dimensions élémentaires correspondent à celles des cristaux formant la phase solide et sont typiquement de l'ordre de 0,2-0,3 µm. Le principe de cette technique repose sur l'ablation physique du matériau par un faisceau d'ions, généralement des ions gallium. La reconstruction est réalisée par superposition d'images prises au microscope électronique à balayage (SEM pour *Scanning Electron Microscope*) après chaque ablation. Le volume reconstruit par interpolation entre deux images peut atteindre plusieurs milliers de µm<sup>3</sup>, ce qui est généralement représentatif du matériau.

L'analyse par cette technique de plusieurs électrodes à hydrogène, principal combustible des SOFC, de type « cermet » (composée d'une céramique et d'un métal) est présentée ici [2]. L'appareil utilisé était un FIB-SEM Strata



**Figure 1.** Principales étapes de la reconstruction 3D d'une électrode SOFC. (a) : dépôt d'une couche de protection de platine à la surface de l'échantillon, (b) : dégagement de la zone d'intérêt par les ions gallium, (c) : image de la zone d'intérêt (pointillés), (d) : image agrandie de la zone d'intérêt, (e) : empilements d'images, (f) : reconstruction du volume.



**Figure 2.** Représentation de Ni [jaune], YSZ [bleu] et pores [transparent] et résultats de l'analyse d'électrodes associée [tableau] avec différentes concentrations des phases.

**Tableau 1.** Résultats des calculs de conductivités des électrodes étudiées.

| Échantillon                           | 1    |      |      | 2    |      |      | 3    |      |      | 4    |      |      | 5    |      |      |
|---------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Direction                             | x    | y    | z    | x    | y    | z    | x    | y    | z    | x    | y    | z    | x    | y    | z    |
| $\sigma_e$ [ $10^{-3}$ S.cm $^{-1}$ ] | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 124  | 209  | 296  | 281  | 252  | 66   | 561  | 378  | 473  |
| $\sigma_i$ [ $10^{-3}$ S.cm $^{-1}$ ] | 4,16 | 2,37 | 4,33 | 3,43 | 3,35 | 3,11 | 1,70 | 1,58 | 1,70 | 1,43 | 1,19 | 1,03 | 0,47 | 0,40 | 0,39 |

400 de marque FEI. L'ensemble des conditions expérimentales a été optimisé afin d'obtenir un contraste maximal et reproductible entre les trois phases du matériau, contenant dans notre cas du nickel (Ni), de la zircone dopée à l'oxyde d'yttrium (YSZ) et des pores. Les piles d'images contiennent un peu plus de 100 images. Les conditions d'ablation ont été sélectionnées et calibrées afin d'obtenir un espace de 100 nm entre deux images successives. Les volumes obtenus ont des dimensions voisines de 1 000  $\mu\text{m}^3$ . Les principales étapes de la reconstruction puis de la séparation des phases par seuillage sont illustrées sur la **figure 1**.

Des électrodes contenant différentes teneurs en Ni, YSZ et pores ont été étudiées [3] afin d'extraire, de manière quantitative, des paramètres rendant compte de la distribution des phases. La fraction volumique de chaque phase, leur connectivité et la longueur des joints triples aux points de rencontre des trois phases (ou « three phase boundary », TPB) ont été évaluées. La connectivité des phases rend compte de leur aptitude à conduire ou non les électrons ou les ions, alors que la longueur des TPB permet d'estimer le nombre de sites participant activement à la réaction électrochimique, et donc de comparer différentes électrodes au niveau de leur efficacité (**figure 2**).

Une estimation des conductivités électrique ( $\sigma_e$ ), via les particules de Ni, et ionique ( $\sigma_i$ ) pour le transport des ions  $\text{O}^{2-}$  via les particules de YSZ a été réalisée à partir des volumes reconstruits. Une approche d'homogénéisation a permis d'obtenir des valeurs de conductivité effective  $D_{eff}$  dans une direction donnée. Le principe est d'appliquer une contrainte au matériau réel dans la direction choisie

c'est-à-dire des valeurs d'entrée et de sortie –  $\theta_1$  et  $\theta_2$  – et d'extraire une grandeur physique. Connaissant l'expression analytique du flux de  $\theta$  dans un milieu homogène, on en déduit la conductivité que devrait avoir ce milieu homogène pour obtenir la même valeur de flux. Les principales étapes de cette méthode de calcul sont les suivantes : *i*) application d'un gradient de potentiel (électrique ou ionique) et choix des conditions aux limites, *ii*) détermination de la distribution du potentiel au sein du volume par l'équation de transport diffusif, *iii*) calcul du flux issu de cette équation, *iv*) expression du flux dans le cas d'un matériau homogène, *v*) égalité des flux déterminée en *iii*), et *vi*) obtention de la conductivité effective pour la direction  $x_i$  choisie (direction du gradient initial).

Selon cette méthodologie, les valeurs obtenues sont présentées sur le **Tableau 1**.

## RÉFÉRENCES

- [1] J. R. WILSON *et al.*, "Three-dimensional reconstruction of a solid-oxide fuel-cell anode", *Nature Materials*, **5**, p. 541-544 [2006].
- [2] N. VIVET, S. CHUPIN, E. ESTRADÉ, T. PIQUERO, P.-L. POMMIER, D. ROCHAIS, E. BRUNETON, "3D Microstructural characterization of an SOFC anode reconstructed by FIB tomography", *Journal of Power Sources*, **196**, p. 7541-7549 [2011].
- [3] N. VIVET, S. CHUPIN, E. ESTRADÉ, A. RICHARD, S. BONNAMY, D. ROCHAIS, E. BRUNETON, "Effect of Ni content in SOFC Ni-YSZ cermets: a three-dimensional study by FIB-SEM tomography", *Journal of Power Sources*, **196**, p. 9989-9997 [2011].