Développement de piles à combustible de type SOFC, conventionnelles et mono-chambres, en technologie planaire par sérigraphie

David Rotureau

▶ **To cite this version:**

David Rotureau. Développement de piles à combustible de type SOFC, conventionnelles et mono-chambres, en technologie planaire par sérigraphie. Matériaux. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2005. Français. NNT : . tel-00009968

HAL Id: tel-00009968

https://theses.hal.science/tel-00009968

Submitted on 24 Aug 2005

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.

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE

n° d'ordre : **374 GP**

THESE

Présentée par

David ROTUREAU

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

dans la spécialité de GENIE DES PROCEDES

DEVELOPPEMENT DE PILES A COMBUSTIBLE DE TYPE SOFC, CONVENTIONNELLES ET MONO-CHAMBRES, EN TECHNOLOGIE PLANAIRE PAR SERIGRAPHIE.

Soutenue à Saint-Etienne le 1er juin 2005

Composition du jury

Monsieur	Michel CASSIR	Président
Messieurs	Jean-Marc BASSAT Gilles CABOCHE	Rapporteurs
Messieurs	Alain THOREL Jean-Paul VIRICELLE Christophe PIJOLAT	Examinateurs

Thèse préparée dans le centre de recherche "Sciences des Processus Industriels et Naturels"

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE

n° d'ordre : **374 GP**

THESE

Présentée par

David ROTUREAU

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

dans la spécialité de GENIE DES PROCEDES

DEVELOPPEMENT DE PILES A COMBUSTIBLE DE TYPE SOFC, CONVENTIONNELLES ET MONO-CHAMBRES, EN TECHNOLOGIE PLANAIRE PAR SERIGRAPHIE.

Soutenue à Saint-Etienne le 1er juin 2005

Composition du jury

Monsieur	Michel CASSIR	Président
Messieurs	Jean-Marc BASSAT Gilles CABOCHE	Rapporteurs
Messieurs	Alain THOREL Jean-Paul VIRICELLE Christophe PIJOLAT	Examinateurs

Thèse préparée dans le centre de recherche "Sciences des Processus Industriels et Naturels"

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier vivement Messieurs Christophe Pijolat et Jean-Paul Viricelle pour m'avoir fait confiance et co-encadré au cours de ce travail au sein de leur équipe. Je remercie également les membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'apporter leur jugement critique sur cette étude : Monsieur Michel CASSIR, président du jury, Messieurs Jean-Marc BASSAT et Gilles CABOCHE rapporteurs de ce travail, ainsi que Monsieur Alain THOREL examinateur de ce travail.

Je remercie particulièrement la famille française de la recherche sur les piles à combustible SOFC regroupée dans le GDR ITSOFC, et notamment Jean-Claude GRENIER, Jean-Marc BASSAT et toute l'équipe de l'ICMCB de Bordeaux pour la convivialité, l'animation et l'échange culturel qu'ils ont su apporter à ce GDR.

Je remercie également mes collègues de l'équipe MICC, Marc KAMIONKA, Guillaume BES, Marilyne ROUMANIE, Béatrice RIVIERE, Pierre MONTMEAT, Guy TOURNIER… pour leur chaleur, leur aide et soutien précieux.

Je remercie l'ensemble du personnel de l'Ecole des Mines qui m'ont fait profiter de leurs compétences dans leur technique de caractérisation (MEB, RX….).

Je remercie aussi les collègues et amis des autre équipes, Abdel, Fred, Jérôme, Jean-Pierre, Loïc… pour les moments de détente et fou rire à la pause en parlant des déboires et victoires des « verts »….

Je remercie tout les cyclistes et autres coureurs, Richard, Pierre, Alain… avec qui la découverte de la nature environnante de Saint-Etienne, et des routes connues d'eux seuls a été un réel plaisir.

Je remercie enfin toute ma famille qui m'a soutenu pendant toute cette période.

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE I. LA PILE A COMBUSTIBLE : DE SA DECOUVERTE A AUJOURD'HUI.....1

1. INTRODUCTION.....1
2. GENERALITES.....1
2.1. Les différents types de piles : Leur principe et leur fonctionnement.....1
2.2. Avantages et inconvénients des piles à combustible. [2].....2
3. SOLID OXIDE FUEL CELL : LES PILES HAUTE TEMPERATURE A ELECTROLYTE SOLIDE.....3
3.1. Un peu d'histoire.....3
3.2. Principe de fonctionnement.....3
3.3. Principes thermodynamiques.....4
3.4. Rendement d'une pile à combustible.....6
3.4.1. Rendement de la combustion.....7
3.4.2. Rendement électrochimique.....7
4. LES MATERIAUX ET LEURS PROPRIETES POUR LES PILES A COMBUSTIBLE DE TYPE SOFC.....10
4.1. Les électrolytes solides pour SOFC.....10
4.1.1. Propriétés des électrolytes.....10
4.1.2. Matériaux utilisés.....12
4.2. La cathode.....14
4.2.1. Propriétés de la cathode.....14
4.2.2. Les matériaux utilisés.....15
4.2.3. Conclusion sur la cathode.....17
4.3. L'anode.....18
4.3.1. Propriétés de l'anode.....18
4.3.2. Les matériaux utilisés.....19
5. LES GEOMETRIES DE PILES EXISTANTES.....22
5.1. Géométrie tubulaire.....22
5.2. Cellules segmentées en série.....24
5.3. Géométrie monolithique.....26
5.4. Géométrie planaire.....27
5.5. Conclusions sur les géométries.....28
6. LA PILE SOFC A L'ENSM-SE.....29
6.1. Historique du laboratoire : les capteurs de gaz.....29
6.2. Vers la pile à combustible SOFC.....30

CHAPITRE II. METHODES EXPERIMENTALES.....37

1. INTRODUCTION.....37
2. LA SERIGRAPHIE.....37
2.1. Principe de la sérigraphie.....38
2.1.1. Principe général.....38
2.1.2. Les encres.....38
2.1.3. L'écran.....41
2.1.4. L'impression et la viscosité.....43
2.1.5. Le séchage et le traitement thermique.....45
2.2. L'activité sérigraphie au laboratoire et pour les piles.....47
3. L'IMPEDANCE COMPLEXE.....49
3.1. Principe de la technique.....49
3.1.1. Principe général [10].....49
3.1.2. Application aux conducteurs ioniques.....50

3.1.3. Cas particulier des électrodes. 53
3.2. Les montages utilisés au laboratoire *53*
3.2.1. L'impédancemètre. 54
3.2.2. Les montages expérimentaux. 54

CHAPITRE III. REALISATION DE L'ELECTROLYTE YSZ. 57

1. INTRODUCTION. 57
2. CARACTERISATION DE LA POUDRE INITIALE. 57
3. CARACTERISATION DES PASTILLES FRITTEES. 60
3.1. Introduction. *60*
3.2. Mise en forme des pastilles. *61*
3.3. Caractérisations physico-chimiques. *61*
3.3.1. Mesures de surface spécifique. 62
3.3.2. Mesures de porosimétrie mercure. 62
3.4. Caractérisations électriques. *63*
3.5. Conclusions. *65*
4. COUCHES YSZ SERIGRAPHIEES. 65
4.1. Introduction. *65*
4.2. Préparation des encres et mise en forme. *66*
4.3. Caractérisation physico-chimique des couches. *66*
4.3.1. Mesures de surface spécifique. 67
4.3.2. Porosité des couches. 68
4.3.3. Microscopie électronique à balayage. 71
4.3.4. Conclusions. 72
4.4. Caractérisations électriques des couches. *72*
4.4.1. Montages expérimentaux testés. 72
4.4.2. Résultats expérimentaux du montage à électrodes coplanaires. 76
4.4.3. Conclusions. 82
4.5. Voies pour l'amélioration de la densification des couches. *82*
4.5.1. Encre gel. 82
4.5.2. Pressage isostatique des couches. 86
4.6. Conclusions sur les couches sérigraphiées. *87*
5. CONCLUSIONS. 87

CHAPITRE IV. REALISATION DE LA CATHODE ET DE L'ANODE. 91

1. INTRODUCTION. 91
2. LA CATHODE LSM. 91
2.1. Introduction. *91*
2.2. Caractérisation de la poudre initiale. *91*
2.3. Caractérisation électrique de frittés. *94*
2.4. Caractérisation des dépôts par sérigraphie. *97*
2.5. Conclusions sur les cathodes. *100*
3. L'ANODE CERMET NIO-YSZ. 100
3.1. Introduction. *100*
3.2. Caractérisations de la poudre d'oxyde de nickel. *101*
3.2.1. Granularité et morphologie. 101
3.2.2. Etude de la réduction de la poudre. 105
3.3. Caractérisation des frittés. *106*
3.3.1. Introduction. 106
3.3.2. Mise en œuvre des pastilles. 107
3.3.3. Caractérisations physico-chimiques : comparaison entre pastilles laboratoire et pastilles InDEC. 108

3.3.4. Caractérisations électriques : comparaison entre pastilles laboratoire et pastilles InDEC. 113
3.3.5. Conclusions. 115
3.4. Caractérisations des couches de sérigraphie. *116*
3.5. Conclusions sur les anodes. *117*
4. CONCLUSIONS GENERALES. 117

CHAPITRE V. TEST DE PILE : MONTAGE A DEUX ET UNE ATMOSPHERES. 119

1. INTRODUCTION. 119
2. MONTAGE A DEUX ATMOSPHERES. 119
2.1. Réalisation des cellules de test. *119*
2.1.1. Sur électrolyte support. 119
2.1.2. Sur anode support. 120
2.2. Le dispositif de test. *122*
2.2.1. Description du montage. 122
2.2.2. Le collage. 123
2.2.3. Montage de l'échantillon. 125
2.3. Tests des cellules. *126*
2.3.1. Principe général du test. 126
2.3.2. Test sur électrolyte support. 127
2.3.3. Tests sur anode support. 136
2.4. Conclusions sur le montage à deux compartiments. *144*
3. MONTAGE A UNE ATMOSPHERE. 145
3.1. Introduction-bibliographie. *145*
3.2. Montage au laboratoire. *146*
3.2.1. Fabrication des cellules. 146
3.2.2. Le banc de test des cellules. 147
3.3. Résultats expérimentaux. *148*
3.3.1. La composition gazeuse. 148
3.3.2. Influence du collecteur de courant, et exothermicité de la réaction. 149
3.3.3. Influence de la température. 151
3.3.4. Influence de la composition du mélange CH_4/O_2. 152
3.3.5. Influence de la taille d'électrodes. 154
3.3.6. Essais sur couche sérigraphiés de YSZ. 157
3.4. Conclusions sur les Single Chamber Fuel Cells (SCFC). *159*
4. CONCLUSIONS DU CHAPITRE. 160

CONCLUSION GENERALE
163

TABLE DES FIGURES

Figure I-1 : Schéma de principe de fonctionnement d'une pile de type SOFC. 4
Figure I-2 : Comparaison des rendements entre pile à combustible et cycle de Carnot [4]. 6
Figure I-3 : Pertes liées au débit d'une pile [5]. 6
Figure I-4 : Différents matériaux d'électrolytes et leur résistivité [5]. 11
Figure I-5 : Effet du frittage de Ni sur la polarisation du cermet Ni-YSZ [13]. 20
Figure I-6 : Schéma de principe de la géométrie tubulaire [13]. 22
Figure I-7 : Schéma de principe du montage de plusieurs cellules de géométrie tubulaire [13]. 22
Figure I-8 : Empilement complet de pile SOFC en géométrie tubulaire [13]. 23
Figure I-9 : Cellule segmentée en série (banded configuration) [13]. 24
Figure I-10 : Schéma de principe d'une pile « banded configuration » [13]. 24
Figure I-11 : Cellule segmentée en série (bell and spigot configuration) [13]. 25
Figure I-12 : Schéma de principe d'une pile « bell and spigot configuration » [25]. 25
Figure I-13 : Géométrie monolithique en flux co-courant [13]. 26
Figure I-14 : Géométrie monolithique en flux contre-courant [13]. 26
Figure I-15 : Géométrie planaire [13]. 28
Figure I-16 : Empilement en géométrie planaire à flux contre-courant [13]. 28
Figure I-17 : Principe général d'une pile mono-atmosphère ou SCFC. 31
Figure II-1 : Principe de la sérigraphie. 38
Figure II-2 : Le liant vitreux [3]. 39
Figure II-3 : Le liant réactif [2]. 39
Figure II-4 : Principe de réalisation d'un écran de sérigraphie [4]. 42
Figure II-5 : Caractéristiques d'un écran [3]. 42
Figure II-6 : Paramètres influençant l'impression [3]. 43
Figure II-7 : Variation de la viscosité en fonction de l'étape d'impression [6]. 44
Figure II-8 : Domaine rhéologique pour une bonne impression des encres pour sérigraphie [6]. 45
Figure II-9 : Cycle de traitement thermique d'une couche [3]. 46
Figure II-10 : Machine semi-automatique de sérigraphie « Aurel Model C890 ». 47
Figure II-11 : Ecran de Sérigraphie pour les électrodes et collecteurs. 48
Figure II-12 : Diagramme de Nyquist type, obtenu pour un conducteur ionique. 51
Figure II-13 : Montage à pointes sur plaque chauffante. 54
Figure II-14 : Montage à pointes dans un four vertical. 55
Figure III-1 : Diagramme de Nyquist à 400°C sous air d'une pastille YSZ réalisée par le Politecnico. 58
Figure III-2 : Diffractogramme de rayons X de la poudre YSZ Superconductive. 59
Figure III-3 : Distribution granulométrique de la poudre YSZ Superconductive. 59
Figure III-4 : Micrographies électroniques de la poudre YSZ Superconductive. 60
Figure III-5 : Cycle de pressage des pastilles YSZ. 61
Figure III-6 : Recuit à 1550°C durant 1h. 64
Figure III-7 : Recuit à 1500°C durant 6h. 64
Figure III-8 : Recuit à 1500°C durant 1h montée 15°C·min^{-1}. 64
Figure III-9 : Recuit à 1500°C durant 1h montée 1°C·min^{-1}. 64
Figure III-10 : Recuit à 1380°C durant 2h. 64
Figure III-11 : Photographie d'un dépôt de YSZ sur alumine avant recuit. 67
Figure III-12 : Evolution de la surface spécifique des couches en fonction de la température de recuit. 67
Figure III-13 : Courbe de porosimétrie mercure d'une encre à 70% YSZ recuit à 1200°C. 69
Figure III-14 : Courbe de porosimétrie mercure d'une encre à 70% YSZ recuit à 1500°C. 69

Figure III-15 : Porosité des couches en fonction de la température. 70
Figure III-16 : Diamètre des pores des couches en fonction de la température. 70
Figure III-17 : Micrographies de couches en coupe d'encres à 90% massique de YSZ. 71
Figure III-18 : Montage expérimental en empilement. 73
Figure III-19 : Montage expérimental en empilement avec électrode circulaire. 74
Figure III-20 : Diagramme de Nyquist à 356°C d'une couche sérigraphiée de YSZ. 74
Figure III-21 : Relation entre la conductivité des couches et la géométrie de mesure [5]. 75
Figure III-22 : Montage expérimental à deux électrodes coplanaires. 76
Figure III-23 : Diagramme de Nyquist à 714°C d'une couche sérigraphiée de YSZ. 77
Figure III-24 : Evolution du diagramme d'impédance à 475°C d'une couche sérigraphiée de YSZ en fonction du facteur géométrique k. 78
Figure III-25 : Variation en coordonnées d'Arrhenius de la conductivité des couches de YSZ. 79
Figure III-26 : Diagramme de Schouler des couches de YSZ. 81
Figure III-27 : Diagramme de Nyquist d'une pastille de YSZ avec des électrodes coplanaires et avec des électrodes sur les faces. 81
Figure III-28 : Diagramme de Schouler d'une pastille YSZ dans la configuration électrodes coplanaires. 82
Figure III-29 : Protocole de préparation du gel de YSZ à 8% molaire de Y_2O_3. 83
Figure III-30 : Diagramme de diffraction de la poudre « ex-gel » recuit à 300°C. 84
Figure III-31 : Couches YSZ (a. 1200°C 1h, b. 1500°C 1h) et couches YSZ+ex-gel recuit à 300°C (c. 1200°C 1h, d. 1500°C 1h). 85
Figure III-32 : Schéma du montage de pressage isostatique des couches de YSZ. 86
Figure IV-1 : Diffractogramme de rayons X de la poudre LSM Superconductive. 92
Figure IV-2 : Distribution granulométrique de la poudre de LSM Superconductive. 92
Figure IV-3 : Distribution granulométrique de la poudre de LSM après 15 min d'ultrasons. 93
Figure IV-4 : Micrographies électroniques de la poudre de LSM Superconductive. 94
Figure IV-5 : Principe de la mesure à température ambiante de la méthode Van der Pauw. 95
Figure IV-6 : Schéma du montage pour la mesure Van der Pauw haute température. 95
Figure IV-7 : Diagramme d'Arrhenius de la conductivité de pastille de LSM. 96
Figure IV-8 : Distributions poreuses des couches de LSM en fonction de la composition et de la température de frittage. 98
Figure IV-9 : Micrographies électronique de couches sérigraphiées de LSM recuites à différentes températures en vue de dessus. 99
Figure IV-10 : Photographies de dépôts d'encres à base d'oxyde de nickel sur pastille YSZ, a. couche de NiO seule, b. couche de NiO-YSZ (mélange équimassique). 101
Figure IV-11 : Diagramme de diffraction de la poudre NiO Merck. 102
Figure IV-12 : Distribution granulaire de la poudre de NiO Merck brute. 103
Figure IV-13 : Distribution granulaire de la poudre de NiO Merck après 2h de broyage. 103
Figure IV-14 : Micrographies électroniques de la poudre d'oxyde de nickel Merck. 104
Figure IV-15 : Evolution de la résistivité d'un mélange de poudre mono disperse isolant/conducteur en fonction du rapport de leur diamètre [6]. 105
Figure IV-16 : Caractérisation de la réduction de l'oxyde de nickel par thermobalance. 106
Figure IV-17 : Analyse thermogravimétrique des pastilles InDEC et Laboratoire. 109
Figure IV-18 : Diagramme de diffraction des rayons X d'une pastille InDEC (en bas) et d'une Laboratoire (en haut). 109
Figure IV-19 : Surface spécifique des pastilles Laboratoire en fonction de la température de recuit. 110
Figure IV-20 : Porosité des pastilles Laboratoire en fonction de la température de recuit. 111
Figure IV-21 : Cinétique de perte de masse des pastilles InDEC et Laboratoire à 600°C sous 4% H_2. 112
Figure IV-22 : Micrographies électronique de pastilles InDEC et Laboratoire. 112

Figure IV-23 : Diagramme d'impédance à 300°C sous 5 Lh^{-1} d'air, d'une pastille InDEC et d'une pastille Laboratoire oxydées. 114
Figure IV-24 : Diagramme d'impédance d'une pastille Laboratoire réduite à 350°C sous 5 Lh^{-1} d'un mélange de 20% d'hydrogène dans de l'argon. 115
Figure V-1 : a. anode (NiO-YSZ) et b. cathode (LSM) sur électrolyte support (YSZ). 119
Figure V-2 : Cellule sur électrolyte support avec les collecteurs de courant en or, a. anode b. cathode. 120
Figure V-3 : a. anode recuite à 1380°C, b. anode et couche d'électrolyte recuite à 1380°C. 121
Figure V-4 : Grille d'or sur anode support. a) sur l'anode, b) sur la cathode. 121
Figure V-5 : Photographies du montage deux atmosphères. 122
Figure V-6 : Photographies du banc de test et du montage deux atmosphères. 123
Figure V-7 : Photographies du montage de la cellule. 125
Figure V-8 : Appareils de mesure pour le test pile deux atmosphères. 126
Figure V-9 : Schéma de principe du test des cellules sur électrolyte support. 127
Figure V-10 : Caractéristiques de piles sur électrolyte support avec 100% d'H_2 ($5Lh^{-1}$) et 100% d'O_2 ($5Lh^{-1}$). 128
Figure V-11 : Influence de la température sur la tension en circuit ouvert (a) et l'intensité maximale (b) d'une pile sur électrolyte support sous 100% d'H_2 et d'O_2. 129
Figure V-12 : Influence de la température sur la densité de puissance maximale de la pile sur électrolyte support sous 100% d'H_2 et d'O_2. 129
Figure V-13 : Influence de la température sur la densité de puissance d'une pile sur électrolyte support sous 100% d'H_2 et 20% d'O_2. 130
Figure V-14 : Influence de la température sur la densité de puissance d'une pile sur électrolyte support sous 4% d'H_2 et 20% d'O_2. 131
Figure V-15 : Influence de la concentration en hydrogène avec 20% d'O_2 du côté cathodique à 500°C d'une pile sur électrolyte support. 132
Figure V-16 : Influence de la concentration d'hydrogène avec 20% d'O_2 du côté cathodique à 800°C d'une pile sur électrolyte support. 132
Figure V-17 : Influence de la concentration d'oxygène avec 4% d'H_2 du côté anodique à 500°C d'une pile sur électrolyte support. 133
Figure V-18 : Influence de la concentration d'oxygène avec 50% d'H_2 du côté anodique à 500°C d'une pile sur électrolyte support. 133
Figure V-19 : Influence de la concentration d'oxygène avec 100% d'H_2 du côté anodique à 500°C d'une pile sur électrolyte support. 133
Figure V-20 : Influence du débit de gaz sur les paramètres de fonctionnement de la pile sur électrolyte support. 134
Figure V-21 : Vue en coupe par MEB d'une pile sur électrolyte support après fonctionnement. 135
Figure V-22 : Schéma de principe du test des cellules sur anode support. 136
Figure V-23 : Caractéristiques de piles sur une anode support Laboratoire sous 100% H_2 et 60% O_2 en fonction de la température. 137
Figure V-24 : Influence de la température de fonctionnement sur une pile sur anode support Laboratoire. 138
Figure V-25 : Influence de la concentration d'hydrogène avec 20% d'O_2 du côté cathodique à 500°C d'une pile sur une anode support Laboratoire. 139
Figure V-26 : Influence de la concentration d'hydrogène avec 20% d'O_2 du côté cathodique à 700°C d'une pile sur une anode support Laboratoire. 139
Figure V-27 : Influence de la concentration d'oxygène avec 100% d'H_2 du côté anodique à 600°C d'une pile sur une anode support Laboratoire. 139
Figure V-28 : Influence de la concentration d'oxygène avec 100% d'H_2 du côté anodique à 800°C d'une pile sur une anode support Laboratoire. 140

Figure V-29 : Vue en coupe par MEB d'une pile sur une anode support Laboratoire après fonctionnement. 141
Figure V-30 : Caractéristique d'une pile sur anode support InDEC à 500°C sous 100% d'H_2 et 20% d'O_2. 142
Figure V-31 : Influence de la concentration d'hydrogène avec 20% d'O_2 du côté cathodique à 500°C d'une pile sur anode support InDEC. 142
Figure V-32 : Influence de la concentration d'oxygène avec 100% d'H_2 du côté anodique à 500°C d'une pile sur anode support InDEC. 143
Figure V-33 : Vue en coupe par MEB d'une pile sur une anode support InDEC. 143
Figure V-34 : OCV de 3 systèmes SCFC en fonction du rapport CH_4/O_2 à 950°C (d'après Hibino [10]). 145
Figure V-35 : Performance d'une SCFC (Ni-25wt% GDC / YSZ / LSM-15wt% MnO_2.) à électrodes coplanaires, à 950°C avec un rapport CH_4/O_4 égal à 1 , en fonction de la distance inter-électrodes (gap) (d'après Hibino [10]) . 146
Figure V-36 : Pile SCFC avec ses électrodes et collecteurs de courant après recuit final à 980°C, a. électrodes 6×6 mm^2, b. électrodes 4×4 et 4×1 mm^2. 147
Figure V-37 : Tableau des gaz pour les tests de pile SCFC. 147
Figure V-38 : Montage de la pile SCFC sur le banc de test. 148
Figure V-39 : Influence de la nature des collecteurs de courant à 710°C sous un mélange CH_4/O_2=2 d'une pile Ni-YSZ/YSZ/LSM 149
Figure V-40 : Influence de l'injection de méthane dans l'air sur la température au voisinage d'une pile Pt||Ni-YSZ/YSZ/LSM||Au avec des électrodes 4*4 mm^2. 150
Figure V-41 : Influence des collecteurs de courant sur la température locale de la pile SCFC [13]. 151
Figure V-42 : Effet de la température sur la tension en circuit ouvert d'une pile Pt||Ni-YSZ/YSZ/LSM||Au avec des électrodes carrées (6*6 mm^2) (CH_4/O_2=2). 152
Figure V-43 : Effet du ratio de méthane/oxygène sur la tension en circuit ouvert d'une pile Pt||Ni-YSZ/YSZ/LSM||Au avec des électrodes carrées (6*6 mm^2) à 720°C. 152
Figure V-44 : Effet de la température et du ratio méthane/oxygène sur la tension en circuit ouvert d'une pile Pt||Ni-YSZ/YSZ/LSM||Au avec des électrodes carrées (4*4 mm^2). 153
Figure V-45 : Influence de la température de fonctionnement sur la tension en circuit ouvert de la pile [13]. 154
Figure V-46 : Résultats bruts de la puissance en fonction de l'intensité d'une pile Pt||Ni-YSZ/YSZ/LSM||Au avec des électrodes de 4*4 mm^2 ou 4*1 mm^2 à 770°C avec un ratio CH_4/O_2=2 155
Figure V-47 : Comparaison d'une pile Pt||Ni-YSZ/YSZ/LSM||Au avec des électrodes de 4*4 mm^2 ou 4*1 mm^2 à 770°C avec un ratio CH_4/O_2=2 avec surface active de 0,04 (4*1) ou 0,16 (4*4) cm^2. 156
Figure V-48 : Comparaison d'une pile Pt||Ni-YSZ/YSZ/LSM||Au avec des électrodes de 4*4 mm^2 ou 4*1 mm^2 à 770°C avec un ratio CH_4/O_2=2 avec calcul de la surface active selon Napporn. 156
Figure V-49 : Photo du dispositif SCFC sur substrat d'alumine (a :face arrière avec chauffage platine, b : face avant avec cellule SCFC et reports d'électrodes, c : détail du coeur de pile). 157
Figure V-50 : Effet de la température et du ratio méthane/oxygène sur la tension en circuit ouvert d'une pile Pt||Ni-YSZ/YSZ/LSM||Au tout sérigraphiés avec des électrodes rectangulaires (4*2 mm^2). 158
Figure V-51 : Dispositif SCFC sur substrat d'alumine avec chauffage platine intégré et cellule de mesure. 159

TABLEAUX

Tableau I-1 : Différents types de piles référencés. [a] navette spatiale orbitale, [b] programme Apollo [2]. 2
Tableau I-2 : Conductivité pour $LaMnO_3$ [13]. 16
Tableau I-3 : Coefficient de dilatation de $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ entre 25 et 1100°C [13]. 16
Tableau I-4 : Propriétés du cermet Ni-YSZ [13]. 20
Tableau I-5 : Caractéristiques requises pour la géométrie tubulaire [13]. 23
Tableau I-6 : Caractéristiques requises pour la géométrie à cellules segmentées [13]. 25
Tableau I-7 : Caractéristiques des cellules à géométrie monolithique [13]. 27
Tableau I-8 : Caractéristiques des cellules en géométrie planaire [13]. 28
Tableau III-1 : Récapitulatif des surfaces spécifiques des pastilles de YSZ. 62
Tableau III-2 : Récapitulatif des porosités des pastilles de YSZ. 63
Tableau III-3 : Dimensions des pastilles YSZ testées par impédance complexe. 63
Tableau III-4 : Récapitulatif des conductivités des pastilles YSZ mesurées à 550°C et leur extrapolation à 1000°C. 64
Tableau III-5 : Composition des encres de sérigraphie à base de YSZ. 66
Tableau III-6 : Caractéristiques des dépôts et de leur surface spécifique. 68
Tableau III-7 : Porosité des couches en fonction de la composition et de la température. 70
Tableau III-8 : Récapitulatif de la conductivité extrapolée à 1000°C et de l'énergie d'activation des couches de YSZ. 80
Tableau III-9 : Comparaison des porosités entre couches YSZ pressées et non pressées (valeur moyenne sur trois échantillons). 86
Tableau IV-1 : Mesures de surface spécifique de couches de LSM. 98
Tableau IV-2 : Surface spécifique et porosité des anode commerciales oxydées et réduites. 110
Tableau IV-3 : Conductivités extrapolées à 1000°C de pastilles InDEC et Laboratoire oxydées. 114
Tableau IV-4 : Conductivité extrapolée à 1000°C d'une pastille Laboratoire réduite. 115
Tableau IV-5 : Surface spécifique et porosité de couches de NiO-YSZ à l'état oxydé et réduit. 116

INTRODUCTION

Pour ses besoins et sa survie, l'homme utilise depuis longtemps les richesses de son environnement. Cependant, depuis quelques années une prise de conscience collective de la nécessité de protéger et de perdurer cet environnement est apparue. Elle s'illustre notamment par différents protocoles qui voient le jour (protocole de Kyoto) ou le durcissement des normes de rejets des industries et des particuliers dans l'environnement. Enfin, l'épuisement à terme des richesses naturelles fossiles (pétrole, gaz…) conduit à les économiser en améliorant des solutions existantes, mais aussi en recherchant de nouvelles solutions alternatives à la production d'énergie pour la satisfaction de nos besoins.

L'une de ces nouvelles solutions étudiée dans ce travail de thèse est la pile à combustible de type SOFC pour Solid Oxide Fuel Cell. Différents types de pile à combustible dont les principes seront brièvement présentés dans le chapitre I, existent et sont actuellement à des degrés divers de développement. Les plus avancés technologiquement sont les piles PEM (Proton Exchange Membrane), basées sur un électrolyte polymérique conducteur de protons, et travaillant à une température voisine de 80°C. A l'opposé, les piles SOFC travaillent à haute température, de l'ordre de 800 à 900°C actuellement. Ces hautes températures peuvent, dans une certaine mesure, être avantageuses car la chaleur dégagée peut être mise à profit pour de la co-génération avec une turbine à gaz ou pour chauffer directement des locaux ou de l'eau. Cependant, les contraintes résultantes sur le choix des matériaux (aspects mécaniques, chimiques, ...) ont limité les développements technologiques et entraînent des coûts élevés. Aussi, l'enjeu majeur des recherches actuelles dans le domaine des SOFC est de diminuer la température de fonctionnement tout en conservant des propriétés optimales.

Au niveau national, ces efforts de recherche sont fédérés au sein d'un Groupement De Recherches du CNRS (GDR IT-SOFC 2389) dont le laboratoire MICC (Microsystèmes, Instrumentation et Capteurs Chimiques) fait partie. Les recherches sont essentiellement concentrées sur le développement de nouveaux matériaux et, pour une moindre part, sur des études de modélisation et développement de systèmes SOFC complet. L'action du département MICC de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne dans lequel s'est déroulée cette étude concerne ce dernier point : la réalisation de dispositifs SOFC. Ce sujet de recherche dans le laboratoire MICC a démarré avec cette thèse et fait suite à de nombreuses années d'activité dans le domaine des capteurs chimiques de gaz. En effet, de par son expérience dans ce domaine, l'équipe a acquis de solides compétences sur l'élaboration de dispositifs exploitant les propriétés électriques de matériaux inorganiques résultant d'interactions gaz-solide. En particulier, l'un des enseignements

forts de plus de 20 années d'expérience dans le développement des capteurs est qu'il est nécessaire d'adopter une « approche système » , car des propriétés intrinsèques très intéressantes de matériaux peuvent être annihilées lors de la réalisation d'un système. De plus, la stabilité des dispositifs est un facteur prépondérant : pour une application, il est souvent préférable d'avoir un dispositif avec des performances moindres mais stables dans le temps, l'idéal étant bien évidemment d'avoir des performances et une stabilité optimales. En s'appuyant sur cette logique, il a été décidé de conduire cette étude avec des matériaux qui n'ont peut-être pas les performances intrinsèques optimales, mais qui soient largement connus et maîtrisés par des études antérieures. Ces matériaux sont :

- la zircone yttriée (YSZ) pour l'électrolyte,
- un manganite de lanthane dopé au strontium (LSM) pour la cathode,
- et un cermet d'oxyde de nickel et de zircone yttriée (YSZ/NiO) pour l'anode.

A partir de ces matériaux, l'objectif a été d'élaborer une pile SOFC en utilisant des technologies bien adaptées à de futurs développements industriels, c'est-à-dire des techniques faciles à mettre en oeuvre et peu coûteuses. La sérigraphie, largement utilisée dans le domaine des capteurs de gaz, répond bien à ces critères et au cahier des charges pour les matériaux, excepté pour la réalisation d'électrolyte dense. Cependant, dès le départ de cette étude, compte tenu d'une part de l'expérience du laboratoire avec des capteurs potentiométriques utilisant un électrolyte solide et 2 électrodes métalliques dans une même atmosphère gazeuse, et d'autre part de publications récentes d'un groupe de chercheurs japonais sur des dispositifs SOFC mono-chambres, nous avons eu pour finalité la réalisation et l'étude de ces systèmes non conventionnels. Pour de tels systèmes, la densification de l'électrolyte n'est pas un critère majeur et la sérigraphie peut donc également être utilisée. Bien entendu, avant de se lancer dans le développement de piles SOFC mono-chambres, il était nécessaire d'acquérir un savoir-faire et des compétences de base sur les piles SOFC classiques. Pour atteindre ces objectifs, l'étude a été structurée et est présentée autour de 5 chapitres.

Dans le premier chapitre, une étude bibliographique non exhaustive des piles à combustible de type SOFC est réalisée. Le principe général de fonctionnement d'une pile, ainsi que les différentes géométries présentées dans la littérature sont décrites. Pour finir, les objectifs précis de l'équipe dans cette nouvelle thématique seront présentés.

Le second chapitre présente d'abord le procédé de sérigraphie que nous avons largement utilisé au cours de ce travail, et qui est souvent repris dans l'ensemble des chapitres. Dans une seconde partie, nous présentons la technique d'impédance complexe, et le protocole que nous utilisons tout au long des chapitres suivants pour tester les propriétés électriques de nos matériaux.

Le chapitre III est consacré à l'étude de l'électrolyte de zircone yttriée. Nous présentons dans un premier temps la caractérisation de la poudre commerciale que nous avons utilisée. Puis, les

caractérisations physico-chimiques et électriques de pastilles frittées de cette poudre sont présentées. Enfin, une troisième partie est consacrée à la caractérisation de couches sérigraphiées de zircone yttriée.

Le chapitre IV concerne l'étude des poudres de manganite de lanthane, et du cermet d'oxyde de nickel et de zircone yttriée utilisées respectivement pour la cathode et l'anode. Seules les propriétés physico-chimiques et électriques des poudres, pastilles frittées, et couches sérigraphiées de ces deux poudres seront présentées.

Enfin, le dernier chapitre présentera l'étude des piles à combustible fabriquées avec les matériaux précédemment étudiés. Ce chapitre présente notamment l'étude d'un système dit conventionnel à deux compartiments gazeux hermétiquement séparés par l'électrolyte, et l'étude d'un système alternatif non conventionnel à une atmosphère dans lequel le combustible et le comburant sont mélangés et en contact aussi bien avec l'anode que la cathode.

On notera que, parallèlement à cette étude, une autre thèse sur les piles SOFC a été conduite dans le département ProCESS (ProCédés d'Evolution des Systèmes Solides), également rattaché au centre SPIN (Sciences des Processus Industriels et Naturels). L'objectif de cette seconde thèse (Noémie Caillol) conduite en co-tutelle avec le LEPMI (Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces)–Grenoble est de modéliser les propriétés d'interface à la cathode.

Chapitre I. La pile à combustible : de sa découverte à aujourd'hui.

1. Introduction.

Exceptée une étude antérieure sur le frittage de la zircone yttriée [1], ce travail de thèse sur le développement et le test de piles à combustible SOFC est le premier au sein de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne. Une étude bibliographique importante a donc été réalisée afin de voir dans quelle voie orienter nos travaux pour les rendre originaux face à la multitude des recherches sur le sujet. Une grande partie de ce chapitre présente donc ce qui peut se faire dans le milieu des piles. Dans un premier temps, les différents types de piles seront présentés dans leur ensemble avec les avantages et inconvénients généraux des piles. Dans une seconde partie, le principe de fonctionnement des piles SOFC sera présenté. Les parties qui suivront présenteront les matériaux utilisés pour l'électrolyte, la cathode et l'anode des piles de type SOFC. Enfin, une dernière partie présentera les géométries les plus courantes des systèmes rencontrés, et présentera aussi les objectifs et la philosophie du laboratoire dans le développement de l'activité pile à combustible.

2. Généralités.

Loin d'être novateur, le principe des piles à combustible découvert en 1839 par Sir W. Groove, fut oublié avant d'être repris en 1935 par F.T. Bacon pour aboutir en 1953 au premier prototype de 1 kW qui servit de modèle à la pile hydrogène-oxygène des missions spatiales Apollo. Basé sur le principe de l'électrolyse inverse de l'eau, il permet de transformer directement l'énergie de la réaction chimique de formation de l'eau à partir de l'hydrogène et de l'oxygène, en énergie électrique. Ainsi hormis la production de l'hydrogène en amont du système, ce procédé est tout à fait non polluant dans son fonctionnement (lorsqu'il utilise de l'hydrogène comme combustible).

2.1. Les différents types de piles : Leur principe et leur fonctionnement.

Cette partie a pour objectif de présenter succinctement tous les types de piles qui ont pu être répertoriés à l'heure actuelle. Le Tableau I-1 désigne les différents types de piles, les matériaux les constituants ainsi que les réactions se produisant à l'anode et à la cathode. La norme veut que le type de pile soit identifié par la nature de son électrolyte, Polymeric Electrolyte Membrane (PEMFC), Alkaline (AFC), Phosphoric Acid (PAFC), Molten Carbonate (MCFC) et Solid Oxide Fuel Cell (SOFC). Enfin, ces piles opèrent à différentes températures et sous différents gaz les unes des autres.

	PEMFC	*AFC* [a]	*AFC* [b]	*PAFC*	*MCFC*	*SOFC*
Anode	Pt noir ou Pt/C	80%Pt-20%Pd	Ni	Pt/C	Ni–10% Cr	Cermet Ni-YSZ
Cathode	Pt noir ou Pt/C	90%Au-10%Pt	NiO dopé Li	Pt/C	NiO dopé Li	$LaMnO_3$ dopée Sr
Electrolyte (mol%)	Nafion	35-45% KOH	85% KOH	100% H_3PO_4	62 Li_2CO_3- 38 K_2CO_3	Y_2O_3 stabilised ZrO_2 (YSZ)
Pression absolue (MPa)	0.1–0.5	0.4	≈ 0.4	0.1-1	0.1-1	0.1
Température (°C)	80	80-90	260	200	650	1000
Réaction anodique	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$
Réaction cathodique	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	$O_2 + 2CO_2 + 4e^- \rightarrow 2CO_3^{2-}$	$O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$

Tableau I-1 : Différents types de piles référencés. [a] navette spatiale orbitale, [b] programme Apollo [2].

Après cette présentation globale sur les piles à combustible, le cas particulier des piles à électrolytes solides (SOFC) étudiées à l'école des Mines de Saint-Etienne va être développé.

2.2. Avantages et inconvénients des piles à combustible. [2]

Les avantages et inconvénients des piles à combustible dépendent bien entendu du type de pile considéré, SOFC ou MCFC par exemple, mais aussi du type d'application visé, portable ou stationnaire par exemple. Toutefois, des avantages et inconvénients généraux ressortent souvent. Les avantages sont les suivants :

- ✓ **Rendement de la conversion énergétique important**. Grâce à la conversion directe de l'enthalpie libre de la réaction chimique en énergie électrique, les pertes dues normalement à la combustion du combustible, puis à la conversion de cette chaleur de combustion en énergie mécanique et enfin de l'énergie mécanique en électrique sont évitées.
- ✓ **Propre**. Les piles à combustible rejettent moins de gaz nocifs (CO_2, NO_x).
- ✓ **Modulable**. Les piles à combustible ont la caractéristique importante d'être très modulables dans le sens où elles peuvent être facilement de tailles différentes. La taille d'une pile à combustible peut facilement être augmentée ou réduite et le rendement électrique est relativement indépendant de la taille de la pile.
- ✓ **Flexibilité**. Les piles à combustible pouvant avoir différentes tailles, elles peuvent aussi par conséquent être disposées en différents endroits avec un minimum de place. Ne comportant pas de parties mobiles, le fonctionnement des piles se fait sans nuisances sonores. De ce fait, les piles à combustible peuvent très bien être à proximité de quartiers résidentiels.

Cependant il y a aussi des inconvénients qui sont les suivants :

- ✓ **Coûts importants liés aux matériaux**. Les piles à combustible hautes températures sont schématiquement de deux types, cylindrique ou planaire. Pour les cylindriques, les coûts de fabrication sont élevés mais il y a moins de problèmes pour les systèmes car les empilements se font avec des cellules indépendantes mécaniquement les unes des autres, et parce que l'étanchéité se fait en zone froide. Pour les piles planaires, les coûts de fabrication sont moins importants, mais les problèmes apparaissent pour la réalisation des systèmes car les empilements se font en reliant mécaniquement les cellules et les étanchéités se font en zone chaude.
- ✓ **Economique**. L'introduction de dispositifs sur le marché de l'énergie implique pour le moment un capital important pour faire face au coût des retours sur investissements. En effet, il n'y a pas de réseau de distribution d'hydrogène par exemple.

3. Solid Oxide Fuel Cell : les piles haute température à électrolyte solide.

3.1. Un peu d'histoire.

Les premières expériences menées sur le sujet furent réalisées par H. Davy au tout début du XIX ième siècle concernant les transformations chimiques produites par l'électricité. Cependant, les premières études réellement menées sur des solides débutèrent avec Haber et Tolloczko en 1904 et concernèrent la mesure de la force électromotrice des cellules $Pb/PbCl_2/AgCl/Ag$ et $Cu/CuCl/AgCl/Ag$. Puis les travaux de Tubandt et Lorenz en 1912 apportèrent une meilleure compréhension des lois régissant le comportement de ces solides. Il faut attendre tout de même Frenkel (1926), Wagner et Schottky (1930) et Jost (1933) pour voir apparaître la notion de défauts de réseau, enfin Kroger et Vink en 1956 pour établir les diagrammes d'équilibre de défauts encore utilisés actuellement pour déterminer les concentrations des différents types de défauts [3].

Une pile à combustible est donc constituée pour partie de deux électrodes (anode et cathode), conducteur principalement électronique de part et d'autre d'un électrolyte principalement conducteur ionique. La partie suivante s'attachera à développer les lois thermodynamiques qui régissent le fonctionnement des piles.

3.2. Principe de fonctionnement.

Les piles à combustible permettent donc la transformation directe de l'énergie chimique de la réaction d'un combustible l'hydrogène avec un comburant l'oxygène en énergie électrique. L'énergie électrique provient de l'échange électronique de la réaction chimique et non pas de la

chaleur dégagée par cette dernière. Pour ce faire, deux compartiments contenant respectivement le comburant et le combustible sont réalisés de part et d'autre de l'électrolyte évitant ainsi le mélange des gaz et donc la réaction chimique directe. De part et d'autre de l'électrolyte dans chaque compartiment gazeux sont disposées des électrodes qui assurent dans le même temps, le transport des électrons et des espèces ioniques comme indiqué Figure I-1.

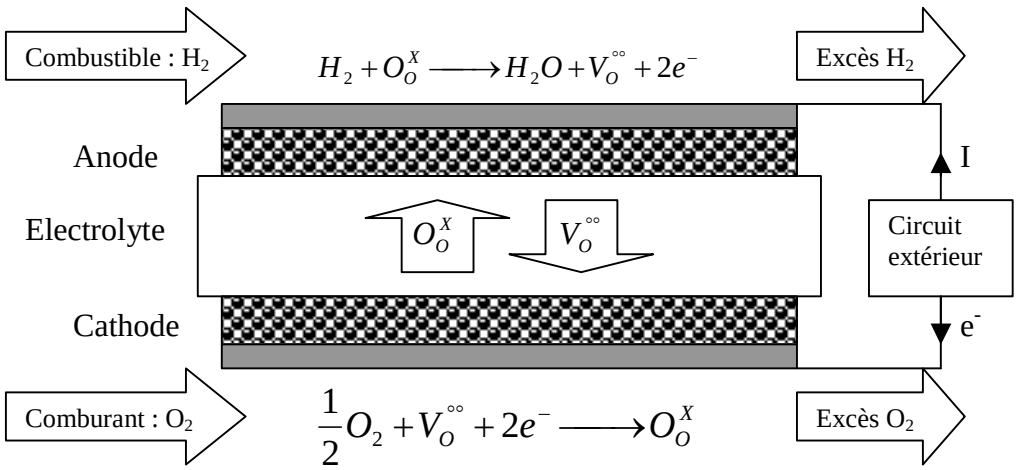


Figure I-1 : Schéma de principe de fonctionnement d'une pile de type SOFC.

Les deux demi-réactions à considérer sont du coté anodique :

$$H_2 + O_O^X \longrightarrow H_2O + V_O^{\circ\circ} + 2e^- \qquad \text{Eq. I-1}$$

Et du coté cathodique :

$$\frac{1}{2}O_2 + V_O^{\circ\circ} + 2e^- \longrightarrow O_O^X \qquad \text{Eq. I-2}$$

Les électrons passent dans le circuit extérieur, de l'anode vers la cathode, pour fournir un travail.

3.3. Principes thermodynamiques.

Considérons que l'hydrogène et l'oxygène sont utilisés comme combustible et comburant suivant les réactions données précédemment dans la Figure I-1. En symbolisant la cathode, l'anode et l'électrolyte par respectivement c, a et e, nous pouvons écrire la réaction de réduction de l'oxygène à la cathode de la façon suivante :

$$O_{2c} + 4e^- = 2O_e^{2-} \qquad \text{Eq. I-3}$$

Et à l'anode la réaction d'oxydation inverse :

$$2O_e^{2-} = O_{2a} + 4e^- \qquad \text{Eq. I-4}$$

Dès lors, la réaction générale de la cellule qui représente aussi la tension de cellule peut être représentée par la réaction suivante :

$$O_{2c} = O_{2a} \qquad \text{Eq. I-5}$$

La force électromotrice ou tension « thermodynamique » réversible E_r, est donnée par l'équation de Nernst :

$$E_r = \frac{RT}{4F} \ln \frac{pO_{2c}}{pO_{2a}} \qquad \text{Eq. I-6}$$

où :

- ✓ R est la constante des gaz parfaits,
- ✓ T est la température absolue,
- ✓ F est la constante de Faraday,
- ✓ pO_2 est la pression partielle d'oxygène aux électrodes.

Ainsi, pour une certaine pression partielle d'oxygène à la cathode pO_{2c}, l'amplitude de E_r dépendra de la pression partielle d'oxygène à l'anode pO_{2a}, qui dépend elle de la nature du combustible fourni à l'anode. Dans le cas le plus général où l'hydrogène est le combustible, la réaction suivante s'établit à l'anode :

$$H_{2a} + \frac{1}{2} O_{2a} \xleftrightarrow{K_i} H_2O_a \qquad \text{Eq. I-7}$$

K_i étant la constante d'équilibre de la réaction (I.7). La substitution de pO_{2a} de l'équation I.6 par celle donnée par l'équation I.7 conduit au résultat suivant :

$$E_r = E^0 + \frac{RT}{4F} \ln pO_{2c} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{pH_{2a}}{pH_2O_a} \qquad \text{Eq. I-8}$$

avec : $E^0 = \frac{RT}{2F} \ln K_i$, tension réversible dans les conditions standards Eq. I-9

Dans les conditions standards, E_r est égale à E^0, alors l'équation suivante s'établit pour tout combustible :

$$E^0 = \frac{-\Delta G^0}{zF} = -\frac{\Delta H^0 - T\Delta S^0}{zF} \qquad \text{Eq. I-10}$$

où ΔG^0 est l'enthalpie libre de la réaction de combustion du combustible, ΔH^0 est l'enthalpie de cette réaction, ΔS^0 l'entropie et z le nombre d'électrons impliqués dans la réaction. Le rendement thermodynamique de la pile ε_T est exprimé par le rapport entre ΔG^0 et ΔH^0.

3.4. Rendement d'une pile à combustible.

Le rendement d'une pile s'exprime donc par le rapport entre l'enthalpie libre et l'enthalpie, ce qui signifie donc que contrairement au cycle de Carnot, plus la température de fonctionnement est faible plus le rendement sera important comme montré sur la Figure I-2. En général, le rendement d'une pile est communément admis pour être supérieur à 70%.

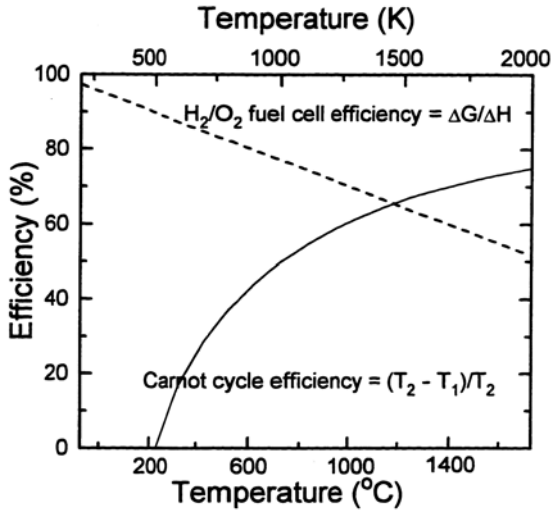


Figure I-2 : Comparaison des rendements entre pile à combustible et cycle de Carnot [4].

Cependant, lors du fonctionnement de la pile, des pertes liées à la circulation des électrons et des ions dans le système apparaissent. La Figure I-3 illustre ces différentes pertes.

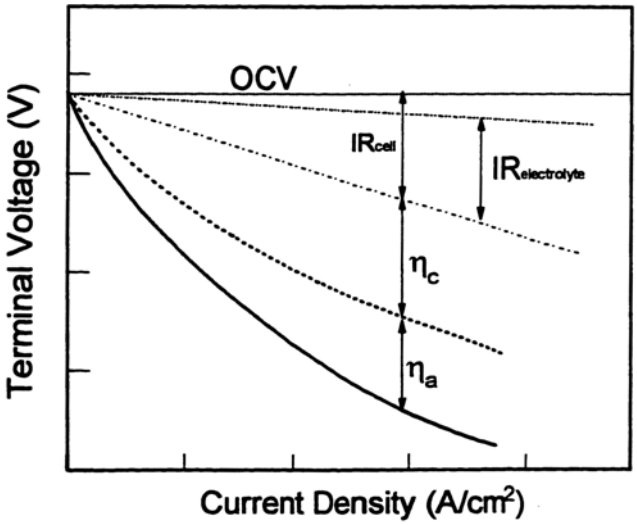


Figure I-3 : Pertes liées au débit d'une pile [5].

Le symbole OCV pour Open Circuit Voltage représente la tension de la pile à courant nul soit le E^0 calculé précédemment. Les pertes sont la résistance de cellule comprenant la résistance d'électrolyte et les deux résistances dues aux électrodes. Cependant, sans la considération des rendements de conversion du combustible et de chaleur, le rendement calculé ainsi ne sera que représentatif des matériaux de la pile et non de la pile complète. Donc, le rendement global d'une

pile noté ε_{FC}, correspond au produit du rendement électrochimique ε_E, et du rendement de la combustion ε_H.

3.4.1. Rendement de la combustion.

Si le combustible contient des gaz inertes, des impuretés ou d'autres combustibles en plus des espèces électrochimiquement actives, ce rendement doit être pris en compte. Il est défini de la façon suivante :

$$\varepsilon_H = \frac{\Delta H^0}{\Delta H_{com}} \qquad \text{Eq. I-11}$$

Avec ΔH^0 qui représente la part d'enthalpie des espèces du combustible disponibles dans la pile pour générer de l'électricité et ΔH_{com} qui représente la part d'enthalpie incluse dans toutes les espèces non inertes du combustible fournies à la pile.

3.4.2. Rendement électrochimique.

Le rendement électrochimique s'exprime en général sous la forme d'un produit de trois termes, le rendement thermodynamique ε_T, le rendement de tension ε_V, et le rendement Faradique ou d'intensité ε_F.

3.4.2.1. Rendement thermodynamique.

En principe, l'enthalpie libre de la réaction de cellule ΔG peut être complètement convertie en énergie électrique. Donc, la pile a un rendement thermodynamique maximum exprimé par :

$$\varepsilon_T = \frac{\Delta G}{\Delta H} \qquad \text{Eq. I-12}$$

3.4.2.2. Rendement en tension.

La tension d'une pile en fonctionnement est toujours inférieure à celle calculée par l'équation de Nernst. Cette différence dépend essentiellement de la densité de courant, et de facteurs autres comme la température, la pression, le débit des gaz, la combustion des gaz ou encore des matériaux de cellule. Le rendement en tension est donc défini par le rapport entre la tension sous charge E et de la tension d'équilibre E_r et s'écrit :

$$\varepsilon_V = \frac{E}{E_r} \qquad \text{Eq. I-13}$$

L'équation suivante est l'expression de la surtension appelée aussi polarisation, et qui est la différence entre la tension de Nernst calculée et la tension d'équilibre.

$$\eta = E - E_r \qquad \text{Eq. I-14}$$

La surtension totale d'une pile est la somme de quatre contributions :

- ✓ le transfert de charge ou polarisation d'activation η_A,
- ✓ la polarisation de diffusion η_D,
- ✓ la polarisation de réaction η_R,
- ✓ la résistance de polarisation ou polarisation ohmique η_O.

La polarisation ne peut pas être éliminée, simplement minimisée grâce au choix des matériaux et à la géométrie de la pile. Bien entendu, température, pression, ou encore composition de l'électrolyte et électrodes sont autant de facteurs qui influencent la polarisation de cellule.

3.4.2.2.1 La polarisation d'activation.

Les réactions électrochimiques impliquent une barrière d'énergie appelée énergie d'activation et notée Ea, que les espèces réactives doivent franchir. La polarisation d'activation peut être vue comme le potentiel supplémentaire nécessaire pour réduire la barrière d'énergie de l'étape déterminante de la réaction à une valeur telle que la réaction d'électrode se passe à la vitesse souhaitée. La polarisation d'activation est liée à la densité de courant par l'équation de Butler-Volmer :

$$i = i_0 \exp\left[\frac{\alpha \eta_A F}{RT}\right] - i_0 \exp\left[-\frac{(1-\alpha)\eta_A F}{RT}\right] \qquad \text{Eq. I-15}$$

où α est le coefficient de transfert, et i_0 la densité de courant échangée. Le coefficient de transfert est considéré comme la fraction de la variation de la polarisation qui mène à une variation de la constante de réaction. La densité de courant échangée est liée quant à elle au bilan de la réaction d'électrode à l'équilibre. Une densité de courant importante se traduit par une réaction électrochimique importante, et donc de grandes performances sont attendues pour la pile. Expérimentalement, la détermination de la densité de courant échangée est réalisée en extrapolant la courbe log i en fonction de η à η=0. Pour de grandes valeurs de η (positives ou négatives), l'un des termes entre crochet de l'équation I.15 devient négligeable ce qui conduit à l'équation suivante :

$$\eta_A = a \pm b \log i \qquad \text{Eq. I-16}$$

Les constantes a et b de cette équation dite aussi équation de Tafel, dépendent du matériau d'électrode, du type de réaction d'électrode et de la température.

3.4.2.2.2 La polarisation de diffusion.

La polarisation de diffusion devient importante lorsque la réaction d'électrode est gênée par le phénomène de transport des espèces chimiques, c'est à dire quand l'arrivée des réactifs et/ou le

départ des produits par diffusion vers ou en provenance de l'électrode est moins important que la charge/décharge du courant i correspondant. Quand le processus d'électrode est complètement régi par la diffusion, un courant limite i_L est atteint. L'expression de i_L dépend des coefficients de diffusion des réactifs D, de leur concentration c, et de l'épaisseur de la couche de diffusion δ suivant l'équation I.17 :

$$i_L = \frac{zFD\Delta c}{\delta} \qquad \text{Eq. I-17}$$

En l'absence de polarisation d'activation, la polarisation de diffusion peut s'écrire :

$$\eta_D = \frac{RT}{zF}\ln\left(1-\frac{i}{i_L}\right) \qquad \text{Eq. I-18}$$

De manière générale, le transport de masse est fonction de la température, de la pression et de la concentration des espèces. Les réactifs doivent diffuser au travers de la porosité des électrodes d'où l'importance de la microstructure et de la géométrie de celles-ci.

3.4.2.2.3 La polarisation de réaction.

Elle apparaît quand la réaction d'électrode est influencée par une réaction chimique, ce qui est le cas quand la cinétique d'apport des réactifs ou de départ des produits au voisinage de l'électrode avant ou après la réaction de cellule, est faible. Ce type de polarisation est similaire au phénomène de polarisation de diffusion précédemment expliqué, et à haute température cette polarisation de réaction est normalement faible.

3.4.2.2.4 La résistance de polarisation.

La résistance de polarisation est causée par la résistance rencontrée lors du transport des ions au travers de l'électrolyte mais aussi des électrons au travers des électrodes et collecteurs de courant. Elle provient également des résistances de contact entre les différents matériaux constituant la pile. Son expression est la suivante :

$$\eta_O = i\,R \qquad \text{Eq. I-19}$$

avec R qui représente la résistance ohmique totale de la cellule (ionique et électronique).

3.4.2.3. Rendement Faradique.

Le rendement d'une pile chute si tous les réactifs ne sont pas convertis. Pour une conversion totale du combustible, la densité de courant produite i_F donnée par la loi de Faraday est donnée dans l'équation I.20 :

$$i_F = zF\frac{df}{dt} \qquad \text{Eq. I-20}$$

df/dt étant le flux molaire de combustible. Pour la quantité de combustible réellement consommée l'expression s'écrit alors

$$i = zF\left(\frac{df}{dt}\right)_{consommé} \qquad \text{Eq. I-21}$$

Le rendement Faradique est donc le rapport entre l'intensité produite et l'intensité disponible provenant de la conversion complète du combustible.

Ainsi :

$$\varepsilon_F = \frac{i}{i_F} \qquad \text{Eq. I-22}$$

Dans le cas des piles à combustible, le rendement Faradique est aussi nommé taux de conversion du combustible.

Après cette présentation exhaustive du fonctionnement des piles, les parties qui suivront s'intéresseront aux matériaux pour électrolyte et électrode des piles. Dans chacune de ces parties, l'accent sera mis sur les problèmes actuels et les objectifs de la recherche dans ce domaine.

4. Les matériaux et leurs propriétés pour les piles à combustible de type SOFC.

4.1. Les électrolytes solides pour SOFC.

Comme vu précédemment, les électrolytes pour les piles SOFC sont des conducteurs majoritairement ioniques aux ions oxygène. Pour le moment, les SOFC sont des piles dont le fonctionnement nécessite des températures élevées, de l'ordre de 1000°C afin de débiter suffisamment. L'objectif principal pour une commercialisation future est la réduction de cette température, ce qui peut se faire par la recherche de nouveaux matériaux plus conducteurs ou encore par de nouveaux procédés de mise en forme des électrolytes pour obtenir des épaisseurs moindres et donc moins de résistance. Tous ces paramètres vont donc être développés dans la suite de cette partie.

4.1.1. Propriétés des électrolytes.

4.1.1.1. Stabilité.

Les électrolytes utilisés dans les piles à combustible et notamment pour les SOFC doivent répondre à un cahier des charges très strict lié aux conditions d'utilisations. En effet, un électrolyte de pile à combustible doit pouvoir rester stable sur un large domaine de pression partielle

d'oxygène, réducteur du côté anodique ($pO_2 \approx 10^{-21}$ atm), oxydant du côté cathodique ($pO_2 \approx 0,2$ à 1 atm). Le domaine de conduction ionique des électrolytes concernés doit donc être très large, et de plus, il faut une grande stabilité chimique des électrolytes pour résister aux atmosphères très agressives.

4.1.1.2. Conductivité.

Les électrolytes doivent présenter une conductivité ionique la plus grande qui soit afin de réduire la résistance de ceux-ci, et une conductivité électronique quasi nulle afin d'éviter les courts-circuits entre les électrodes. Enfin, cette conductivité ionique doit avoir une valeur stable sur une longue période d'utilisation. La Figure I-4 présente les matériaux d'électrolytes les plus connus actuellement et leur résistivité et résistance en fonction de la température.

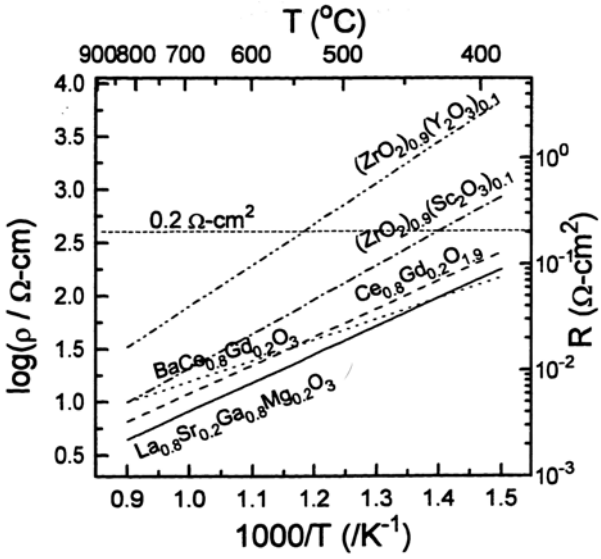


Figure I-4 : Différents matériaux d'électrolytes et leur résistivité [5].

4.1.1.3. Compatibilité.

L'électrolyte doit être chimiquement compatible avec les autres composés de la cellule, non seulement à la température de fonctionnement, mais aussi aux températures plus hautes de fabrication de la structure. Pendant de nombreuses années, l'électrolyte a servi de support au dépôts des électrodes. Dans ce cas, les autres matériaux de la pile doivent être sélectionnés en fonction de leur réactivité chimique avec l'électrolyte pour éviter toutes dégradations des propriétés de chacun des éléments.

4.1.1.4. Coefficient de dilatation.

Il doit bien entendu y avoir un accord entre le coefficient de dilatation de l'électrolyte et celui des autres composés de la cellule, et ce de la température ambiante jusqu'à la température de fonctionnement, pour éviter les délaminations et fissures. Le coefficient de dilatation de

l'électrolyte doit aussi rester identique malgré les changements de pression partielle d'oxygène. Dans le cas des électrolytes en tant que support, les électrodes et autres composants de la pile devront avoir un coefficient de dilatation aussi proche que possible de celui de l'électrolyte. Dans le cas de dépôts sur un support, il faut un coefficient de dilatation de ce dernier aussi proche que possible de l'ensemble des composants de la pile.

4.1.1.5. Porosité.

L'électrolyte doit être dense (ou ne pas contenir de porosité connectée) pour éviter toutes fuites entre les deux compartiments gazeux. Le matériau d'électrolyte doit être imperméable aux deux gaz constituant les atmosphères réductrice et oxydante de la pile de la température ambiante à la température d'utilisation.

Enfin, en plus de toutes ces prérogatives, l'électrolyte doit en plus être très résistant et tenace, être facilement mis en œuvre et surtout avoir un coût peu important.

4.1.2. Matériaux utilisés.

4.1.2.1. Electrolytes à base de zircone.

C'est avec les électrolytes à base d'oxyde de zirconium que l'histoire des piles SOFC débute vraiment. Le plus connu, la zircone dopée à l'yttrium (YSZ) avec 8 à 10% molaire de Y_2O_3 présente une conductivité purement ionique pour des températures supérieures à 800°C. Elle est très stable chimiquement et résiste très bien aux atmosphères oxydantes et réductrices d'utilisation. Le seul problème de cette zircone est sa faible conductivité ionique aux températures d'utilisation visées (600-700°C) ce qui rend son utilisation délicate avec des épaisseurs importantes (> 100 μm).

4.1.2.2. Electrolytes à base de cérine.

Les électrolytes à base de cérine sont meilleurs conducteurs que ceux à base de zircone (Figure I-4), notamment la cérine dopée au samarium, à l'yttrium ou la plus connue au gadolinium (CGO). Cependant, ces électrolytes développent une conduction électronique sous atmosphère réductrice, liée à la formation de cerium trivalent Ce^{3+}, réduisant ainsi la tension en circuit ouvert de la pile. Il apparaît tout de même que le domaine électrolytique de la cérine gadoliniée s'accroît avec la diminution de la température de fonctionnement rendant l'utilisation de CGO propice pour des températures de fonctionnement de l'ordre de 500-600°C. Mais, malgré l'accroissement du domaine électrolytique pour les basses températures, la limite de ce domaine aux faibles pO_2 est encore loin de celle exigée par le système et donc une conduction électronique apparaît tout de même. Une solution a été envisagée consistant à recouvrir la surface de CGO exposée à l'atmosphère réductrice par une couche mince de l'ordre du micromètre de YSZ beaucoup plus

stable [6-7]. La tenue mécanique des couches micrométriques de YSZ est facilité par des coefficients de dilatation proche entre CGO et YSZ ($\alpha_{YSZ} \approx 10{,}5\times10^{-6}$ K^{-1}, $\alpha_{CGO} \approx 13\times10^{-6}$ K^{-1}).

4.1.2.3. Electrolytes à base de bismuth.

La conductivité des oxydes à base de bismuth comme BICUVOX est la plus importante de tous les matériaux d'électrolytes mais ils sont aussi beaucoup moins stables sous atmosphère réductrice. Les oxydes de bismuth sont très facilement réduits sous de faibles pressions partielles d'oxygène (formation de Bi pour $pO_2 = 10^{-13}$ atm [8]). Pour cette raison, leur utilisation est soumise à la condition d'être protégée en atmosphère réductrice souvent par une couche micrométrique de YSZ [9].

4.1.2.4. Electrolytes à base de gallate de lanthane.

Les premiers travaux sur les pérovskites à base de gallate de lanthane furent menés par Ishihara au milieu des années 90 [10]. De formule $La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_3$, ils présentent une conductivité ionique de l'ordre de 1,7 10^{-1} $\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$ à 800°C. Mais, ces matériaux très prometteurs sont aussi très chers du fait du gallium, et ne présentent pas une résistance mécanique très importante [9]. Les recherches actuelles sur ces matériaux portent surtout sur l'amélioration de la résistance mécanique.

4.1.2.5. Les hydroxyapatites.

Ces matériaux connus surtout pour leur possible utilisation dans la réparation osseuse, ont montré des propriétés intéressantes pour les piles à combustible. Malheureusement, les difficultés de synthèse de ces matériaux qui nécessitent de hautes températures (1600°C) les rendent pour le moment moins intéressants.

Avant de continuer l'exposé sur les autres matériaux de pile, il est bon de noter que malgré les faibles performances en terme de conduction ionique, la zircone yttriée est tout de même l'électrolyte qui est le plus largement utilisé au sein des laboratoires mais surtout au sein des entreprises comme Westinghouse ou Sulzer qui commercialisent des empilements de piles. En effet, malgré son désavantage en terme de conduction, la zircone yttriée de part sa stabilité chimique, sa stabilité en atmosphère réductrice et oxydante et sa bonne résistance mécanique, est la candidate idéale pour un électrolyte de pile SOFC. Enfin, les données commerciales sur le long terme fournies par Siemens par exemple montrent que la zircone yttriée répond complètement aux exigences du marché en terme de durée de vie qui doit être de l'ordre de 50.000h d'utilisation et plus. Ces données ne sont pas disponibles pour d'autres matériaux d'électrolytes dont le développement est resté pour le moment au stade du laboratoire.

4.2. La cathode.

4.2.1. Propriétés de la cathode.

4.2.1.1. Stabilité.

La cathode doit être chimiquement, morphologiquement et de dimension stables dans l'environnement oxydant. Les matériaux de cathode ne doivent pas présenter de transformation de phase (impliquant des changements molaires volumiques importants) entre la température ambiante et la température de fabrication. La cathode doit conserver sa microstructure sur de longues durées de fonctionnement, car des changements significatifs de la microstructure peuvent entraîner une perte partielle ou totale des performances de la cellule.

4.2.1.2. Conductivité.

Les matériaux de cathode doivent posséder une conduction électronique élevée : des métaux nobles ou des oxydes à conduction électronique peuvent donc être utilisés. Cependant, en raison de leur coût prohibitif, les métaux nobles ne sont plus utilisés au profit des oxydes à conduction électronique. De plus, afin de favoriser la réaction électrochimique dans l'ensemble de l'électrode, des oxydes à conduction mixte (électronique et ionique) sont plus largement utilisés. Si le matériau de cathode est mélangé avec le matériau d'électrolyte, il est possible d'augmenter encore plus le rendement de l'électrode en augmentant les zones d'échanges aux points triples. A ce sujet, les travaux d'Adler sur ces matériaux de cathodes à conduction mixte peuvent être cités [11-12].

4.2.1.3. Compatibilité.

La cathode doit être chimiquement compatible avec les autres composants de la pile, non seulement à la température de fonctionnement, mais aussi à plus haute température lors de la fabrication de la pile. Les interactions chimiques ou les inter-diffusions élémentaires entre la cathode et les composants adjacents doivent être limitées afin de minimiser l'introduction de phénomènes parasites comme l'apparition de seconde phase non conductrice, des changements de coefficient de dilatation, l'introduction d'une conduction électronique dans l'électrolyte, etc.

4.2.1.4. Coefficient de dilatation.

Le coefficient de dilatation de la cathode devra être le plus proche possible (de la température ambiante aux températures de fonctionnement et de fabrication) de ceux des autres composants de la pile de manière à éviter les délaminations et fissurations.

4.2.1.5. Porosité.

La porosité de la cathode doit être suffisante pour permettre le transport des gaz vers les sites réactifs. La limite inférieure de porosité est régie par des considérations de transport de masse, cette limite étant moins prépondérante dans le cas des oxydes à conduction mixte. La limite supérieure est elle imposée par des considérations de résistance mécanique des composants. Donner des valeurs de porosité sans rentrer dans des cas particuliers n'est pas évident, car elles dépendent de la nature du matériau utilisé, mais aussi du procédé de fabrication utilisé comme de l'historique de fabrication de la cathode.

4.2.1.6. Activité catalytique.

L'activité catalytique doit être suffisante, réduisant ainsi la polarisation de la cathode, et facilitant la réduction électrochimique de l'oxydant.

En plus des propriétés générales précédemment citées, la cathode doit si possible présenter une grande résistance et ténacité, une facilité de mise en oeuvre et un coût peu élevé.

4.2.2. Les matériaux utilisés.

4.2.2.1. Cathode à base de pérovskites de type $LaMO_3$.

Pour les températures de fonctionnement de l'ordre de 1000°C, les oxydes à base de $LaMO_3$ (M = Co, Mn, Fe) présentent les meilleures caractéristiques. Mais pour améliorer encore leurs propriétés surtout en conduction, un dopage généralement au strontium est effectué sur les sites de lanthane. La plus couramment employée est la manganite de lanthane dopée au strontium, communément notée LSM.

4.2.2.1.1 Les manganites de lanthane dopées au strontium.

Le rôle du dopage par le strontium est d'accroître la conductivité électronique de $LaMnO_3$ par le mécanisme du petit polaron par la réaction suivante :

$$LaMnO_3 \xrightarrow{xSrO} La^{3+}_{1-x} Sr^{2+}_{x} Mn^{3+}_{1-x} Mn^{4+}_{x} O_3 \qquad \text{Eq. I-23}$$

Les valeurs de conductivité les plus importantes ont été obtenues avec $0,3<x<0,7$. Malheureusement, le coefficient de dilatation de LSM augmente largement avec le pourcentage de strontium. Par conséquent, le pourcentage de strontium couramment utilisé varie entre 0,2 et 0,3 ce qui représente le meilleur compromis en terme de conductivité électronique, de propriété catalytique et d'accord dilatométrique avec la zircone notamment. Le Tableau I-2 montre des valeurs de conductivité à 1000°C et d'énergie d'activation pour des manganites de lanthane dopées avec différents dopants à différents pourcentages, et le Tableau I-3 montre l'évolution du coefficient de dilatation de $LaMnO_3$ dopée en fonction du pourcentage de strontium.

Dopant (MO)	*Composition (%molaire MO)*	*Conductivité à 1000°C ($\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$)*	*Energie d'activation ($kJ\cdot mol^{-1}$)*
SrO	10	130	15,4
SrO	20	175	8,7
SrO	50	296	4,5
CaO	25	165	11,6
CaO	45	240	7,9
NiO	20	100	18,6
SrO, Cr_2O_3	10, 20	25	13,5
SrO, Co_2O_3	20, 20	150	-

Tableau I-2 : Conductivité pour $LaMnO_3$ [13].

Composition	*Coefficient de dilatation ($10^{-6}\ K^{-1}$)*
$La_{0,99}MnO_3$	11,2
$La_{0,94}Sr_{0,05}MnO_3$	11,7
$La_{0,89}Sr_{0,10}MnO_3$	12,0
$La_{0,79}Sr_{0,20}MnO_3$	12,4
$La_{0,69}Sr_{0,30}MnO_3$	12,8

Tableau I-3 : Coefficient de dilatation de $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ entre 25 et 1100°C [13].

Il a été montré que la part de la cathode LSM dans les pertes de la pile était la plus faible de toutes à 950°C [14], mais quand la température de fonctionnement diminue à 820°C, elle devient prépondérante sur les autres formes de pertes. Les performances des cathodes LSM ont été accrues grâce à l'amélioration de leur microstructure et en réalisant des cathodes à gradient de composition YSZ et LSM pour multiplier les zones de point triple [15]. Cependant, ces études ont été menées à des températures de fonctionnement supérieures à 800°C : qu'en sera-t-il pour des températures plus basses ?

4.2.2.1.2 Les cobaltites de lanthane.

Des matériaux à conductivité mixte comme (La,Sr)CoO_3 (LSC) ou (La,Sr)(Co,Fe)O_3 (LSCF) ont été développés pour des applications à plus basse température d'utilisation. Les réactions d'électrode peuvent apparaître à la surface de ces matériaux. De plus, ces matériaux ont des coefficients d'échange surfacique avec l'oxygène très grands ce qui réduit beaucoup la surtension. Cependant, ces matériaux de cathode, cobaltites comme manganites de lanthane, réagissent avec la zircone yttriée pour donner des phases non conductrices comme $La_2Zr_2O_7$ et $SrZrO_3$ [16]. D'autre part, avec des coefficients de dilatation de l'ordre de $20\times10^{-6}\ K^{-1}$ pour LSC et de $15\times10^{-6}\ K^{-1}$ pour LSCF, l'accord dilatométrique avec la zircone est plutôt défavorable ($\alpha_{YSZ} \approx 10,5\times10^{-6}\ K^{-1}$). De bonnes performances de cellule ont pu être obtenues avec ces matériaux sur de la cérine notamment grâce à l'accord dilatométrique ($\alpha_{cérine} \approx 13\times10^{-6}\ K^{-1}$) [17].

4.2.2.2. Autres matériaux.

4.2.2.2.1 Oxyde d'indium.

De nombreux matériaux ont été proposés comme cathode de pile à combustible, mais les inconvénients de la plupart d'entre eux étaient toujours un désaccord dilatométrique, une réactivité chimique avec la zircone ou une conductivité trop faible. L'oxyde d'indium In_2O_3, fût l'un de ces matériaux. Il présente une très bonne conductivité en atmosphère oxydante, peut être appliqué en couche mince par CVD sur l'électrolyte et satisfaisait très bien les conditions d'utilisation d'une pile sur 5.000h sans se dégrader. Mais son coût, le plus élevé de tous les composants de la pile et sa faible stabilité thermodynamique le rendent moins intéressant que les manganites de lanthane. Toutefois, des cathodes basées sur les mélanges In_2O_3-PrO_2-HfO_2, In_2O_3-PrO_2-ZrO_2 ou In_2O_3-ZrO_2 ont été proposées [18]. Dans la même famille, des cathodes comme $YMnO_3$, $CaMnO_3$ et $YFeO_3$ ont été étudiées [19].

4.2.2.2.2 Cermets.

Enfin, tout comme pour les anodes qui seront traitées par la suite, des cathodes consistant en un cermet à base du matériau d'électrolyte et d'un métal noble ont été étudiées. La cathode RuO_2/YSZ en est un exemple, ainsi que la cathode Ag/YSZ plus développée pour des applications de plus basses températures notamment à cause du point de liquéfaction de l'argent. Cependant, l'argent présente une tendance au frittage, et ceci même à des températures de l'ordre de 600°C ce qui est dommageable car il présente une très bonne conductivité et une très bonne activité catalytique pour la réduction de l'oxygène.

4.2.2.2.3 Les nickelates.

Il serait laborieux de faire une liste exhaustive de tous les matériaux possibles étudiés, mais une dernière famille de matériaux nous a semblé importante à citer à cause de ses résultats prometteurs. Les nickelates et cupro-nickelates développés par l'ICMCB de Bordeaux, et de formule générale $Ln_2MO_{4+\delta}$ présentent des performances électrochimiques vis-à-vis de la réduction de l'oxygène bien meilleures que celles des pérovskites classiquement utilisées.

4.2.3. Conclusion sur la cathode.

La conclusion de cette partie pourrait être que tout dépend du choix du couple électrolyte-cathode. En effet, même avec la meilleure conductivité qui soit ou encore une activité catalytique remarquable, le choix de la cathode se fera surtout par sa compatibilité avec l'électrolyte, et par sa non réactivité (ou très faible) avec celui-ci. Le choix d'une électrode dans ces conditions est avant tout un compromis qui permettra de conserver les performances de la pile au même niveau sur une longue durée d'utilisation. En cela, les cathodes LSM sur les électrolytes YSZ ont montré tout leur

potentiel. La partie suivante finira le tour d'horizon des composants de la pile en s'intéressant à l'anode.

4.3. L'anode.

4.3.1. Propriétés de l'anode.

Les propriétés requises pour l'anode sont à peu près les mêmes que celles pour la cathode sauf qu'elles doivent être adaptées pour un milieu très réducteur.

4.3.1.1. Stabilité.

L'anode doit être chimiquement, morphologiquement et de dimension stables dans les conditions réductrices du combustible. L'anode doit non seulement être stable dans les conditions très réductrices de l'arrivée du combustible, mais également dans les conditions moins réductrices de la sortie des gaz. Le matériau ne doit pas avoir de changement de phase dégradant ses propriétés entre la température ambiante et la température de fabrication. Enfin, l'anode doit conserver ses dimensions et sa microstructure dans le gaz réducteur pour éviter toutes dégradations des performances de la cellule ou de sa tenue mécanique.

4.3.1.2. Conductivité.

L'anode doit avoir une conductivité électronique suffisante, de plusieurs centaines de Siemens par centimètre, pour permettre un passage aisé des électrons à la température d'utilisation. De manière générale, une conductivité électronique maximale est souhaitée de façon à minimiser les pertes ohmiques. Enfin, la conductivité de l'anode ne doit pas trop changer sous différentes pressions partielles d'oxygène durant le fonctionnement.

4.3.1.3. Compatibilité.

Comme pour les autres éléments de la pile, l'anode doit être chimiquement stable avec tous les composants de la pile, non seulement à la température de fonctionnement de cette dernière, mais aussi aux plus hautes température de fabrication de la pile. La réactivité chimique ou l'inter-diffusion d'éléments entre l'anode et les composants à son contact doivent être faibles pour éviter l'apparition de phases résistives ou mettant en cause la stabilité chimique, l'accord dilatométrique entre les composants ou faisant apparaître une conductivité électronique à l'électrolyte.

4.3.1.4. Coefficient de dilatation.

Le coefficient de dilatation de l'anode doit être le plus proche possible de celui des autres composants aussi bien de la température ambiante et de fonctionnement que des températures plus importantes de fabrication de la pile, ceci afin d'éviter l'apparition de délaminations ou de fissures.

Enfin, ce coefficient de dilatation doit être constant même sous différentes pressions partielles d'oxygène.

4.3.1.5. Porosité.

L'anode doit avoir une porosité suffisante pour permettre l'accès des gaz vers les sites réactifs. Comme pour la cathode, la limite inférieure de porosité est donnée par les considérations de transport de matière, et la limite supérieure est basée sur des considérations de résistance mécanique de l'ensemble. Tout comme pour les matériaux de cathode, donner des valeurs de porosité sans rentrer dans des cas particuliers n'est pas évident, car elle dépend de la nature du matériau utilisé mais aussi du procédé de fabrication utilisé comme de l'historique de fabrication de l'anode.

4.3.1.6. Activité catalytique.

L'activité catalytique de l'anode doit être suffisamment grande afin de limiter la polarisation lors de l'oxydation électrochimique du combustible. L'anode doit être tolérante à certaines quantités de polluants présents dans les combustibles, comme par exemple les sulfures contenus dans le méthane. Enfin, si l'anode doit être utilisée comme support pour un reformage interne de combustible tels que des hydrocarbures, elle devra pouvoir conserver son efficacité de reformage sur de longues périodes d'utilisation.

En plus de toutes ces propriétés, des avantages comme une grande résistance et ténacité, une facilité de mise en œuvre et aussi un coût peu élevé sont également souhaitables.

4.3.2. Les matériaux utilisés.

4.3.2.1. Cermet Ni-YSZ.

L'anode basée sur le cermet de nickel-zircone est la plus répandue et connue des anodes pour application pile à combustible haute température (1000°C). Le nickel a une très bonne activité catalytique vis-à-vis de l'hydrogène. Des études de polarisation ont montré que le nickel présentait la plus faible surtension parmi tous les matériaux de catalyse à 1000°C [20]. Cependant, malgré ses très bonnes propriétés catalytiques pour l'oxydation de l'hydrogène, le nickel a aussi tendance à très bien fritter aux températures de fonctionnement des piles SOFC, ce qui a pour effet de changer la morphologie de l'anode et donc ses performances comme le montre la Figure I-5. Le Tableau I-4 rappelle les propriétés physiques générales du cermet Ni-YSZ.

Point de fusion, °C (point de fusion du Ni)	1453
Densité, gcm^{-3} (30 vol% de Ni)	6.87
Conductivité à 1000°C, $\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$ (30 vol% Ni, 30 vol% porosité)	≈ 500
Coefficient de dilatation, 10^{-6} K^{-1} (30 vol% Ni, 30 vol% porosité)	≈ 12,5
Résistance à 25°C , MPa (30 vol% Ni, 30 vol% porosité)	≈ 100

Tableau I-4 : Propriétés du cermet Ni-YSZ [13].

Les mélanges de nickel et de zircone qui ont conduit aux cermets actuels ont été réalisés dans le but, d'une part de stabiliser l'anode en évitant le frittage du nickel, et d'autre part d'augmenter les zones de point triple. Une étude a montré en ce sens la relation compliquée entre les paramètres de préparation et la surtension du cermet Ni-YSZ [21], concluant sur la nécessité pour obtenir au final de bonnes performances d'avoir :

- ✓ des contacts nickel-nickel, YSZ-YSZ et nickel-YSZ très intimes,
- ✓ un pourcentage volumique de nickel supérieur ou égal à 30% pour une bonne percolation de la phase nickel.

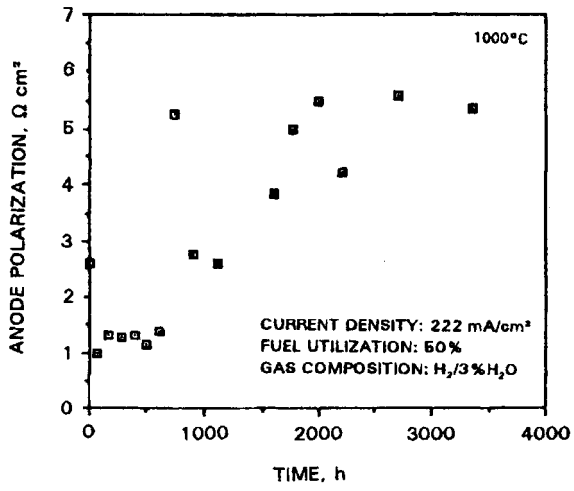


Figure I-5 : Effet du frittage de Ni sur la polarisation du cermet Ni-YSZ [13].

Enfin, dans le mélange servant à réaliser les cermets, la taille des particules de nickel et de zircone joue un rôle important sur les performances. De manière générale, il est acquis que plus les particules de YSZ et Ni seront petites plus les zones de point triple seront nombreuses. Cependant, des études ont démontré qu'à l'extrême, des particules trop petites conduisaient à une limitation du transport des ions oxygène vers les zones de point triple [5]. Dans le même esprit, des études portant sur le rapport granulométrique entre les particules de YSZ et de Ni ont conclu sur le fait

que la surtension anodique diminuait quand le rapport entre les particules de YSZ et de Ni augmentait avec un optimum pour des tailles de particules de 10,4 μm pour YSZ et 1,2 μm pour Ni [22]. Cependant, des tailles de particules plus importantes pour YSZ peuvent limiter d'une part les zones de point triple mais également augmenter les résistances inter-faciales. Ainsi, il y a un optimum de distribution de taille de grain de YSZ pour avoir un optimum de performance de l'anode Ni-YSZ. Enfin, les énergies d'activation des cermets Ni-YSZ mesurées sont très proches de celle de l'électrolyte YSZ [23].

4.3.2.2. Cermet Co-YSZ.

Le cobalt est un autre oxyde approprié pour les piles SOFC tant qu'il résiste à l'atmosphère réductrice et reste non oxydé. Par rapport au nickel, le cobalt présente une très grande tolérance à des atmosphères chargées en sulfures, mais son coût trop important le rend encore peu usité vis-à-vis du nickel. Le potentiel d'oxydation du cobalt étant plus grand que celui du nickel, il est nécessaire lors du fonctionnement d'une pile d'avoir un excès de combustible de manière à conserver une atmosphère réductrice.

4.3.2.3. Cermet Ru-YSZ.

Avec un point de fusion plus élevé que celui du nickel, le ruthénium (T_f =2310°C) évite une dégradation de l'anode à cause de la fusion du métal. Les cermets Ru-YSZ ont donc montré une densification minime aux températures de fonctionnement des piles à combustible, une très faible résistance interfaciale comparée aux métaux tels que Pt, Pd, Rh ou Ni, et enfin une très grande activité catalytique pour le reformage interne avec un dépôt de carbone négligeable lors du reformage. Cependant, son coût très élevé rend son utilisation intensive peu probable.

4.3.2.4. Oxyde à conduction mixte.

Avec une électrode entièrement conducteur mixte dans des fractions équivalentes de conduction ionique et électronique, la réaction électrochimique, ici d'oxydation de l'hydrogène, n'est plus limitée aux zones de point triple, mais intervient sur toute la surface de l'électrode. Les pertes par polarisation avec ces électrodes doivent donc être fortement réduites par rapport à des électrodes purement conductrices électronique. Les solutions solides ZrO_2-Y_2O_3-TiO_2 ont été largement étudiées et présentent les performances les plus prometteuses. Ces électrodes sont intéressantes de par leur compatibilité très grande avec l'électrolyte YSZ. Ces solutions solides peuvent dissoudre jusqu'à 15% molaire de TiO_2 pour des zircone yttriée avec 12% molaire d'oxyde d'yttrium pour former une structure fluorite à conduction mixte, la conduction électronique étant liée à la formation du cation Ti^{3+} en atmosphère réductrice . La composition optimale qui présente les meilleures performances doit présenter une conduction mixte le plus possible équivalente en

conduction ionique et électronique. Par exemple, pour une zircone dopée à 10% molaire d'oxyde d'yttrium, le pourcentage molaire optimum de TiO_2 sera de 9,3% [24].

Pour finir, le dernier oxyde étudié est la cérine dopée qui présente sous atmosphère très réductrice une conduction électronique. Elle est censée remplacer la zircone dans les cermets et peut-être utilisée comme électrolyte. Elle présente une très bonne activité catalytique surtout à basse température de fonctionnement, et elle montre des aptitudes très prometteuses pour l'oxydation directe du méthane.

5. Les géométries de piles existantes.

Les parties suivantes présentent les différentes géométries qui ont pu être développées par des laboratoires de recherche ou des industriels. La variété des géométries est importante : elles ont toutes des avantages et des inconvénients qui sont souvent un compromis entre coût de fabrication, facilité d'empilement et donc de pouvoir réaliser des piles de tailles variables, ou même encore facilité dans la résolution des problèmes d'étanchéité des chambres gazeuses qui est un point très important pour les piles à combustible.

5.1. Géométrie tubulaire.

Les figures et tableaux suivants présentent le principe et les caractéristiques des matériaux pour la géométrie tubulaire.

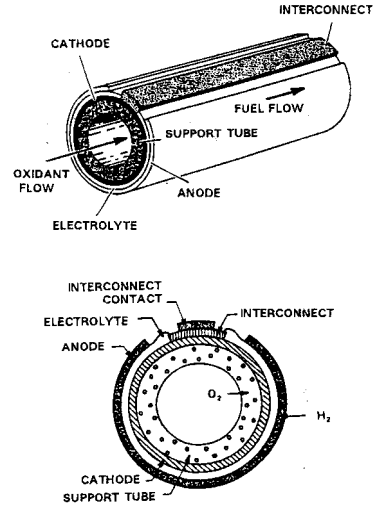


Figure I-6 : Schéma de principe de la géométrie tubulaire [13].

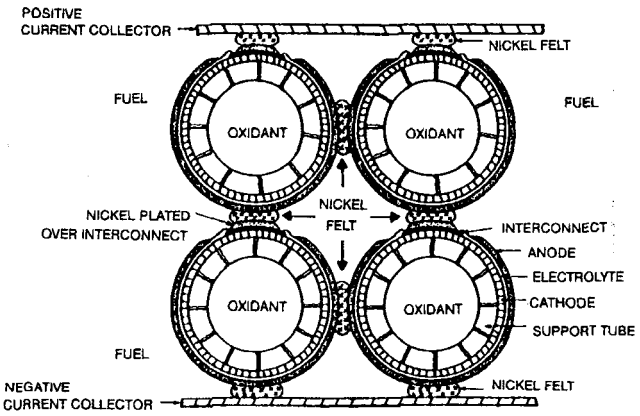


Figure I-7 : Schéma de principe du montage de plusieurs cellules de géométrie tubulaire [13].

Composants	*Epaisseur*	*Autres dimensions*	*Porosité*	*Matériaux*
Tube support	1,2 mm	∅ : 1,5 cm longueur : jusqu'à 2m	35 %	ZrO_2 dopée 15%molaire CaO
Electrolyte	40 µm		0 %	ZrO_2 dopée 10%molaire Y_2O_3
Cathode	1,4 mm		35 %	$LaMnO_3$ dopée à 10%molaire SrO
Anode	100 µm		40 %	Cermet Ni-YSZ
Interconnecteur	40 µm	Largeur : 9 mm	0 %	$LaCrO_3$ dopé 10%molaire MgO

Tableau I-5 : Caractéristiques requises pour la géométrie tubulaire [13].

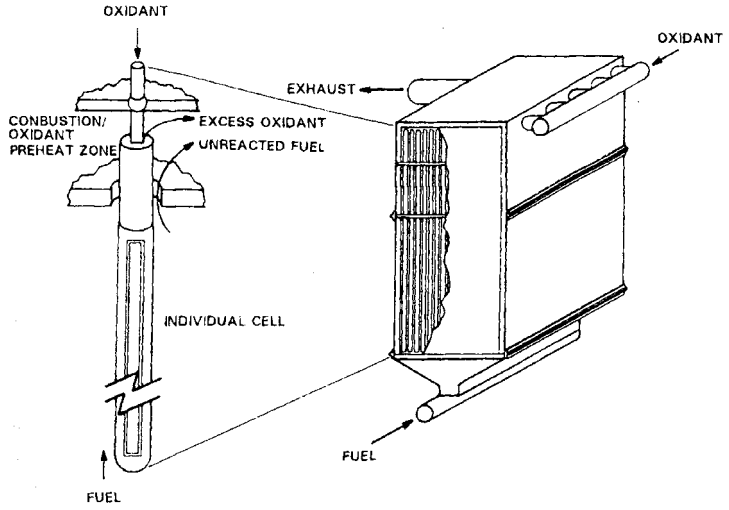


Figure I-8 : Empilement complet de pile SOFC en géométrie tubulaire [13].

Cette géométrie présente des avantages comme :

- ✓ L'absence de joints d'étanchéité dans la zone dite « chaude » de fonctionnement de la pile entre les deux compartiments gazeux, ce qui est très important pour des céramiques fonctionnant et fabriquées à hautes températures.
- ✓ La structure complète est robuste car les couches sont déposées sur un support épais et chaque cellule de cette géométrie est indépendante des autres.
- ✓ Cette indépendance permet quelques degrés de liberté dans le désaccord dilatométrique entre les matériaux sans craindre de fissures ou de ruptures.

Cependant, les inconvénients suivants sont développés :

- ✓ Le chemin du courant au travers de la pile est relativement long. Ce chemin est court au travers de l'électrolyte et des interconnecteurs mais long au travers des électrodes.
- ✓ Les tubes support des couches apportent un poids supplémentaire inutile qui diminue d'autant la densité de puissance de la pile.

- ✓ L'épaisseur du tube support diminue la quantité d'oxygène transporté vers les sites réactionnels de la cathode, diminuant ainsi les performances. Ainsi, la diffusion des gaz au travers du support peut devenir l'étape limitante de la pile. Néanmoins, ce phénomène peut être annihilé si la cathode est utilisée directement comme support.
- ✓ Enfin, le procédé de dépôt par EVD (Electrochemical Vapor Deposition) qui est très utilisé limite drastiquement le choix des dopants pour l'électrolyte et les interconnecteurs ce qui peut limiter les performances.

5.2. Cellules segmentées en série.

Les figures et tableaux suivants présentent le principe et les caractéristiques des matériaux. Pour ce type de design, il a été fait état de deux configurations différentes, la « banded configuration » et la « bell and spigot configuration ».

Les avantages présentés par cette géométrie sont :

- ✓ Les cellules connectées électriquement en série et en circulation gazeuse perdent moins de puissance parce que la première cellule délivre une tension plus grande,
- ✓ Comme pour la géométrie tubulaire, la résistance mécanique du système est améliorée grâce au support pour les dépôts mais aussi parce que les cellules sont élémentaires.

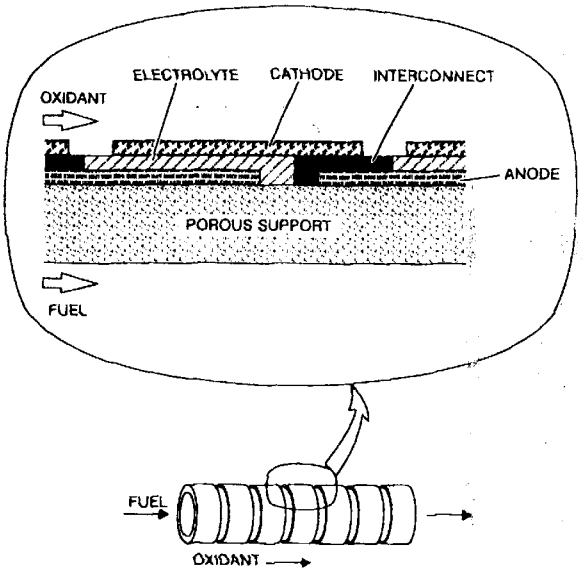


Figure I-9 : Cellule segmentée en série (banded configuration) [13].

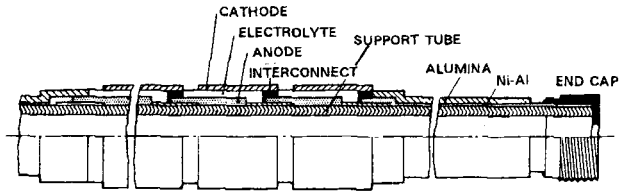


Figure I-10 : Schéma de principe d'une pile « banded configuration » [13].

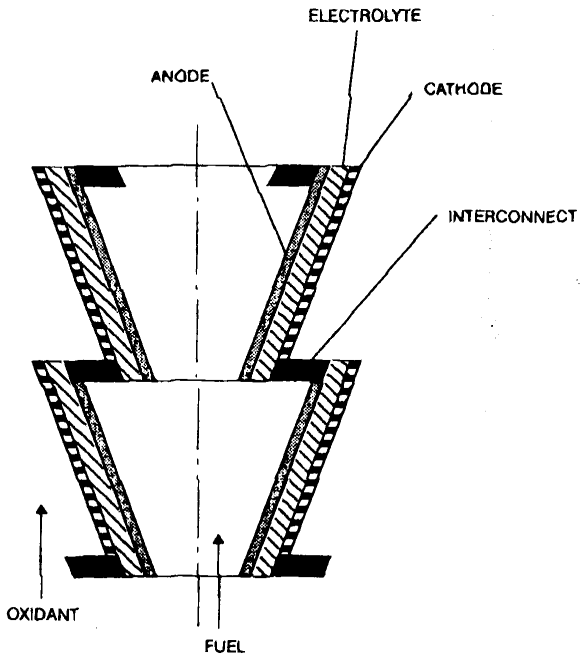


Figure I-11 : Cellule segmentée en série (bell and spigot configuration) [13].

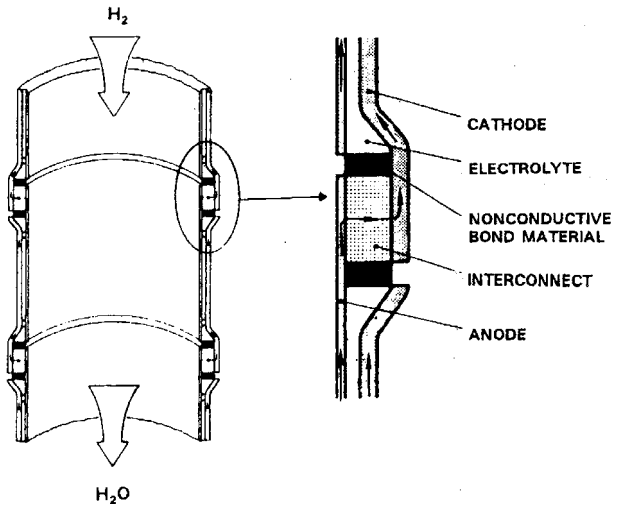


Figure I-12 : Schéma de principe d'une pile « bell and spigot configuration » [25].

Cependant les inconvénients de ce système existent et sont :

- ✓ La résistance électrique interne des cellules est importante du fait du long parcours du courant au travers des électrodes. Ainsi, les cellules doivent rester petites pour éviter des pertes trop importantes.
- ✓ Pareillement à la géométrie tubulaire, l'épaisseur du support peut limiter grandement les performances de la pile en limitant la diffusion des gaz vers les sites réactionnels.
- ✓ Des joints haute température sont nécessaires pour faire l'étanchéité gazeuse à chacun des bouts des tubes et entre chaque cellule.
- ✓ Enfin, il faut réaliser plusieurs cellules afin d'obtenir les mêmes performances qu'une pile tubulaire.

	« banded configuration »		*« bell and spigot configuration »*	
Composants	Matériaux	Epaisseur	Matériaux	Epaisseur
Support	Al_2O_3	2 à 3 mm	Aucun	
Electrolyte	YSZ	110 à 150 µm	YSZ	0,3 mm
Anode	Cermet Ni-YSZ	80à 110 µm	Cermet Ni-YSZ	100 µm
Cathode	$LaCoO_3$ dopée	150 à 200 µm	$LaMnO_3$ dopée	300 µm
Interconnecteur	NiAl	200 à 250 µm	$LaCrO_3$ dopée	< 1 mm

Tableau I-6 : Caractéristiques requises pour la géométrie à cellules segmentées [13].

5.3. Géométrie monolithique.

Les figures et tableaux suivants présentent le principe et caractéristiques des matériaux de la géométrie monolithique.

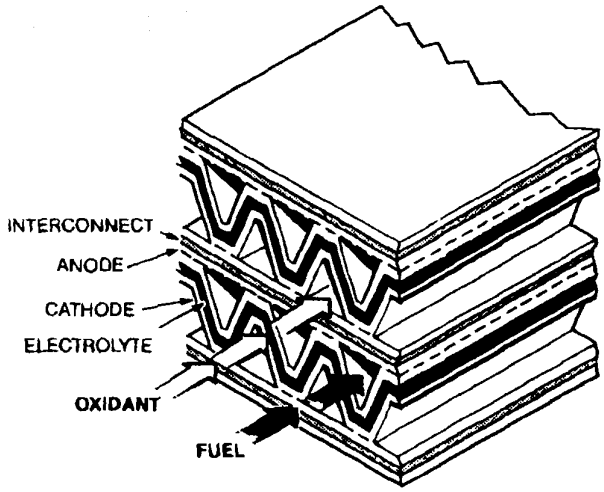


Figure I-13 : Géométrie monolithique en flux co-courant [13].

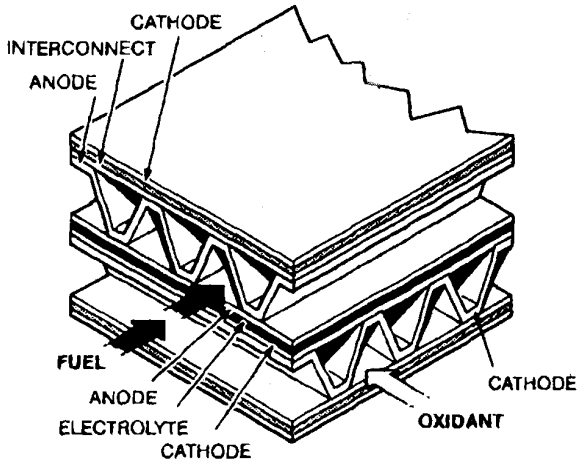


Figure I-14 : Géométrie monolithique en flux contre-courant [13].

Les avantages principaux de cette géométrie sont :

- ✓ Une dimension des cellules très petite qui augmente les surfaces actives et réduit les pertes résistives grâce à la réduction du chemin des courants ionique et électronique. En effet, les ions comme les électrons traverse dans le plan de l'électrolyte et des électrodes, la résistance interne est donc faible.
- ✓ Grâce à la résistance interne faible, les piles de géométrie monolithique peuvent fonctionner à des densités de courant plus élevées tout en ayant la même tension de sortie que pour d'autres géométries.
- ✓ Enfin, la densité de puissance est accrue grâce à l'augmentation des surfaces actives, à de plus grande densité de courant et aussi grâce à l'élimination des supports de dépôt. Ces piles sont donc aussi moins lourdes que pour les géométries précédentes.

Cependant, les inconvénients suivant peuvent être soulignés :

- ✓ Le principal inconvénient est l'obtention de la structure ondulée qui nécessite donc un co-cuit de l'ensemble du fait de cette structure très imbriquée.
- ✓ L'intégrité de la structure dépend des accords dilatométrique de chacun des matériaux entre eux mais aussi du retrait de frittage de chacun pour ne créer aucune fissure, mais surtout aucune contrainte qui pourrait se révéler lors du fonctionnement.

- ✓ Enfin, pour s'assurer de la qualité des structures finies, il est nécessaire de mettre en œuvre des techniques d'analyse non destructives.

Composants	*Matériaux*	*Epaisseur*
Couche		
Electrolyte	YSZ	50 à 150 µm
Anode	Cermet Ni-YSZ	50 à 150 µm
Cathode	$LaMnO_3$ dopée	50 à 150 µm
Interconnecteur	$LaCrO_3$ dopée	50 à 150 µm
Ondulation (1 à 2 mm de hauteur)		
Cellule simple (co-courant)		200 à 300 µm
Anode (contre-courant)		200 à 300 µm
Cathode (contre-courant)		200 à 300 µm

Tableau I-7 : Caractéristiques des cellules à géométrie monolithique [13].

5.4. Géométrie planaire.

Les figures et tableaux suivants présentent le principe et les caractéristiques des matériaux.

La géométrie planaire présente les avantages suivants :

- ✓ La conduction se faisant perpendiculairement au plan des cellules, la résistance interne des dispositifs ne dépend pas de la surface des cellules mais seulement de leur épaisseur qu'il convient alors de minimiser pour réduire la résistance électrique.
- ✓ La flexibilité des systèmes en géométrie planaire est plus importante que dans les autres géométries. En effet, les cellules peuvent être de section carrée, rectangulaire, ronde voir même hexagonale, et on peut rajouter des cellules à la suite autant que nécessaire sans pour autant perturber la gestion des gaz ni du système complet.
- ✓ Cette géométrie est simple de fabrication et met en œuvre des techniques peu onéreuses. Les différents éléments, électrolyte, électrodes ou interconnecteurs peuvent être fabriqués séparément évitant les co-frittage. Il est donc aussi possible dans ce cas d'intégrer des composants métalliques comme pour les interconnecteurs.
- ✓ Enfin, les contrôles qualité des différents éléments sont plus facile du fait de leur grande indépendance les uns des autres.

Cependant, les inconvénients suivants sont aussi présents :

- ✓ Cette géométrie nécessite l'utilisation de joints haute température pour l'étanchéité entre les compartiments. Des joints, compressifs (joint d'or), céramiques (verres) ou ciments ont été proposés sans pour autant être complètement satisfaisants. Des contraintes mécaniques importantes peuvent apparaître et détériorer les cellules, mais

aussi des réactions chimiques, surtout pour les verres, avec les composants de la pile et diminuer tout ou partie des performances.

- ✓ En pratique, augmenter la taille et la longueur des dispositifs augmentent le parcours des ions et électrons et donc aussi la résistance interne. D'autre part, la réalisation indépendante de chacun des éléments apporte une grande résistance de contact lors de l'assemblage final des éléments, et il est donc parfois préférable de faire des empilements des matériaux suivis de co-frittage.

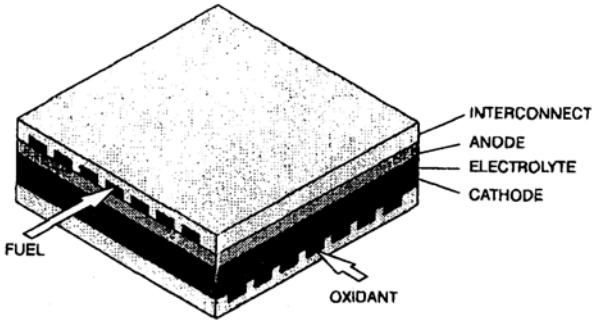


Figure I-15 : Géométrie planaire [13].

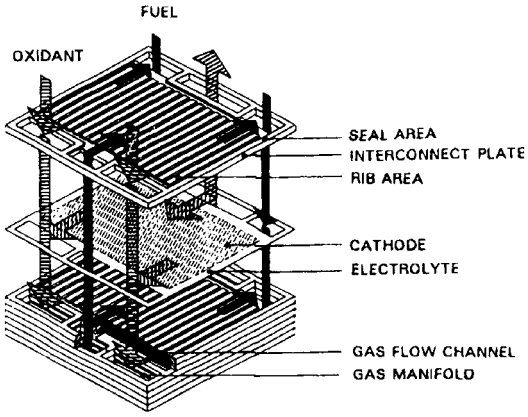


Figure I-16 : Empilement en géométrie planaire à flux contre-courant [13].

Composants	*Matériaux*	*Epaisseur*
Electrolyte	YSZ	50 à 250 µm
Anode	Cermet Ni-YSZ	25 à 100 µm
Cathode	$LaMnO_3$ dopée	25 à 100 µm
Interconnecteur	$LaCrO_3$ dopée ou alliage haute température	200 µm à 1mm (2 à 6 mm avec les joints)

Tableau I-8 : Caractéristiques des cellules en géométrie planaire [13].

5.5. Conclusions sur les géométries.

Les matériaux utilisés comme les géométries sont assez variés, mais il reste toujours une part pour l'innovation dans ces deux domaines. Chacun a ses avantages et inconvénients, et globalement, le but recherché est de trouver des matériaux ou des solutions technologiques originales pour produire de l'électricité avec des systèmes moins onéreux à fabriquer, fonctionnant à plus basse température et présentant les sécurités requises pour une commercialisation. Le dernier paragraphe de ce chapitre montre les choix envisagés à l'Ecole des Mines pour essayer de répondre à ces attentes.

6. La pile SOFC à l'ENSM-SE.

6.1. Historique du laboratoire : les capteurs de gaz.

Le département MICC (Micro-systèmes, Instrumentation et Capteurs Chimiques) du centre SPIN (Sciences des Processus Industriels et Naturels) de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne a ouvert en octobre 2001 avec la présente thèse un nouveau thème de recherche concernant les piles à combustible haute température dites SOFC. Le thème de recherche principal de l'équipe MICC est l'étude de capteurs chimiques pour la détection de gaz, pour des applications industrielles très variées (automobile, aérospatial, agroalimentaire), ou pour la sécurité des usagers (CO, H_2, H_2S…). L'objectif de l'équipe est, en plus de l'étude des phénomènes d'interaction entre les gaz et le matériau sensible, de se diriger le plus possible vers le développement de systèmes industrialisables. Une première famille de capteurs étudiée depuis plus d'une vingtaine d'années est celle des dispositifs résistifs basés sur un matériau sensible constitué par un oxyde céramique semi-conducteur. Le principe de détection repose sur la variation de la résistance électrique (conduction électronique) du matériau lorsqu'un gaz oxydant ou réducteur s'adsorbe et réagit avec celui-ci. Le matériau le plus largement étudié au laboratoire est le dioxyde d'étain SnO_2, et les multiples techniques de mise en forme utilisées peuvent aller de matériaux frittés, à des dépôts en couches minces (quelques centaines d'angströms) par voie chimique ou physique, ou encore de dépôts en couches épaisses (de 10 à 100 μm) par la technique utilisée actuellement au sein de l'équipe, la sérigraphie.

Une seconde famille de capteurs développée au laboratoire depuis 1990 repose sur un système de type potentiométrique. Il est constitué par un électrolyte solide à conduction cationique (l'alumine-β, conductrice par ions sodium) et de deux électrodes métalliques de nature différente déposées à sa surface. Ce dispositif a été étudié au cours de trois thèses successives [26-28] et développé pour une application automobile (gaz d'échappement) au cours de deux projets européens (Brite Euram « ECONOX I » de1994 à 1997 et « ECONOX II » de 1997 à 2000). Le principe de détection repose sur la différence d'activité catalytique des deux électrodes vis-à-vis des gaz et l'apparition d'une différence de potentiel (ddp) entre celles-ci. Cette ddp est le résultat des réactions électrochimiques différentes sur chacune des électrodes et d'un effet capacitif lié à la présence de l'électrolyte solide [26]. Ce type de capteur est original par rapport aux capteurs électrochimiques conventionnels qui sont constitués par le même assemblage de matériaux (électrolyte et deux électrodes), mais avec une séparation physique des gaz présents à l'anode et à la cathode. L'exemple le plus largement connu et commercialisé à grande échelle est la sonde à oxygène « lambda » pour les automobiles. Au-delà de la différence de principe de fonctionnement, le nouveau dispositif ECONOX à atmosphère unique présente un avantage technologique énorme

dans la mesure où aucune étanchéité gazeuse n'est nécessaire. Nous verrons dans le paragraphe suivant l'analogie qui peut être faite entre les types de capteurs électrochimiques et potentiométriques, et les piles à combustible SOFC conventionnelles à deux atmosphères ou mono-chambre à une atmosphère.

6.2. Vers la pile à combustible SOFC.

Les raisons qui ont poussé le laboratoire MICC de l'Ecole des Mines à développer une activité piles à combustible sont entre autres :

- ✓ une connaissance des mesures électriques sur matériaux céramiques issue de la forte expérience dans le domaine des capteurs,
- ✓ de posséder des compétences dans le développement pré-industriel de capteurs et dans le pilotage et l'instrumentation des systèmes,
- ✓ et enfin, d'avoir des techniques de fabrication pré-industrielle de capteurs comme la sérigraphie.

Les enseignements que le laboratoire MICC a pu tirer de son expérience dans le domaine des capteurs est que :

- ✓ l'amélioration des propriétés électriques intrinsèques d'un matériau de capteur peut être diminuée ou annulée lors de la réalisation d'un système complet,
- ✓ des solutions technologiques peuvent parfois apporter des gains non négligeables sur les réponses des capteurs.

La préoccupation principale de l'équipe pour les piles à combustible est d'essayer de faire des dispositifs avec des technologies « bas coût » tout comme dans le domaine des capteurs de gaz. Cela implique des technologies adaptées à la production de grandes séries, pouvant être automatisées et facilement transposables du laboratoire au milieu industriel, et peu coûteuses à acquérir. L'objectif du laboratoire n'est donc pas de travailler à améliorer les performances de matériaux existants, ou de chercher de nouvelles formulations avec de meilleures performances pour l'électrolyte, l'anode ou la cathode, mais de réfléchir sur un système complet et d'essayer d'en tirer le meilleur compromis en termes de performances et de coûts.

Dans le cadre de la thèse, le premier objectif a été d'acquérir les compétences de bases pour réaliser et tester une pile SOFC. Aussi, nous avons choisi de travailler avec les matériaux les plus largement utilisés dans le domaine des piles à combustible, à savoir :

- ✓ la zircone dopée à 8% molaire d'oxyde d'yttrium (YSZ) pour l'électrolyte,
- ✓ le cermet de nickel et de zircone yttriée (Ni-YSZ) pour l'anode,

- ✓ et enfin le manganite de lanthane dopé strontium (LSM) de formule $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$ pour la cathode.

Souhaitant développer l'activité sérigraphie déjà utilisée dans la réalisation des capteurs, c'est logiquement que le laboratoire s'est dirigé vers des géométries planaires, mais aussi parce que cette géométrie a été pressentie comme ayant le plus de potentialités dans le domaine des piles. Une fois la géométrie identifiée, il a été envisagé de réaliser le dispositif (électrolyte et électrodes) entièrement par sérigraphie.

La sérigraphie est déjà une technique très employée pour la réalisation des électrodes des piles planaires. Cependant, elle n'était pas jusque là envisagée pour la réalisation de l'électrolyte car les couches obtenues ne sont pas assez denses. Une thèse en co-tutelle avec le Politecnico de Turin a été développée pour tenter d'une part, de trouver des voies d'amélioration des encres de sérigraphie pour obtenir des couches plus denses et d'autre part, de développer la technique d'électrophorèse pour l'électrolyte [29]. Les résultats obtenus et les conclusions de cette collaboration seront présentés dans le chapitre 3 de ce mémoire.

Comme indiqué précédemment, pour acquérir un savoir-faire et les compétences de base sur les piles SOFC, l'étude a débuté avec des systèmes conventionnels, c'est-à-dire des piles avec des compartiments anodiques et cathodiques séparés. Cependant, dès le départ, compte tenu du développement du capteur potentiométrique ECONOX au laboratoire, nous avons eu la volonté de conduire également l'étude en parallèle sur les piles mono-chambres pour lesquelles le combustible et l'oxygène sont mélangés. Le principe général de ce type de pile appelée mono-chambre ou SCFC pour Single Chamber Fuel Cell, est représenté sur la Figure I-17.

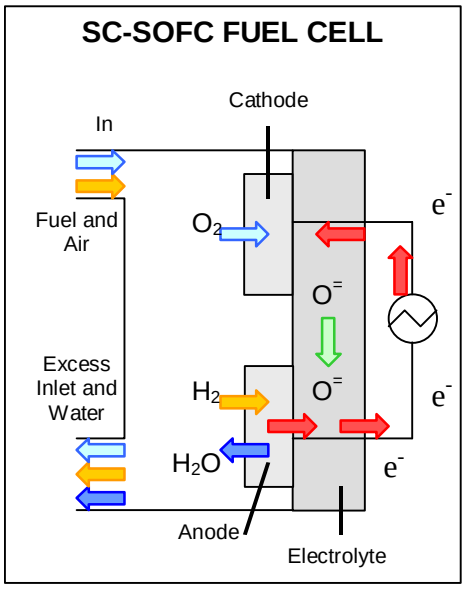


Figure I-17 : Principe général d'une pile mono-atmosphère ou SCFC.

Pour une pile à combustible conventionnelle à deux compartiments, la réaction globale est séparée en deux avec à la cathode la réduction de l'oxygène, et à l'anode l'oxydation du combustible. Les gaz étant séparés, les électrodes ne doivent pas être sélectives par rapport aux réactions cathodiques et anodiques, mais par contre, elles doivent avoir une activité importante vis à vis de leurs réactions respectives pour améliorer les performances de la pile.

Dans le cas d'une configuration non conventionnelle à une seule chambre, où le combustible et le comburant sont injectés en même temps (Figure I-17), les électrodes doivent présenter non seulement une activité importante pour leur réaction respective, mais en plus, l'anode doit être sélective à l'oxydation du combustible alors que la cathode doit avoir une sélectivité à la réduction de l'oxygène. Le fait qu'une tension à l'abandon existe est due à une différence d'activité catalytique entre les deux électrodes. La contrainte technologique de l'étanchéité disparaît donc, et de plus, le critère de densification de l'électrolyte devient moins important ce qui signifie que la sérigraphie pourrait être adaptée pour produire également l'électrolyte.

Le concept de pile mono-chambre n'est pas nouveau puisqu'un article de Bin Zhu & al [30] sur les systèmes SOFC non conventionnels mentionne qu'il a été proposé par Dyer en 1990 [31]. Mosely et Williams [32] se sont également intéressés à ce type de montage en faisant l'analogie avec les capteurs potentiométriques. Selon TW Napporn [33], l'idée initiale daterait même de 1961 [34]. Néanmoins, les premiers développements semblent avoir été conduits par l'équipe d'Hibino qui a publié de nombreux articles à partir de 1993 jusqu'à aujourd'hui [35-37]. Nous reviendrons plus en détail sur les travaux d'Hibino, plus particulièrement sur une étude utilisant les mêmes matériaux que ceux mis en oeuvre dans ce travail [36], dans le chapitre V-3 dédié aux SCFC. Cependant , compte tenu du principe de fonctionnement nécessitant une sélectivité des électrodes pour la réactivité avec le combustible ou le comburant, les matériaux précédents (LSM, Ni-YSZ) ne sont pas optimum. Hibino a proposé d'autres matériaux à base de cérine dopée au samarium (SDC) ou de gallate de lanthane dopé au strontium et magnésium (LSGM) pour l'électrolyte et de cobaltite de strontium et de samarium pour la cathode qui permettent d'obtenir de meilleures performances de piles et ce, à basse température 500°C [37]. A titre d'exemple, des puissances maximales de 75 mW/cm^2 à 500°C et $200mW/cm^2$ à 600°C sont obtenues avec un système Ni-SDC / SCD /$Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ fonctionnant sous différents mélanges d'hydrocarbures et d'air. De plus, les systèmes SCFC suscitent un intérêt grandissant et on trouve des travaux très récents de chercheurs américains qui proposent un matériau de cathode ($Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$, BSCF) associé à un électrolyte SDC [38]. Les matériaux de substitution aux matériaux conventionnels sont assez nombreux et une synthèse très complète pour les trois constituants de la pile (anode, cathode et électrolyte) a été faite par J.L. Gauckler [39]. On citera également les travaux de T.W. Napporn [33] avec des matériaux conventionnels, mais qui cherche à optimiser la géométrie du système. Ces

travaux justifient, si besoin est, l'intérêt des piles mono-chambres et montrent également l'étendue possible des recherches pour ces dispositifs.

Pour clore ce chapitre, on mentionnera une étude sur une pile conventionnelle à deux atmosphères, basée sur le système Ni-SDC / SCD / $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ dont l'électrolyte a été déposé par sérigraphie sur l'anode support [40]. Les auteurs obtiennent un électrolyte dense de 30µm d'épaisseur et les performances de la pile sont satisfaisantes, avec une puissance spécifique de 188 mW/cm^2 à 500°C sous hydrogène humidifié. Cette étude confirme donc aussi les potentialités de la sérigraphie pour le domaine des SOFC.

Références bibliographiques

[1] **M.C. Steil**, Apport de la spectroscopie d'impédance à l'étude des propriétés électriques des matériaux hétérogènes : céramiques à base de zircone cubique, **Thèse**, Ecole Centrale Lyon ENSM-SE, pp. 50-56 (1996).

[2] **B. de Boer**, SOFC Anodes : Hydrogen oxidation at porous nickel and nickel/yttria-stabilised zirconia cermet electrodes, **Thesis**, ISBN 90-36511909 (1998).

[3] **A. Hammou**, Les électrolytes solides, **L'Actualité chimique**, pp. 7-18 (octobre 1978).

[4] **B.C.H. Steele**, Mass transport in materials incorporated in electrochemical energy conversion systems, **Solid State Ionics**, 12, pp. 391-406 (1984).

[5] **T. Tsai**, Increasing Solid Oxide Fuel Cell power densities at Low Temperatures using thin-film electrolytes and enhanced electrodes, **Thesis**, UMI Number : 9731356 (1997).

[6] **M. Mogensen, N.M. Sammes, G.A. Tompsett**, Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria, **Solid State Ionics**, 129, pp. 63-94 (2000).

[7] **F.M.B. Marques, L.M. Navarro**, Performance of double layer electrolyte cells. Part II: CGO/YSZ a case study, **Solid State Ionics**, 100, pp. 29-38 (1997).

[8] **T. Takahashi, T. Esaka, H. Iwahara**, Conduction in Bi_2O_3-based oxide conductor under low pressure. II. Determination of the partial electronic conductivity, **J. Appl. Electrochem.** 7, pp. 303 (1977).

[9] **M. Cassir, E. Gourba**, Reduction in the operating temperature of solid oxide fuel cells. Potential use in transport applications, **Ann. Chim. Sci. Mat.** 26 [4], pp. 49-58 (2001).

[10] **T. Ishihara, H. Matsuda, Y. Takita**, Effects of rare-earth cations doped for La site on the oxide-conductivity of $LaGaO_3$-based perovskite-type oxide, **Solid State Ionics**, 79, pp. 147-151 (1995).

[11] **S.B. Adler, J.A. Lane, B.C.H. Steele**, Electrode kinetics of porous mixed-conducting oxygen electrodes, **J. Electrochem. Soc.** 143 [11], pp. 3554-3564 (1996).

[12] **S.B. Adler**, Limitations of charge-transfer models for mixed-conducting oxygen electrodes, **Solid State Ionics**, 135, pp. 603-612 (2000).

[13] **N.Q. Minh, T. Takahashi**, Science and technology of ceramic fuel cells, Elsevier Science B.V. ISBN 0 444 89568 (1995).

[14] **E. Ivers-Tiffée, W. Lohwasser, R. Manner, G. Preu, W. Wersing**, The materials and technology development of ceramic components for a reduced temperature SOFC, **Proceedings of the fourth international symposium on solid oxide fuel cells**, édité par the Electrochemical Society ISBN 1-56677-095-5, pp. 1039-1048 (1995).

[15] **S. Wang, Y. Jiang, Y. Zhang, J. Yan, W. Li**, The role of 8 mol% yttria stabilized zirconia in the improvement of electrochemical performance of lanthanum manganite composite electrodes, **J. Electrochem. Soc.** 145 [6], pp. 1932-1939 (1998).

[16] **G. Kostogloudis, G. Tsiniarakis, C. Ftikos**, Chemical reactivity of perovskite oxide SOFC cathodes and yttria stabilised zirconia, **Solid State Ionics**, 135, pp. 529-535 (2000).

[17] **B.C.H. Steele, K. Zheng, R.A. Rudkiin, N. Kiratzis, M. Christie**, Properties and applications of $Ce(Gd)O_{2-x}$ electrolytes in the temperature range 500-700°C,

Proceedings of the fourth international symposium on solid oxide fuel cells, édité par the Electrochemical Society ISBN 1-56677-095-5, pp. 1028-1038 (1995).

[18] **K. Sasaki, P. Bohac, L.J. Gauckler**, Doped-In_2O_3 as a cathode material for solid oxide fuel cell, **Proceedings of the third international symposium on solid oxide fuel cells**, édité par the Electrochemical Society ISBN 1-56677-073-4, pp. 288-300 (1993).

[19] **B. Fu, W. Huebner, M.F. Trubelja, V.S. Stubican**, $(Y_{1-x}Ca_x)FeO3$: a potential cathode material for solid oxide fuel cell, **Proceedings of the third international symposium on solid oxide fuel cells**, édité par the Electrochemical Society ISBN 1-56677-073-4, pp. 276-287 (1993).

[20] **T. Setoguchi, K. Okamoto, K. Eguchi, H. Arai**, Effects of anode material and fuel on anodic reaction of solid oxide fuel cells, **J. Electrochem. Soc.** 139 [10], pp. 2875-2880 (1992).

[21] **T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, M. Mori, T. Iwata**, Characteristics of slurry-coated nickel zirconia cermet anodes for solid oxide fuel cells, **J. Electrochem. Soc.** 137 [10], pp. 3042-3047 (1990).

[22] **F.P.F. Van Berkel, F.H. Van Heuveln, J.P.P. Huijsmans**, Characterisation of solid oxide fuel cell electrodes by impedance spectroscopy and I-V characteristics, **Solid State Ionics**, 72 [2], pp. 240-247 (1994).

[23] **M. Mogensen, S. Skaarup**, Kinetic and geometric aspects of solid oxide fuel cell electrodes, **Solid State Ionics**, 86-88, pp. 1151-1160 (1996).

[24] **S.S. Liou, W.L. Worrell**, Mixed-conducting oxide electrodes for solid oxide fuel cells, **Proceedings of the first international symposium on solid oxide fuel cells**, édité par the Electrochemical Society, pp. 81-89 (1989).

[25] **S.C. Singhal**, Solid oxide fuel cell development at Westinghouse, **Proceedings of the second international symposium on solid oxide fuel cells**, édité par the Electrochemical Society ISBN 92-826-2556-7, pp. 25-33 (1991).

[26] **E. Fascetta**, Etude d'un capteur potentiométrique élaboré à partir d'alumine-bêta, Interprétation des phénomènes électrochimiques observés en présence de dioxyde de soufre et de monooxyde de carbone, **Thèse**, INPG et ENSM-SE (1993).

[27] **C. Pupier**, Etude d'un capteur de gaz sensible au monooxyde de carbone et aux oxydes d'azote élaboré à base d'alumine bêta, **Thèse,** INPG et ENSM-SE (1999).

[28] **N. Guillet**, Etude d'un capteur de gaz potentiométrique. Influence et rôle des espèces oxygénées de surface sur la réponse électrique, **Thèse**, INPG et ENSM-SE (2001).

[29] **A. Simone**, Caractérisation microstructurale et électrique de couches céramiques obtenues par le dépôt électrophorétique (EPD) : application à la zircone cubique, **Thèse**, ENSM-SE et Politecnico de Turin (2004).

[30] **B. Zhu, G. Meng, B.E. Mellander,** Non-conventional fuel cell systems: new concepts and development, **Journal of Power Sources**, 79, pp. 30-36 (1999)

[31] **C.K. Dyer,** A novel thin-film electrochemical device for energy conversion ,**Nature**, 343, pp. 547 (1990).

[32] **P. Moseley, D. Williams**, The recent report of a novel thin-film electrochemical cell for energy conversion, **Nature**, 346, pp. 23 (1990).

[33] **T.W. Napporn, X. Jacques-Bédart, F. Morin, M. Meunier,** Operating conditions of a single-chamber SOFC, **J. Electrochem. Soc.** 151 [12], pp. A2088-A2094 (2004).

[34] **C. Eyraud, J. Lenoir, M. Géry**, Piles à combustibles utilisant les propriétés électrochimiques des adsorbats, **C.R. Acad. Sci. Paris**, 252, pp. 1599 (1961).

[35] **T. Hibino, A. Hashimoto, T. Inoue, J-I. Tokuno, S-I. Yoshida, M. Sano**, Single-chamber solid oxide fuel cells at intermediate temperatures with various hydrocarbon-air mixtures, **J. Electrochem. Soc.**, 147 [8], pp. 2888-2892 (2000).

[36] **T. Hibino, S. Wang, S. Kakimoto, M. Sano**, One-chamber solid oxide fuel cell constructed from a YSZ electrolyte with a Ni and LSM cathode, **Solid State Ionics**, 127, pp. 89-98 (2000).

[37] **T. Hibino, A. Hashimoto, M. Suzuki, M. Yano, S-I. Yoshida, M. Sano**, A solid oxide fuel cell with a novel geometry that eliminates the need for preparing a thin electrolyte film, **J. Electrochem. Soc.** 149 [2], pp. A195-A200 (2002).

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

[39] **L.J. Gauckler, et al.**, Solid oxide fuel cells : sytems and materials, **Chimia**, ISSN 0009-4293, 58, pp. 837-850 (2004).

[40] **C. Xia, F. Chen, M Liu**, Reduced temperature Solid Oxide Fuel Cell Fabricated by Screen-printing, **Electrochemical and Solid-state Letters**, 4 [5], pp. A52-A54 (2001).

Chapitre II. Méthodes expérimentales.

1. Introduction.

Ce chapitre a pour vocation de présenter deux des principales techniques utilisées dans ce mémoire et qui seront fréquemment citées dans les chapitres suivants. Ces deux techniques sont la sérigraphie pour les dépôts des couches d'électrolyte et d'électrode, et la spectroscopie d'impédance pour les caractérisations électriques. Concernant la sérigraphie, il ne sera développé que le mode opératoire de dépôt des couches et les problèmes de la technique. L'impédance complexe est développée ici pour présenter les montages et les géométries particulières utilisées, il ne s'agit pas de revoir la technique en elle-même.

2. La sérigraphie.

La définition donnée par le Petit Robert dit que le mot sérigraphie provient du latin *sericus*, soie, et du grec *graphein*, écrire, et qui est un procédé d'impression à travers un écran de tissu dérivé du pochoir. Une toile de soie très fine (aujourd'hui du nylon) laisse passer une encre. Il faut donc boucher toutes les parties du dessin ou motif devant rester en blanc. Ceci peut être fait à la main, mais aussi et surtout actuellement avec des procédés photomécaniques. Une fois l'écran ou les écrans prêts, on applique celui-ci sur la surface à imprimer, et avec une raclette en caoutchouc, on force l'encre préalablement déposée à l'intérieur du cadre à passer à travers les mailles de la toile qui sont débouchées, ce qui reporte le dessin sur le support à imprimer. Cette technique est très utilisée, car elle permet d'utiliser n'importe quelle "encre" (ceci allant des couches plastiques, aux émaux, en passant par des adhésifs) sur n'importe quel support : papier, tôle, verre, céramiques, matériaux plastiques souples ou non.

L'industrie de la sérigraphie englobe un grand nombre de domaines comme l'impression de motifs sur les vêtements, les affiches, les décors céramiques, et même le domaine microélectronique avec l'impression des circuits hybrides. Dans un premier temps, le principe de la sérigraphie (les encres, les écrans, les dépôts…) sera développé. Ensuite, nous verrons les paramètres importants à maîtriser lors des dépôts. Enfin, une présentation du procédé de sérigraphie dans le domaine des piles à combustible sera fait.

2.1. Principe de la sérigraphie.

2.1.1. Principe général.

La Figure II-1 représente l'étape d'impression. La raclette descend au niveau du substrat, la pression appliquée permet le passage de l'encre au travers de l'écran laissant un motif déposé sur le substrat.

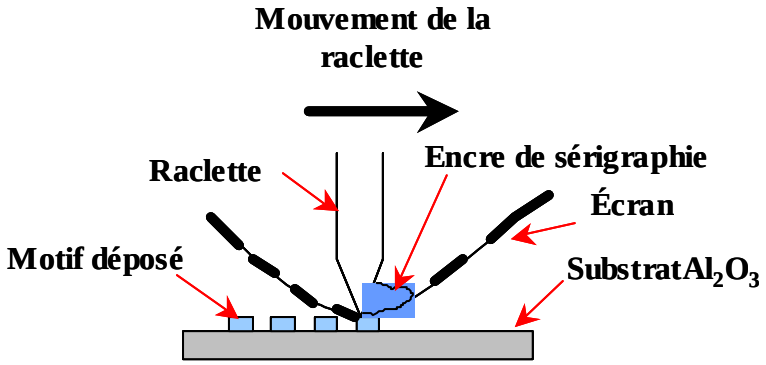


Figure II-1 : Principe de la sérigraphie.

2.1.2. Les encres.

Les encres ou produits d'impression sont composés de nombreux éléments que l'on peut regrouper en trois domaines [1-3] :

- ✓ Un composé organique,
- ✓ Un liant minéral,
- ✓ Et le matériau actif.

2.1.2.1. Le composé organique.

Le composé organique peut en fait être constitué de plusieurs éléments comme des liants à base de résines naturelles ou synthétiques, des solvants ou des diluants. Ces éléments disparaissent au fur et à mesure des opérations de dépôts, de séchage et de frittage des motifs. On peut décomposer leur action comme suit :

- ✓ Un liant provisoire qui assure la cohésion de la couche après l'étape de dépôt et avant le traitement thermique,
- ✓ Un solvant qui liquéfie le liant et permet un contrôle rhéologique de l'encre ce qui est un paramètre important dans la préparation des encres,
- ✓ Des gélifiants ou lubrifiants qui donnent des qualités de mouillage.

D'autres composés organiques peuvent être ajoutés en fonction de la rhéologie souhaitée, des besoins de conservation des encres, mais dans tous les cas, ces adjuvants organiques doivent être

complètement éliminés du dépôt à la fin du procédé sans avoir interagi avec le liant minéral et le matériau actif restants.

2.1.2.2. Le liant minéral.

Il est appelé aussi liant permanent car après le traitement thermique et la disparition des composés organiques, c'est le liant minéral qui assure la cohésion du dépôt. En fonction de son rôle, on distingue le liant vitreux sur la Figure II-2, et le liant réactif sur la Figure II-3.

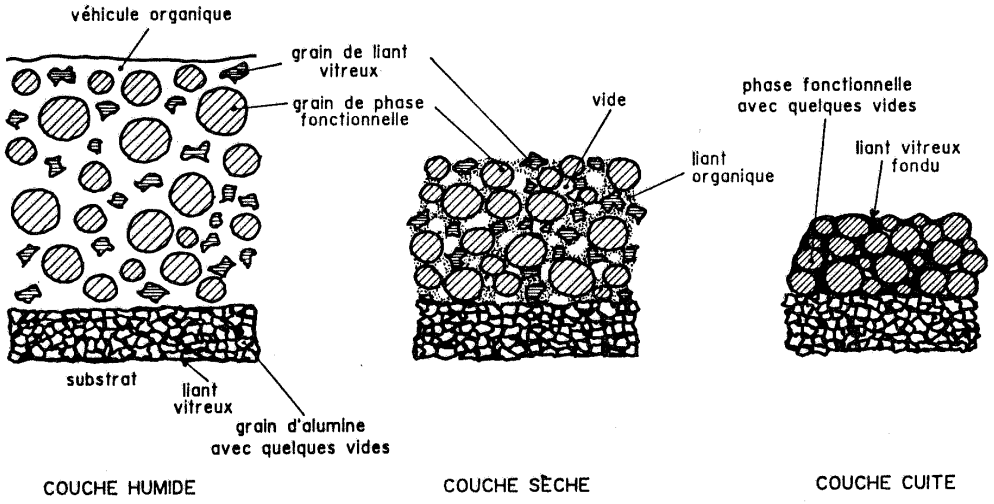


Figure II-2 : Le liant vitreux [3].

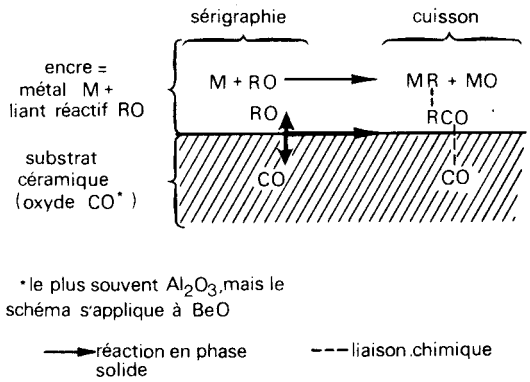


Figure II-3 : Le liant réactif [2].

2.1.2.2.1 Le liant vitreux.

Le liant vitreux est en général un verre fusible à basse température, de l'ordre de 600 à 900°C, qui possède des propriétés d'adhérence à température ambiante. Cette adhérence au substrat et au matériau actif est de nature chimique comme physique avec des phénomènes d'ancrage mécanique dans la rugosité et la porosité du substrat sur lequel le motif est déposé.

Les fabricants d'encres utilisent en général des "frittes de verre" (verre pulvérisé après trempe) à base d'oxyde de plomb, de silice et d'oxyde de bore avec des dopants comme de

l'alumine ou de l'oxyde de bismuth. L'ajustement par les verriers des proportions de ces différents éléments permet :

- ✓ d'ajuster le point de ramollissement qui déterminera la température de traitement thermique du motif,
- ✓ de faire varier le coefficient de dilatation du motif pour le faire coïncider avec celui du substrat pour éviter les fissures ou décollements du motif après le recuit,
- ✓ et enfin de pouvoir contrôler la zone de vitrification.

Ce type de liant est très utilisé dans le milieu de la décoration céramique où les pigments colorés sont mélangés à un verre transparent permettant ainsi l'apparition du décor et de ses couleurs après le traitement thermique.

2.1.2.2.2 Le liant réactif.

Quand la rugosité du substrat utilisé est très faible comme les substrats silice en microélectronique pour permettre une bonne accroche de la couche, ou quand les propriétés souhaitées de la couche déposée après traitement thermique sont importantes pour ne pas utiliser de composés étrangers pouvant détériorer cette dernière, l'utilisation d'un liant réactif prend alors tout son sens.

En effet, au lieu d'agir comme une « colle » entre le substrat et le motif déposé, le liant réactif utilise des oxydes pour assurer l'adhésion entre le substrat et le matériau actif comme représenté par la Figure II-3. Par exemple, dans le milieu microélectronique un des liants réactifs qui est très utilisé est à base de cuivre et dans ce cas, il forme avec le substrat d'alumine des liaisons $CuAl_2O_4$ permettant l'accroche du motif. D'autres oxydes peuvent toutefois être utilisés tels que V_2O_5, CdO ou PbO.

Les avantages des liants réactifs par rapport aux liants vitreux sont que d'une part, une plus faible quantité est nécessaire, et que d'autre part, bien choisis ils interfèrent très peu sur les propriétés physiques du motif comme ses propriétés électriques. Cependant, il faut prévoir une température de recuit plus importante, de 900 à 1200°C ou plus, par rapport aux liants vitreux. Cette température plus importante implique donc une compatibilité du substrat sur lequel est déposée la couche.

Actuellement, les fabricants utilisent des liants mixtes, vitreux et réactifs, pour profiter des avantages de chacun. Cependant, les compositions utilisées restent secrètes dans la plupart des cas car le liant permanent joue un rôle majeur dans l'obtention de couches avec les propriétés désirées, et ce savoir s'acquiert bien souvent de façon empirique.

2.1.2.3. Le matériau actif.

De manière générale, le matériau actif ou phase active, est la phase qui donne les propriétés désirées au motif. Par exemple, pour un décor céramique, la phase active sera composée de pigments à base d'oxydes colorés. Dans un autre domaine, le report des éléments passifs des circuits hybrides en microélectronique, les résistances, les capacitances ou les connections métalliques utilisent différents matériaux actifs comme de la poudre d'or, d'argent, de carbone ou encore des alliages tels que AuPd et AuPt, AgPd RuO_2 et $RuBi_2O_7$.

Par exemple, pour l'application qui nous intéresse, les piles à combustible, la phase active pour l'électrolyte est la poudre de zircone yttriée et la propriété que l'on souhaite conserver est sa conductivité ionique.

Plus généralement, en dehors du composé organique, le ou les liants minéraux associés à la phase active doivent respecter un certain nombre de conditions pour que la couche épaisse conserve les mêmes propriétés que le matériau initial, telles que :

- ✓ une taille des particules très fines, généralement inférieure à 10 μm,
- ✓ la forme des particules de préférence sphérique ou sphéroïdale lisse pour favoriser une bonne rhéologie de l'encre,
- ✓ et enfin, une distribution granulaire étroite.

Par exemple, Dupont de Nemours a trouvé que le maximum de compacité des couches après traitement thermique est obtenu pour une granulométrie centrée sur 1 μm [2].

2.1.3. L'écran.

L'écran est constitué d'un cadre métallique sur lequel est tendue et collée une toile métallique, en soie ou polymérique selon la résolution souhaitée du futur motif. Une émulsion en polymère est ensuite appliquée sur l'ensemble de l'écran à l'intérieur du cadre métallique. Cette émulsion est ensuite insolée par partie grâce à un cache transparent appelé aussi typon qui est noirci aux endroits du motif. Après lavage de l'écran, le motif est révélé comme le montre la Figure II-4.

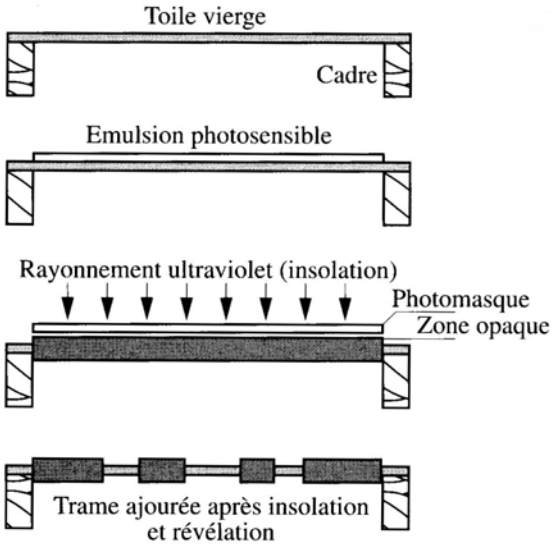


Figure II-4 : Principe de réalisation d'un écran de sérigraphie [4].

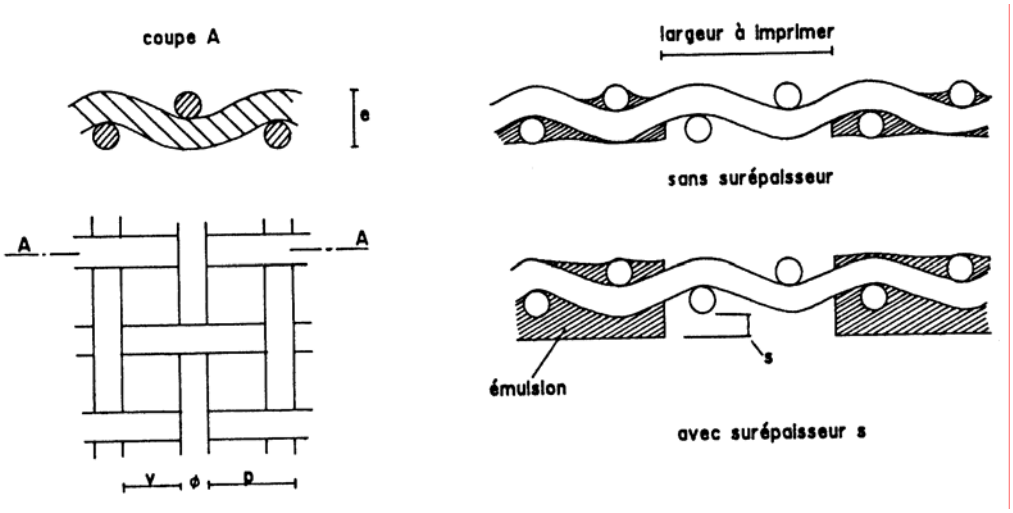


Figure II-5 : Caractéristiques d'un écran [3].

Une toile se définit par quatre paramètres illustrés Figure II-5 et développés comme suit :

- ✓ le pas de la maille, qui s'exprime en mesh ce qui équivaut au nombre de fils par pouce.
- ✓ le vide de la maille noté v, et qui exprime la distance entre deux fils.
- ✓ la transparence de la toile notée t et qui est le rapport entre le vide de la maille et la surface totale de l'écran, donc $t=v^2/p^2$.
- ✓ et enfin, l'épaisseur de la toile notée e.

Le choix des paramètres d'une toile est principalement régi par la définition et l'épaisseur souhaitées du motif déposé. Pour déposer une épaisseur plus importante que celle intrinsèque de la toile choisie, il est toujours possible de faire une surépaisseur d'émulsion notée s sur la toile comme il sera développé dans le paragraphe suivant.

2.1.4. L'impression et la viscosité.

2.1.4.1. L'impression.

L'étape d'impression est représentée sur la Figure II-1. Les paramètres de réglage pour l'impression d'un motif sont ajustés en fonction de la qualité du dépôt souhaitée comme son épaisseur, sa définition, ou encore sa reproductibilité. Par exemple, certains travaux ont montré que l'augmentation de la surépaisseur et de la vitesse de raclette entraînent une augmentation de l'épaisseur de dépôt, ou encore que l'augmentation du nombre de mesh et de la pression de la raclette sur l'écran entraînent une diminution de la définition du dépôt. Ces résultats sont résumés dans le tableau de la Figure II-6.

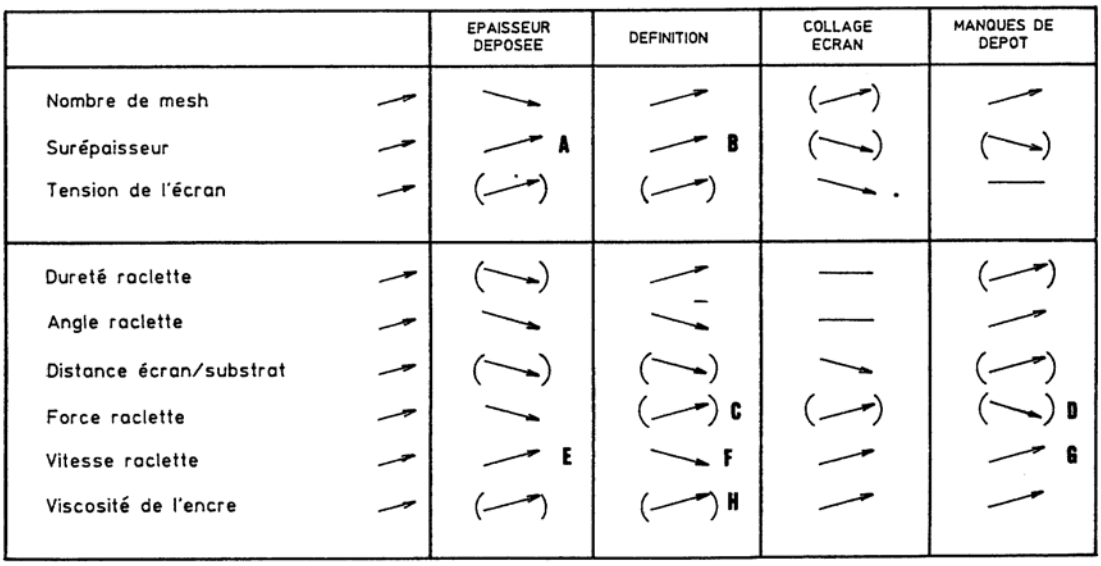


Figure II-6 : Paramètres influençant l'impression [3].

L'épaisseur de la couche humide après le dépôt du motif, notée Ed, est un des premiers paramètres de la couche que l'on peut contrôler et qui détermine les propriétés finales du dépôt. Son calcul est simple et dépend de la surépaisseur d'émulsion (cf. Figure II-5) [3] :

- ✓ Sans surépaisseur : $Ed=e\times t$,
- ✓ Avec surépaisseur : $Ed=e\times t+s$.

En fait, on s'aperçoit en pratique que le calcul théorique de l'épaisseur humide des dépôts est supérieure à celle obtenue réellement. En effet, certains paramètres comme la mouillabilité de l'encre sur le substrat ne sont pas pris en compte. Une perte de 30% de l'encre dans les mailles de la toile est aussi constatée. Au final, l'épaisseur des couches après dépôt peut être évaluée par $Ed=0,55\times e$, ou quand une surépaisseur est présente à $Ed=0,55\times e+s$.

2.1.4.2. La viscosité.

La formulation des encres est donc complexe et provient d'un savoir-faire important des industriels. La proportion des composés (phase active, organique et liant minéral), la taille des particules et leur forme ou la nature des éléments sont autant de paramètres qui permettent l'ajustement des encres. Le choix des composés organiques (liant, solvant et autres) rajoutés à la composition des encres est primordial pour le contrôle de la viscosité et la stabilité des encres dans le temps.

La rhéologie des encres est une, voir la caractéristique la plus importante, car c'est elle qui régit l'aptitude de l'encre à être sérigraphiée. Au cours de l'impression, l'encre est soumise à différentes contraintes en fonction de l'étape d'impression dans laquelle elle se trouve (Figure II-7). L'encre est tout d'abord agitée pour la mettre à température ambiante et pour abaisser sa viscosité. Au cours de l'impression, l'encre subit les contraintes successives suivantes [3, 5] :

- ✓ une pression sous la raclette qui diminue la viscosité de l'encre,
- ✓ une fois que l'encre rentre en contact avec le substrat, elle a atteint son minimum de viscosité permettant d'obtenir un motif avec une bonne définition,
- ✓ enfin, lorsque l'écran se sépare du substrat, la viscosité de l'encre remonte jusqu'à revenir à sa valeur initiale ce qui fige le dépôt et évite donc son écoulement sur le substrat.

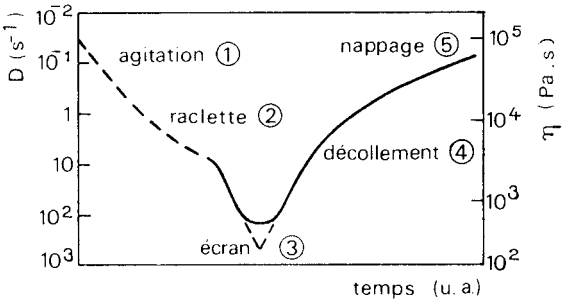


Figure II-7 : Variation de la viscosité η et de la vitesse de cisaillement D en fonction de l'étape d'impression [6].

Un rhéogramme qui donne la variation de la viscosité η en fonction de la vitesse de cisaillement D est montré sur la Figure II-8 : Domaine rhéologique pour une bonne impression des encres pour sérigraphie [6].. Il donne des indications sur le comportement d'une encre en fonction des contraintes qui lui seront appliquées. La Figure II-8 représente sur un rhéogramme, le domaine rhéologique dans lequel doit se trouver une encre pour sérigraphie pour avoir de bonnes qualités d'impression et de bonnes qualités après le traitement thermique.

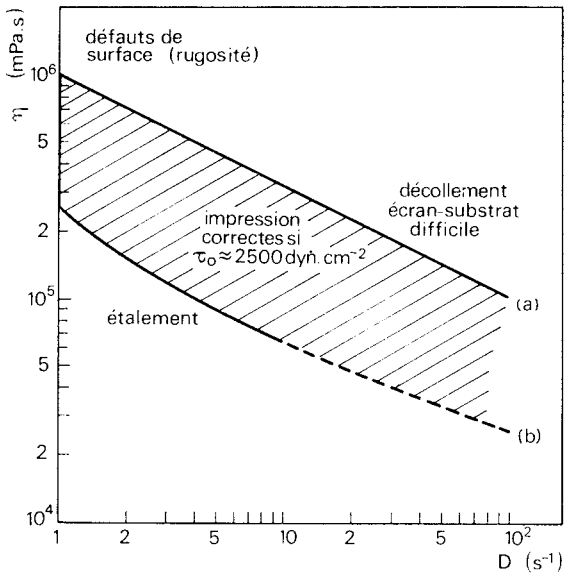


Figure II-8 : Domaine rhéologique pour une bonne impression des encres pour sérigraphie [6].

Le contrôle du comportement rhéologique des encres préparées au laboratoire est effectué avec un viscosimètre BROOKFIELD RDV II+ à cylindres concentriques en utilisant la cellule small sample adapter SSA14.

2.1.5. Le séchage et le traitement thermique.

2.1.5.1. Le séchage.

Le séchage des couches commence dès la fin du dépôt et la mise à l'air, mais à une vitesse très faible. Pour accélérer le séchage, on étuve souvent les dépôts à 100°C durant une dizaine de minutes. Ceci permet ensuite entre autre de refaire un dépôt sur le précédent et de pouvoir obtenir des couches plus épaisses ou même faire des dépôts à gradient de composition en faisant évoluer entre chaque dépôt la nature des composés de l'encre. Ce dernier point peut être avantageux pour faire un accord dilatométrique de différents matériaux devant être assemblés. En effet, le mélange progressif des composés dans les encres permet une adaptation du coefficient de dilatation entre les deux phases actives différentes à assembler.

2.1.5.2. Le traitement thermique.

Le traitement thermique est l'étape qui donne aux couches leurs caractéristiques finales, mais aussi une certaine continuité physique et une résistance mécanique. Comme vu précédemment, les traitements thermiques avec un liant minéral s'opèrent le plus souvent vers 800-950°C si c'est un verre et à plus haute température si c'est un liant réactif. La Figure II-9 représente un cycle thermique type d'une couche épaisse avec un liant de type verrier.

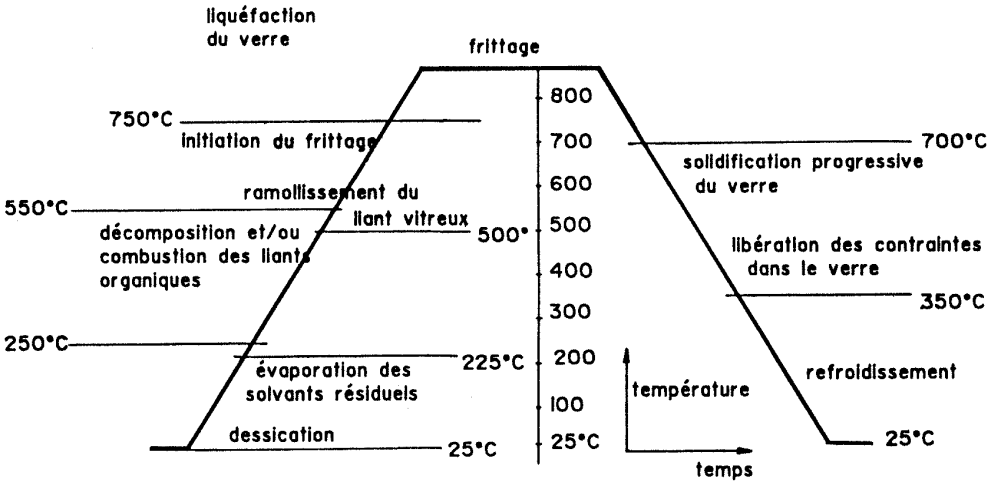


Figure II-9 : Cycle de traitement thermique d'une couche [3].

La montée et la descente en température sont ponctuées par des phénomènes physiques et physico-chimiques détaillés ensuite :

- ✓ élimination du solvant de l'ambiante à 200°C,
- ✓ décomposition du solvant et du liant de 200°C à 550°C,
- ✓ début du ramollissement du liant minéral de 550°C à 700°C,
- ✓ de 700-750°C au palier, c'est la période où le verre mouille le substrat ou réagit avec la phase active. Il y a aussi frittage du matériau actif,
- ✓ solidification du verre au refroidissement de 700 à 350°C,
- ✓ et refroidissement de la couche avec apparition de contraintes mécaniques résiduelles de 350°C à l'ambiante.

En fait, ces températures ne sont qu'indicatives, elles peuvent varier en fonction des composés organiques choisis, tout comme la température de palier et la température de ramollissement des verres varient en fonction des matériaux choisis. Le choix d'un traitement thermique est donc tributaire des matériaux employés et des caractéristiques visées de la couche après recuit.

La double exigence d'avoir une bonne tenue mécanique de la couche sur le substrat, et de conserver des propriétés particulières de la couche est souvent contradictoire. En effet, si on améliore l'interface substrat liant et/ou matériau actif, on détériore les propriétés de la phase active car il y a réaction entre le liant et le matériau actif. D'ailleurs, dans le cadre de notre utilisation en tant que pile à combustible, la présence d'un liant minéral de type verrier n'est pas souhaitable, car il risque fort de s'insérer aux interfaces en augmentant de façon drastique la résistivité du système. En conclusion, de nombreux paramètres influencent la réalisation et les caractéristiques finales

d'une couche déposée par sérigraphie. Et même si de nombreux fabricants comme DuPont de Nemours, Héraeus ou ESL ont réalisé des études de compréhension sur le sujet, la sérigraphie est un procédé qui reste avec un fort savoir-faire industriel non publié.

2.2. L'activité sérigraphie au laboratoire et pour les piles.

L'activité sérigraphie a débuté pour la réalisation en format pré-industriel de capteurs de gaz sur substrats alumine et microélectronique silice. Les recherches et le développement de la technique ont été menés par B. Rivière durant sa thèse de doctorat au laboratoire [5]. Pour cette thèse, un appareillage semi-automatique de la société Aurel Model C890 a été acheté en 1999. La Figure II-10 montre une photo de cet appareillage. Si le déplacement des raclettes est mécanique, l'application de la pression et le reste du fonctionnement est pneumatique.

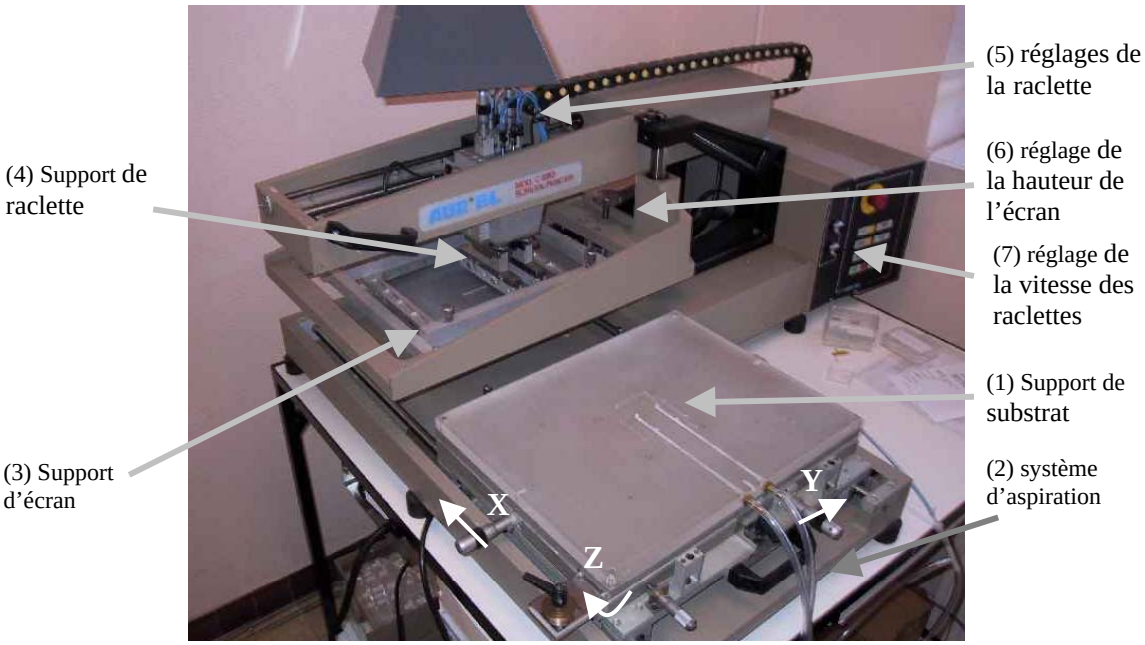


Figure II-10 : Machine semi-automatique de sérigraphie « Aurel Model C890 ».

Les substrats sont placés sur un support (1) et y sont maintenus grâce à un système d'aspiration (2). Après un premier dépôt sur un mylar positionné sur le support des substrats, on peut ajuster le positionnement du substrat pour le faire coïncider avec le motif à déposer. Pour ce faire, il y a un réglage sur les axes X et Y du support de substrat (1) sur ± 25 mm et un réglage d'horizontalité (Z) de ± 5°.

Des écrans carrés de 25 ou 30 cm de côtés peuvent être fixés sur le support machine (3) permettant d'avoir une surface maximum de dépôt de 15×15 cm². Les supports de raclettes (4) utilisent des raclettes à section carrée d'une longueur de 16 ou 24 cm après modifications. Le parallélisme des raclettes avec le support des substrats (1) peut être réglé.

Pour finir, un bloc de réglage (5) permet de faire varier la hauteur de la raclette pour l'ajuster aux différentes hauteurs de substrats possibles, et de faire varier la pression de la raclette sur le substrat pour l'adapter à la rhéologie de l'encre. La hauteur de l'écran peut aussi être ajustée (6) pour s'adapter elle aussi à différentes hauteurs de substrats. Enfin, le réglage de la vitesse des raclettes aller et retour se fait sur la console de commande de l'appareil (7), tout comme le mode d'impression choisi (automatique ou manuel, aller-retour ou un passage).

Pour l'étude des piles à combustible, des écrans spécifiques ont été réalisés (société MCI) pour permettre le dépôt des électrodes, de l'électrolyte et des collecteurs de courant en or. La Figure II-11 montre la photo de l'écran permettant la réalisation des électrodes et des collecteurs de courant. Ces écrans ont pu servir aussi bien dans le cas des cellules à deux atmosphères séparées que pour les cellules mono atmosphère.

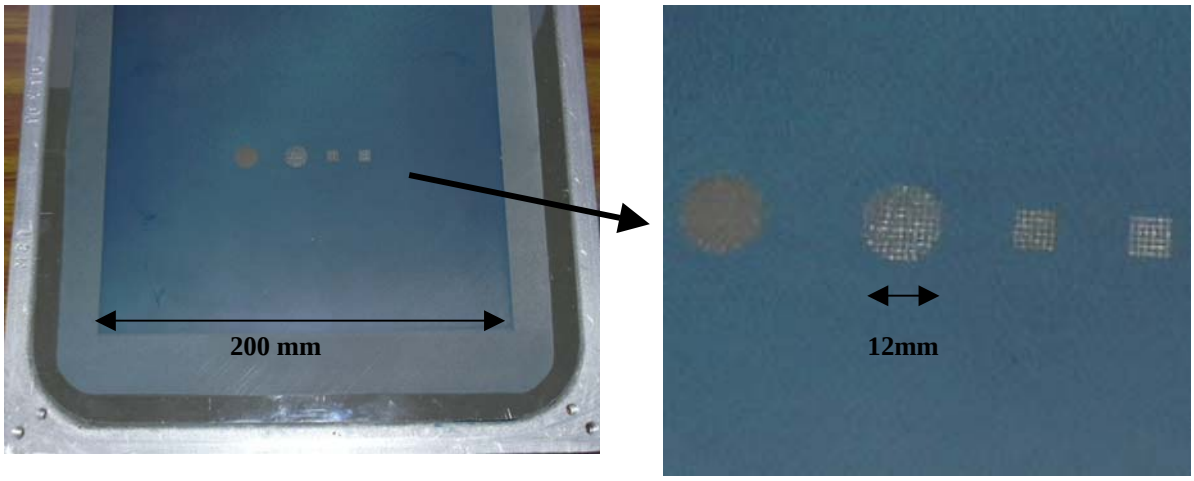


Figure II-11 : Ecran de Sérigraphie pour les électrodes et collecteurs.

Concernant la composition des encres, les propriétés électriques de chaque partie de la pile (électrodes, électrolyte ou collecteurs) étant primordiales, il ne fallait surtout pas les diminuer à cause d'un procédé mal contrôlé. Aussi pour éviter cela, aucun liant permanent du genre fritte de verre n'a été utilisé, ceci pour éviter la création d'une phase non conductrice aux interfaces ou pire encore, d'une phase isolante entre les grains d'une même couche. Les encres ont donc consisté en un mélange des seuls liant et solvant organique avec la phase active (YSZ, LSM ou Ni-YSZ). Pour les collecteurs de courant, une encre d'or commerciale sans liant a été utilisée. L'ensemble de ces résultats et des voies développées pour tenter d'améliorer la densité des couches de YSZ ainsi réalisées seront abordés plus en détails dans les chapitres suivants.

Après cette présentation de la technique qui a été la plus utilisée pour réaliser les dispositifs testés, la partie suivante présente la technique d'impédance complexe qui nous a permis de contrôler la qualité des propriétés électriques de nos couches ou pastilles de nos divers matériaux.

Cette partie présente d'abord la technique et ce qu'elle apporte comme informations, puis elle présentera les montages utilisés permettant les mesures.

3. L'impédance complexe.

La caractérisation des propriétés électriques d'un matériau et de tout milieu en général, nécessite d'exciter ce dernier sous un champ et d'observer ensuite sa réponse.

Dans le cas des matériaux présentant une conductivité électronique prépondérante ou unique, leur étude est simplifiée du fait de la libre circulation possible des électrons du circuit au matériau et inversement, et ce sont en général des techniques en courant continu qui sont utilisées.

Dans le cas de matériaux à conduction ionique comme les électrolytes des piles à combustible, l'étude est plus difficile. En effet, ces matériaux ont des propriétés électriques mais pas à cause d'un mouvement d'électrons. Dans cette situation, si on place le matériau sous un champ électrique continu, il va se produire au cours du temps une accumulation des ions aux électrodes, et le matériau deviendra de plus en plus résistant jusqu'à empêcher complètement tout passage de courant ; on a un isolant.

Pour pouvoir caractériser la conductivité de ces matériaux, l'utilisation d'un courant alternatif permet d'éviter ce phénomène de polarisation aux électrodes dû à l'accumulation des charges sous champ continu. Dans ces conditions, il est alors possible de mesurer des valeurs de résistance stables dans le temps et surtout reproductibles. De plus, comme on le verra dans la suite, l'utilisation d'un courant alternatif pour étudier les matériaux à conduction ionique permet de caractériser les différents comportements résistifs et/ou capacitifs susceptibles de se produire au niveau du dispositif.

Cette technique dite de spectroscopie d'impédance, ou d'impédance complexe, est largement utilisée dans le domaine de l'électrochimie des liquides, et a été adaptée et développée à l'étude des solides par les travaux de J. E. Bauerle [8]. Elle n'a cessé depuis d'être développée et présente le grand avantage de permettre de séparer et d'identifier les différentes contributions attribuables à la structure interne du matériau et aux interfaces matériau-électrodes, selon la fréquence utilisée.

3.1. Principe de la technique.

3.1.1. Principe général [10].

L'impédance électrique, notée $Z(\omega)$, d'un circuit électrique ou ici d'un matériau soumis à un courant alternatif, correspond au rapport entre la tension sinusoïdale appliquée $U=U_0\exp(i\omega t)$ et le courant résultant $I=I_0\exp(i\omega t+\phi)$.

$Z(\omega)$ est donc un nombre complexe de valeur $Z_0\exp(-i\phi)$. L'impédance Z peut donc être représentée en coordonnées polaires par son module $|Z|$ et sa phase ϕ, ou en coordonnées cartésiennes par sa partie réelle et imaginaire que l'on note par $Z(\omega)=Re(Z)+iIm(Z)=Z'+iZ''$.

En faisant ensuite varier la pulsation ω de la tension appliquée, le vecteur de l'impédance Z va décrire dans le plan complexe une courbe, appelé aussi diagramme de Nyquist, qui sera caractéristique du système étudié dans le domaine de fréquence considéré.

L'impédance complexe est donc une méthode permettant d'étudier les propriétés électriques de matériaux à conduction non électronique en leur appliquant une tension sinusoïdale. La variation de la fréquence de la tension appliquée permet ensuite d'avoir une courbe décrivant le système étudié et, plus le domaine de fréquence sera large, plus la compréhension du matériau, voir des phénomènes aux électrodes sera décrit par les courbes obtenues.

3.1.2. Application aux conducteurs ioniques.

Comme il a pu être vu précédemment, les matériaux de piles sont dopés, par exemple la zircone est dopée par de l'oxyde d'yttrium. Le dopage apporte dans le matériau une création de défauts ionisés et de lacunes qui sous l'effet d'un champ électrique peuvent se déplacer, rendant le matériau conducteur. Pour les conducteurs ioniques, ce phénomène est de plus thermiquement activé.

Pour les piles à combustible à oxydes solides, les matériaux d'électrolyte ou d'électrode sont constitués à partir de poudres conductrices frittées. Les échantillons sont donc un assemblage de grains de la poudre de départ solidaires les uns des autres par des interfaces créées lors du frittage et que l'on appelle joints de grains.

L'impédance complexe permet lors de l'étude de ces matériaux de pouvoir séparer les différentes contributions du matériau apportées à la conductivité totale de ce dernier. En effet, les réponses électriques dans un plan complexe des grains (le matériau en lui même) et des joints de grains et autres défauts sont différentes, et cette différence permet leur identification et ensuite de quantifier leur apport dans la conductivité totale. En faisant varier la fréquence du champ appliqué sur le matériau sur un domaine assez large, on peut identifier 3 domaines bien distincts, suivant la qualité du dispositif, qui sont [9] :

- ✓ Aux basses fréquences, quelques Hertz et moins, on observe les phénomènes qui peuvent se produire aux électrodes. La contribution de l'électrode est à la fois résistive et capacitive dans la majorité des cas sauf dans celui où l'électrode est dite « bloquante ». Elle ne permet alors aucun échange électronique ou de matière avec le matériau étudié, et dans ce cas, la contribution de l'électrode n'est que capacitive : on

a donc une droite verticale dans le diagramme de Nyquist. Intégrant plusieurs contributions (adsorption des gaz à la surface de l'électrode, dissociation, diffusion…) la forme de cette contribution dans le diagramme de Nyquist ressemble en général à un arc de cercle plus ou moins déformé en fonction des contributions mises en jeu.

- ✓ Aux moyennes fréquences, de l'ordre du kiloHertz, on observe la contribution de la microstructure du matériau qui dépend de la poudre de départ et du procédé de mise en forme. Cette contribution résistive et capacitive est représentée par un arc de cercle dans le diagramme de Nyquist. Cette contribution, dite facteur de blocage, représente les joints de grains mais aussi les micro-fissures qui ont pu apparaître ou la porosité inter-granulaire. Tout défaut présent aux interfaces entre les grains contribuera à augmenter la valeur de ce facteur de blocage.
- ✓ Enfin, aux hautes fréquences, de l'ordre du mégaHertz, on observe la contribution du matériau étudié, c'est-à-dire les grains. Pour un matériau semi-conducteur, la contribution est purement résistive du fait que ce sont des électrons qui sont les porteurs de charge. Mais dans le cas d'un conducteur ionique ou les porteurs de charge sont des espèces ionisées et des lacunes, la contribution observée est résistive et capacitive : elle est donc représentée par un arc de cercle dans le diagramme de Nyquist.

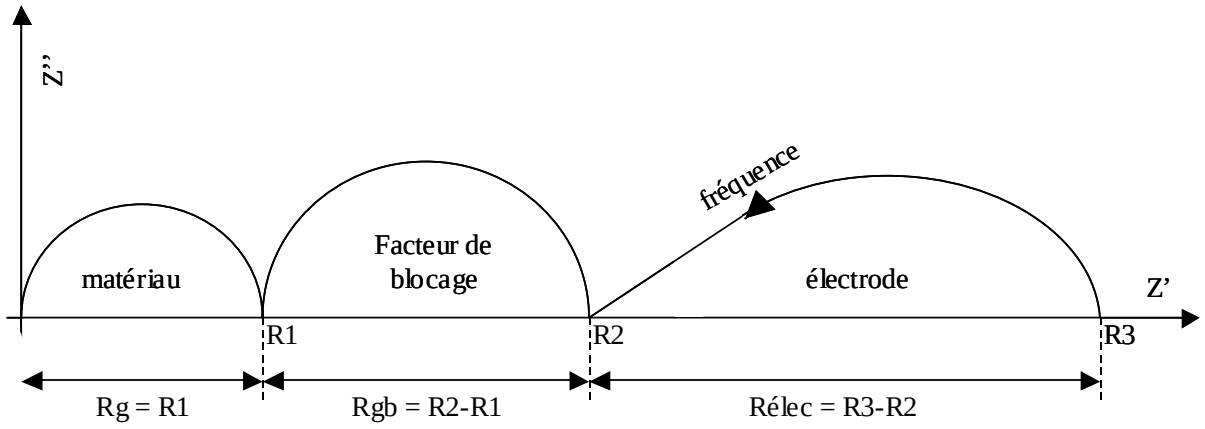


Figure II-12 : Diagramme de Nyquist type, obtenu pour un conducteur ionique.

La Figure II-12 représente un exemple de diagramme de Nyquist qu'il est possible d'obtenir en étudiant un conducteur ionique par impédance complexe. Cette courbe représente le cas le plus général et aussi le plus favorable, les contributions (les différents arcs de cercle) étant très bien identifiées et séparées ce qui permet de les modéliser facilement. Dans la réalité, les différentes

contributions étant le plus souvent superposées, il est donc plus délicat d'extraire les caractéristiques de chaque contribution lors de la modélisation.

La modélisation des diagrammes d'impédance complexe se fait par analogie avec les circuits électriques, par la mise en série de résistances avec des circuits RC parallèles ou plus complexes encore. Dans des cas plus particuliers, il peut apparaître des composantes inductives qui sont souvent imputables à des éléments extérieurs comme la bobine chauffante d'un four électrique. Il est donc nécessaire de bien isoler l'échantillon de l'extérieur par une cage de faraday pour s'affranchir de ces problèmes.

Dans le cadre de notre étude, seule la caractérisation des matériaux a été traitée. Donc dans le diagramme de la Figure II-12 seul les deux premiers arcs de cercles à haute et moyenne fréquence sont importants. Nous n'avons jamais essayé de caractériser la contribution des électrodes, et d'ailleurs, dans chaque expérience, nous déposons des électrodes métalliques par pulvérisation cathodique qui nous assurent un très bon contact électrique et donc une faible résistance à l'interface électrode/matériau. De ce fait, la modélisation des diagrammes obtenus pour la YSZ est simplifiée car deux circuits RC parallèle placés en série suffisent pour modéliser le comportement des grains et du facteur de blocage.

Dans la pratique, le calcul des paramètres résistifs et capacitifs du diagramme est effectué grâce au logiciel Zview, et consiste en la modélisation de tout ou partie du diagramme de Nyquist obtenu par des circuits électriques équivalents préalablement définis. Le paramètre capacitif d'un diagramme d'impédance d'un conducteur ionique réel n'est pas modélisé en général par une capacité pure mais par un élément noté CPE pour « Contant Phase Element ». Le CPE est un élément de modélisation intégré dans le logiciel Zview qui est constitué d'un paramètre de capacité, et d'un paramètre de déphasage α qui représente les défauts du matériau, et dont la valeur est comprise entre 0 et 1. Pour un conducteur ionique présentant peu de défauts, la valeur de α est très proche de 1 ; si la valeur de α est égale à 1, le CPE est alors équivalent à une capacité pure de même valeur que le paramètre capacitif du CPE modélisé.

La modélisation par le logiciel Zview des deux arcs de cercle (matériau et facteur de blocage) de la Figure II-12 donne les informations suivantes :

- ✓ pour les paramètres résistifs, les valeurs de Rg et Rgb,
- ✓ pour les termes capacitifs, la valeur de capacité et le coefficient α de chacun des arcs de cercle.

Au terme de la modélisation nous avons donc pour chaque arc de cercle un triplet résistance, capacité et déphasage α qui décrit ainsi le diagramme pour toutes les températures de l'essai. Il est

ensuite possible de calculer la conductivité du matériau à une température donnée avec la relation suivante :

$$\sigma = \frac{l}{RS} \qquad \text{Eq. II-1}$$

où l représente la distance entre les électrodes métalliques déposées sur le matériau, S la surface active de ces électrodes et R la somme de Rg et Rgb modélisées par Zview au préalable. Il est bien entendu possible de ne calculer que la conductivité des grains ou du facteur de blocage en ne prenant en compte alors que Rg ou Rgb au lieu de la somme des deux.

La conductivité électrique (ionique) est un phénomène thermiquement activé qui obéit à une loi d'Arrhenius comme le montre l'équation suivante :

$$\sigma T = A\exp\left(\frac{-Ea}{kT}\right) \qquad \text{Eq. II-2}$$

où A est une constante pré-exponentielle, Ea l'énergie d'activation du matériau testé et k la constante de Boltzmann. Le tracé des points expérimentaux dans le diagramme d'Arrhenius nous permet donc de déterminer l'énergie d'activation. Il est alors possible d'extrapoler cette relation pour calculer des valeur de conductivité à plus haute température si l'on suppose que le mécanisme de conduction est inchangé. Les valeurs à 1000°C présentées dans les chapitres suivants pour les matériaux que nous avons utilisés sont les résultats d'extrapolations obtenus avec la relation d'Arrhenius (Eq. II-2).

3.1.3. Cas particulier des électrodes.

Les électrodes utilisées pour les piles à combustible sont soit des conducteurs électroniques purs (métaux nobles ou oxydes), soit des conducteurs mixtes présentant une conductivité électronique et ionique.

Les matériaux d'électrodes que nous avons utilisés, LSM pour la cathode et un cermet de nickel zircone pour l'anode, présentent respectivement une conduction électronique et une conduction mixte. Dans nos caractérisations nous n'avons mesuré que la conduction d'origine électronique, et pour ce faire, nous avons utilisé la méthode Van der Pauw qui sera expliquée dans le chapitre 4.

3.2. Les montages utilisés au laboratoire.

Cette dernière partie s'attache à présenter les montages expérimentaux qui ont été utilisés pour permettre la caractérisation des matériaux d'électrolyte (YSZ) et d'électrode (LSM et le cermet Ni-YSZ) de nos piles.

3.2.1. L'impédancemètre.

Comme précédemment dit, nous avons utilisé la spectroscopie d'impédance simplement pour mesurer les propriétés intrinsèques de nos matériaux. Les phénomènes aux interfaces électrodes-électrolyte n'ont pas été étudiés.

Dans ces conditions, la caractérisation par impédance complexe des matériaux a été réalisée avec un impédancemètre HP4192A pouvant mesurer des matériaux ayant une impédance comprise entre 0,1 mΩ et 1,3 MΩ sous un balayage en fréquence compris entre 5 Hz et 13 MHz. Lors des travaux précédents [11] et des mesures effectuées sur nos matériaux, l'amplitude du signal appliqué a été de 100 mV.

L'acquisition des points durant le balayage en fréquence est effectuée avec un programme LabView développé au laboratoire. Les fichiers sont ensuite exportables vers le logiciel Zview pour être modélisés.

3.2.2. Les montages expérimentaux.

3.2.2.1. Montage à pointes sur plaque chauffante.

Le premier montage utilisé consiste en une plaque équipée de carottes chauffantes sous cloche hermétique permettant de travailler sous diverses atmosphères. Cet appareillage permet de faire une mesure rapide sur des pastilles de plus ou moins grandes tailles (plusieurs centimètres). Enfin, ce montage représenté Figure II-13 est un montage par pointes pour lesquelles le contact mécanique est assuré par des masselottes. Ce petit montage rapide à mettre en œuvre permet donc de faire des mesures d'impédance deux pointes sous atmosphères contrôlées entre l'ambiante et 500°C au maximum.

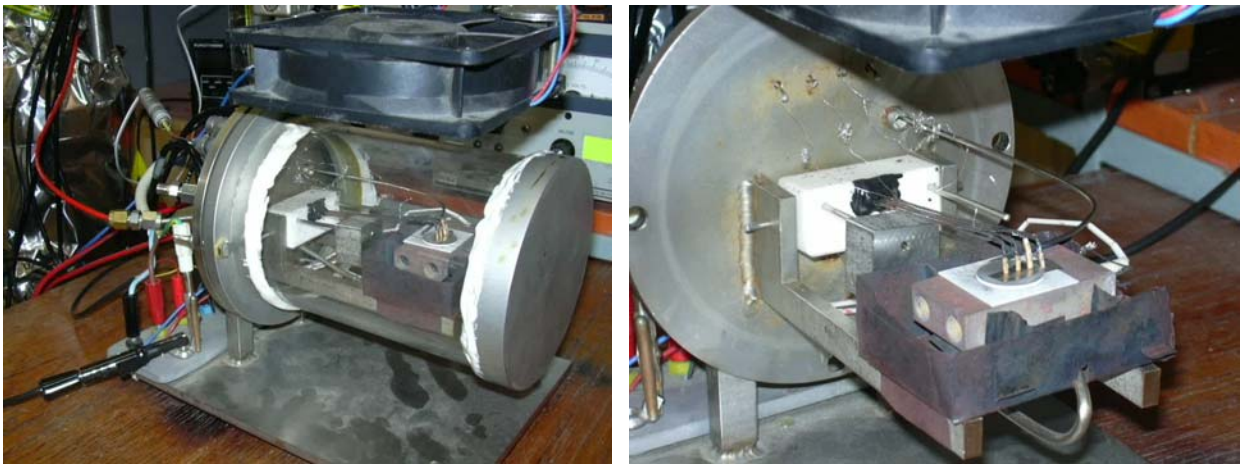


Figure II-13 : Montage à pointes sur plaque chauffante.

Ce type de montage permet enfin de pouvoir tester deux échantillons en même temps grâce à ses 4 pointes.

3.2.2.2. Montage à pointes dans un four.

Pour réaliser des mesures à plus hautes températures, un four vertical est utilisé. Le montage est plus long à mettre en œuvre, et la stabilisation en température du montage est plus longue. La mesure est toujours une mesure deux pointes et les pointes sont maintenues mécaniquement sur l'échantillon par des masselottes comme le montre Figure II-14. L'inconvénient de ce montage est qu'il n'est pas possible de caractériser des échantillons de trop grande taille (< 1 centimètre).

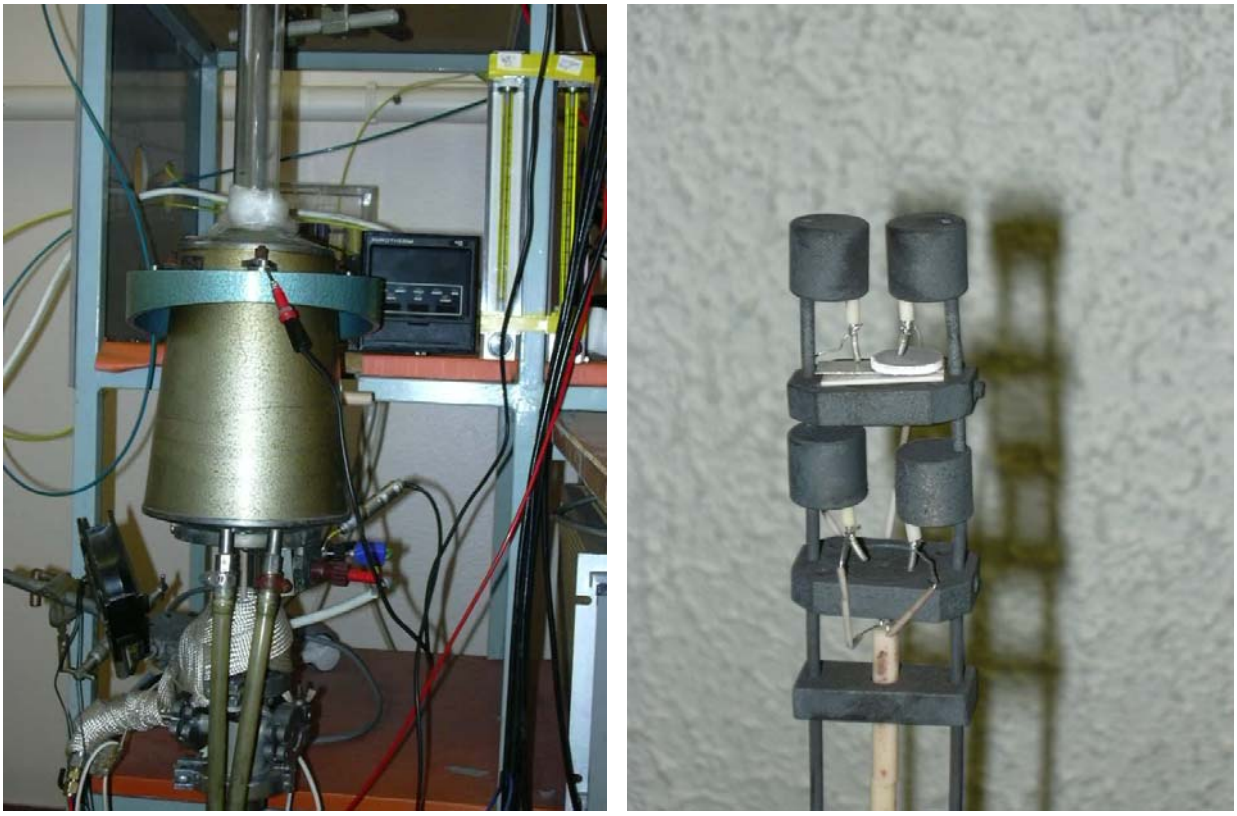


Figure II-14 : Montage à pointes dans un four vertical.

Une fois l'échantillon positionné, l'ensemble du montage est inséré dans un tube en quartz fermé hermétiquement permettant un contrôle de l'atmosphère. L'utilisation d'un four permet de faire des caractérisations électriques de l'ambiante à 850°C. Il est possible de caractériser deux échantillons en même temps. Un thermocouple intégré au porte-échantillon permet de mesurer la température au voisinage de l'échantillon.

Pour chacun des deux systèmes précédents (plaque chauffante et four), il est possible de travailler avec différentes géométries d'électrodes sur l'échantillon : sur les faces opposées ou coplanaires. Le chapitre suivant montre qu'il faut cependant prendre quelques précautions quand on utilise l'une ou l'autre de ces géométries (cf. chapitre III, § 4.4)

Références bibliographiques

[1] **Institut National de Recherche et de Sécurité**, Guide pratique de ventilation : la sérigraphie, **Edition INRS ED 711**, ISSN 0007-9952, ISBN 2-85599-819-0 (1988).

[2] **M. Monneraye**, Les encres sérigraphiables en microélectronique hybrides, **Acta Electronica**, 21 [4], pp. 263-281 (1978).

[3] **Y. Chable**, Circuits hybrides à couches épaisses, **Masson**, ISSN 0338-1455, ISBN 2-225-83920-4 (1993).

[4] **P. Abelard, P.Boch**, Propriétés et applications des céramiques, **HERMES Science publications**, ISBN 2-7462-0192-5, pp. 212 (2001).

[5] **B. Rivière**, Optimisation du procédé de sérigraphie pour la réalisation de capteurs de gaz en couche épaisse. Etude de la compatibilité avec la technologie microélectronique, **Thèse**, Ecole des Mines de Saint-Etienne, pp. 33-56 (2004).

[6] **H. Baudry, F. Franconville**, Encres sérigraphiables pour haute définition. Rhéologie et impression, **Acta Electronica**, 21 [4], pp. 283-295 (1978).

[7] **H. Baudry**, Rhéologie des encres : leur aptitude à la sérigraphie, **Electron & Micro-électron**, 226, pp. 38-41 (1976).

[8] **J.E. Bauerle**, Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method, **J. Phys. Chem. Solids**, 30, pp. 2657 (1969).

[9] **E. Schouler, M. Kleitz, C. Desportes**, Application selon Bauerle du tracé des diagrammes d'admittance complexe en électrochimie des solides, **J. Chimie Physique**, 70 [6], pp. 923-935 (1973).

[10] **C. Déportes, M. Duclot, P. Fabry, J. Fouletier, A. Hammou, M. Kleitz, E. Siebert, J.L. Souquet**, Electrochimie des solides, **Presses Universitaires de Grenoble**, ISBN 2.7061.0585.1 (1994).

[11] **N. Guillet**, Etude d'un capteur de gaz potentiométrique. Influence et rôle des espèces oxygénées de surface sur la réponse électrique, **Thèse**, INPG et ENSM-SE (2001).

Chapitre III. Réalisation de l'électrolyte YSZ.

1. Introduction.

Ce chapitre concerne la réalisation de l'électrolyte YSZ devant servir pour les tests de pile à combustible. L'enjeu de début de thèse a été d'étudier la faisabilité de piles avec un électrolyte en couche épaisse (20-40µm) déposé par sérigraphie. Le but n'a donc pas été d'améliorer un système existant ou de rejoindre les performances de laboratoires travaillant depuis de nombreuses années dans le domaine, mais de savoir si les performances d'un système « tout sérigraphie » pouvaient être satisfaisantes. Avant de s'assurer de la faisabilité et de la validité d'un tel système, il a été choisi de procéder à des comparaisons avec des systèmes plus « classiques » sur électrolyte support réalisés au sein du laboratoire.

C'est pourquoi une étude complète des pastilles de YSZ a été menée avant de considérer les couches par sérigraphie. Ce chapitre présente donc ces résultats, avec dans un premier temps une caractérisation physico-chimique complète de la poudre commerciale qui a été achetée après les premiers tests sur d'autres poudres. Puis, dans une seconde partie, la réalisation et la caractérisation de ces pastilles sont présentées, pour enfin finir par l'étude des couches déposées par sérigraphie.

2. Caractérisation de la poudre initiale.

Les premiers tests sur de la zircone dopée à l'oxyde d'yttrium ont été menés en partenariat ave le Politecnico de Turin. Antonia Simone avait débuté sa thèse en co-tutelle entre le Politecnico (équipe de L. Montanaro) et l'Ecole des Mines (avec C. Pijolat) sur la réalisation de couches minces de YSZ par électrophorèse [1]. Pour ce faire, de la poudre a été élaborée par le Politecnico en utilisant une voie sol-gel (cf. § 4.5.1. de ce chapitre). Les caractérisations par diffraction des rayons X s'assurant de la bonne composition à 8% molaire d'oxyde d'yttrium de cette poudre ont été réalisées au Politecnico. Pour la suite de la co-tutelle de cette thèse, les caractérisations électriques par impédance complexe (cf. chapitre II, § 3) ont été réalisées à l'Ecole des Mines. Le diagramme de Nyquist suivant (Figure III-1) est un exemple représentatif des diagrammes obtenus. Il a été réalisé à 400°C sous $5Lh^{-1}$ d'air sur une pastille frittée à 1550°C de YSZ et mise en forme au préalable par un pressage uni-axial à 150 MPa, avec des électrodes de platine en vis-à-vis.

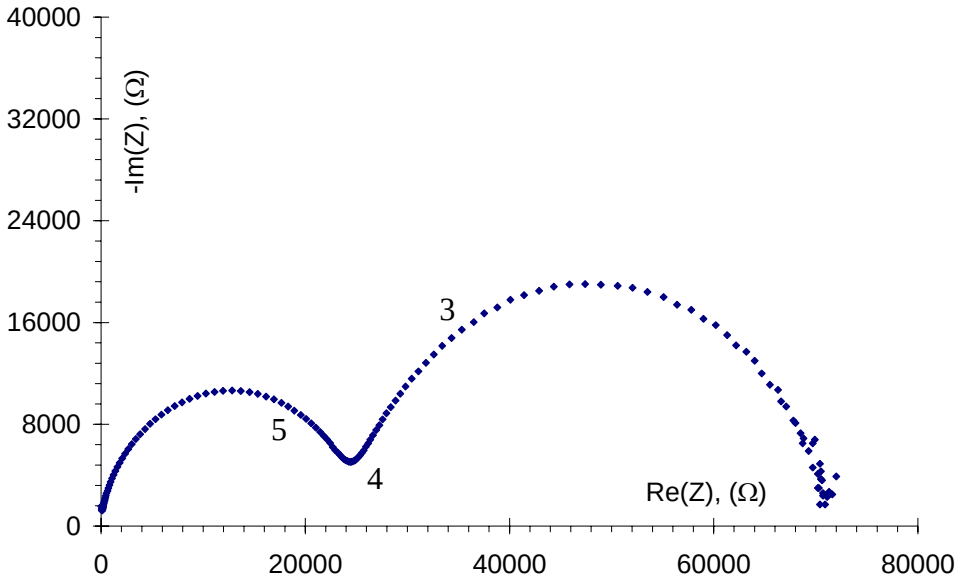


Figure III-1 : Diagramme de Nyquist à 400°C sous air d'une pastille YSZ réalisée par le Politecnico.

On remarque très nettement sur ce diagramme un facteur de blocage significatif aux basses fréquences qui induit une résistance importante de l'électrolyte. En effet, les résultats ont montré une conductivité de ces pastilles 5 à 10 fois moins importante que celle relevée dans la littérature [2]. Ceci peut provenir de nombreuses causes, comme une microstructure mal contrôlée laissant croître des gros grains lors du procédé sol gel, une stabilisation chimique de la poudre non effective laissant donc une migration possible des dopants, ou encore une composition non optimale laissant des grains non dopés ou moins dopés.

Dans le cadre de cette thèse, pour des raisons de temps, il était inenvisageable pour suivre les objectifs fixés au départ, de mettre en place un processus de fabrication de poudre de YSZ répétable, donnant une grande quantité, et donnant une poudre présentant des caractéristiques chimiques mais surtout électriques optimales. Il a donc été choisi d'acheter une poudre commerciale.

La poudre commerciale de zircone dopée avec 8% molaire d'oxyde d'yttrium qui a été choisie provient de la société américaine Superconductive Components Incorporated, SCI (http://www.targetmaterials.com/). Les données fournisseur de cette poudre sont, une pureté de 99,9% et une granulométrie comprise entre 0,5 et 1 µm. Le choix de cette poudre a été dicté par un souci d'avoir une poudre présentant une granulométrie suffisamment fine et mono-disperse de manière à conserver une microstructure fine lors du frittage, tout en étant relativement bon marché.

Dans un premier temps, pour vérifier la pureté de la poudre, des analyses par diffraction des rayons X de cette poudre ont été réalisées au laboratoire sur un diffractomètre Siemens D5000 (Figure III-2). Les diffractogrammes ont effectivement montré que la poudre est constituée de la

seule phase conductrice cubique de YSZ sans phase secondaire non conductrice de la zircone. Les intensités des pics et leur position ont été contrôlées avec une fiche JCPDS (numéro 30-1468) d'une zircone cubique dopée à 8% molaire d'oxyde d'yttrium.

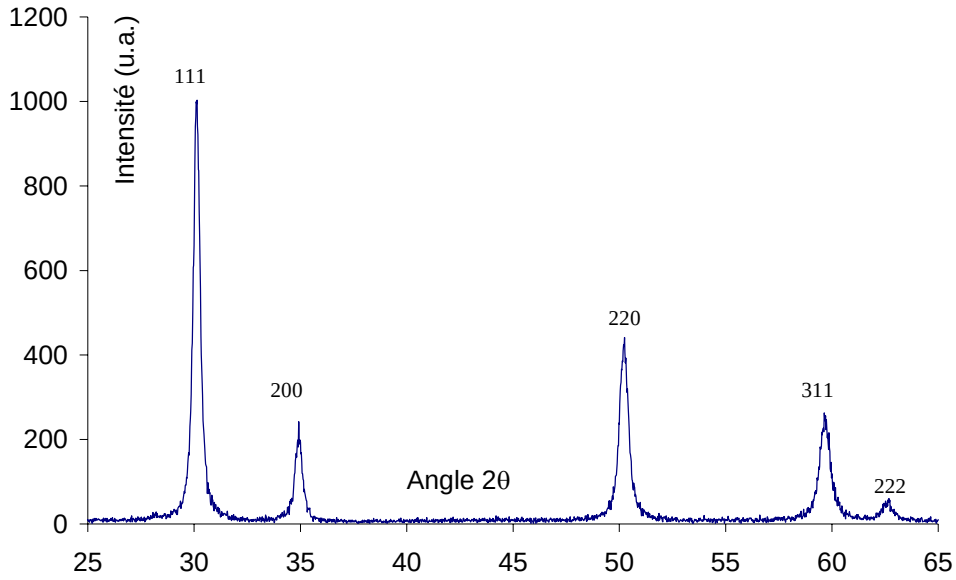


Figure III-2 : Diffractogramme de rayons X de la poudre YSZ Superconductive.

Les analyses au granulomètre laser (Figure III-3) réalisées à partir de la poudre dispersée dans de l'éthanol montrent une répartition granulométrique suivant deux populations :

- ✓ 60% des grains entre 0 et 3 µm,
- ✓ et 40% entre 3 et 6 µm.

Cette répartition granulométrique a été obtenue après un traitement aux ultrasons pendant 5 minutes du mélange poudre-éthanol. Des durées supérieures de dispersion ultrasonore n'ont pas montré de changement de la courbe granulométrique.

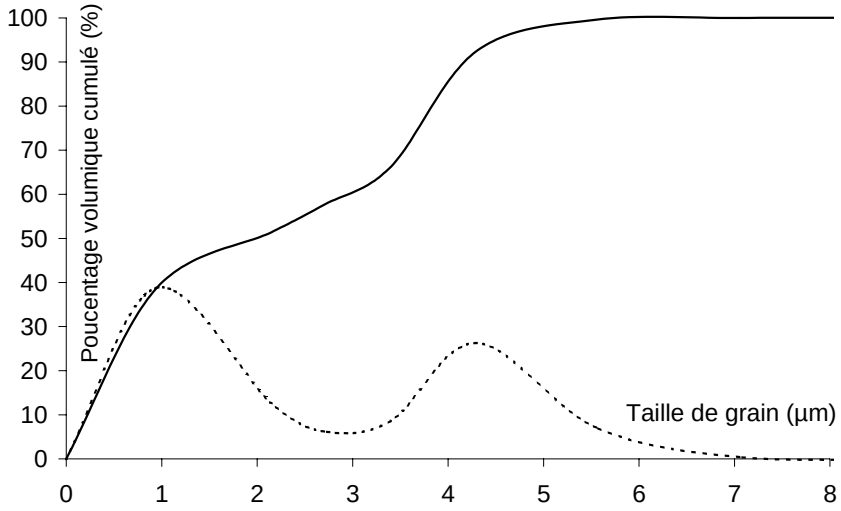
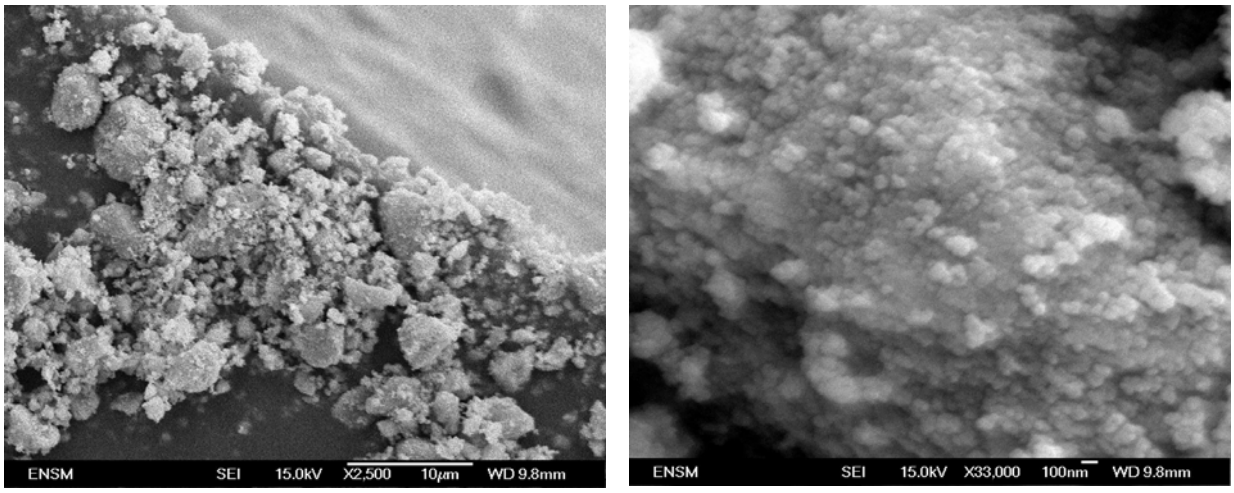


Figure III-3 : Distribution granulométrique de la poudre YSZ Superconductive.

Les mesures de surface spécifique de la poudre par adsorption d'azote donnent une valeur de $20 m^2 g^{-1}$. A partir de cette valeur, et en prenant une masse volumique de 5,971 gcm^{-3} [3] pour la zircone dopée à 8% molaire d'oxyde d'yttrium, on calcule un diamètre moyen des grains de 0,05 µm sur la base de la relation $S = \frac{6}{\rho D}$ supposant une population mono-disperse de grains sphériques.

Cette différence marquée entre les analyses granulométriques et de surface spécifique, laisse penser que la poudre est constituée de grains fins regroupés en agglomérats relativement résistants.



(a) (b)

Figure III-4 : Micrographies électroniques de la poudre YSZ Superconductive.

En effet, les clichés de microscopie électronique font apparaître une poudre constituée principalement d'agglomérats (Figure III-4 a) de l'ordre du micron à 6 ou 7 µm pour les plus gros, en accord avec le résultat du granulomètre laser. Les gros grains semblent constitués de grains élémentaires de l'ordre de 50 nm (Figure III-4 b) comme calculé à partir des mesures de surface spécifique.

La poudre commerciale utilisée ne présente donc pas de phases non conductrices de YSZ et elle est constituée de grains très fins fortement agglomérés.

3. Caractérisation des pastilles frittées.

3.1. Introduction.

La poudre commerciale satisfait donc aux critères de pureté et de granulométrie que nous avions choisis. Après la caractérisation de la poudre il fallait encore la mettre en forme et mesurer alors les caractéristiques physico-chimiques, mais surtout électriques des solides réalisés. Des pastilles réalisées par pressage uni-axial ont donc été caractérisées. Le but n'est pas d'optimiser un

processus de fabrication de pastilles de YSZ denses et très conductrices, mais de connaître les caractéristiques des pastilles que nous avons réalisé en terme de densité et de conductivité. Le chapitre V présente des tests de piles à combustible réalisés sur ces mêmes pastilles que nous avons réalisé au laboratoire. Il était donc préférable de s'assurer de leur conductivité et de leur densité.

3.2. Mise en forme des pastilles.

La propriété la plus importante demandée à un matériau d'électrolyte dans le cadre d'une utilisation pile à combustible, est sa conductivité ionique. Aussi pour caractériser cette dernière, il est nécessaire de mettre en forme la poudre, et le plus simple est de réaliser des pastilles de ce matériau.

Dans une matrice cylindrique de 22 mm de diamètre, des pastilles de YSZ ont été réalisées par pressage uni-axial. La Figure III-5 représente le cycle de pressage effectué. Il est constitué d'un palier à 15 MPa de 30 secondes pour permettre un réarrangement des grains et une évacuation des gaz, et d'un palier de 1 minute à 50 MPa constituant la mise en forme réelle des pastilles.

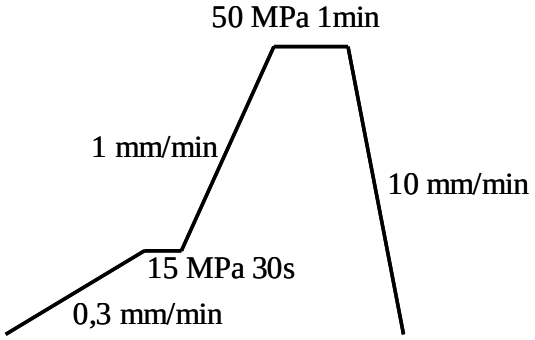


Figure III-5 : Cycle de pressage des pastilles YSZ.

La poudre a été pressée seule, aucun agent de démoulage ou lubrifiant n'a été ajouté. Les pastilles ainsi réalisées se démoulent bien, ont une bonne tenue mécanique, et ne sont ni feuilletées ni ébréchées sur les bords.

Ces pastilles sont ensuite frittées dans un four électrique Netzsch à des températures allant de 1380 à 1550°C pendant des durées de une à six heures et avec des vitesses de montée ou descente en température de quelques degrés à 15°C par minute. Les différents paramètres de frittage des pastilles seront repris et détaillés dans chaque paragraphe le nécessitant par la suite.

3.3. Caractérisations physico-chimiques.

Les caractérisations qui ont été effectuées sont des mesures de surface spécifique et de porosimétrie mercure pour quantifier l'état de densification des pastilles ainsi réalisées. Des pastilles de YSZ ont donc été réalisées suivant le cycle de pressage précédemment décrit. Elles ont ensuite été frittées à 1380, 1500 et 1550°C avec des paliers de 1, 2 ou 6h. Les traitements thermiques les

plus cités dans la littérature pour la YSZ étant des cycles à 1500°C durant 6h avec des vitesses de montée et de descente de 15°C·min^{-1}, nous avons donc testé ce cycle et l'avons comparé à deux autres types de cycle différents. Le premier cycle, développé avec le Politecnico de Turin et considéré comme devant donner le meilleur état de densification consiste à monter à 1550°C pendant 1h à une vitesse de 1°C·min^{-1} et à descendre à 2°C·min^{-1}. Enfin, le second cycle a été étudié au centre SMS de l'Ecole des Mines par M.C. Steil lors de sa thèse [4] et consiste à densifier la YSZ à 1380°C durant 2h avec des vitesses de montée et de descente en température de 15°C·min^{-1}. Grâce à la température de densification réduite, la microstructure fine des frittés était conservée tout en maximisant leur densification. Les résultats suivants présentent la comparaison entre ces différents cycles thermiques en essayant de trouver un compromis entre procédés, état de densification et conductivité ionique pour une application pile à combustible.

3.3.1. Mesures de surface spécifique.

Les mesures sous Krypton sur un appareil ASAP 2000 de Micromeritics ont donné les résultats ci-dessous :

Température de recuit (°C)	*Palier (h)*	*Montée (°C·min^{-1})*	*Descente (°C·min^{-1})*	*Surface spécifique (m²g^{-1})*
1550	1	1	2	0,14
1500	1	1	2	0,11
1500	1	15	15	0,17
1500	6	15	15	0,01
1380	2	15	15	0,34

Tableau III-1 : Récapitulatif des surfaces spécifiques des pastilles de YSZ.

A partir de ces résultats, on remarque que les vitesses de montée ou descente en température n'ont pas d'influence notable sur la surface spécifique des pastilles de YSZ après frittage. Par contre, une température de recuit élevée, et un temps de palier à cette température important conduisent logiquement à des pastilles de YSZ de faible surface spécifique.

3.3.2. Mesures de porosimétrie mercure.

Le Tableau III-2 donne les porosités calculées sur un porosimètre AutoPore IV des pastilles caractérisées précédemment en surface spécifique.

Température de recuit (°C)	*Palier (h)*	*Montée ($°C \cdot min^{-1}$)*	*Descente ($°C \cdot min^{-1}$)*	*Porosité (%)*
1550	1	1	2	8
1500	1	1	2	11
1500	1	15	15	12
1500	6	15	15	4
1380	2	15	15	20

Tableau III-2 : Récapitulatif des porosités des pastilles de YSZ.

Les évolutions de porosité obtenues en fonction des paramètres de préparation des pastilles sont similaires à celles observées pour la surface spécifique. On remarque que les pastilles les plus denses sont obtenues pour le frittage à 1500°C pendant 6h. D'autre part, si l'on compare les deux échantillons frittés à 1500°C pendant 1h mais à des vitesses de montée et descente en température différentes, on ne remarque pas de différence notable (11 et 12% de porosité et 0,11 ou 0,17 m^2g^{-1} de surface spécifique).

3.4. Caractérisations électriques.

Après les caractérisations physico-chimiques des pastilles frittées suivant des cycles différents, nous avons testé la conductivité ionique de ces pastilles. Avant de procéder aux tests proprement dits, des électrodes de platine sont déposées par pulvérisation cathodique sur les surfaces en vis à vis des pastilles. Ces électrodes sont ensuite recuites à 850°C durant 20 minutes pour les stabiliser et éviter une évolution de la structure ou de l'état d'oxydation de ces dernières lors des tests en température.

Les mesures ont été effectuées entre 250 et 550°C sous 5 Lh^{-1} d'air avec le montage à pointes sur plaque chauffante. Les Figure III-6 à Figure III-10 représentent les diagrammes de Nyquist qui ont été obtenus à 350°C pour chacune des pastilles. Le Tableau III-3 rappelle quant à lui les diamètres et épaisseurs de chacun des échantillons de YSZ testés par impédance complexe.

Température de recuit (°C)	*Palier (h)*	*Montée ($°C \cdot min^{-1}$)*	*Descente ($°C \cdot min^{-1}$)*	*Diamètre (cm)*	*Epaisseur (cm)*
1550	1	1	2	1,711	0,133
1500	1	1	2	1,737	0,136
1500	1	15	15	1,73	0,127
1500	6	15	15	1,695	0,095
1380	2	15	15	1,775	0,134

Tableau III-3 : Dimensions des pastilles YSZ testées par impédance complexe.

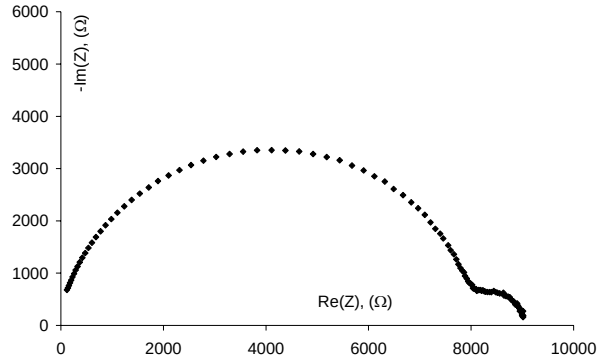


Figure III-6 : Recuit à 1550°C durant 1h.

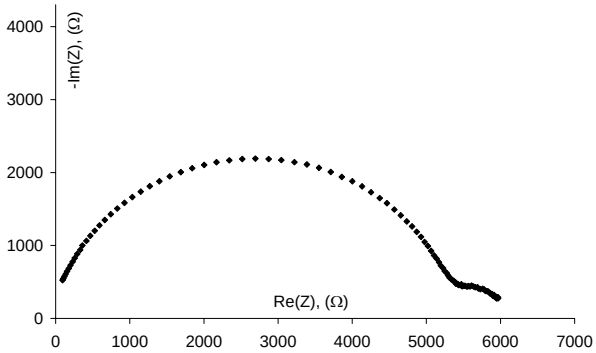


Figure III-7 : Recuit à 1500°C durant 6h.

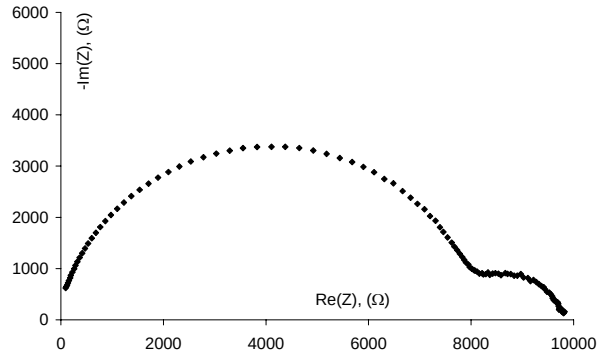


Figure III-8 : Recuit à 1500°C durant 1h montée 15°C·min^{-1}.

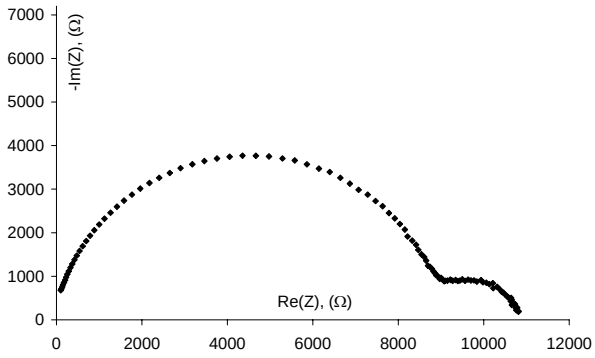


Figure III-9 : Recuit à 1500°C durant 1h montée 1°C·min^{-1}.

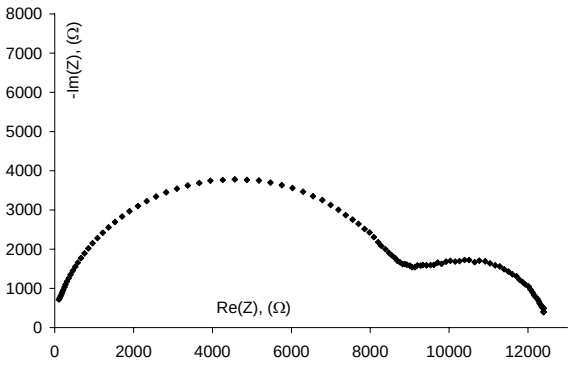


Figure III-10 : Recuit à 1380°C durant 2h.

Température de recuit (°C)	*Palier (h)*	*Montée (°C·min^{-1})*	*Descente (°C·min^{-1})*	*Conductivité mesurée à 550°C (S·cm^{-1})*	*Conductivité extrapolée à 1000°C (S·cm^{-1})*	*Energie d'activation (eV) [R²]*
1550	1	1	2	6,22 10^{-4}	0,09	1,09 [1]
1500	1	1	2	5,48 10^{-4}	0,09	1,1 [1]
1500	1	15	15	5,57 10^{-4}	0,08	1,09 [1]
1500	6	15	15	7,2 10^{-4}	0,12	1,1 [1]
1380	2	15	15	4,86 10^{-4}	0,09	1,12 [0,99]

Tableau III-4 : Récapitulatif des conductivités des pastilles YSZ mesurées à 550°C et leur extrapolation à 1000°C.

Le Tableau III-4 présente les résultats obtenus ; il donne la conductivité mesurée pour chacun des échantillons à 550°C, la conductivité calculée à 1000°C suivant la relation d'Arrhenius développée dans le chapitre précédent, et l'énergie d'activation mesurée ainsi que le coefficient de corrélation des droites de régression linéaire avec les points de la conductivité en coordonnées d'Arrhenius. Les résultats électriques obtenus montrent une bonne corrélation avec les tests physico-chimiques. En effet, la meilleure conductivité qui s'approche de celle de la littérature [2] est obtenue pour les échantillons les plus denses, et donc ceux frittés à haute température avec un temps de palier de quelques heures. Néanmoins, les échantillons recuits à 1380°C pendant 2 heures ont une conductivité équivalente à celle d'échantillons recuits à plus haute température, et proche de la conductivité du meilleur échantillon.

3.5. Conclusions.

Les mesures physico-chimiques de surface spécifique et de porosité comme les mesures électriques établissent le fait que pour avoir une conductivité et une densité de l'électrolyte maximales, il est nécessaire de fritter cette dernière à haute température avec un temps en palier de quelques heures. Cependant, si l'on raisonne en terme de système complet et d'intégration de toutes les parties de la pile dans une fabrication « bas coût », il n'est pas forcément judicieux de fritter à haute température pour avoir les meilleures performances du matériau, mais de privilégier un co-frittage de l'ensemble des parties de la pile. Enfin, dans l'objectif de réaliser des systèmes « tout sérigraphie » il est plus intéressant de fritter à plus basse température l'ensemble des matériaux pour limiter alors les problèmes mécaniques.

4. Couches YSZ sérigraphiées.

4.1. Introduction.

Pour diminuer la température de fonctionnement des piles à combustible, tout en gardant le même matériau d'électrolyte, en l'occurrence dans notre cas la zircone yttriée, il est nécessaire de réduire l'épaisseur de l'électrolyte de manière à réduire la résistance de cette dernière et donc du système. Pour cela, des procédés de dépôts physique ou chimique peuvent être utilisés pour avoir des couches très fines, ou alors des procédés céramiques comme le coulage en bande sont utilisés et permettent d'avoir des couches de l'ordre de la centaine de microns.

Le procédé qui a été retenu au sein du laboratoire est la sérigraphie. Il a été choisi à cause de sa facilité à être mis en place industriellement, de son bas coût et de sa facilité d'utilisation dans les technologies planaires pour obtenir des dépôts uniformes et de géométries variables. Cependant, ce procédé est majoritairement utilisé pour réaliser des électrodes poreuses. Le but de cette partie est donc, de trouver les paramètres optimum de composition et de recuit des encres pour avoir des

performances électriques optimales et des couches les plus denses possibles. Une première partie présente la réalisation des encres et le protocole suivi. La seconde et la dernière partie présenteront quant à elles, la caractérisation physico-chimique et les propriétés électriques des couches.

4.2. Préparation des encres et mise en forme.

Les encres sont réalisées suivant le protocole développé dans le chapitre II consistant en un mélange à la spatule de la poudre commerciale de YSZ avec un liant et un solvant organique commerciaux. L'idée est de faire varier le pourcentage de poudre YSZ, de 70, 80 et 90% massique par rapport au liant organique seul pour étudier l'influence de la composition de l'encre sur la texture des couches. Le Tableau III-5 donne la composition des trois encres ainsi réalisées.

Désignation	*Poudre*	*Liant*	*Solvant*
Encre70	4 g	1,7143 g	20 gouttes
Encre80	4 g	1 g	53 gouttes
Encre90	4 g	0,4444 g	70 gouttes

Tableau III-5 : Composition des encres de sérigraphie à base de YSZ.

Pour les caractérisations physico-chimiques et électriques, les couches sont ensuite déposées sur des substrats d'alumine dense. Entre chaque dépôt, un étuvage à 100°C durant 10 minutes est réalisé. Pour les caractérisations physico-chimiques, six couches successives sont déposées, et pour les mesures électriques, juste deux dépôts sont réalisés de façon à se rapprocher des épaisseurs de couches testées pour les piles qui sont de l'ordre de 40 µm. Enfin, toutes ces couches ont subi un traitement thermique consistant en une montée et une descente en température à 15°C·min^{-1}, avec un palier à 1200, 1350 ou 1500°C durant 1 heure.

Pour un même cycle thermique, les échantillons de différentes compositions ont été réalisés et frittés en même temps. Une série de ces échantillons a servi pour les mesures de surface spécifique et de porosimétrie mercure. L'autre série d'échantillons a servi pour les tests électriques par impédance complexe avant d'être cassés et observés sur leur tranche au microscope électronique.

4.3. Caractérisation physico-chimique des couches.

Les caractérisations physico-chimiques ont consisté en des analyses de surface spécifique sous Krypton, de porosimétrie mercure et des observations en microscopie électronique à balayage. Pour les mesures de surface spécifique et de porosimétrie mercure, six dépôts successifs d'un motif carré de 2,5 cm de côté ont été effectués sur des plaques d'alumine prédécoupées en des carrés de 0,83 cm de côté, comme présenté sur la Figure III-11. Ceci permet ainsi d'avoir une quantité de matière significative pour les analyses et de pouvoir introduire les échantillons dans les appareils en cassant les plaques d'alumine suivant les pré-découpes avant le recuit de ces dernières.

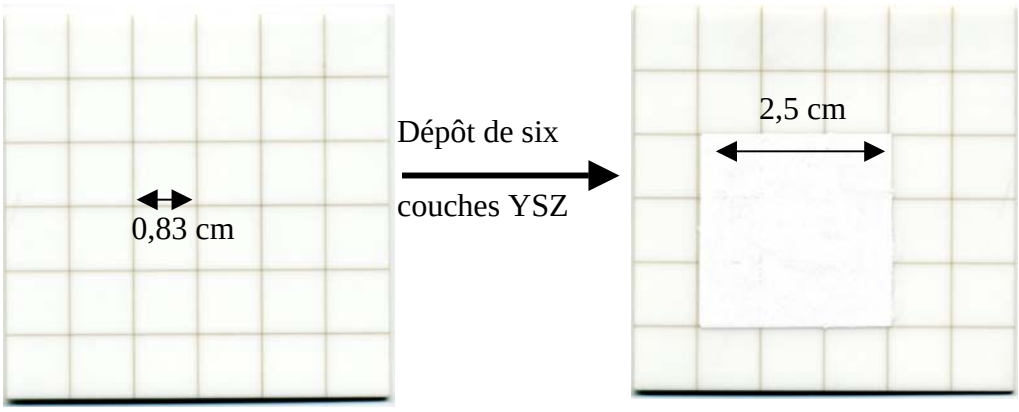


Figure III-11 : Photographie d'un dépôt de YSZ sur alumine avant recuit.

4.3.1. Mesures de surface spécifique.

Les premières mesures effectuées sont des mesures de surface spécifique qui n'endommagent pas l'échantillon. Les mesures ont été réalisées sur un appareil Micromeritics ASAP 2000 sous krypton à cause des faibles surfaces mesurées.

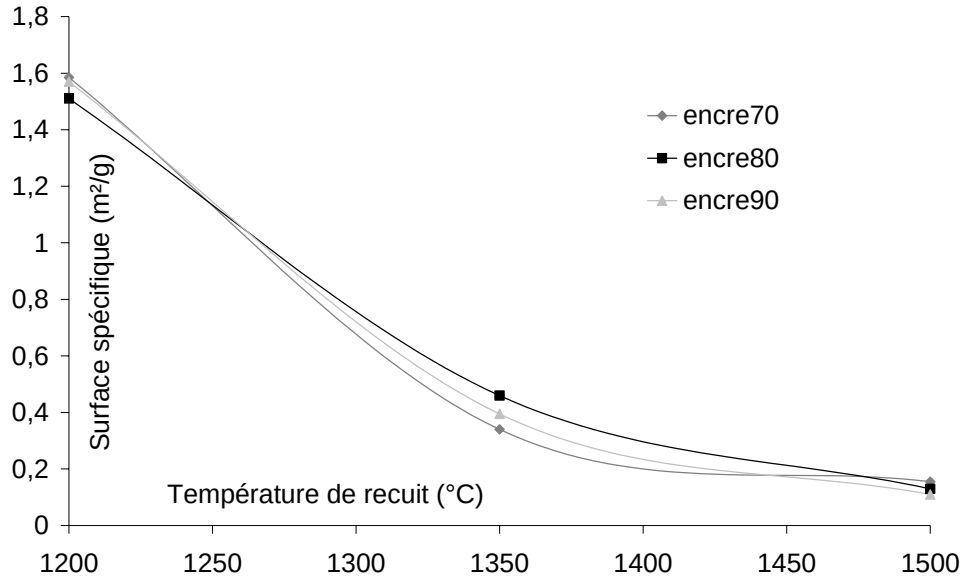


Figure III-12 : Evolution de la surface spécifique des couches en fonction de la température de recuit.

La Figure III-12 donne l'évolution de la surface spécifique des couches en fonction d'une part de la composition des encres, et d'autre part de la température de frittage de ces dernières.

Le Tableau III-6 reprend les données de la figure précédente tout en donnant la moyenne et l'écart type calculé pour trois échantillons différents testés dans les mêmes conditions. Les masses mesurées après recuit montrent un écart faible entre les différents échantillons prouvant que la sérigraphie donne des dépôts homogènes entre différents échantillons.

Température	*Désignation*	*Masse (g)*	*Surface spécifique (m^2g^{-1})*
1200°C	Encre70	0,15 ± 0,01	1,6 ± 0,2
	Encre80	0,17 ± 0,01	1,5 ± 0,1
	Encre90	0,21 ± 0,01	1,6 ± 0,2
1350°C	Encre70	0,15 ± 0,01	0,34 ± 0,03
	Encre80	0,16 ± 0,01	0,5 ± 0,1
	Encre90	0,21 ± 0,01	0,42 ± 0,06
1500°C	Encre70	0,15 ± 0,01	0,16 ± 0,05
	Encre80	0,16 ± 0,01	0,13 ± 0,03
	Encre90	0,21 ± 0,01	0,13 ± 0,02

Tableau III-6 : Caractéristiques des dépôts et de leur surface spécifique.

Les résultats obtenus montrent que la température de recuit joue le rôle le plus important dans la réduction de la surface spécifique des couches. La composition des encres n'a par contre pas d'effet significatif sur la valeur de surface spécifique dans des conditions de recuit identiques.

On remarque aussi que la surface spécifique des couches est équivalente à celle des pastilles recuites à une température équivalente, environ 0,4 m^2g^{-1} pour une couche recuite à 1350°C par rapport à 0,34 m^2g^{-1} pour une pastille frittée à 1380°C, et environ 0,14 m^2g^{-1} pour une couche recuite à 1500°C par rapport à 0,17 m^2g^{-1} pour une pastille frittée à 1500°C pendant 1 heure. Une surface spécifique de 0,14 m^2g^{-1} donne un diamètre de grain d'environ 6,5 µm qui se rapproche alors de la taille des agglomérats initiaux de la poudre. On peut donc penser qu'indépendamment du procédé de mise en forme, on densifie les agglomérats de la poudre sans les fritter entre eux.

4.3.2. Porosité des couches.

Après les mesures de surface spécifique, les échantillons ont été analysés au porosimètre mercure sur un appareil Micromeritics AutoPore IV. Les Figure III-13 et Figure III-14 représentent les courbes typiques obtenues lors de ces essais. Les courbes présentées ici sont celles d'une encre à 70% massique de YSZ recuite à 1200 et 1500°C.

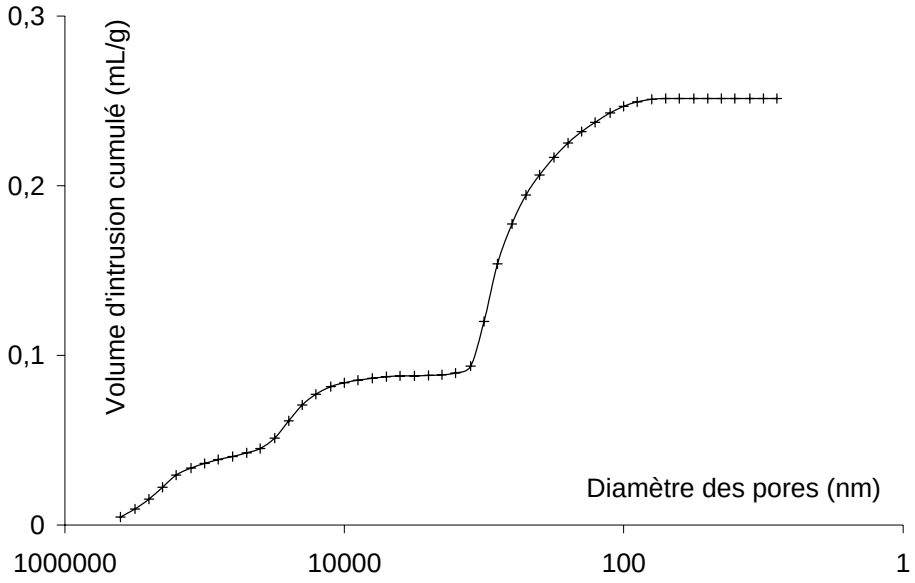


Figure III-13 : Courbe de porosimétrie mercure d'une encre à 70% YSZ recuit à 1200°C.

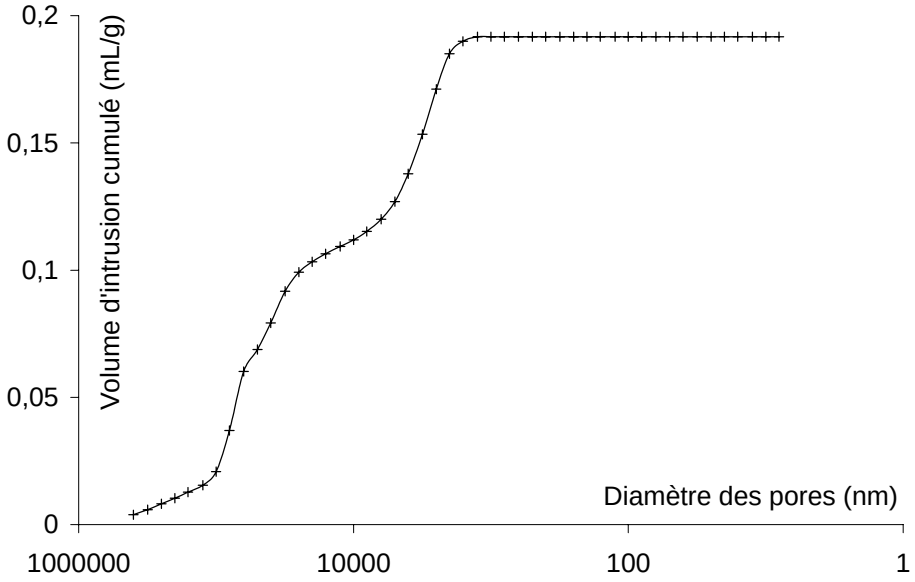


Figure III-14 : Courbe de porosimétrie mercure d'une encre à 70% YSZ recuit à 1500°C.

Les Figure III-15 et Figure III-16 représentent respectivement l'évolution de la porosité, et du diamètre moyen des pores des couches en fonction de la composition et des températures de recuit, calculés par le logiciel du porosimètre. Ces deux graphiques montrent que la porosité des couches reste sensiblement la même pour une composition donnée indépendamment de la température de recuit. Cependant, le diamètre moyen des pores quant à lui augmente. On constate en particulier qu'à 1500°C, la famille des plus petits pores observés à 1200°C (<5000 nm) a disparu (figure III.13 et III.14). Ce phénomène peut s'expliquer par un frittage intra-agglomérat, alors qu'à l'opposé la porosité inter-agglomérat augmente.

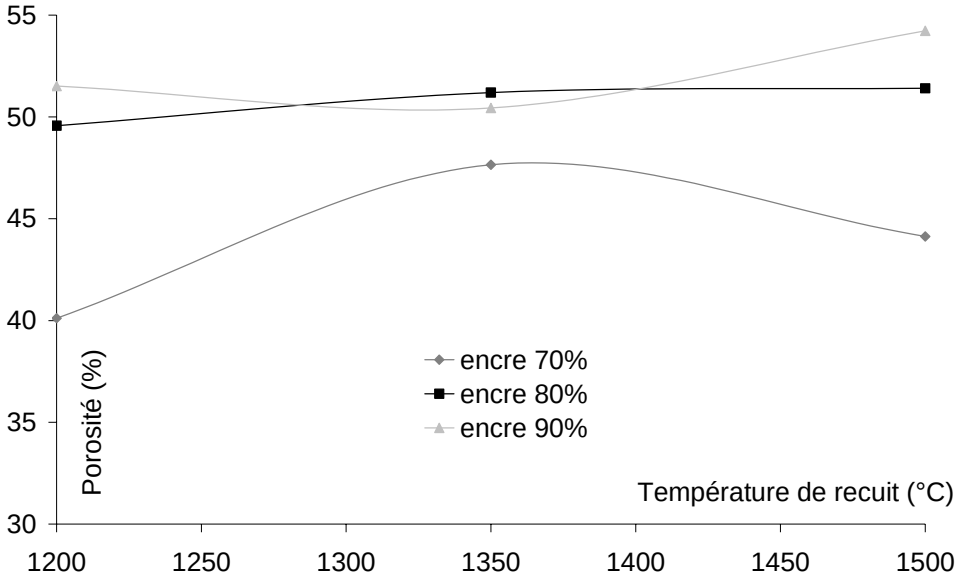


Figure III-15 : Porosité des couches en fonction de la température.

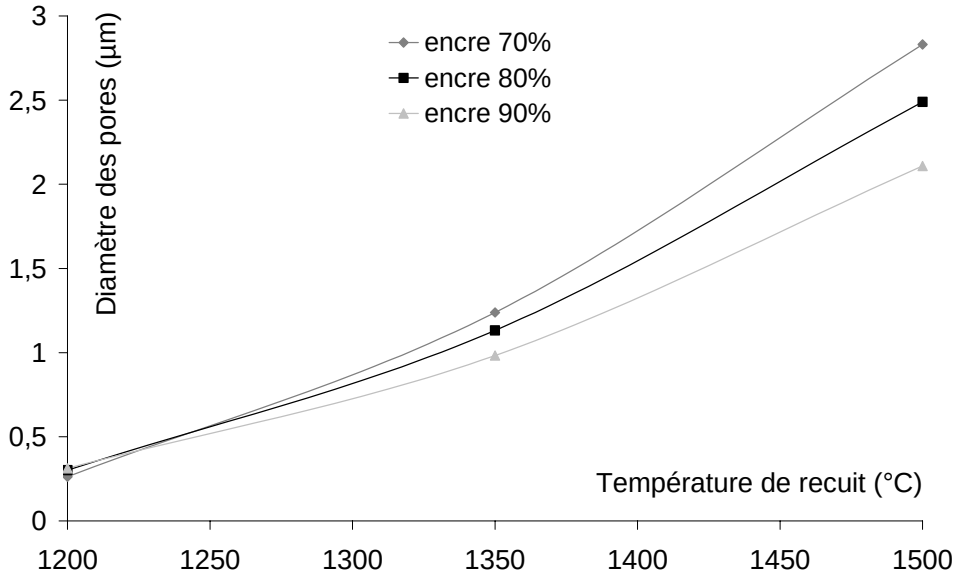


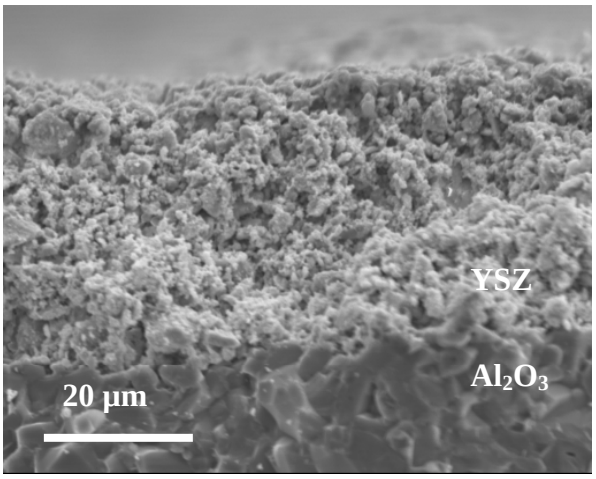
Figure III-16 : Diamètre des pores des couches en fonction de la température.

Température	*Désignation*	*Masse (g)*	*Porosité (%)*
1200°C	Encre70	0,15 ± 0,02	40 ± 12
	Encre80	0,17 ± 0,01	49 ± 6
	Encre90	0,22 ± 0,01	51 ± 3
1350°C	Encre70	0,15 ± 0,01	47 ± 2
	Encre80	0,16 ± 0,01	51 ± 2
	Encre90	0,21 ± 0,01	50 ± 2
1500°C	Encre70	0,16 ± 0,01	44 ± 2
	Encre80	0,15 ± 0,01	51,1 ± 0,1
	Encre90	0,23 ± 0,02	54 ± 5

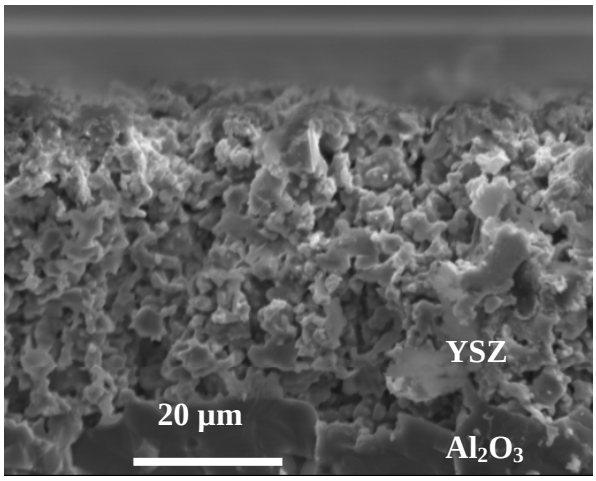
Tableau III-7 : Porosité des couches en fonction de la composition et de la température.

Le Tableau III-7 donne la masse des échantillons étudiés ainsi que leur porosité. L'ensemble des couches étudiées présente une porosité de l'ordre de 50%. Pour le moment, une telle valeur de porosité ne semble pas compatible avec un électrolyte pour un test de pile à combustible conventionnel nécessitant une séparation gazeuse physique entre les compartiments anodique et cathodique.

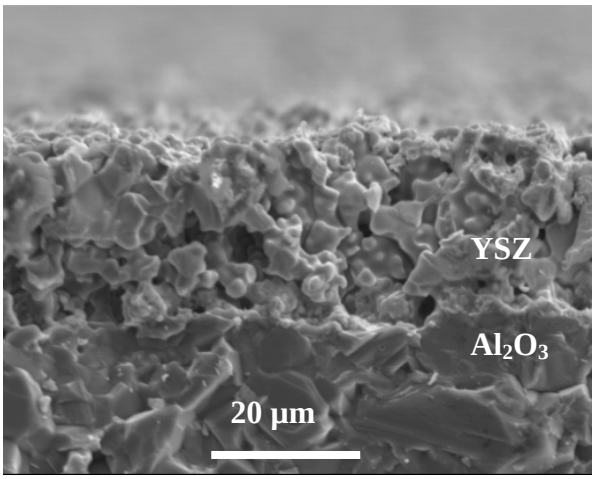
4.3.3. Microscopie électronique à balayage.



(a)



(b)



(c)

Figure III-17 : Micrographies de couches en coupe d'encres à 90% massique de YSZ.

(a) : 1200°C

(b) : 1350°C

(c) : 1500°C

Les trois micrographies de la Figure III-17 représentent des coupes de couches à 90% massique de YSZ. Les observations des couches à 70 ou 80% massique de YSZ ont donné les mêmes résultats (cf. Annexe pour l'ensemble des micrographies). L'observation en microscopie des couches confirme bien les hypothèses d'un début de frittage et d'un grossissement de grain plus prononcé après le recuit à 1500°C.

4.3.4. Conclusions.

Les analyses au porosimètre mercure et au microscope électronique à balayage montrent bien un grossissement des grains donc un frittage des couches, mais pas une densification de ces dernières car la porosité des couches ne diminue pas. Le frittage élimine donc les petits pores et les petits grains ce qui se retrouve bien sur les analyses de surface spécifique par la diminution de la surface en contact du gaz, mais aussi en porosimétrie mercure par le suivi du diamètre des pores.

Ceci montre donc que d'un point de vue strictement morphologique, les couches de YSZ réalisées par sérigraphie sont bien trop poreuses et ne devraient donc pas satisfaire aux conditions requises pour une utilisation en tant qu'électrolyte de pile à combustible. Cependant, des caractérisations électriques de ces couches ont tout de même été menées.

4.4. Caractérisations électriques des couches.

4.4.1. Montages expérimentaux testés.

Le but de cette partie a été de mesurer la conductivité des futures couches testées dans un système pile. Pour ce faire, il est nécessaire de connaître parfaitement le facteur géométrique, c'est à dire l'élément de volume du matériau qui est étudié. Deux montages expérimentaux ont été abordés.

4.4.1.1. Montage en empilement.

Le premier montage étudié est issu des montages classiques d'étude de conductivité sur pastille frittée avec des électrodes en vis-à-vis à la surface de la pastille.

Le problème technologique rencontré ici a été l'impossibilité de réaliser des couches sérigraphiées auto supportées manipulables, et de géométries contrôlée pour pouvoir ensuite déposer des électrodes conductrices sur chaque face. Il fallait donc faire les dépôts des couches par sérigraphie sur un support. Le support choisi est de l'alumine dense fournie par la société Coorstek car ce type de substrat est utilisé pour la réalisation de capteurs de gaz au laboratoire et donc disponible. Avant de faire le dépôt des couches de YSZ, il a fallu prévoir la mise en place des électrodes pour les mesures électriques.

La démarche consiste tout d'abord à réaliser une couche de platine conductrice sur toute la surface du substrat, celle-ci devant rester conductrice après avoir subie les températures de recuits des couches de YSZ. Cette électrode inférieure (Figure III-18) doit avoir une épaisseur suffisante pour être conductrice malgré la rugosité du substrat. Par soucis de coût, des essais ont été réalisés avec des encre de sérigraphie de platine avec une bonne tenue aux hautes températures. Malheureusement, tous les essais menés avec ces encres n'ont pas été satisfaisants, car après recuit,

la couche de platine déposée se rétracte et se décompose alors en îlots indépendants les uns des autres.

Parallèlement, des essais de dépôts par pulvérisation cathodique ont donné entière satisfaction, ce qui nous a conduit a réaliser les dépôts avec cette méthode. Dans un premier temps donc, une couche de platine de 1 μm est déposée sur le substrat d'alumine dense, et l'ensemble est ensuite fritté à 1500°C durant 1 heure. La conductivité sur l'ensemble de la surface de la couche de platine est testée au multimètre ; le dépôt et le recuit des couches de platine sont renouvelés jusqu'à l'obtention de couches parfaitement conductrices sur l'ensemble de la surface des substrats. Cette couche de platine sert d'électrode inférieure à la mesure de conductivité des couches. L'étape suivante consiste à déposer les deux couches de YSZ avec un étuvage de 10 minutes entre les deux dépôts, puis de recuire cette couche aux températures de 1200, 1350 ou 1500°C durant 1 heure avant de tester leur conductivité. Pour cela, une dernière couche de platine de 1 μm est enfin déposée par pulvérisation cathodique sur l'ensemble de la surface de la couche de YSZ. Cette électrode supérieure est ensuite stabilisée à 850°C durant 20 minutes. La Figure III-18 est une illustration de ce montage.

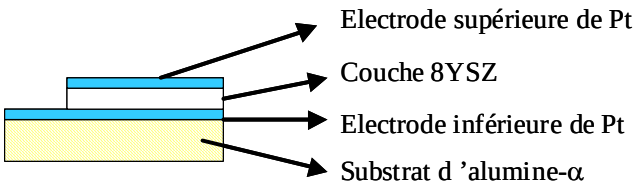


Figure III-18 : Montage expérimental en empilement.

Les mesures d'impédance sous air ($5Lh^{-1}$) et en température sont ensuite réalisées entre les deux électrodes. La formule appliquée permettant le calcul de la conductivité est celle utilisée pour un fritté, $\sigma = \frac{l}{RS}$, où l est l'épaisseur de la couche ou la distance entre les électrodes, S la surface de l'électrode supérieure, et R la résistance de l'électrolyte mesurée par impédance à une température donnée. Dans cette configuration, des problèmes de courts-circuits entre les électrodes supérieure et inférieure sont survenus à température ambiante ou lors du test, rendant inopérante la caractérisation des couches.

Pour répondre à ce problème et conserver une architecture de test en empilement, la surface de l'électrode supérieure a été réduite pour diminuer les chances de trouver une fissure ou un manque de matière dans les couches déposées pouvant provoquer un court-circuit à l'ambiante ou en température. Une électrode cylindrique de 1 mm de diamètre et de 1 μm d'épaisseur est donc déposée par pulvérisation cathodique sur la surface de la couche de YSZ. La Figure III-19 représente ce nouveau montage expérimental.

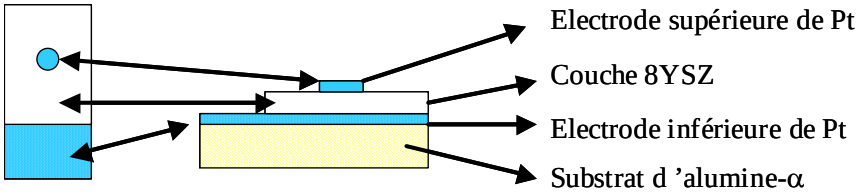


Figure III-19 : Montage expérimental en empilement avec électrode circulaire.

Lors des caractérisations électriques avec ce montage, des courts-circuits entre les électrodes inférieure et supérieure sont aussi apparus sur certains échantillons soit à cause de l'épaisseur de l'électrolyte trop faible soit à cause de la porosité trop importante ou d'une fissure dans la couche permettant d'établir un contact entre les électrodes supérieure et inférieure lors de la pulvérisation cathodique. Par conséquent, une probable diffusion du platine a été mise en doute, et ce système a donc été abandonné par la suite.

Toutefois, certains échantillons ont pu être testés, la Figure III-20 représente un diagramme de Nyquist établi à 356°C sous 5 Lh^{-1} d'air d'une couche de YSZ recuite à 1500°C durant 1 heure.

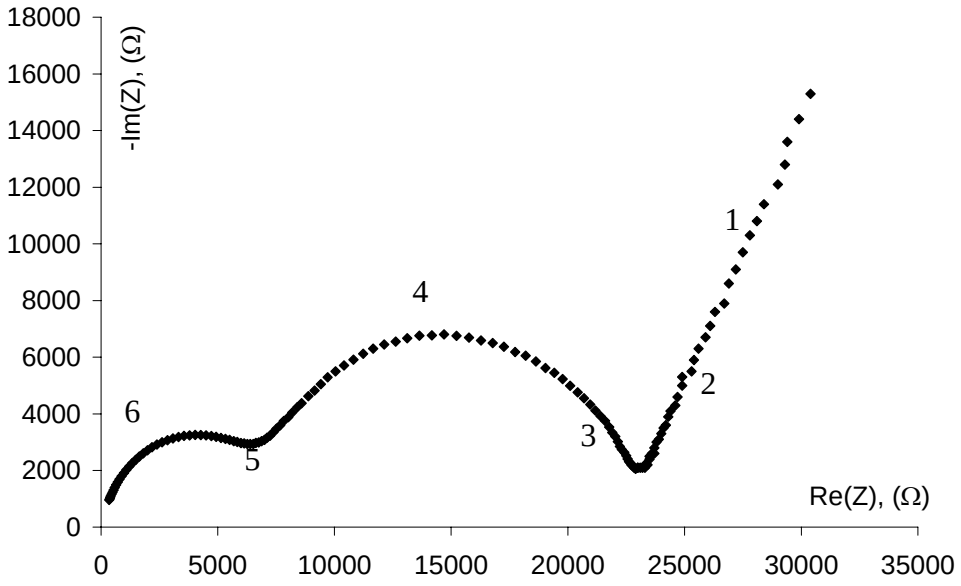


Figure III-20 : Diagramme de Nyquist à 356°C d'une couche sérigraphiée de YSZ.

Les diagrammes obtenus ont révélé la présence d'un facteur de blocage à moyenne fréquence très important. Au vue de l'étude morphologique précédente, ce facteur de blocage peut provenir en grande partie de la porosité des couches sérigraphiées de YSZ. En raison de la dissymétrie des électrodes, la relation $\sigma = \frac{l}{RS}$ n'est plus valable et l'équation suivante $\sigma = \frac{1}{R}\sqrt{\frac{\pi}{2S}}$ est utilisée pour le calcul de la conductivité de ces couches, comme le montre la Figure III-21.

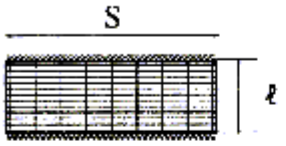
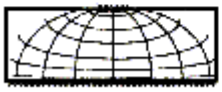
Montage	Distribution des équipotentielles	Résistance due à l'électrolyte
	Rectiligne	$R = \frac{1}{\sigma}\frac{\ell}{S}$
$S = 1/2\ (4\pi r^2)$ Electrode assimilée à 1/2 sphère de rayon r	Hémisphérique au voisinage de l'électrode ponctuelle	$R = \frac{1}{\sigma}\frac{1}{\sqrt{2\pi S}}$
$S = \pi r^2$  Electrode assimilée à un disque de rayon r	Ellipsoïdale au voisinage de l'électrode ponctuelle	$R = \frac{1}{\sigma}\sqrt{\frac{\pi}{2S}}$

Figure III-21 : Relation entre la conductivité des couches et la géométrie de mesure [5].

Les échantillons qui ont pu être testés ont donné une valeur de conductivité extrapolée à 1000°C de l'ordre de 0,07 Scm^{-1} et une énergie d'activation d'environ 1,1 eV. Il semble donc que contrairement à la microstructure des couches de YSZ sérigraphiées qui est peu appropriée pour une utilisation pile à combustible, les performances électriques obtenues soient suffisantes pour une telle application.

4.4.1.2. Montage à électrodes coplanaires.

Afin de s'affranchir de ces problèmes de diffusion du platine lors du recuit haute température de la couche, un système avec les deux électrodes sur la même surface de l'électrolyte a été réalisé. La Figure III-22 illustre ce montage.

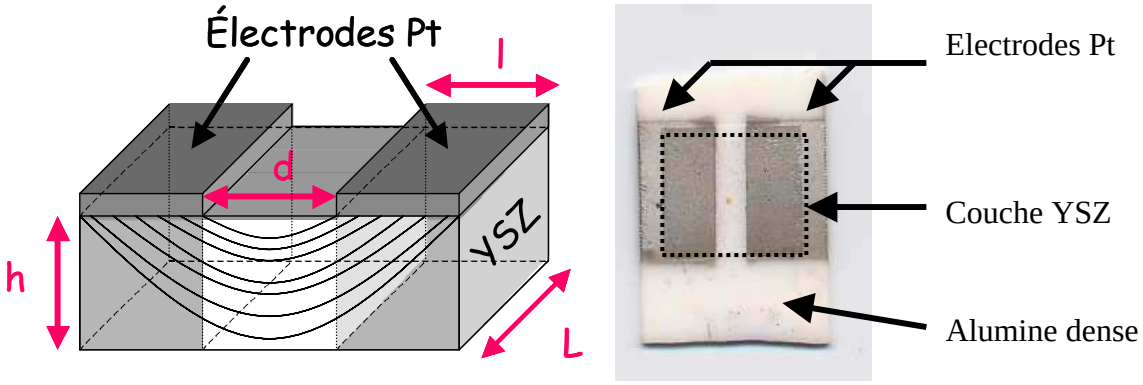


Figure III-22 : Montage expérimental à deux électrodes coplanaires.

La couche de YSZ est d'abord déposée seule sur un substrat d'alumine dense avant de subir le traitement thermique à 1200, 1350 ou 1500°C. Les électrodes de platine, d'une épaisseur de 1 µm, sont déposées ensuite par pulvérisation cathodique au travers d'un masque permettant un dépôt identique entre les différents échantillons. Ces électrodes sont ensuite stabilisées par un recuit à 850°C durant 20 minutes.

La conductivité est ensuite calculée suivant la formule $\sigma = \frac{d}{LhR_{couche}}$. F. Ménil et al. [6] ont montré que ce facteur géométrique n'est valable que si la largeur des électrodes déposées, notée l sur le schéma de la Figure III-22, sur la surface de la couche est au moins du même ordre de grandeur que l'épaisseur de la couche. Si elle est plus petite, les lignes de courant ne caractérisent pas l'ensemble de la couche mais seulement sa surface. Cette hypothèse est largement vérifiée dans notre cas, car l'épaisseur des couches ne dépasse pas 40µm alors que la largeur de nos électrodes est d'au moins 2,5 mm.

4.4.2. Résultats expérimentaux du montage à électrodes coplanaires.

4.4.2.1. Diagrammes d'impédance.

La Figure III-23 montre un diagramme caractéristique obtenu à 714°C sous 5 Lh^{-1} d'air d'une couche à 80% massique de YSZ et recuite à 1500°C. Comme on peut le constater, il semble n'y avoir qu'une seule contribution traduite par la présence d'un seul demi-cercle qui pourrait être celui des grains à première vue. Pourtant, les micrographies en coupe des couches et les résultats du porosimètre ayant révélé une porosité de l'ordre de 40 à 50%, il devrait donc apparaître sur nos diagrammes, un second arc de cercle révélant un facteur de blocage important.

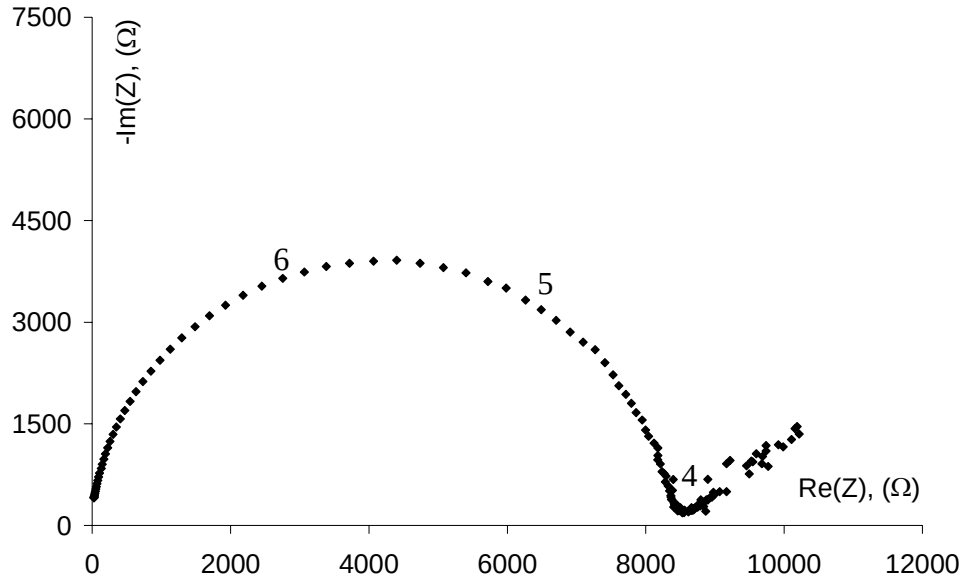


Figure III-23 : Diagramme de Nyquist à 714°C d'une couche sérigraphiée de YSZ.

M.C. Steil [4] a montré dans sa thèse que le facteur géométrique tient un rôle important dans l'obtention du diagramme d'impédance. Il a défini le facteur k, pour une pastille avec deux électrodes sur les faces en vis à vis, comme le rapport de la distance entre les électrodes, soit l'épaisseur de la pastille, sur la surface de ces dernières. Il a conclu de ses expérimentations, que pour un facteur géométrique k supérieur à 2, il est impossible d'avoir une bonne précision sur les mesures des paramètres électriques obtenus car ils sont entachés d'une erreur importante se présentant sous la forme d'un fort recouvrement des cercles dû au matériau et au facteur de blocage.

Or dans le cas de nos couches, ce facteur k ($k = \frac{d}{hL}$) est de l'ordre de 80. Donc, en faisant varier la longueur du motif de 6 mm à 25 mm, et avec des espaces inter-électrodes plus réduits, il a été possible de faire varier le facteur géométrique considéré, et d'observer l'évolution des diagrammes d'impédance en fonction de k. Ces essais ont été réalisés sur une même couche de YSZ frittée à 1500°C de façon à ne pas introduire d'autres paramètres expérimentaux difficilement contrôlables tels que l'épaisseur des couches. Sur une couche rectangulaire de 8 mm de largeur et 25 mm de long, des électrodes de platine ont successivement été déposée pour obtenir les trois configurations suivantes :

- ✓ des électrodes de 6 mm de long et espacées de 1 mm (k=83),
- ✓ des électrodes de 25 mm de long et espacées de 1 mm (k=20),
- ✓ et des électrodes de 25 mm de long et espacées de 0,5 mm (k=10).

Après chaque dépôt de platine, chacune des trois configurations a été testée électriquement par impédance complexe à la température de 475°C sous $5Lh^{-1}$. La comparaison des trois mesures électriques est montrée dans la Figure III-24. Pour pouvoir comparer ces 3 diagrammes, les axes sont exprimés en résistivité (Ωcm). Une seconde contribution apparaît quand le facteur géométrique k passe de 83 à 10 et est marquée par un épaulement de la courbe apparaissant à haute fréquence. Bien que peu flagrant sur cette expérience, l'apparition de cet épaulement et son amplitude laissent supposer une contribution importante du facteur de blocage aux faibles et moyennes fréquences. Comme sur les diagrammes avec le montage en empilement de la Figure III-20, le facteur de blocage est probablement dû à la grande porosité des couches. La contribution à haute fréquence, plus petite, doit être attribuable probablement aux grains du matériau lui même.

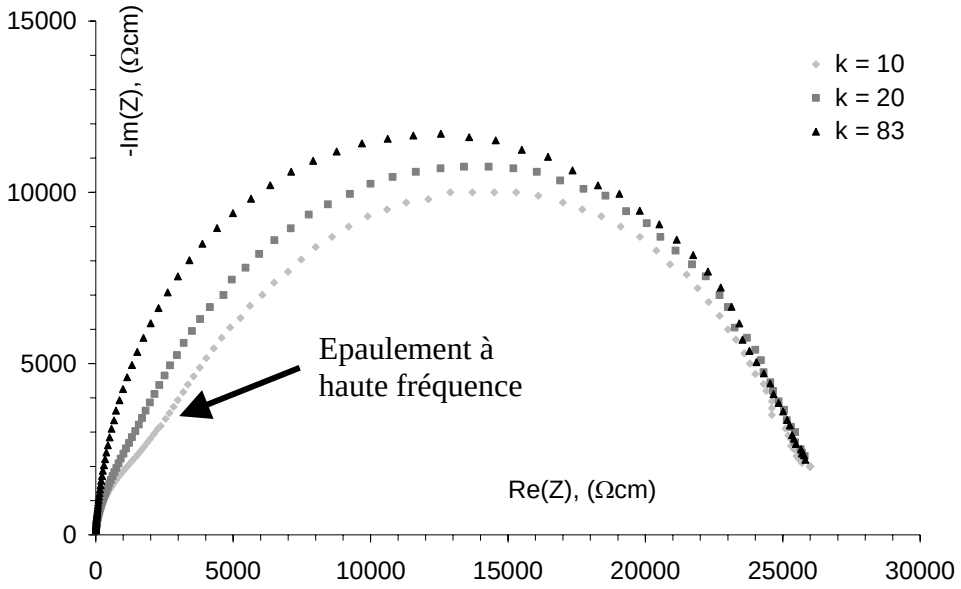


Figure III-24 : Evolution du diagramme d'impédance à 475°C d'une couche sérigraphiée de YSZ en fonction du facteur géométrique k.

La résistivité totale de la couche est la même quelque soit le facteur géométrique k. Donc, à défaut de pouvoir caractériser finement les différentes contributions de notre structure, les mesures permettent d'estimer et de comparer la résistivité et donc la conductivité totale des couches de YSZ. D'autre part, ces résultats laissent supposer une contribution majoritaire des phénomènes d'interfaces (joints de grains, porosité,…). Enfin, ne pouvant désommer les courbes obtenues, nous simulerons les résultats en considérant une seule contribution (un seul arc de cercle), tout en gardant à l'esprit que les valeurs obtenues sont entachées d'une erreur importante. Néanmoins, leur ordre de grandeur peut être suffisant pour confirmer l'hypothèse d'un facteur de blocage prépondérant.

4.4.2.2. Conductivités sur les couches.

Le montage expérimental avec deux électrodes coplanaires a donc été choisi pour l'étude des couches de YSZ par sérigraphie. Des motifs carrés de 6 mm de côtés sont réalisés sur des substrats d'alumine dense. Pour avoir des couches suffisamment épaisses, deux dépôts successifs sont réalisés avec entre chaque un étuvage de 10 minutes. Par suite, les différents dépôts des encres à 70, 80 et 90% massique de YSZ sont recuits chacun à 1200, 1350 et 1500°C avec un palier de 1 heure, et des vitesses de montée et descente en température de 15°C·min^{-1}.

Enfin, avant de procéder aux tests électriques, deux électrodes de platine espacées de 1 mm sont déposées par pulvérisation cathodique sur la surface des couches au moyen d'un masque. L'épaisseur des électrodes est de 1 μm de façon à avoir une bonne conduction sur l'ensemble de la surface des électrodes. La Figure III-25 représente en coordonnées d'Arrhenius, l'évolution de la conductivité des couches entre 560 et 820°C sous air (5Lh^{-1}). Les valeurs de conductivité extrapolées à 1000°C sont représentées dans le Tableau III-8.

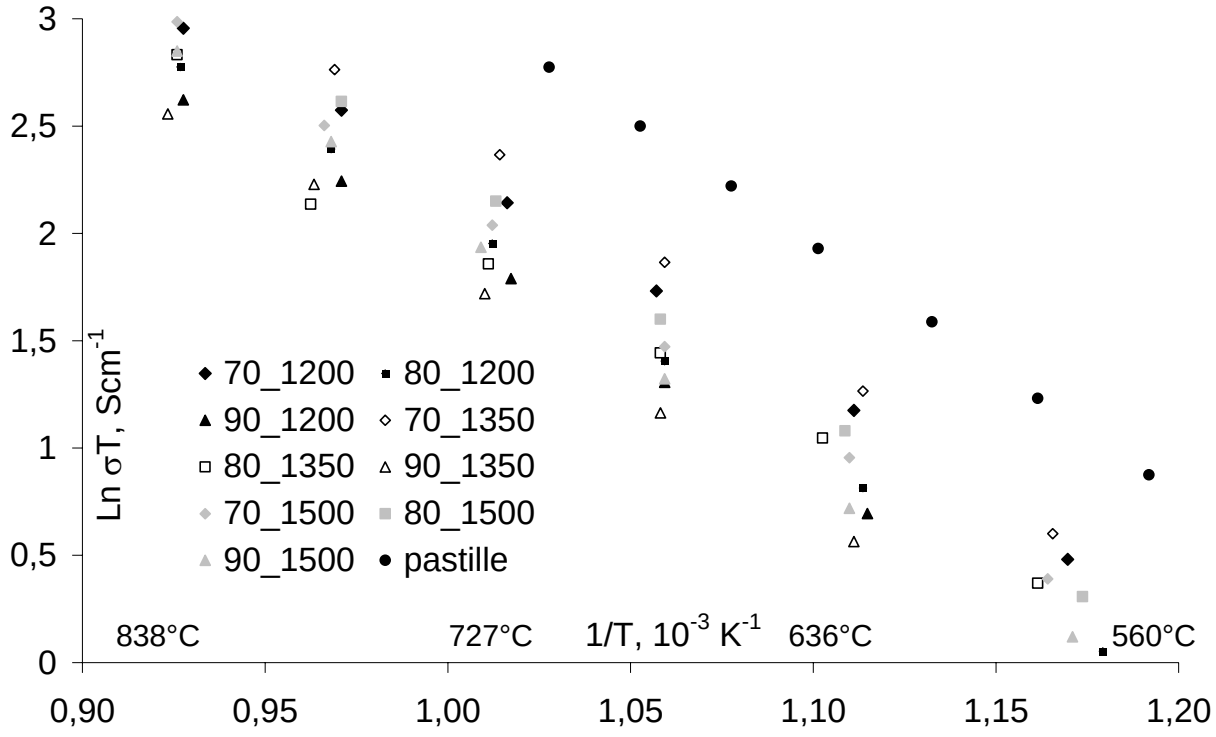


Figure III-25 : Variation en coordonnées d'Arrhenius de la conductivité des couches de YSZ.

Une pastille frittée à 1380°C durant 2 heures comme celles étudiées précédemment a été testée en utilisant la configuration expérimentale des couches par sérigraphie. Cette pastille permet d'avoir une référence réelle vis-à-vis de l'environnement de mesure complet.

Température	*Désignation*	*σ extrapolée à 1000°C*	*Ea (R^2)*
1200°C	Encre70	0,1	1,02 (0,991)
	Encre80	0,081	1,04 (0,997)
	Encre90	0,075	1,05 (0,995)
1350°C	Encre70	0,12	1,02 (0,994)
	Encre80	0,07	1 (0,991)
	Encre90	0,065	1,05 (0,997)
1500°C	Encre70	0,083	1 (0,998)
	Encre80	0,105	1,05 (0,998)
	Encre90	0,077	1,03 (0,999)
1380°C	Pastille	0,22	1,02 (0,999)

Tableau III-8 : Récapitulatif de la conductivité extrapolée à 1000°C et de l'énergie d'activation des couches de YSZ.

La Figure III-26 représente le diagramme de Schouler des couches de YSZ précédemment étudiées. Les zones de fréquences de relaxation correspondant aux grains et joints de grains d'une zircone dopée à 8% molaire de Y_2O_3 ont également été tracées à partir des valeurs de la littérature [7]. Ce diagramme n'est qu'une représentation incomplète des fréquences de relaxation de notre matériau car nous n'avons pas pu séparer les différentes composantes, à savoir le matériau et le facteur de blocage, régissant la conductivité. Aussi les fréquences de relaxation calculées ici, à partir de la résistance totale et du CPE calculés par le logiciel Zview, ne sont significatives que du seul et unique arc de cercle obtenu durant les expériences. Toutefois, suivant le domaine vers lequel se trouve les droites ainsi calculées, on peut espérer avoir une idée, même imparfaite, de la nature de la conductivité majoritaire des couches. On constate que les valeurs obtenues ont tendance à être fortement dans la zone de la fréquence de relaxation des joints de grains de YSZ, ce qui concorde bien avec les observations obtenues en faisant varier le facteur géométrique k des couches, et qui a montré un facteur de blocage très important de ces dernières (Figure III-24).

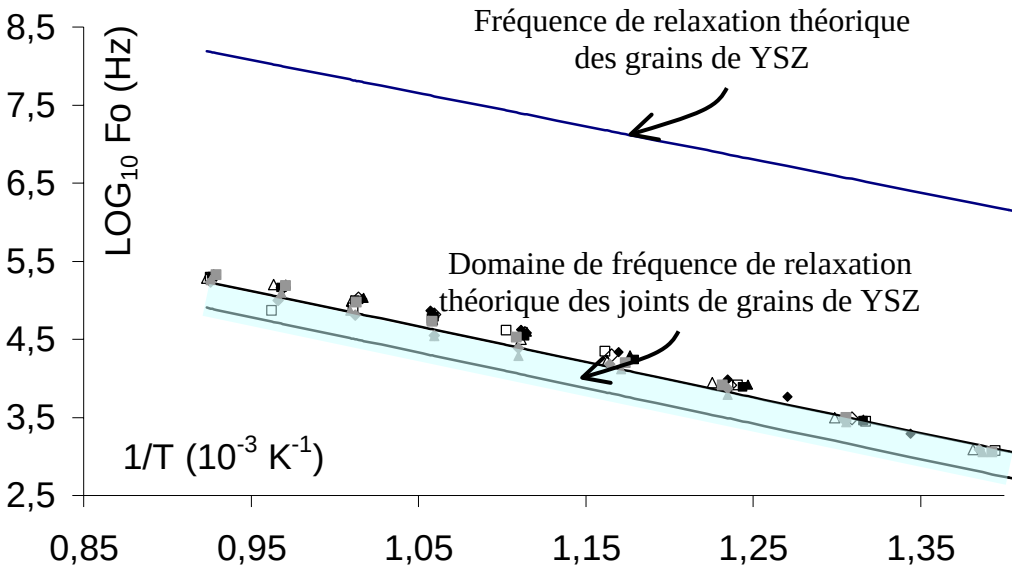


Figure III-26 : Diagramme de Schouler des couches de YSZ.

La Figure III-27 représente la comparaison des diagrammes de Nyquist obtenus pour une pastille avec des électrodes coplanaires et des électrodes sur les faces opposées de la pastille. Dans la configuration avec des électrodes coplanaires (figure de gauche), une seule et unique contribution apparaît, alors que dans la configuration avec des électrodes en vis à vis (figure de droite), deux contributions apparaissent. Ceci confirme bien l'effet du facteur géométrique discuté dans le paragraphe précédant.

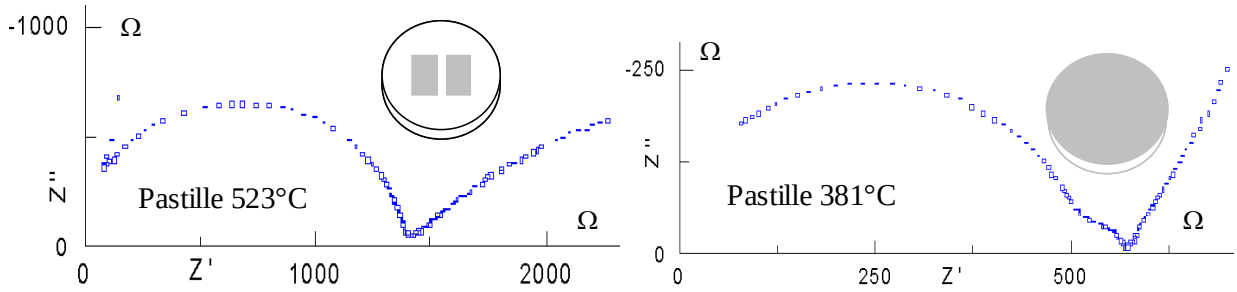


Figure III-27 : Diagramme de Nyquist d'une pastille de YSZ avec des électrodes coplanaires et avec des électrodes sur les faces.

Suivant les diagrammes de Nyquist obtenus avec les pastilles, on remarque que la tendance est inverse des couches de YSZ. En effet, la contribution à moyenne fréquence imputable à un facteur de blocage des joints de grains et autres défauts est ici très réduite en regard de la contribution haute fréquence des grains. On pourrait donc s'attendre ici, lors du tracé du diagramme de Schouler correspondant, à une évolution vers le domaine des fréquences de relaxation des grains de YSZ. En effet, les valeurs de fréquences calculées dans le cas de la pastille avec des électrodes coplanaires sont bien décalées vers celles théoriques des grains de YSZ par rapport aux couches par sérigraphie comme le montre la Figure III-28 avec les points ronds au centre de la figure.

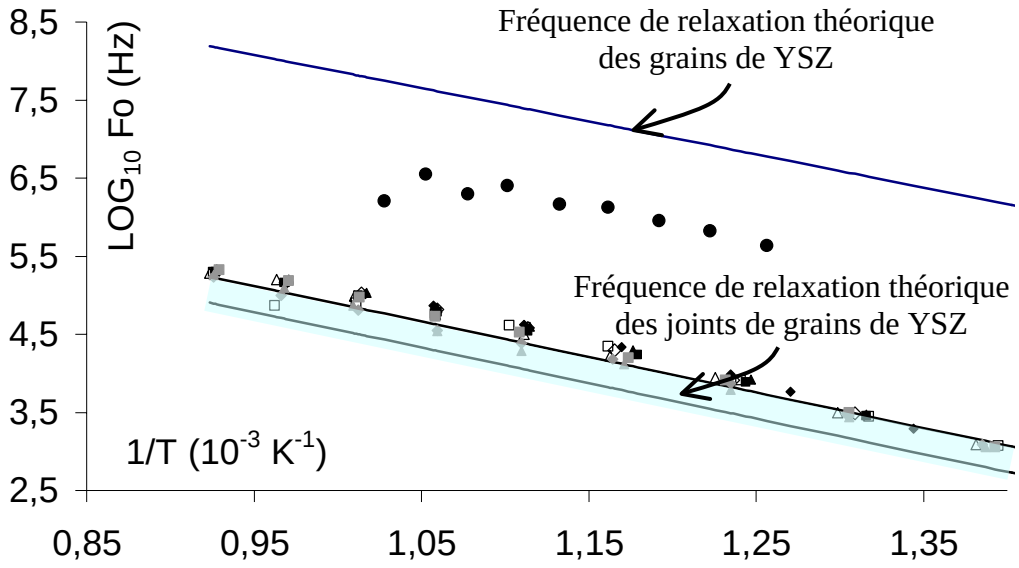


Figure III-28 : Diagramme de Schouler d'une pastille YSZ dans la configuration électrodes coplanaires.

4.4.3. Conclusions.

Cette partie montre que malgré une microstructure médiocre qui peut être un gros handicap pour une application pile à combustible nécessitant une séparation stricte des atmosphères gazeuses, les propriétés électriques des couches obtenues sont loin d'être médiocres et pourraient très bien être suffisantes pour des applications pile à combustible. Toutefois, dans la mesure du possible, nous avons essayé de trouver des voies quant à l'amélioration de l'état de densification des couches de YSZ. Deux voies et leur état d'avancement respectif sont présentées dans la partie suivante, avec en premier une étude sur une encre de sérigraphie sol-gel et enfin une étude sur le pressage isostatique des couches.

4.5. Voies pour l'amélioration de la densification des couches.

4.5.1. Encre gel.

Le problème à résoudre pour avoir des couches d'électrolytes YSZ déposées par sérigraphie pour un système pile à combustible, est la densité de ces dernières. En effet, les encres classiques testées dans la partie précédente ont un bon comportement électrique, mais malgré les différentes compositions et température de frittage testées, les couches ne sont pas denses. Une des idées en cours de développement est de réaliser des encres dites « gel ». Cette étude a déjà été menée par L. Montanaro lors de sa thèse [9], mais aussi lors de la thèse d'E. Billi avec le Politecnico de Turin et L. Montanaro sur des capteurs [10]. Le principe est de mélanger à la poudre initiale de YSZ, un gel précurseur de YSZ. Le gel remplace tout ou partie du liant de l'encre, et a pour but d'améliorer la densification de la couche, et son accrochage sur le substrat. En effet, le gel a l'avantage par rapport au liant organique de rester à la fin du traitement thermique par transformation en YSZ, mais aussi

d'avoir une plus grande réactivité au cours de la densification qui lui permet d'accroître les liaisons poudre-poudre et poudre-substrat. La Figure III-29 donne le mode opératoire suivi pour la réalisation du gel de YSZ dopé à 8% molaire d'oxyde d'yttrium.

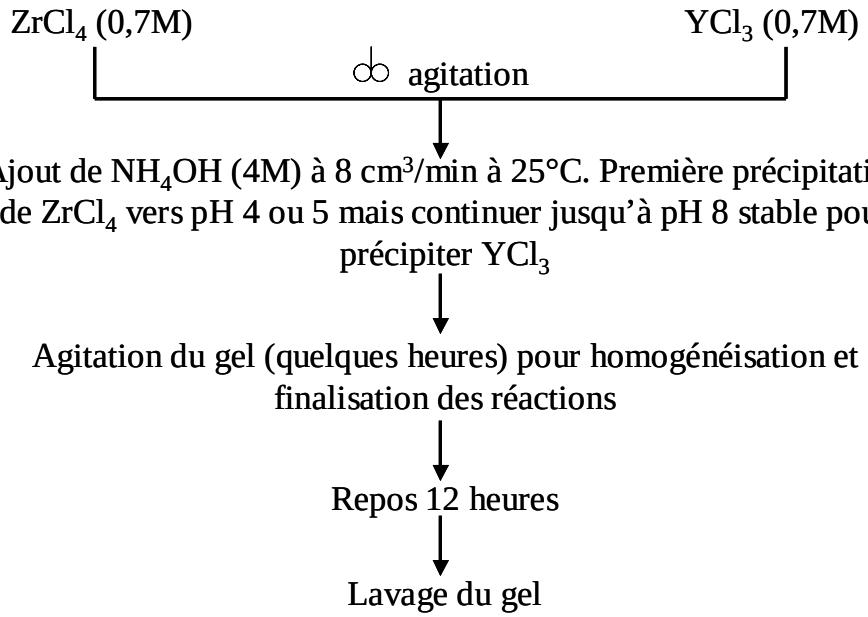


Figure III-29 : Protocole de préparation du gel de YSZ à 8% molaire de Y_2O_3.

Avant d'être utilisé, le gel subit des étapes de lavages pour éliminer une grande partie des ions chlorures provenant des réactifs de départ. Cette opération est constituée par 3 lavages simples successifs suivis de 2 lavages par centrifugation, tous en milieu aqueux. Lors des 3 lavages simples, une masse d'eau identique à celle du gel à laver est ajoutée. L'ensemble est ensuite mis sous agitation durant 3 ou 4 heures avant d'éliminer l'eau en filtrant la solution au travers d'un papier filtre avec une trompe à eau. Pour les deux derniers lavages sous centrifugation, une même masse d'eau est aussi ajoutée au gel, puis l'ensemble est centrifugé à 5000 tours /min durant 2 à 3 heures. L'eau restante est éliminée et l'opération recommencée. Le suivi de la qualité des lavages est fait en titrant les ions chlorures présents dans les eaux de lavages.

Les premiers tests ont démontré l'inaptitude du gel seul, en remplacement des liant et solvant organiques, à conférer une rhéologie adéquate et stable à l'encre. Il a donc été décidé de revenir à une encre de composition classique composée d'un matériau actif et de liant et solvant organiques pour ajuster la rhéologie du mélange. Le matériau actif est alors constitué ici d'un mélange entre notre poudre commerciale de YSZ et une poudre d'un précurseur de YSZ dite « ex-gel ». La poudre « ex-gel » est en fait le gel de YSZ préparé suivant le protocole précédant et recuit à une température de l'ordre de 300 à 500°C de manière à conserver une surface spécifique importante. La Figure III-30 représente le diagramme de diffraction d'une poudre « ex-gel » de zircone dopée à 8% molaire d'oxyde d'yttrium préparée au laboratoire et recuite à 300°C. Cet échantillon de poudre n'est pas encore cristallisé à cette température, il est donc à priori encore très réactif.

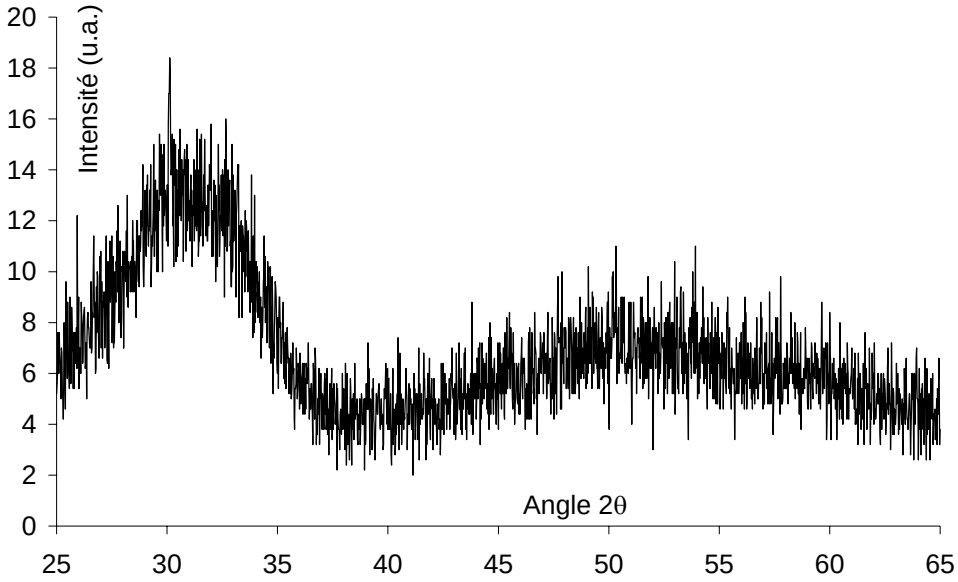


Figure III-30 : Diagramme de diffraction de la poudre « ex-gel » recuit à 300°C.

L'objectif de ce mélange est que lors du frittage, la poudre « ex-gel » doit, de par sa grande surface spécifique, accroître le frittage de l'ensemble de la couche par une plus grande réactivité entre les grains, et donc par voie de conséquence améliorer la densification des couches en bouchant plus ou moins les interstices laissés entre les grains de la poudre initiale et ou en améliorant les liaisons entre ces grains.

Cependant, l'ajout d'une poudre étrangère à la poudre commerciale, nécessite de maîtriser parfaitement sa réalisation car dans notre cas, la conductivité des frittés de YSZ dépend fortement de la quantité en dopant [2]. Le gain de densification des couches apporté par une poudre plus réactive peut être contrebalancé par une perte des performances électriques si la composition chimique de la poudre réalisée n'est pas optimale. Les analyses qui ont été réalisées sont des observations en microscopie électronique pour observer l'amélioration ou non de la densification, et de la diffraction des rayons X pour contrôler la ou les phases de la poudre « ex-gel » réalisée (Figure III-30).

Les quatre figures suivantes représentent les premières observations de couches réalisées avec une poudre « ex-gel » traitée thermiquement à 300°C, puis mélangée avec la poudre YSZ de Superconductive dans un ratio massique respectif de 20/80 (Figure III-31 c et d). Pour comparaison, des micrographies en vue de dessus des couches obtenues avec la poudre commerciale de YSZ et recuites aux mêmes températures sont aussi représentées (Figure III-31 a et b).

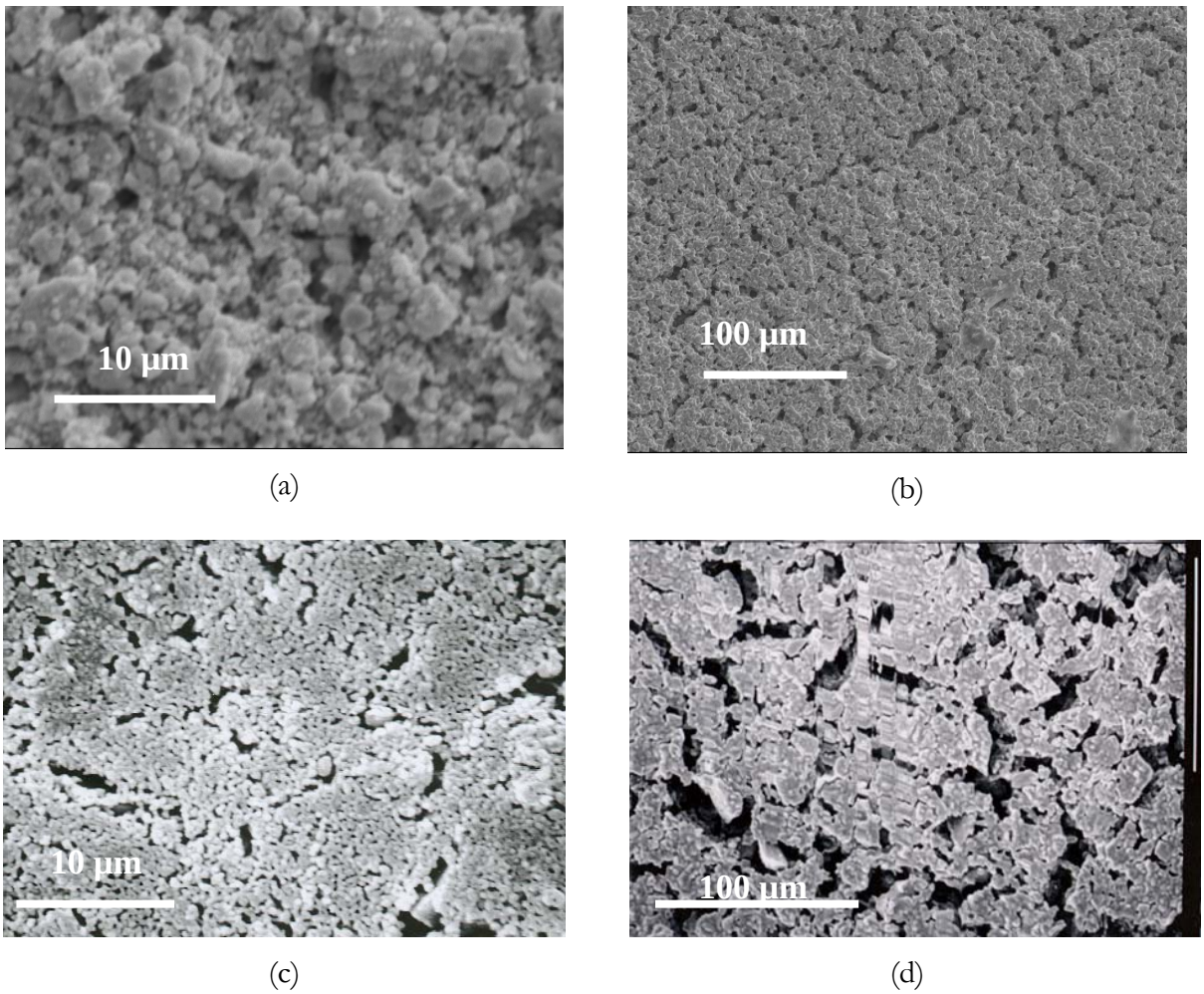


Figure III-31 : Couches YSZ (a. 1200°C 1h, b. 1500°C 1h) et couches YSZ+ex-gel recuit à 300°C (c. 1200°C 1h, d. 1500°C 1h).

Les deux micrographies (Figure III-31 c et d) présentent une augmentation de la porosité par rapport aux couches sans gel à la même température (Figure III-31 a et b). De plus, la porosité des couches avec gel augmente avec la température de frittage. Le rôle de la poudre ex-gel semble donc opposé à celui attendu. Toutefois, les résultats pourront peut-être s'améliorer avec un gel pré-traité thermiquement à 400 ou 500°C de manière à réduire sa réactivité lors du frittage final. Une autre voie d'étude possible est la réduction du pourcentage massique de poudre « ex-gel » dans le mélange pour réduire la frittabilité des couches. Le but final est de pouvoir réduire la température de frittage des couches vers 1200°C ou moins, tout en gardant des propriétés physico-chimiques et électriques optimales des matériaux, ce qui pourrait présenter alors un avantage pour des co-cuits éventuels de l'ensemble du système électrolyte+électrodes. Les prochaines caractérisations à réaliser pour ce type d'encre sont bien entendu les caractérisations électriques, en commençant par une caractérisation de pastilles réalisées à partir du mélange poudre commerciale/poudre « ex-gel », pour s'assurer de la non dégradation des performances sur des géométries simples, avant de caractériser des couches par sérigraphie de ces mêmes mélanges.

Cette voie n'a pas été poursuivie dans le cadre de ce travail de thèse pour des raisons de priorités pour la réalisation d'un système de test de piles. Cependant, une étude plus approfondie portant par exemple sur le mélange des poudres commerciale et « ex-gel », sur le recuit de la poudre « ex-gel » ou encore sur la nature du support pour le dépôt des couches pourraient amener à obtenir des résultats concluant sur l'amélioration de la densification des couches d'électrolytes à base de YSZ.

4.5.2. Pressage isostatique des couches.

La seconde idée pour améliorer la densité des couches, est de les presser mécaniquement après séchage mais avant frittage pour augmenter leur densification. Les travaux de l'équipe de F. Ménil ont montré une amélioration des propriétés électriques [11] de couches d'oxyde de zinc pour des applications capteurs entre des couches simplement sérigraphiées et des couches sérigraphiées et pressées uni-axialement ou isostatiquement. Les capteurs avec des couches pressées présentent des caractéristiques plus stables et performantes qu'avec des couches non pressées.

Dans le cas des couches de YSZ que nous avons élaborées au laboratoire, les performances électriques obtenues ne sont pas catastrophiques. En revanche, la densité de ces dernières peut être nettement améliorée, et le pressage isostatique peut en être un moyen. Pour avoir une première idée, 6 couches d'une encre de YSZ à 70% massique de poudre ont été déposées sur un substrat d'alumine (cf. protocole opératoire § 4.1 de ce chapitre) puis séchées à 100°C. Ces couches ont ensuite subi un pressage isostatique à 400 MPa durant une minute. Pour éviter de détériorer les couches encore fragiles de YSZ, le pressage a été réalisé en plaquant une autre plaque d'alumine sur la couche, comme montré à la Figure III-32.

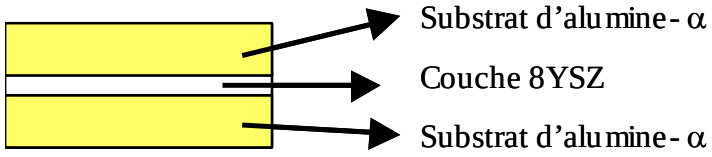


Figure III-32 : Schéma du montage de pressage isostatique des couches de YSZ protégées entre deux plaques d'alumine.

De manière à pouvoir comparer avec les couches précédentes non pressées, trois échantillons préparés ont été recuits à 1200°C durant une heure. Par manque de temps, la seule analyse comparative que nous avons effectuée et qui semble la plus appropriée pour évaluer l'amélioration de la densification des couches, est la porosimétrie mercure.

Désignation	*Couches non pressées*	*Couches pressées à 400 MPa*
Encre 70	40 % ± 12	43 % ± 11

Tableau III-9 : Comparaison des porosités entre couches YSZ pressées et non pressées (valeur moyenne sur trois échantillons).

Les premiers résultats, semblent ne pas indiquer de réelle amélioration de l'état de densification des couches de YSZ réalisées au laboratoire. Toutefois, cette étude n'est que partielle et nécessite un approfondissement au vu des résultats encourageants montrés par le laboratoire de F. Ménil sur les propriétés électriques de couches pour des applications capteurs.

4.6. Conclusions sur les couches sérigraphiées.

Cette étude a montré qu'il est possible de réaliser des encres de sérigraphie de YSZ à partir d'un mélange de poudre de YSZ et d'ajouts organiques. Ces encres sont parfaitement imprimables par le procédé de sérigraphie. Elles présentent certes une grande porosité due notamment au procédé lui même, mais les propriétés électriques du matériau sont conservées et peu en dessous de celle d'un fritté. Ces couches n'ont peut-être pas leur place dans un système à deux compartiments nécessitant une séparation et une étanchéité parfaite entre le combustible et le comburant. Toutefois, dans le cas de l'application à un système mono-atmosphère (cf. chapitre V, § 3) où le mélange préalable du combustible et du comburant ne nécessite plus d'étanchéité, la réalisation d'un électrolyte avec de bonnes propriétés électriques grâce à une technologie aussi facilement industrialisable et peu coûteuse que la sérigraphie devient intéressante. C'est pourquoi nous avons décidé de poursuivre cette voie de mise en forme des électrolytes, même si à priori la sérigraphie ne devrait pas convenir à cause des microstructures plus ou moins poreuses obtenues.

Les deux études pour l'amélioration de la densification des couches de YSZ, par voie sol-gel, et en utilisant un pressage mécanique des couches, n'ont pas donné de résultats concluants pour le moment. Cependant, beaucoup de paramètres mis en exergue lors des essais restent à explorer pour ces deux études, et il est possible que l'une de ces deux méthodes, ou les deux combinées puissent améliorer la densité des couches de YSZ déposées par sérigraphie. Faute de temps et de données, ces études n'ont pu être complétées dans ce travail de thèse, mais avec ces nouveaux objectifs elles seront certainement menées à terme.

5. Conclusions.

La poudre achetée présente les caractéristiques physico-chimiques et électriques suffisantes pour réaliser des électrolytes de piles à combustible. L'étude des pastilles de cette poudre a montré l'importance du cycle thermique, avec une température de frittage élevée et un temps de palier de quelques heures, pour obtenir des électrolytes avec une bonne densité. Cependant, le cycle thermique a moins d'influence sur les propriétés électriques des frittés ; ainsi les pastilles frittées à 1380°C présentent une conductivité proche de celle mesurée pour des pastilles frittées dans les conditions optimales (0,09 $\Omega^{-1}cm^{-1}$ pour des pastilles frittées à 1380°C pendant 2 heures, et 0,12 $\Omega^{-1}cm^{-1}$ pour des pastilles frittées à 1500°C pendant 6h). Dans un but de fabrication « bas coûts »

de systèmes de pile, la réflexion a porté sur tous les procédés de fabrication et il nous est apparu que de pouvoir fritter l'ensemble d'une pile en une seule fois est un moyen de réduction des coûts de fabrication. Pour ces raisons, malgré une microstructure obtenue avec un frittage à 1380°C durant 2 heures peu satisfaisante pour des électrolytes de pile à combustible, ce cycle de traitement thermique a été conservé et testé dans les tests de piles du chapitre 5. Enfin, ces problèmes de microstructure sont importants dans le système à deux atmosphères, mais dans le cas des cellules mono-atmosphère où la séparation du combustible et du comburant n'est plus nécessaire, il est très intéressant d'avoir un matériau avec des propriétés électriques similaires sous des formes différentes (sérigraphie, pastille) et sur un large domaine de recuit, qui laisse possible les co-cuits des différents éléments de la pile.

Références bibliographiques

[1] **A. Simone**, Caractérisation microstructurale et électrique de couches céramiques obtenues par le dépôt électrophorétique (EPD) : application à la zircone cubique, **Thèse**, ENSM-SE et Politecnico de Turin (2004).

[2] **N.Q. Minh**, Ceramic fuel cells, **J. Am. Ceram. Soc.** 76 [3], pp. 566 (1993).

[3] **R.P. Ingel, D. Lewis III**, Lattice parameters and density for Y_2O_3-stabilized ZrO_2, **J. Am. Ceram. Soc.** 69 [4], pp. 325-332 (1986).

[4] **M.C. Steil**, Apport de la spectroscopie d'impédance à l'étude des propriétés électriques des matériaux hétérogènes : céramiques à base de zircone cubique, **Thèse**, Ecole Centrale Lyon ENSM-SE, pp. 50-56 (1996).

[5] **C. Déportes, M. Duclot, P. Fabry, J. Fouletier, A. Hammou, M. Kleitz, E. Siebert, J.L. Souquet**, Electrochimie des solides, **Presses Universitaires de Grenoble**, ISBN 2.7061.0585.1 pp. 257 (1994).

[6] **F. Ménil, V. Coillard, H. Debéda, C. Lucat**, A simplified model for evaluating the electrical resistance of a zirconia substrate with co-planar electrodes, **Sensors and Actuators B : chemical**, 77 [1-2], pp. 84-89 (2001).

[7] **L. Dessemond, E. Siebert, P. Fabry, J. Fouletier, A. Hammou, A-L. Sauvet**, Ecole d'automne électrochimie des céramiques, 25-29 novembre 2002.

[8] **E. Visconte, C. Pijolat, R. Lalauze**, Dispositif de détection de la présence d'un gaz dans une atmosphère, **French Patent 9207414** (1992) ; MI93 A 001319 (Italy 1993) ; P43 19 836.8 (Germany 1993).

[9] **L. Montanaro**, Elaboration des poudres céramiques par voie sol-gel : application au dispersoïde alumine-zircone et à la zircone yttriée, **Thèse**, pp. 109-137 (1990).

[10] **E. Billi**, Sviluppo di materiali per sensori elettrochimici planari, **Thèse**, pp. 52-66 (2003).

[11] **S. Gouverneur, C. Lucat, F. Ménil, J-L. Aucouturier**, New densification process of thick films, IEEE Transactions on Components, **Hybrid, and Manufacturing Technology**, 77 [5], pp. 505-510 (1993).

Chapitre IV. Réalisation de la cathode et de l'anode.

1. Introduction.

Après le choix de l'électrolyte et son étude dans le chapitre précédent, l'étude des électrodes a été effectuée. Comme cité dans le chapitre I, les électrodes choisies sont une manganite de lanthane (LSM) pour la cathode et un cermet à base d'oxyde de nickel et de YSZ (NiO-YSZ à l'état oxydé, et Ni-YSZ après réduction) pour l'anode. Les résultats qui suivront se borneront à une étude des propriétés intrinsèques de chacun de ces matériaux : leur pureté, leur conductivité ou la granularité des poudres par exemple.

Pour la cathode, les résultats présentés sont ceux étudiés par Noémie Caillol dans sa thèse en co-tutelle entre le département Process (M. Pijolat) de l'Ecole des Mines et le LEPMI (E. Siebert) de Grenoble. Les résultats qui seront présentés ne concerneront effectivement que les caractérisations sur le matériau seul.

Les résultats pour l'anode seront enfin présentés. Dans cette partie, une comparaison entre des anodes commerciales de la société InDEC et des pastilles réalisées au laboratoire sera faite. Seules les caractéristiques intrinsèques des cermets seront présentées, nous n'avons pas eu le temps ni pour objectifs dans cette thèse d'identifier ou de caractériser les mécanismes réactionnels se produisant à l'anode durant le fonctionnement pile à combustible.

2. La cathode LSM.

2.1. Introduction.

Historiquement, pour des raisons de coûts, les premières cathodes à base de métaux nobles comme le platine, l'argent ou le palladium ont été remplacées par des oxydes dopés aux propriétés similaires. Les matériaux à structure pérovskite, en raison surtout de leur bonne tenue mécanique avec les électrolytes de YSZ, sont alors largement utilisés et notamment les manganites de lanthane dopés avec du strontium sur les sites lanthane pour l'application pile.

La suite de cette partie présente les mesures physico-chimiques et électriques effectuées sur la poudre de LSM et sur des frittés et couches sérigraphiées mis en forme à partir de cette poudre.

2.2. Caractérisation de la poudre initiale.

Pour la réalisation de nos systèmes, nous avons acquis une poudre de LSM de composition $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$ auprès de la société Superconductive qui nous fournit aussi la poudre de YSZ. Le

fournisseur donne cette poudre pour avoir une pureté de 99,9% et une répartition granulométrique moyenne de l'ordre de 0,1 μm.

La Figure IV-1 montre le diagramme de diffraction de rayons X de cette poudre de LSM. L'intensité et la position des pics ont été vérifiées en utilisant la fiche JCPDS (numéro 40-1100) d'une LSM de même composition que la notre et de structure monoclinique. Aucune phase supplémentaire n'a été détectée lors de cette analyse.

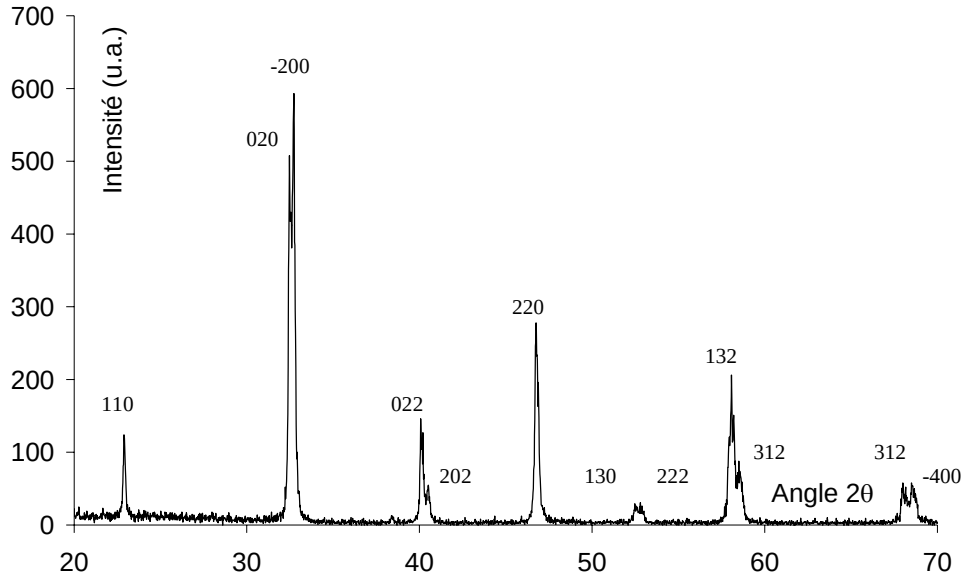


Figure IV-1 : Diffractogramme de rayons X de la poudre LSM Superconductive.

La Figure IV-2 montre le résultat brut des analyses réalisées au granulomètre laser sur la poudre de LSM sans traitement préalable.

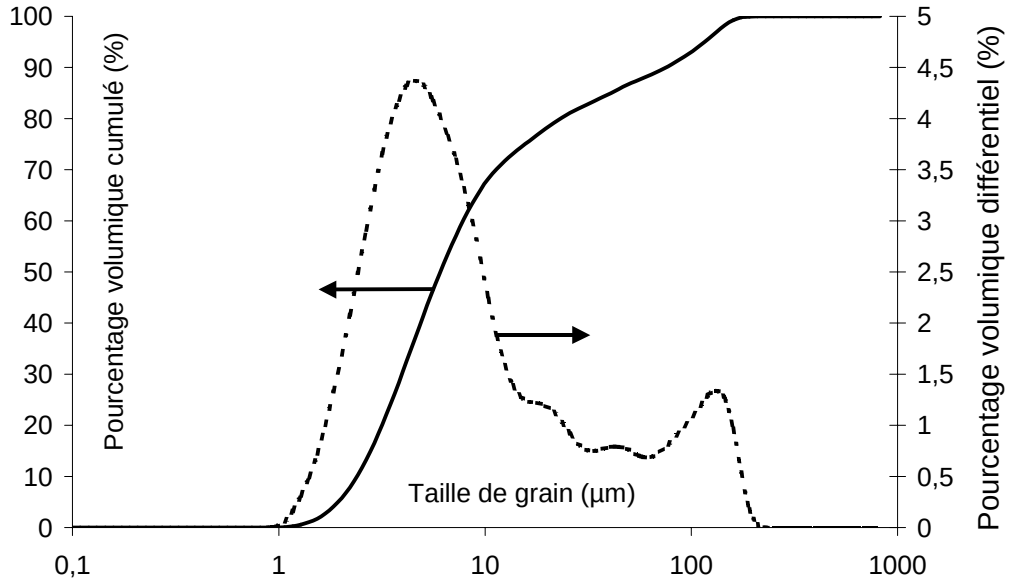


Figure IV-2 : Distribution granulométrique de la poudre de LSM Superconductive.

La Figure IV-3 montre la distribution granulométrique après une dispersion aux ultrasons de 15 minutes.

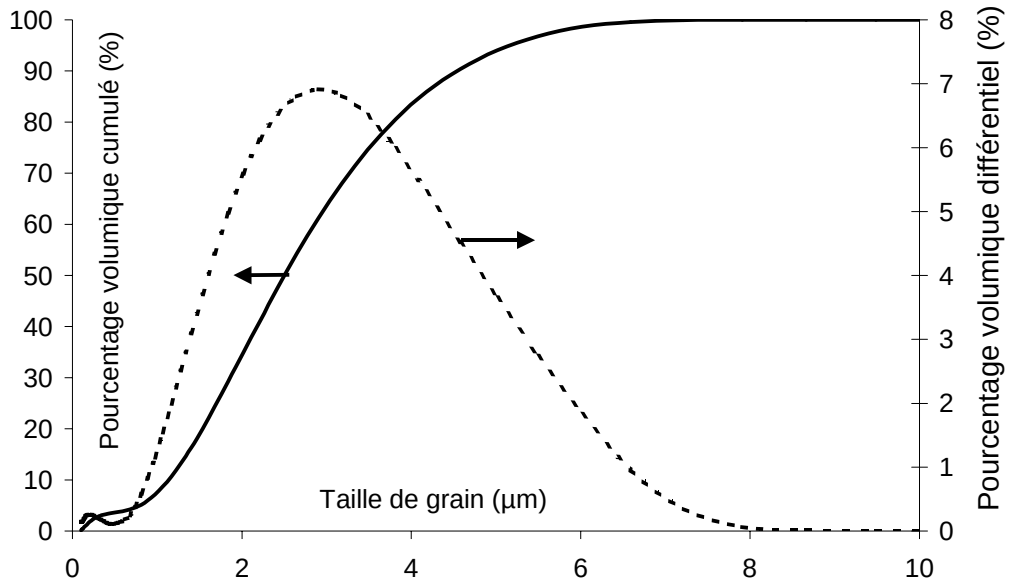
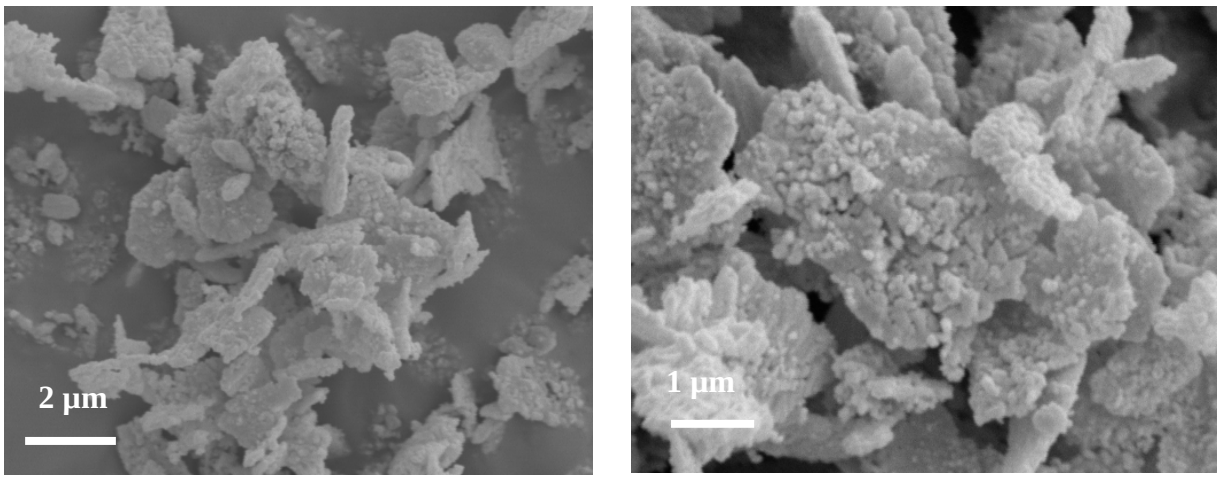


Figure IV-3 : Distribution granulométrique de la poudre de LSM après 15 min d'ultrasons.

Les analyses granulométriques montrent donc que nous avons une poudre de LSM très agglomérée, avec une répartition de ces agglomérats majoritairement entre 1 et 8 µm après une dispersion aux ultrasons. Cette répartition est encore moins serrée dans le cas de la poudre brute. Malgré des temps de dispersion aux ultrasons plus importants, la poudre se ré-agglomère rapidement dans les minutes qui suivent le traitement, et ce, même en présence de dispersants et avec des temps de dispersion de 24 heures.

Les mesures réalisées sur un appareil ASAP 2000 de Micromeritics ont donné une surface spécifique de la poudre brute de 4 m^2g^{-1}. A partir de cette valeur, et en prenant une masse volumique de 6,25 $g{\cdot}cm^{-3}$ pour la LSM que nous avons calculé à partir des paramètres de mailles déterminés par la diffraction des rayon X et vérifié au pycnomètre hélium, on calcule alors un diamètre moyen des grains de 0,25 µm sur la base de la relation $S = \frac{6}{\rho D}$ supposant une population mono-disperse de grains sphériques. Ce résultat est très proche de celui donné par le fournisseur. Nous avons donc comme pour la poudre de YSZ, une poudre de LSM constituée de grains fins (inférieur au micron) regroupés en grains plus gros de l'ordre du micron à la dizaine de microns.

En effet, les clichés de microscopie électronique montrent une poudre constituée principalement d'agglomérats de géométrie assez aléatoire (Figure IV-4 a) de l'ordre de 1 à 10 µm pour les plus gros en accord avec les résultats du granulomètre laser. Mais, sur une vue plus précise (Figure IV-4 b), ces agglomérats semblent constitués de grains élémentaires de géométrie plus sphérique d'une taille se rapprochant de celle calculée à partir des mesures de surface spécifique.



(a) (b)

Figure IV-4 : Micrographies électroniques de la poudre de LSM Superconductive.

La poudre de LSM fournit par la société Superconductive est donc constituée de grains plus ou moins sphériques de taille inférieure à 0,5 µm. Ces grains élémentaires sont regroupés en agglomérats résistants, difficiles à disperser en solution et de géométrie aléatoire à dominante plaquette.

2.3. Caractérisation électrique de frittés.

Les premières pastilles de LSM réalisées avec la méthode de pressage développée pour la YSZ dans le chapitre précédent n'ont pas donné cette fois de bons résultats. En effet, les pastilles présentaient des défauts soit directement après la sortie de la presse, soit révélés par le frittage. La texture différente de la LSM par rapport à la YSZ la rend plus délicate à presser, la poudre se compacte en lamelles qui se séparent rapidement après le frittage.

Pour résoudre ce problème, nous avons utilisé un pressage uni-axial à 200 MPa, et au lieu d'utiliser la poudre seule comme pour YSZ, nous avons ajouté quelques gouttes d'un solvant commercial aidant à la tenue mécanique des pastilles à la sortie de la presse et s'éliminant au frittage. Les pastilles sont ensuite frittées à 1250°C pendant 2 heures avec une montée et une descente en température à $15°C \cdot min^{-1}$.

La conductivité que nous avons mesurée expérimentalement, est celle d'origine électronique. Pour ce faire, nous avons préféré utiliser une mesure 4 pointes en courant continu associée à la méthode Van der Pauw afin de nous affranchir du facteur géométrique et des résistances de contact [1]. Nous avons découpé à la scie diamantée des parallélépipèdes dans les pastilles frittées, qui peuvent ensuite être plus facilement montés sur le porte échantillon servant à la mesure Van der Pauw en température.

La méthode Van der Pauw permet de mesurer la conductivité, et inversement la résistivité de matériaux conducteur électronique avec des géométries variables. Pour ce faire, on réalise une mesure 4 pointes sur la tranche de l'échantillon à température ambiante comme le montre la Figure IV-5.

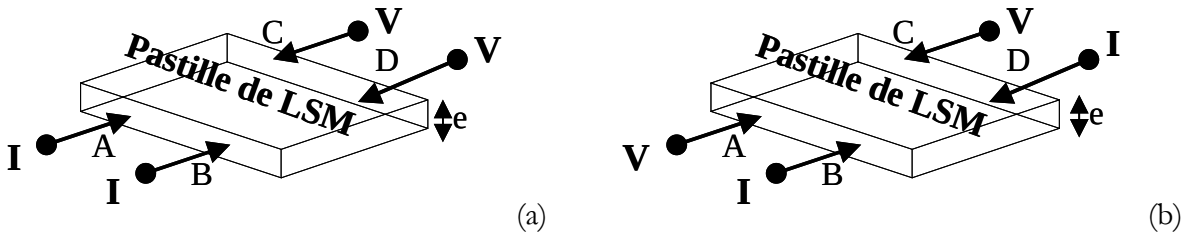


Figure IV-5 : Principe de la mesure à température ambiante de la méthode Van der Pauw.

Nous réalisons deux mesures différentes qui sont les suivantes ;

- ✓ D'abord, on applique un courant entre les points A et B, et on mesure la tension entre les points C et D (Figure IV-5 a),
- ✓ Ensuite, on applique un courant entre les points B et D, et on mesure la tension entre les points A et C (Figure IV-5 b).

Ces deux mesures permettent de résoudre l'équation suivante :

$$EXP\left[-\pi R_{CD} e \sigma_0\right] + EXP\left[-\pi R_{AC} e \sigma_0\right] = 1 \qquad \text{Eq. IV-1}$$

où :

- ✓ e est l'épaisseur de l'échantillon (cm),
- ✓ σ_0 la conductivité mesurée à l'ambiante ($\Omega^{-1}cm^{-1}$),
- ✓ $R_{CD}=(V_D-V_C)/I_{AB}$ et $R_{AC}=(V_C-V_A)/I_{BD}$.

Enfin, pour la mesure 4 pointes en température, 4 fils de platine de 25 µm de diamètre sont collés avec de la laque de platine sur l'échantillon, comme le montre la Figure IV-6.

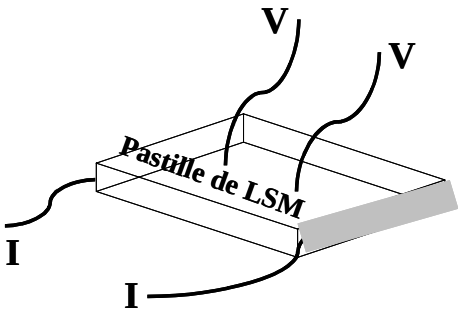


Figure IV-6 : Schéma du montage pour la mesure Van der Pauw haute température.

La relation finale reliant la conductivité à une température donnée, aux autres paramètres précédemment calculés est la suivante :

$$\sigma_{température} = \frac{R_{20°C}}{R_{température}} \sigma_{20°C} \qquad \text{Eq. IV-2}$$

où :

- ✓ $\sigma_{température}$ est la conductivité en fonction de la température,
- ✓ $R_{20°C}$ est la résistance mesurée à l'ambiante avec la méthode de la Figure IV-6,
- ✓ $\sigma_{20°C}$ est la conductivité mesurée à l'ambiante avec les montages de la Figure IV-5,
- ✓ et $R_{température}$ est la résistance haute température mesurée lors de l'essai.

Les mesures ont été réalisés sous 5 Lh^{-1} d'air de l'ambiante à 950°C avec des montées et descentes en température de 10°C·min^{-1}. L'étude de la littérature [2] montre que la conductivité de la LSM augmente avec le pourcentage de dopant, et passe à 1000°C de 130 $\Omega^{-1}cm^{-1}$ pour 10% molaire de SrO à 290 $\Omega^{-1}cm^{-1}$ pour un dopage à 50% molaire. Dans le même temps, l'énergie d'activation diminue en passant de 15,4 à 4,5 kJ·mol^{-1} pour les mêmes concentrations de dopants que précédemment.

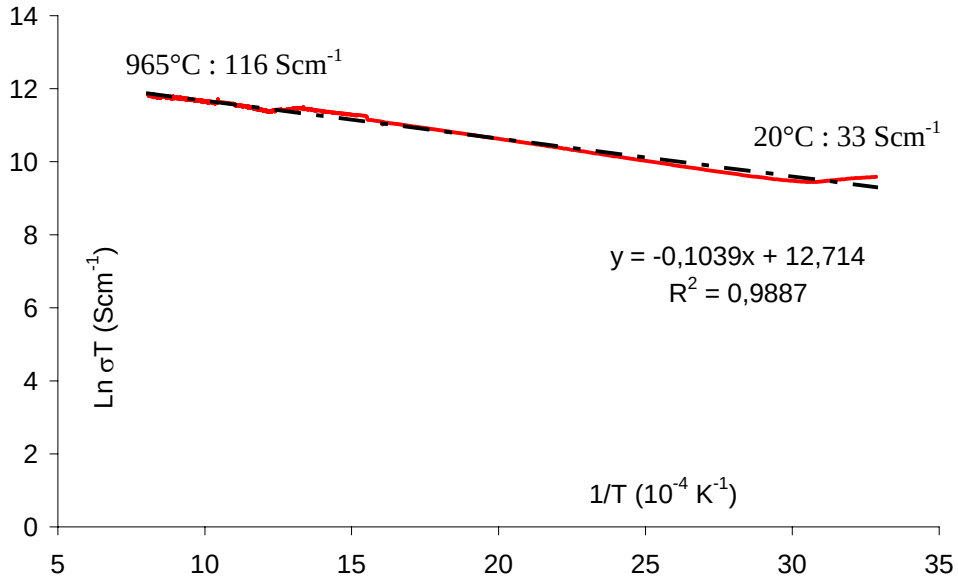


Figure IV-7 : Diagramme d'Arrhenius de la conductivité de pastille de LSM.

Pour une LSM de même composition que la notre ($La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$), la conductivité électronique est estimée à environ 120 $\Omega^{-1}cm^{-1}$ à 800°C avec une énergie d'activation d'environ 9 kJ·mol^{-1} [3]. Après nos mesures et le tracé en coordonnées d'Arrhenius de la conductivité (Figure IV-7), nous avons trouvé une conductivité à 800°C de notre LSM de 100 $\Omega^{-1}cm^{-1}$, et une énergie

d'activation de 8,6 kJ·mol^{-1} calculée avec la pente de la droite obtenue Figure IV-7 et suivant l'équation d'Arrhenius (Eq. II-2).

La poudre commerciale de LSM présente donc les caractéristiques suffisantes pour la réalisation de cathode pour des applications piles à combustible.

2.4. Caractérisation des dépôts par sérigraphie.

Le procédé de sérigraphie a été choisi dès le début de ce travail de thèse pour réaliser les électrodes. Dans ce paragraphe, seules les caractérisations physico-chimiques seront présentées. En effet, les caractérisations électrochimiques des électrodes font partie des mesures réalisées dans la thèse de Noémie Caillol et nécessite des montages expérimentaux que nous n'avons pas développé dans le cadre de cette thèse.

Comme pour l'encre de YSZ dans le chapitre précédent, Noémie Caillol a étudié l'influence de la composition de l'encre et de la température de frittage sur la surface spécifique, la porosité et la microstructure des couches finales. Les résultats principaux et les conclusions obtenus sont ensuite présentés ainsi que les choix qui en ont découlé.

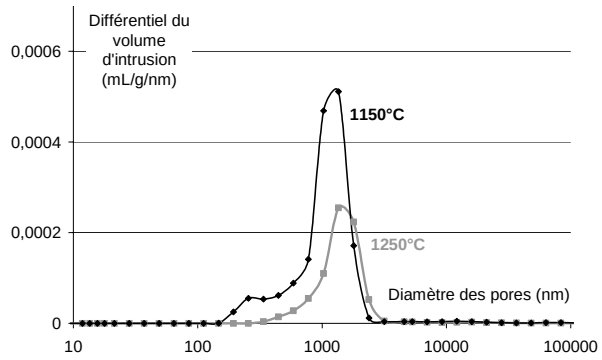
Dans les encres réalisées, nous avons fait varier le pourcentage massique de la LSM par rapport au liant organique de 40, 60 et 70% comme pour la YSZ dans le chapitre précédent et suivi le même protocole pour les dépôts et la préparation des échantillons pour les tests (cf. chapitre III, § 4.2 et 4.3). Une fois les dépôts effectués, nous avons recuit les couches à 1150 et 1250°C pour les mesures de surface spécifique et de porosimétrie, et de 1000 à 1400°C par incrément de 100°C pour les observations en microscopie électronique.

Les mesures de surface spécifique ont donné les résultats présentés dans le Tableau IV-1. De ces résultats, on retrouve bien une diminution de la surface spécifique avec l'augmentation de la température de frittage, mais l'influence de la quantité de poudre de départ dans l'encre n'est pas très marquée. Les surfaces spécifiques mesurées conduisent à une estimation des diamètres moyens de grains, respectivement de 0,5-0,7 μm à 1150°C et 1-2 μm à 1250°C. Comme dans le cas de la poudre YSZ (cf. chapitre III, § 4.3), les recuits (à ces températures) conduiraient donc essentiellement à un frittage « intra agglomérat ». Donc, pour conserver une microstructure poreuse, il n'est peut être pas nécessaire ni recommandé de recuire les couches à hautes températures.

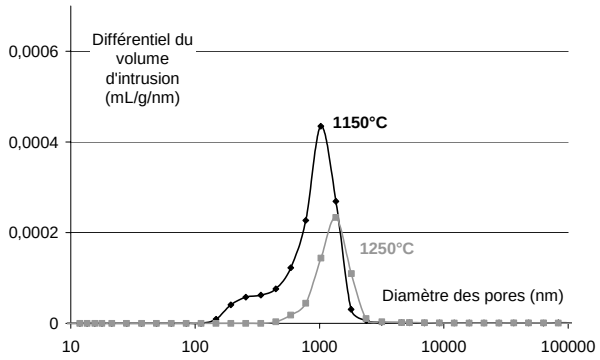
Température de frittage	*Pourcentage de LSM (%)*	*Surface spécifique (m^2g^{-1})*
1150°C	40	1,3
	60	1,2
	70	1,8
1250°C	40	0,9
	60	0,5
	70	0,7

Tableau IV-1 : Mesures de surface spécifique de couches de LSM.

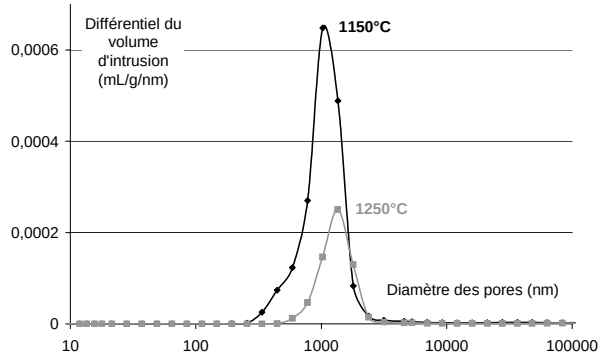
Des mesures de porosité avec un porosimètre mercure Micromeritics AutoPore IV ont été réalisées sur les couches ayant servi aux précédentes mesures de surface spécifique. Les résultats de ces essais sont montrés sur les figures ci-dessous.



a. encre à 40% massique de LSM



b. encre à 60% massique de LSM

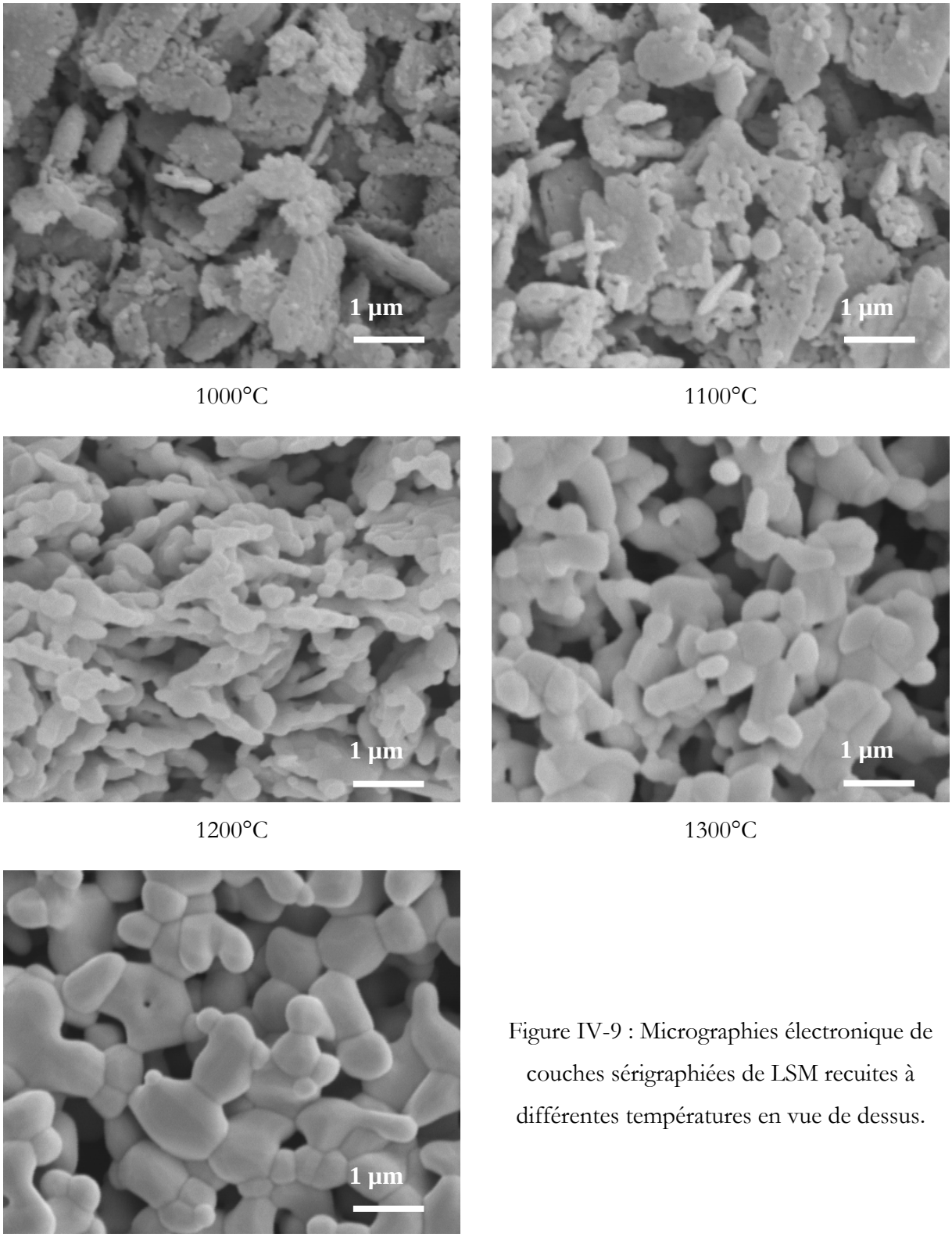


c. encre à 70% massique de LSM

Figure IV-8 : Distributions poreuses des couches de LSM en fonction de la composition et de la température de frittage.

Sur ces trois figures, on remarque l'effet notable de la température de frittage qui se traduit par une réduction du volume poreux et donc de la porosité. Pour les encres contenant un pourcentage de poudre moins important, et recuit à basse température, une famille de petits pores apparaît. Cependant, cette famille de pore disparaît quand la température de frittage augmente, il n'y a alors plus de différence notable entre les graphes. Le diamètre des pores mesuré est le même quelle que soit la composition, et il a tendance à augmenter légèrement avec la température de frittage. Enfin, nous n'avons pas remarqué d'influence de la température de recuit des couches ou

de la composition des encres sur la porosité finale ; elle est estimée à environ 66% du volume apparent de la couche.



1000°C 1100°C

1200°C 1300°C

1400°C

Figure IV-9 : Micrographies électronique de couches sérigraphiées de LSM recuites à différentes températures en vue de dessus.

Les micrographies de la Figure IV-9 montrent en vue de dessus, des couches sérigraphiées de LSM recuites à 1000, 1100, 1200, 1300 et 1400°C. Ces photos révèlent qu'un pontage entre les grains apparaît au fur et à mesure que la température de recuit augmente. En dessous de 1100°C

l'adhésion des couches sur le substrat (ici de l'alumine) n'était pas suffisante, et la tenue de la couche elle-même n'était pas non plus suffisante. De ces essais, il semble qu'une température de recuit proche de 1200°C nous permet d'avoir une bonne adhésion des couches sur le support, avec une bonne tenue de l'ensemble de la couche tout en conservant une bonne surface spécifique.

2.5. Conclusions sur les cathodes.

La poudre de LSM fournit par la société Superconductive satisfait les caractéristiques physico-chimiques et électriques nécessaires à la fabrication de cathode de pile à combustible.

Les expériences ont montré que cette poudre peut être sérigraphiée, et que la température de recuit des couches est le paramètre majeur influant sur le degré de «densification , et donc sur les propriétés finales de ces dernières. Dans l'objectif de réaliser des cathodes de pile à combustible, il nous a fallu faire un choix de composition et de température de recuit. Ce choix s'est porté sur une encre composée à 50% massique de poudre de LSM pour un bon compromis entre la rhéologie de l'encre et la qualité des couches obtenues après le dépôt. Enfin, nous avons choisi de recuire nos couches à 1200°C durant 2 heures pour éviter d'une part, la réaction possible entre LSM et YSZ conduisant à la formation de la phase non conductrice $La_2Zr_2O_7$, et surtout parce que cette température a donné les couches aux propriétés les plus satisfaisantes.

3. L'anode cermet NiO-YSZ.

3.1. Introduction.

L'utilisation d'un cermet d'oxyde de nickel et de YSZ plutôt que de nickel seul est due à plusieurs raisons en lien avec l'électrolyte :

- ✓ en raison des différences de coefficients de dilatation entre la YSZ et l'oxyde de nickel,
- ✓ pour développer les sites réactionnels (points triples) entre le conducteur électronique (nickel) et le conducteur ionique (YSZ).

Afin de vérifier les problèmes de dilatation, nous avons réalisé des essais de dépôts d'une encre par sérigraphie. Deux encres ont donc été réalisées, la première est un mélange de la poudre d'oxyde de nickel avec les composés organiques mentionnés au chapitre II, la seconde encre est un mélange des poudres d'oxyde de nickel et de YSZ avec les composés organiques précités. Ces encres ont ensuite été déposées sur des pastilles de YSZ frittées au préalable suivant le cycle choisi au chapitre III (1380°C durant 2h). Les couches ont ensuite été recuites sous air à 1200°C pendant 2 heures.

(a)

(b)

Figure IV-10 : Photographies de dépôts d'encres à base d'oxyde de nickel sur pastille YSZ, a. couche de NiO seule, b. couche de NiO-YSZ (mélange équimassique).

La Figure IV-10 montre que le dépôt réalisé avec l'encre à base de la poudre d'oxyde de nickel seule s'est détaché de la pastille alors que celui effectué avec l'encre à base d'un mélange des poudres d'oxyde de nickel et de YSZ est resté adhérent à la pastille. Les encres et les pastilles à base d'oxyde de nickel seul n'ont donc pas été traitées dans la suite de ce chapitre à cause de la non compatibilité des coefficients de dilatation entraînant donc une non adhésion avec la YSZ.

Dans un premier temps donc, la poudre commerciale d'oxyde de nickel sera étudiée. Enfin, dans un second temps les pastilles et les encres réalisées seront caractérisées. Les résultats concernent l'étude de la granulométrie, de la pureté et des propriétés de réduction de la poudre, et l'étude des propriétés physico-chimiques et électriques des pastilles.

3.2. Caractérisations de la poudre d'oxyde de nickel.

La poudre YSZ utilisée pour l'anode cermet est celle étudiée précédemment et provenant du fournisseur américain Superconductive. La poudre d'oxyde de nickel utilisée est fournie par la société Merck, et se présente sous la forme d'oxyde de nickel noir. Les caractérisations effectuées par la suite concernent cette poudre.

3.2.1. Granularité et morphologie.

Dans un premier temps, nous avons analysé la poudre d'oxyde de nickel par diffraction des rayons X, et il n'est apparu sur les diagrammes de diffraction que la phase d'oxyde de nickel (Figure IV-11). L'intensité des pics et leur position ont été vérifiées en utilisant la fiche JCPDS (numéro 47-1049) d'un oxyde de nickel sous une forme bunsenite cubique.

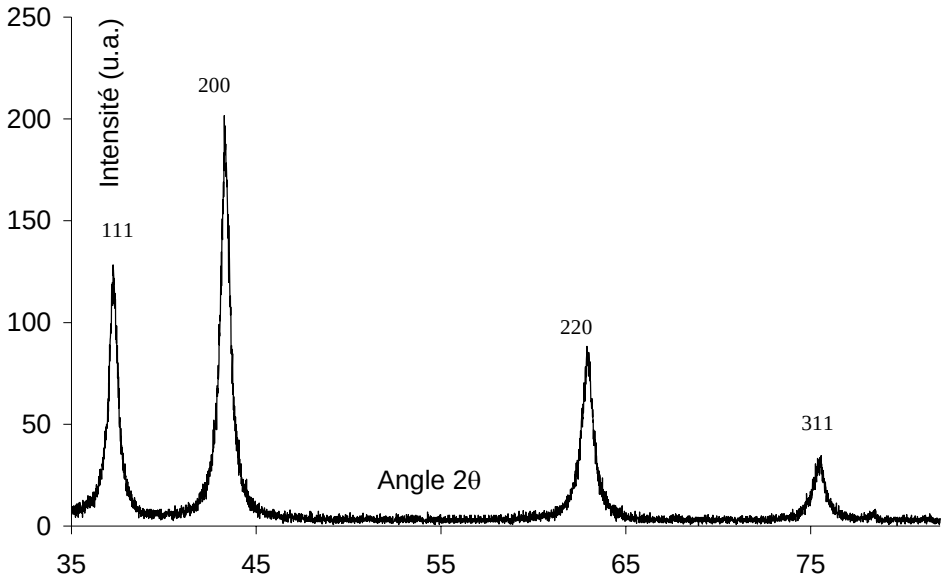


Figure IV-11 : Diagramme de diffraction de la poudre NiO Merck.

La Figure IV-12 montre les résultats de la distribution granulaire de la poudre de NiO obtenue au granulomètre laser après dispersion dans l'éthanol. Cette courbe est le résultat brut de la poudre ; des passages aux ultrasons n'ont pas montré d'évolution de cette courbe. On remarque une distribution très large entre 5 et 35 μm avec un pic de population autour de 15 μm, alors que la poudre est donnée pour être élaborée par voie chimique et être très fine.

Un broyage centrifuge d'un échantillon de cette poudre a donc été effectué durant 2 heures. La Figure IV-13 représente alors la nouvelle distribution granulaire obtenue. Des dispersions ultrasonores de cette poudre en suspension dans l'éthanol n'ont pas montré de changement de la courbe granulométrique. Il apparaît cette fois, une distribution serrée majoritairement comprise entre 0 et 2μm et centrée sur 1 μm.

La poudre de NiO utilisée serait donc constituée de grains élémentaires de l'ordre du micromètre agglomérés en particules de l'ordre de 10 à 20 μm.

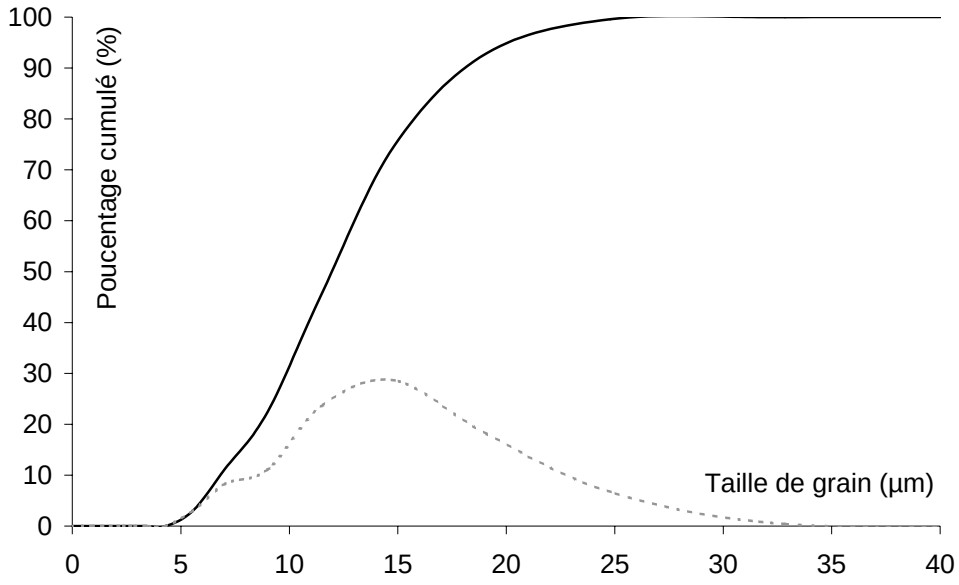


Figure IV-12 : Distribution granulaire de la poudre de NiO Merck brute.

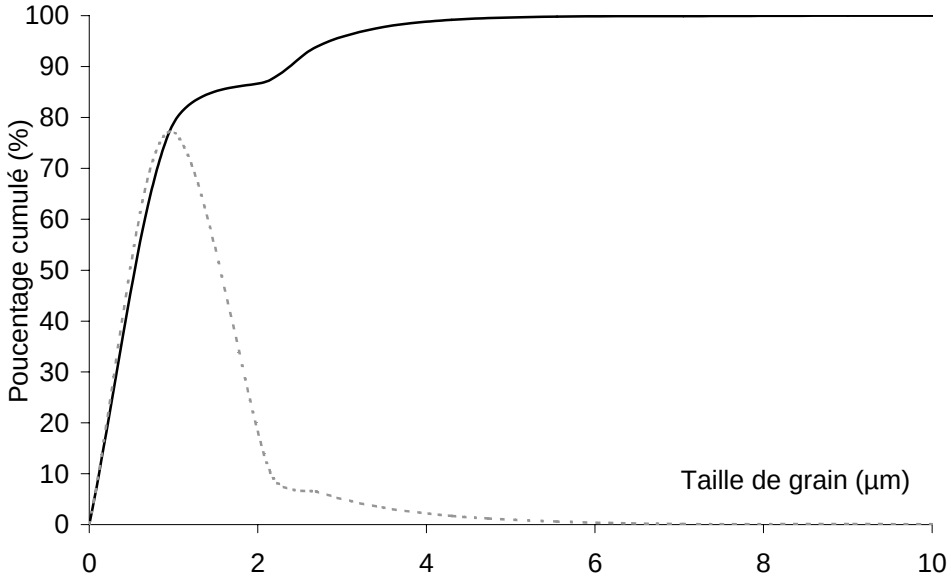


Figure IV-13 : Distribution granulaire de la poudre de NiO Merck après 2h de broyage.

Les mesures par adsorption d'azote montrent une surface spécifique de la poudre non broyée de 60 m^2g^{-1}. A partir de cette valeur, et en prenant une masse volumique de 6,7 gcm^{-3} [4] pour l'oxyde de nickel, on calcule un diamètre moyen des grains de 15 nm suivant l'équation $S = \frac{6}{\rho D}$.

Ce résultat, comparé à ceux donnés par le granulomètre laser après broyage de la poudre, montre que nous n'avons pas atteint les grains élémentaires qui sont de l'ordre de 15 nm alors qu'après broyage nous avons donc des grains de 1 µm environ. Le broyage nous permet donc de casser les gros agglomérats mais pas de séparer complètement la poudre en grains élémentaires.

La Figure IV-14 montre des observations en microscopie électronique de la poudre de NiO utilisée. Ces micrographies présentent effectivement une poudre constituée de grains de l'ordre du micromètre regroupés dans des agglomérats de taille comprise entre quelques microns à plusieurs dizaines de microns en accord avec les résultats précédents (granulomètre laser, et surface spécifique).

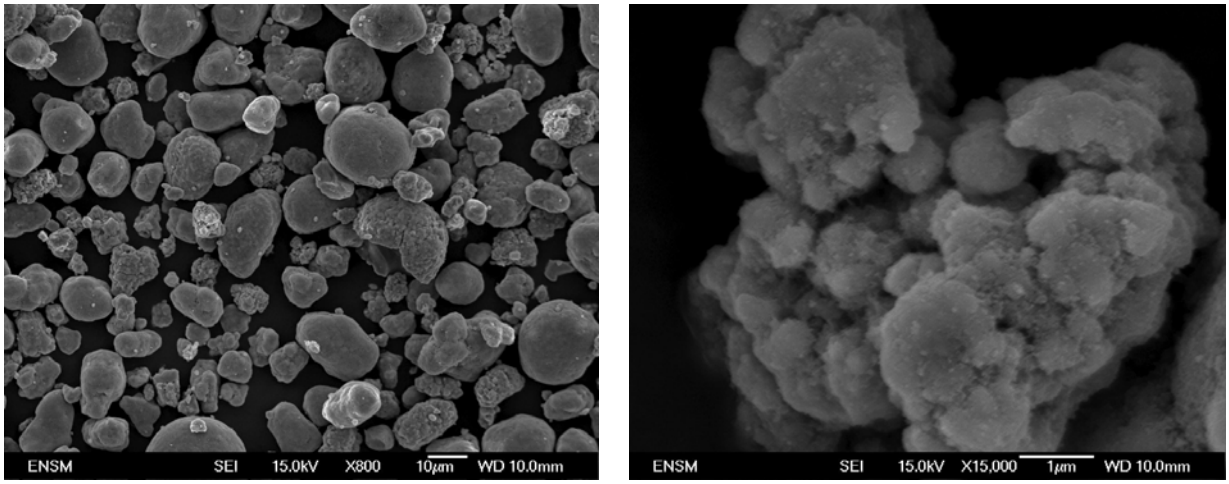


Figure IV-14 : Micrographies électroniques de la poudre d'oxyde de nickel Merck.

L'ensemble des résultats montre que nous sommes en présence d'une poudre constituée de grains sphériques fins mono-disperses et regroupés en agglomérats fortement liés mais cassables en partie par un broyage.

Pour la réalisation ultérieure des cermets NiO-YSZ, nous avons vu dans la partie bibliographique (cf. chapitre I, § 4.3.2.1) que le rapport de taille des particules de YSZ par rapport à celle des particules de NiO doit être élevé. Une valeur optimale de ce rapport de 10 avait été mentionnée [5]. Ceci s'explique par des phénomènes de percolation et traduit un comportement général des mélanges de particules isolantes et conductrices illustré par la Figure IV-15.

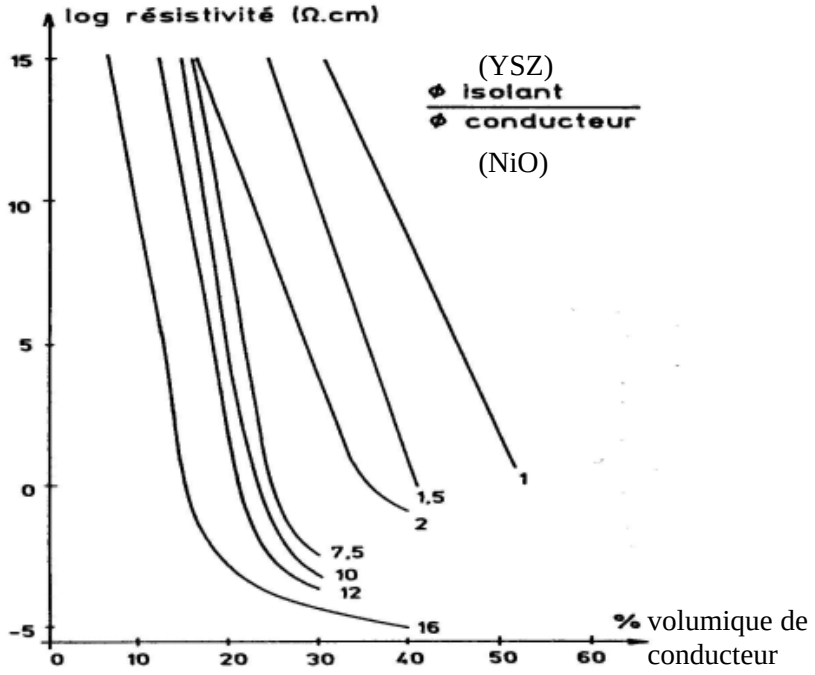


Figure IV-15 : Evolution de la résistivité d'un mélange de poudre mono disperse isolant/conducteur en fonction du rapport de leur diamètre [6].

Dans notre cas, la taille moyenne des grains de YSZ est de l'ordre de 50 nm avec des agglomérats de 3 à 6 μm (cf. chapitre III, § 2). Pour la poudre de NiO, nous avons observé une taille moyenne des grains de l'ordre de 1 μm avec des agglomérats de 5 à 30 μm. Afin de se placer dans les conditions les plus favorables pour la conductivité des cermets NiO-YSZ [5-7], il aurait donc été souhaitable de travailler avec la poudre de YSZ non broyée, et la poudre de NiO broyée. En pratique, les poudres de YSZ et NiO ont été mélangées sans broyage préalable. Les résultats présentés ci-après pourraient donc être améliorés avec un meilleur contrôle de la granularité des poudres.

3.2.2. Etude de la réduction de la poudre.

Etant donné que les cermets NiO-YSZ étudiés ultérieurement vont être soumis à une réduction dans les conditions de fonctionnement des piles SOFC, nous avons étudié le comportement en réduction de la poudre d'oxyde de nickel sous un mélange d'hydrogène (4% volumique) et d'hélium. Une thermobalance Setaram TAG16 a été utilisée pour cette caractérisation, elle permet de monter jusqu'à une température de 1200°C tout en contrôlant l'atmosphère à l'intérieur de tubes en alumine. L'échantillon est placé dans un creuset en alumine qui est ensuite suspendu à une tige en platine. La Figure IV-16 montre le résultat de la réduction d'un échantillon de poudre de NiO sous 4% d'hydrogène dans l'hélium entre 0 et 1000°C avec une vitesse de montée en température de $10°C \cdot min^{-1}$. La perte de masse de l'échantillon est de l'ordre

de 21,5% ce qui est en accord avec la perte de masse théorique pour la réduction de NiO en Ni (21,4%). Enfin, cette perte de masse est presque complète dès 600°C.

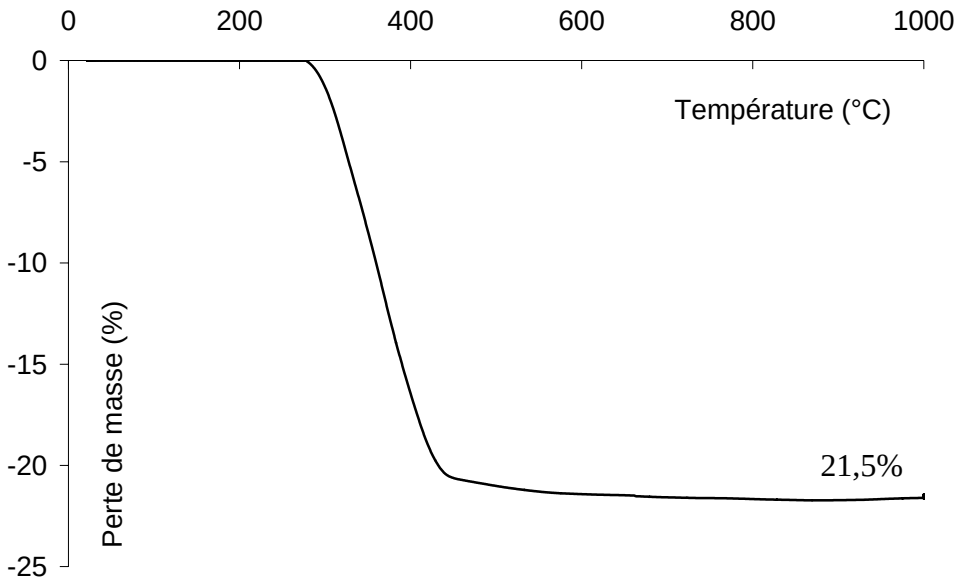


Figure IV-16 : Caractérisation de la réduction de l'oxyde de nickel par thermobalance.

3.3. Caractérisation des frittés.

3.3.1. Introduction.

Pour pouvoir réduire la température de fonctionnement d'une pile à combustible, il existe au niveau de l'électrolyte deux solutions principales :

- ✓ Choisir un électrolyte plus conducteur,
- ✓ Ou réduire l'épaisseur de l'électrolyte d'origine pour réduire la résistance de cette dernière.

Comme le but de ce projet n'était pas de chercher des matériaux nouveaux, il a été retenu de diminuer l'épaisseur de l'électrolyte, une des idées étant alors de réaliser cet électrolyte par sérigraphie. Dans ce cas de figure, l'épaisseur visée de l'électrolyte étant d'au plus 200 μm il faut alors la déposer sur un support qui peut être neutre ou actif. Le support est neutre quand il s'agit d'une céramique poreuse qui va laisser passer les gaz pour les réactions de pile. Cependant, si ce système est intéressant dans certaines géométries comme la tubulaire [8-9], il devient plus difficile à mettre en œuvre en technologie planaire notamment pour les contacts électriques pour récupérer les électrons produits. Pour faciliter les empilements successifs des piles et les contacts électriques, un support actif est préféré en technologie planaire qui peut être une des électrodes [10-11] ou un matériau conducteur poreux [12]. Ce support est donc soit l'anode soit la cathode. Comme nous avons fait le choix précédemment de fritter nos couches comme nos pastilles à 1380°C et connaissant la réactivité chimique possible de la YSZ avec LSM dès 1200°C conduisant à la phase

$La_2Zr_2O_7$ non conductrice [13-14], nous avons décidé de faire nos dépôts par sérigraphie de YSZ sur des anodes support. Ce support actif doit présenter plusieurs propriétés et notamment :

- ✓ une porosité suffisante pour permettre l'accession des gaz vers les sites réactionnels,
- ✓ une conductivité électronique suffisante pour permettre de capter et de transporter les électrons produits,
- ✓ une bonne compatibilité chimique comme physique avec l'électrolyte.

Concernant la compatibilité , il n'y a pas de réactivité chimique particulière connue entre le cermet de Ni-YSZ et YSZ, et au niveau de la compatibilité physique, l'expérience décrite en introduction de cette partie montre qu'un cermet de Ni-YSZ est plus adhérent qu'une anode à base de nickel seul.

Pour la conductivité électronique et la porosité des pastilles support de Ni-YSZ nous avons fait le choix de comparer les pastilles réalisées au laboratoire à des pastilles commerciales acquises auprès de la société Néerlandaise InDEC. Enfin, une caractérisation des couches sérigraphiées de même nature que l'anode a aussi été faite, servant pour les tests de piles sur électrolyte support.

3.3.2. Mise en œuvre des pastilles.

Le but est de réaliser des pastilles d'un cermet de la poudre d'oxyde de nickel avec celle de YSZ pour servir de support aux différents dépôts ultérieurs de l'électrolyte, de la cathode et des collecteurs de courant. Le rôle de cette pastille est important car elle doit avoir, comme vu précédemment, une bonne conduction électronique pour permettre le collectage et le passage facile des électrons, une porosité suffisante pour l'accession des gaz vers les sites réactionnels, et dans une moindre mesure avoir une bonne résistance mécanique pour résister aux différents procédés de dépôt des couches, notamment la sérigraphie.

Pour se rapprocher des propriétés des anodes commerciales de la société InDEC, et notamment de la composition chimique de ces dernières, nous avons étudié en premier lieu les pastilles commerciales. La meilleure façon d'avoir une idée précise de la composition chimique des anodes commerciales nous a semblé être une mesure d'analyse thermogravimétrique en réduction d'une de ces anodes. Une réduction sous 4% d'hydrogène dans de l'hélium à 1000°C a donc été réalisée sur une thermobalance Setaram TAG16 comme le montre la Figure IV-17. Cette mesure a montré que les anodes commerciales sont constituées d'un mélange équimassique d'oxyde de nickel et de YSZ, puisque la perte de masse mesurée (10,7%) est la moitié de celle obtenue avec une anode de NiO pur.

Un mélange équimassique des poudres d'oxyde de nickel et de YSZ en notre possession a donc été réalisé. Ce mélange a servi pour réaliser des pastilles et également pour préparer l'encre

qui sera utilisée pour déposer des anodes sur les pastilles de YSZ frittées. Pour s'assurer d'un bon mélange des deux poudres, nous avons fait un broyage au mortier pilon dans de l'éthanol. Cette solution ainsi broyée est ensuite versée dans un flacon avec des billes de verre et laissée 24h dans un mélangeur. Enfin, l'éthanol est éliminé par étuvage, et le mélange récupéré est re-broyé légèrement au mortier pour casser les plaques obtenues lors de l'évaporation de l'éthanol.

La poudre obtenue sert ensuite soit à réaliser une encre pour la sérigraphie comme vue au chapitre II ou chapitre III avec la poudre de YSZ, soit à réaliser des pastilles par un pressage uni axial suivant le cycle développé au chapitre III pour la poudre de YSZ et consistant en une montée lente à 15 MPa avec un palier de 30 secondes pour permettre l'élimination des gaz et le réarrangement des grains, puis une montée plus rapide à 50 MPa avec un palier de 1 min.

Ayant fixé la composition du mélange de poudres pour nos pastilles et nos encres de sérigraphie, il fallait encore essayer de s'approcher au mieux des performances des anodes commerciales. Concernant les pastilles, il n'y a pas eu de tests sur le cycle de pressage lors de la mise en œuvre. Nous avons simplement appliqué le protocole déjà cité. En revanche, nous avons testé des cycles de traitement thermique différents en faisant varier les températures de frittage à 1100, 1300 ou 1380°C durant 2h avec une montée et une descente en température à une vitesse de 15°C·min^{-1}. La suite de ce chapitre présentera les résultats de surface spécifique, de porosité et de conductivité électrique, et la comparaison entre les pastilles commerciales et celles réalisées au sein du laboratoire

3.3.3. Caractérisations physico-chimiques : comparaison entre pastilles laboratoire et pastilles InDEC.

Dans la suite de ce chapitre, les pastilles réalisées au sein du laboratoire seront appelées « pastilles Laboratoire », et les pastilles commerciales « pastilles InDEC ». Une fois les pastilles Laboratoires réalisées, des mesures d'analyse thermogravimétrique sur la thermobalance TAG16 ont été refaites pour comparer avec celles réalisées précédemment sur les pastilles InDEC. Les échantillons ont été portés à 1000°C avec une vitesse de montée de 10°C·min^{-1} sous une atmosphère de 4% d'hydrogène dans l'hélium.

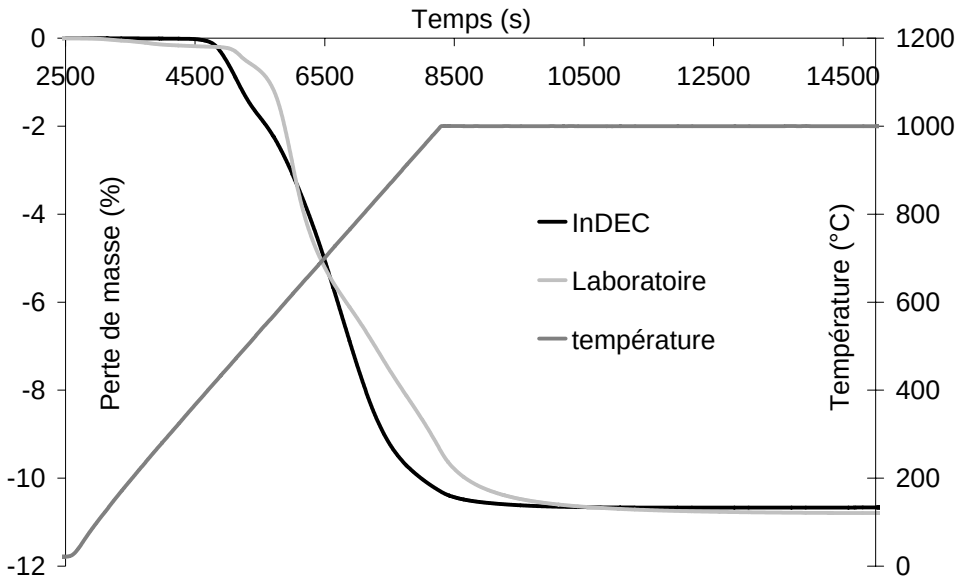


Figure IV-17 : Analyse thermogravimétrique des pastilles InDEC et Laboratoire.

La Figure IV-17 montre les thermogrammes obtenus. La perte de masse est de l'ordre de 10,7% pour les deux échantillons et correspond bien à une composition équimassique entre la poudre d'oxyde de nickel et celle de YSZ.

La Figure IV-18 représente les diagrammes de diffraction des rayons X de la surface des pastilles InDEC et Laboratoire. La superposition des deux diagrammes de diffraction ne montre pas de différence notable concernant la position et l'intensité des pics. Donc, en terme de composition chimique, les pastilles réalisées au laboratoire sont identiques aux pastilles commerciales InDEC.

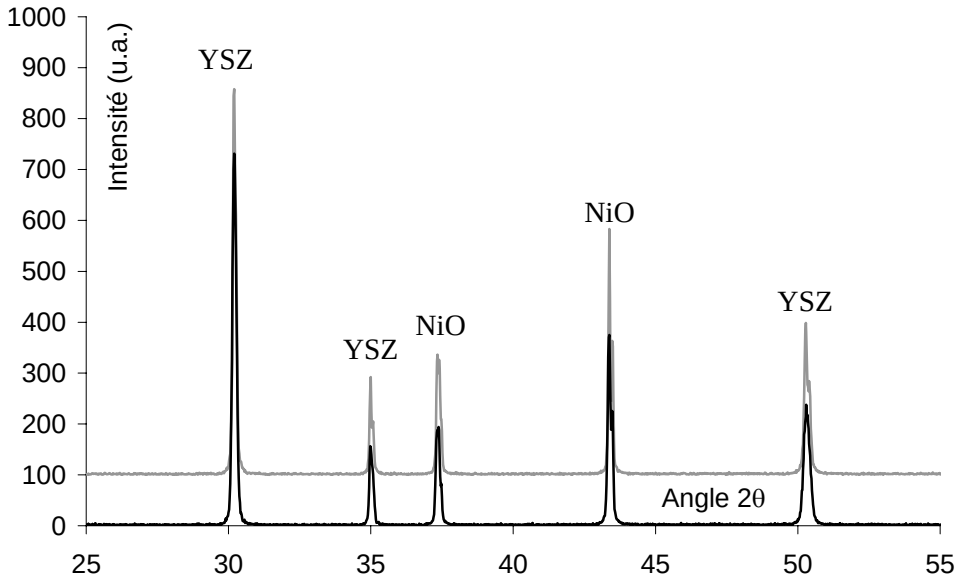


Figure IV-18 : Diagramme de diffraction des rayons X d'une pastille InDEC (en bas) et d'une Laboratoire (en haut).

Une analyse microstructurale (mesures de surface spécifique, porosimètre mercure et microscopie électronique à balayage) a été réalisée pour compléter les analyses précédentes. Ces mesures ont eu lieu sur des échantillons oxydés et réduits. Le Tableau IV-2 montre les résultats obtenus en surface spécifique par adsorption de krypton et de porosité au porosimètre mercure d'une pastille InDEC à l'état oxydé et après réduction.

Désignation	*Surface Spécifique (m^2g^{-1})*		*Porosité (%)*	
	Oxydé	Réduit	Oxydé	Réduit
Anode InDEC	0,1	0,49	18	28

Tableau IV-2 : Surface spécifique et porosité des anode commerciales oxydées et réduites.

Les Figure IV-19 et Figure IV-20 représentent respectivement les résultats obtenus en surface spécifique et en porosimétrie mercure des pastilles Laboratoire à l'état oxydé et réduit. Pour chacun de ces graphiques, les valeurs mesurées des pastilles InDEC, oxydées et réduites, ont été reportées et sont symbolisées par des droites horizontales.

Si la composition des pastilles InDEC et Laboratoire s'est révélée identique, il n'en est pas de même de la microstructure apparente. En effet, les mesures de surface spécifique montrent déjà que les pastilles Laboratoire recuites à 1100°C ont une surface 4 fois supérieure à celle des pastilles InDEC. La surface spécifique de nos pastilles Laboratoire diminue pour des températures de recuit plus élevées (1300 et 1380°C) et deviennent du même ordre de grandeur que celle des pastilles InDEC. Néanmoins, on note une différence de comportement entre les états oxydés et réduits. En effet, la surface gagnée de l'état oxydé à l'état réduit pour une pastille Laboratoire est de l'ordre de 0,08 m^2g^{-1}, alors que pour la pastille InDEC, ce gain est de l'ordre de 0,4 m^2g^{-1}.

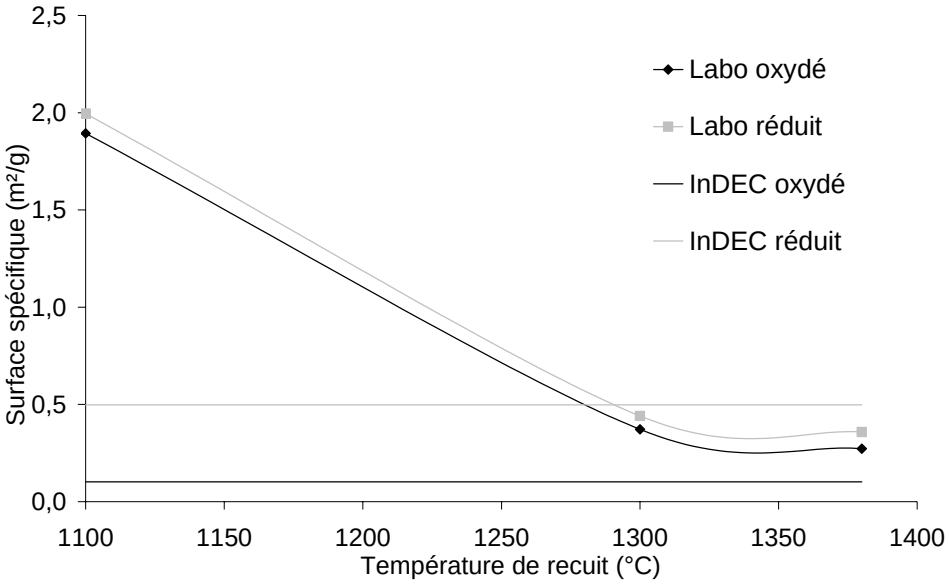


Figure IV-19 : Surface spécifique des pastilles Laboratoire en fonction de la température de recuit.

Les résultats obtenus au porosimètre mercure rejoignent ceux du BET. Les pastilles recuites à 1100°C présente une porosité environ 2 fois supérieure à celle des pastilles InDEC, alors que les pastilles recuites à 1300 et 1380°C sont de nouveau proches des valeurs obtenues avec les pastilles InDEC. Les pastilles Laboratoire ont toutefois un gain de porosité en moyenne plus important que celui de la pastille InDEC lors de la réduction.

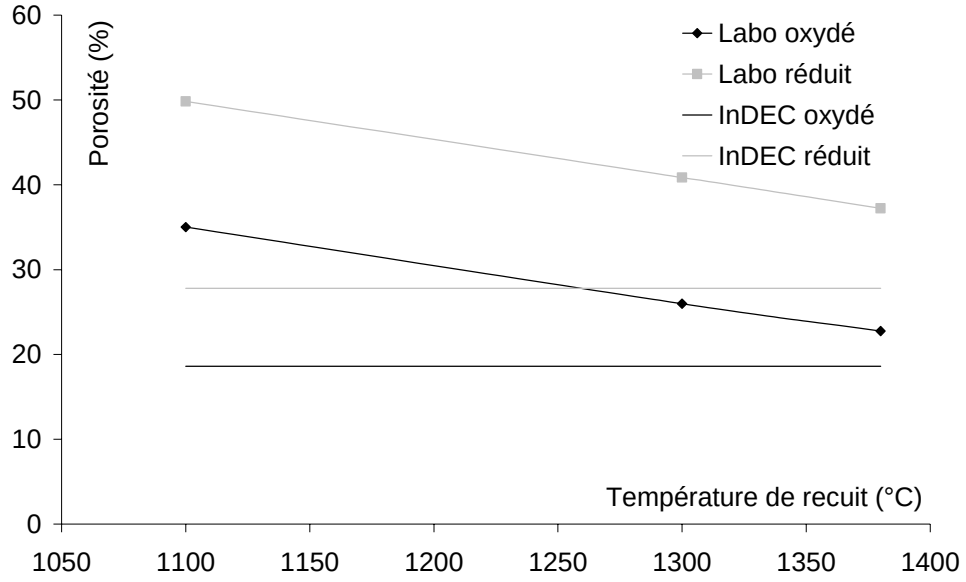


Figure IV-20 : Porosité des pastilles Laboratoire en fonction de la température de recuit.

Enfin, la Figure IV-21 montre le résultat obtenu concernant la cinétique de réduction des pastilles sous un mélange de 4% d'hydrogène dans l'hélium à 600°C. Les échantillons sont d'abord mis en température à 600°C sous air ; une fois la stabilisation en température atteinte, le mélange réducteur est incorporé pour l'isotherme longue durée. La pastille commerciale InDEC se réduit plus vite et complètement que la pastille Laboratoire : au bout de 20 heures, la réduction est presque complète pour la pastille InDEC alors que celle ci n'est toujours pas totale au bout de 80 heures pour la pastille Laboratoire.

Ces différentes caractérisations (surface spécifique, porosimétrie, cinétique de réduction) traduisent donc une microstructure différente des types de pastilles étudiées de composition identique. Pour confirmer ce point, des observations microscopiques ont été effectuées, elles sont présentées sur la Figure IV-22.

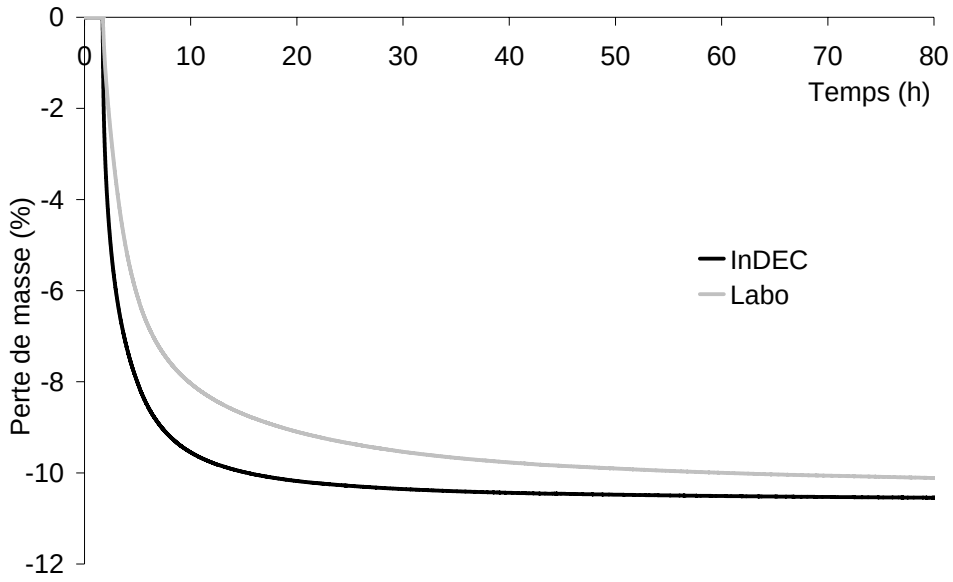
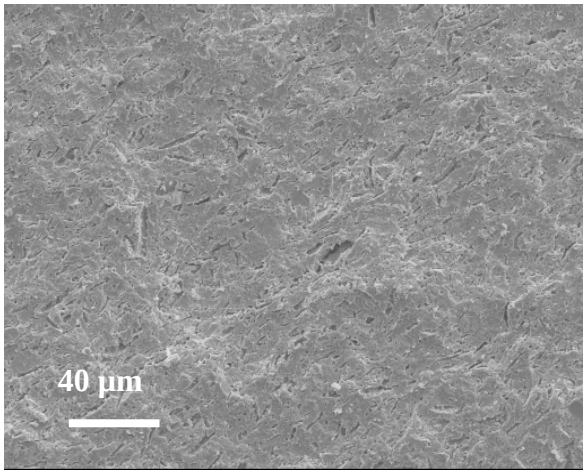
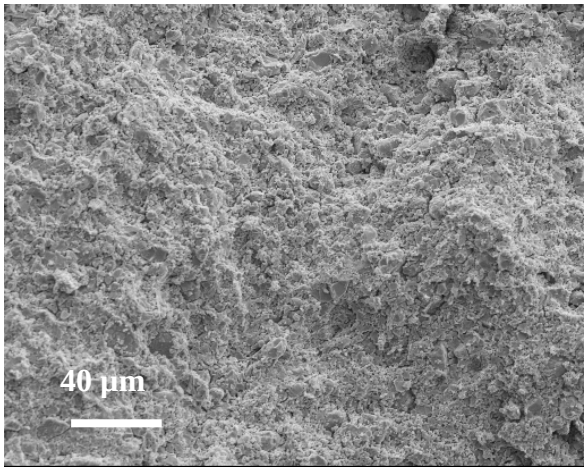


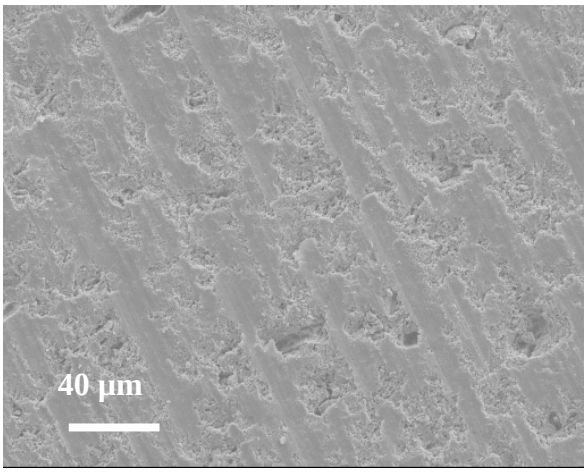
Figure IV-21 : Cinétique de perte de masse des pastilles InDEC et Laboratoire à 600°C sous 4% H_2.



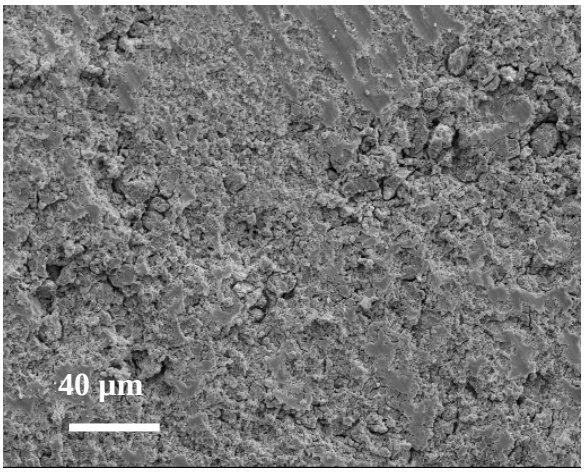
Pastille InDEC oxydée.



Pastille Laboratoire frittée 1380°C oxydée.



Pastille InDEC réduite.



Pastille Laboratoire frittée 1380°C réduite.

Figure IV-22 : Micrographies électronique de pastilles InDEC et Laboratoire.

Ces micrographies montrent des pastilles InDEC et Laboratoire en coupe à l'état oxydé et réduit. On remarque que les microstructures sont différentes, celle des pastilles InDEC semble homogène avec une porosité bien répartie dans l'ensemble du matériau, alors que celle des pastilles Laboratoire semble plus hétérogène avec une porosité plus élevée, surtout après réduction où apparaissent des grains non pontés entre eux.

Nous avons donc réussi à réaliser des pastilles de même composition que des pastilles commerciales, mais avec une microstructure différente. Pour le moment, la porosité après réduction des pastilles Laboratoire est plus importante que celle des pastilles InDEC ce qui peut être un avantage pour le passage des gaz en fonctionnement pile.

Comme les surfaces spécifiques et les porosités des pastilles Laboratoire frittées à 1380°C sont proches de celles des pastilles InDEC, et que la température de recuit de 1380°C correspond à la température de frittage que l'on a choisi pour YSZ, nous avons choisi de fritter les pastilles et couches de NiO-YSZ à 1380°C durant 2 heures avec des vitesses de montée et descente en température de 15°C·min^{-1}.

3.3.4. Caractérisations électriques : comparaison entre pastilles laboratoire et pastilles InDEC.

Les propriétés électriques des anodes sont très importantes comme pour les cathodes LSM. En effet, la conduction électronique de l'anode régit la circulation des électrons produits lors du fonctionnement pile. Nous avons caractérisé les anodes oxydées et réduites.

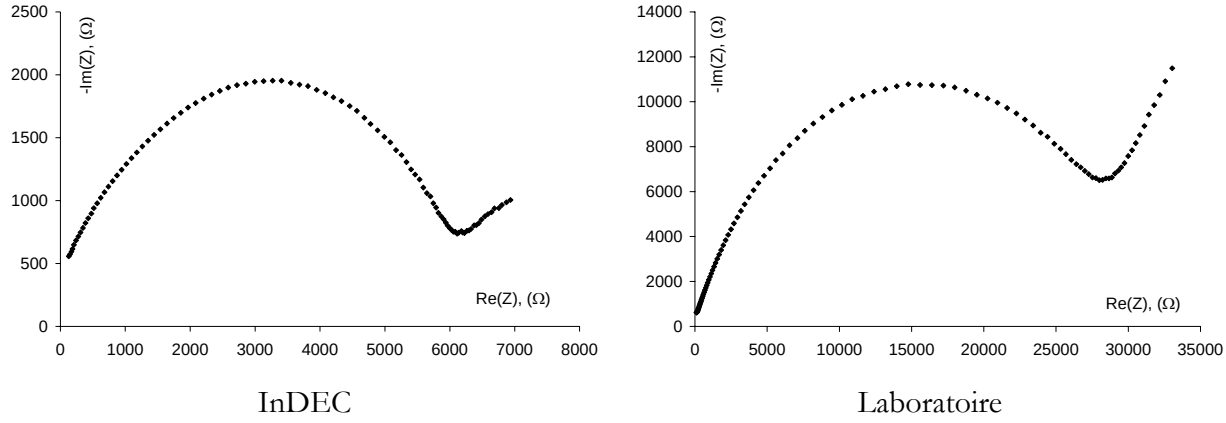
Dans l'état oxydé, nous avons utilisé la méthode d'impédance complexe (cf. chapitre II, § 3) avec des pastilles frittées à 1380°C et des pastilles commerciales, recouvertes de platine pulvérisé sur leur surface. Les mesures ont été réalisées entre 200 et 550°C sous 5 Lh^{-1} d'air.

Pour caractériser les pastilles Laboratoire ou InDEC après réduction, nous voulions utiliser la méthode Van der Pauw comme pour les cathodes LSM (cf. § 2.3 de ce chapitre) à cause de la forte conduction électronique des anodes. Cependant, lors des mesures nous nous sommes aperçus que les pastilles Laboratoire étaient trop résistives, et que les pastilles InDEC n'avaient pas une épaisseur suffisante pour être caractérisées avec notre montage par la méthode Van der Pauw. Nous avons donc caractérisé les pastilles Laboratoire réduites par impédance complexe, et malheureusement nous n'avons pas pu caractériser les pastilles InDEC dans leur état réduit.

3.3.4.1. A l'état oxydé.

Nous avons caractérisé à l'état oxydé, les pastilles InDEC et Laboratoire. Les essais ont été menés entre 200 et 550°C sous 5 Lh^{-1} d'air dans notre montage sur plaque chauffante (cf. chapitre

II, § 3.2.2.1). La Figure IV-23 montre un exemple de diagramme d'impédance obtenu à 300°C sous 5 Lh^{-1} d'air, d'une pastille InDEC et Laboratoire à l'état oxydé.



InDEC Laboratoire

Figure IV-23 : Diagramme d'impédance à 300°C sous 5 Lh^{-1} d'air, d'une pastille InDEC et d'une pastille Laboratoire oxydées.

Les diagrammes ont été modélisés par un circuit composé en série de deux circuits R-CPE montés en parallèle (cf. chapitre II, § 3.1.2). Les valeurs obtenues ont été extrapolées à 1000°C et sont reportées dans le Tableau IV-3.

Désignation	*Diamètre (cm)*	*Epaisseur (cm)*	*Conductivité calculée à 1000°C ($\Omega^{-1}cm^{-1}$)*	*Energie d'activation (eV) [R^2]*
InDEC	1,69	0,055	$4{,}48\ 10^{-2}$	0,93 [0,98]
Laboratoire	1,87	0,079	$1{,}84\ 10^{-2}$	1,04 [0,99]

Tableau IV-3 : Conductivités extrapolées à 1000°C de pastilles InDEC et Laboratoire oxydées.

On constate que la pastille InDEC est environ 4 fois plus conductrice que la pastille Laboratoire. D'autre part, les énergies d'activation calculées sont très proches de celle de YSZ, ce qui confirme qu'à l'état oxydé, la conduction des cermets NiO-YSZ est régie par la phase conductrice ionique YSZ.

3.3.4.2. A l'état réduit.

Nous avons réduit à 800°C sous un balayage de 10% d'hydrogène dans de l'azote, une pastille InDEC et une Laboratoire pendant 48 heures. Dans un premier temps, nous avons voulu caractériser la conductivité électronique de ces pastilles avec la méthode Van der Pauw. Malheureusement, la pastille InDEC n'a pu être caractérisée, sa faible épaisseur n'a pas permis avec notre montage d'avoir une mesure stable. Cependant, des mesures simples au multimètre ont montré que la pastille InDEC est parfaitement conductrice à l'ambiante, et cette conduction électronique marquée rendait dans le même temps impossible une caractérisation par impédance complexe.

La pastille Laboratoire s'est révélée par contre trop résistive pour une mesure Van der Pauw, nous avons donc testé cette pastille par impédance complexe en suivant le même protocole opératoire que développé précédemment. La Figure IV-24 représente le diagramme d'impédance, à 350°C sous un mélange réducteur à 20% d'hydrogène dans l'argon, d'une pastille Laboratoire à l'état réduit.

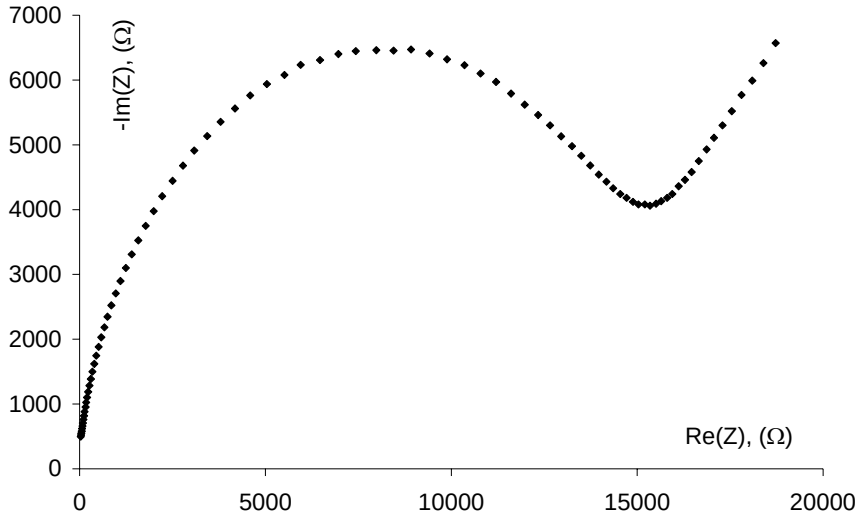


Figure IV-24 : Diagramme d'impédance d'une pastille Laboratoire réduite à 350°C sous 5 Lh^{-1} d'un mélange de 20% d'hydrogène dans de l'argon.

Le Tableau IV-4 donne la conductivité calculée à 1000°C d'une pastille Laboratoire à l'état réduit. La conductivité est bien plus faible que les 500 $\Omega^{-1}cm^{-1}$ précédemment cités dans le chapitre I (cf. chapitre I, § 4.3.2.1). Ce résultat n'est pas vraiment étonnant dans notre cas, on pouvait s'attendre à être loin des performances données dans la littérature à la vue des microstructures que nous avons obtenu précédemment dans cette partie.

Désignation	*Diamètre (cm)*	*Epaisseur (cm)*	*Conductivité calculée à 1000°C ($\Omega^{1}cm^{-1}$)*	*Energie d'activation (eV) [R^2]*
Laboratoire	1,87	0,079	$3{,}3\ 10^{-2}$	1,02 [0,98]

Tableau IV-4 : Conductivité extrapolée à 1000°C d'une pastille Laboratoire réduite.

Connaissant tout les défauts de nos matériaux, nous avons tout de même testé ces anodes dans un système de piles à combustible, et les résultats sont présentés dans le chapitre suivant.

3.3.5. Conclusions.

La comparaison entre les pastilles réalisées au laboratoire et des pastilles commerciales de même composition chimique montre l'importance de la microstructure des anodes sur le comportement à la réduction et sur les propriétés électriques. A l'état oxydé, la conductivité de nos anodes est environ deux fois inférieure à celle des anodes commerciales, mais la différence la plus importante et dommageable apparaît lors de la réduction. Même si la réduction de la phase d'oxyde

de nickel est totale au sein de notre matériau, la conductivité reste très faible , ce qui traduit un problème de percolation de la phase métallique de nickel. Le mélange des poudres d'oxyde de départ (YSZ et NiO) est certainement à l'origine de ce problème ; le rapport de taille entre les grains de YSZ et NiO ne correspond pas à la valeur optimale égale à 10, et la microstructure à l'état réduit de nos pastilles est très hétérogène comme l'ont révélé les observations microscopiques.

Nous avons toutefois testé nos pastilles et les pastilles InDEC pour la réalisation de piles à combustible sur anode support (cf. chapitre V, § 2.3.3). Nous avons choisi de fritter les pastilles de NiO-YSZ à 1380°C car, à cette température, elles présentent les propriétés physico-chimiques les plus proches de celles des pastilles InDEC, et aussi parce que l'électrolyte déposé par la suite sur l'anode support est fritté à cette même température.

3.4. Caractérisations des couches de sérigraphie.

Dans la suite de l'étude (Chapitre V), des systèmes complets de pile à combustible sur électrolyte support et sur anode support ont été réalisés et testés. Dans le cas des systèmes sur électrolyte support, les électrodes sont réalisées par sérigraphie. Après les avoir déposées sur l'électrolyte préalablement fritté, nous avons décidé de faire un co-cuit de l'anode et de la cathode. Or, nous avons précédemment décidé de recuire la cathode LSM sur l'électrolyte YSZ à 1200°C (cf. § 2.5 de ce chapitre). Donc, les mesures suivantes (surface spécifique, porosimétrie) présentées dans le Tableau IV-5 ont été réalisées sur des couches épaisses d'anode recuites à 1200°C durant 2 heures. L'encre que nous avons utilisé est constituée à 70% massique de poudre de NiO-YSZ dans le liant organique suivant le protocole développé pour les couches de YSZ et repris pour la LSM, et nous avons suivi le même protocole pour les dépôts et la préparation des échantillons pour les tests (cf. chapitre III, § 4.2 et 4.3).

Température	*Surface Spécifique (m^2g^{-1})*		*Porosité (%)*	
	Oxydé	Réduit	Oxydé	Réduit
1200°C	0,45 ± 0,01	0,68 ± 0,01	51 ± 1	58 ± 2

Tableau IV-5 : Surface spécifique et porosité de couches de NiO-YSZ à l'état oxydé et réduit.

Tout comme pour les pastilles de NiO-YSZ, la réduction des couches entraîne une augmentation de la surface spécifique qui passe ici de 0,45 à 0,68 m^2g^{-1}, et une augmentation de la porosité de 51 à 58%. La porosité des couches de cermet à l'état oxydé est du même ordre de grandeur que celle des couches de YSZ (≈ 50%), et plus grande après réduction en se rapprochant des ordres de grandeur de porosité calculée pour les couches de LSM (66%).

3.5. Conclusions sur les anodes.

L'utilisation d'un cermet pour l'anode a permis l'accroche des couches sérigraphiées sur l'électrolyte de YSZ. Des pastilles et des encres de sérigraphie ont été réalisées en s'inspirant des propriétés de pastilles commerciales. Si la composition équimassique imite parfaitement les pastilles commerciales, la microstructure finale de nos pastilles n'est pas semblable à celle des pastilles InDEC. Pour cela, il faudra soit améliorer le procédé déjà utilisé en achetant des poudres avec des granulométries plus adaptées ou en broyant les poudres déjà présentes au laboratoire, soit changer de procédé en envisageant peut-être une méthode par voie sol-gel ou co-précipitation des éléments du cermet.

4. Conclusions générales.

Ce chapitre montre qu'il est possible de faire des dépôts par sérigraphie d'encres à base de LSM ou de NiO-YSZ, mélangé dans des composés organiques. La porosité des couches d'électrodes (anode et cathode) est de l'ordre de 60%. Si la cathode présente toutes les caractéristiques nécessaires à une utilisation pile à combustible, l'anode semble être moins apte pour le moment. Le procédé et les poudres que nous avons choisis ne sont certainement pas les plus adaptés pour fabriquer des anodes de bonnes qualité, mais cette étude a permis d'identifier les points à améliorer pour les futures anodes qui seront réalisées. Enfin, ces caractérisations nous ont permis de choisir les compositions et les températures de recuit les mieux adaptées dans notre cas pour la réalisation de systèmes de piles à combustible qui seront présentés dans le chapitre suivant.

Références bibliographiques

[1] **L.J. Van der Pauw,** A method of measuring the resistivity and hall coefficient on lamellae of arbitrary shape, **Philips technical review**, 20, pp. 220-224 (1958).

[2] **N.Q. Minh, T. Takahashi**, Science and technology of ceramic fuel cells, Elsevier Science B.V. ISBN 0 444 89568, pp. 129 (1995).

[3] **J.H. Kuo, H.U. Anderson, D.M. Sparlin**, Oxidation-reduction behavior of undoped and Sr-doped LaMnO : defect structure, electrical conductivity, and thermoelectric power, **J. Solid State Chem.** 87 [1], pp. 55-63 (1990).

[4] **P. Pascal**, Nouveau Traité de Chimie Minérale, **TOME XVII**, deuxième édition, MASSON et C^{ie} Editeurs, pp. 731 (1963).

[5] **F.P.F. Van Berkel, F.H. Van Heuveln, J.P.P. Huijsmans**, Characterisation of solid oxide fuel cell electrodes by impedance spectroscopy and I-V characteristics, **Solid State Ionics**, 72 [2], pp. 240-247 (1994).

[6] **A. Malliaris, D.T. Turner**, Influence of particule size on the electrical resistivity of compacted mixture of polymeric and metallic powders, **J. Applied Physic**, 42 [2], pp. 614-618 (1971).

[7] **L. Oger**, Propriétés de conduction des empilements de sphères, **Thèse d'Etat**, Université de Rennes I (1987).

[8] **N.J. Maskalick**, Design and performance of tubular solid oxide fuel cells, **Proceedings of the first international symposium on solid oxide fuel cells**, édité par the Electrochemical Society, pp. 279-287 (1989).

[9] **K. Kanamura, S. Yoshioka, Z-I. Takehara**, Temperature distribution in tubular solid oxide fuel cell, **Proceedings of the first international symposium on solid oxide fuel cells**, édité par the Electrochemical Society, pp. 293-303 (1989).

[10] **P. Holtappels, et al.**, Fabrication and performance of anode-supported solid oxide fuel cells, **Proceedings of the eights international symposium on solid oxide fuel cells**, édité par the Electrochemical Society ISBN 1-56677-377-6, pp. 1003-1010 (2003).

[11] **C.P. Jacobson, S.J. Visco, L.C. De Jonghe**, Cathode supported thin films SOFCs, **Proceedings of the eights international symposium on solid oxide fuel cells**, édité par the Electrochemical Society ISBN 1-56677-377-6, pp. 1035-1039 (2003).

[12] **S.J. Visco, C.P. Jacobson, I. Villareal, A. Leming**, Development of low-cost alloy supported SOFCs, **Proceedings of the eights international symposium on solid oxide fuel cells**, édité par the Electrochemical Society ISBN 1-56677-377-6, pp. 1040-1050 (2003).

[13] **A. Mitterdorfer, L.J. Gauckler**, $La_2Zr_2O_7$ formation and oxygen reduction kinetics of the $La_{0,85}Sr_{0,15}Mn_yO_3$, $O_2(g)$ | YSZ system, **Solid State Ionics**, 111, pp. 185-218 (1998).

[14] **G.C. Kostogloudis, G. Tsiniarakis, C. Ftikos**, Chemical reactivity of perovskite oxide SOFC cathodes and yttria stabilized zirconia, **Solid State Ionics**, 135, pp. 529-535 (2000).

Chapitre V. Test de pile : montage à deux et une atmosphères.

1. Introduction.

Comme nous l'avons précisé dans l'introduction générale de ce mémoire, de par l'expérience de l'équipe MICC avec les capteurs potentiométriques « ECONOX », l'un des objectifs a été de développer et d'évaluer les performances des dispositifs SOFC mono-chambres. Bien entendu, avant de se lancer dans ce type de dispositif original, il était nécessaire d'acquérir un savoir faire et une expérience minimale avec les piles plus conventionnelles à deux atmosphères. Dans un premier temps, nous avons donc réalisé des dispositifs classiques, soit sur électrolyte support, soit sur anode support. Les influences de la température et des concentrations des gaz sur les performances de la pile ont été étudiées. Nous avons ensuite développé des systèmes mono-chambres avec les mêmes matériaux que précédemment. De la même façon, les influences de la température et de la composition du mélange méthane-oxygène ont été quantifiées.

2. Montage à deux atmosphères.

2.1. Réalisation des cellules de test.

2.1.1. Sur électrolyte support.

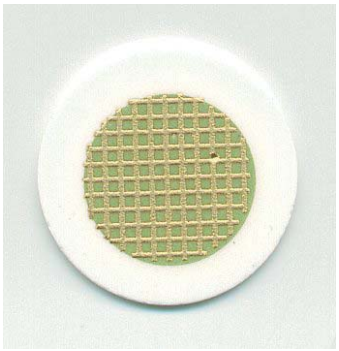
La première étape consiste donc à réaliser des pastilles de YSZ. La poudre est tout d'abord pressée uni-axialement à 50 MPa suivant le mode opératoire développé précédemment au chapitre III. Les pastilles sont ensuite densifiées à 1380°C avec un palier de 2 heures et une montée et une descente en température de 15°C·min^{-1}. Ces pastilles ont une épaisseur moyenne entre 800 et 900 µm. La Figure V-1 représente la dernière étape avec les dépôts par sérigraphie de l'anode (a) et de la cathode (b) recuits à 1200°C durant 1 heure avec des vitesses de montée et descente en température de 15°C·min^{-1}. Entre le dépôt de la cathode et de l'anode, ou inversement, un séchage à l'étuve durant 10 minutes est effectué pour pouvoir manipuler les cellules et leurs électrodes.

(a)

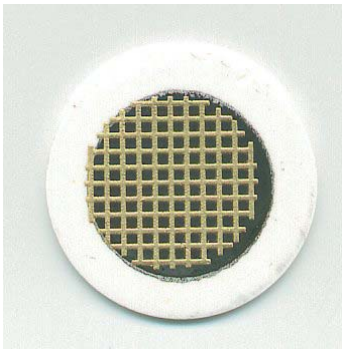
(b)

Figure V-1 : a. anode (NiO-YSZ) et b. cathode (LSM) sur électrolyte support (YSZ).

Un collecteur de courant sous forme de mesh en or est ensuite déposé sur chacune des électrodes. Ce mesh d'or consiste en une grille déposée par sérigraphie sur les électrodes. L'encre utilisée est une encre commerciale (ESL 8880-H) ne contenant pas de liants permanents pour l'accroche de la couche. Après recuit du dépôt, il ne reste donc que de l'or sans phase isolante à l'interface entre la grille d'or et l'électrode. Le contact entre la grille et l'électrode est très bon et un collecteur de courant en forme de grille a l'avantage de ne pas trop limiter l'accès des gaz vers les sites réactionnels de l'électrode. La Figure V-2 illustre le dépôt de la grille d'or pour les côtés anodique (a) et cathodique (b) après un recuit à 980° C durant 20 minutes avec des vitesses de montée et de descente en température de 20°C·min^{-1}.



(a)



(b)

Figure V-2 : Cellule sur électrolyte support avec les collecteurs de courant en or, a. anode b. cathode.

La surface des électrodes est de 1 cm^2 pour permettre une normalisation directe de l'intensité et de la puissance des piles en fonction de la surface active des électrodes.

2.1.2. Sur anode support.

Pour abaisser la température de fonctionnement des piles tout en gardant des performances correctes des systèmes, une solution technologique est de réduire l'épaisseur de l'électrolyte pour diminuer la résistance lors du fonctionnement. L'épaisseur des électrolytes obtenue est alors de la dizaines de microns à 150-200 μm pour les plus épaisses [1-3]. Dans ces conditions, il est impossible de se servir comme support de l'électrolyte, trop fragile pour déposer les électrodes. Les cellules sont alors réalisées sur des supports poreux et surtout sur une des électrodes. Quelques études montrent des résultats sur des supports cathodiques [4], mais la majorité des études sont réalisées sur des supports anodiques [5]. Nous avons préféré l'anode à la cathode comme support car précédemment dans l'étude (cf. chapitre III, § 5), nous avons choisi de fritter l'électrolyte à 1380°C, et au-delà de 1200°C, les cathodes à base de LSM peuvent réagir avec les électrolytes de YSZ pour donner la phase non conductrice $La_2Zr_2O_7$ à l'interface [6].

La composition des pastilles (anodes) servant de support aux dépôts de l'électrolyte et de la cathode est celle qui a été étudiée précédemment consistant en un cermet équimassique entre oxyde de nickel et poudre de YSZ. Les pastilles ont été réalisées suivant le mode opératoire développé

dans le chapitre précédent. Après un pressage uni-axial à 50 MPa, les pastilles sont recuites à 1380°C durant 2 heures. Deux couches d'une encre à 70% massique de YSZ dans le liant sont alors déposées sur une des faces de la pastille de NiO-YSZ puis recuites à 1380°C durant 2 heures avec une montée et une descente en température de 15°C·min^{-1}. La Figure V-3 montre l'anode support recuite à 1380°C (a) et avec les deux couches d'électrolyte YSZ recuites à 1380°C (b).

(a)

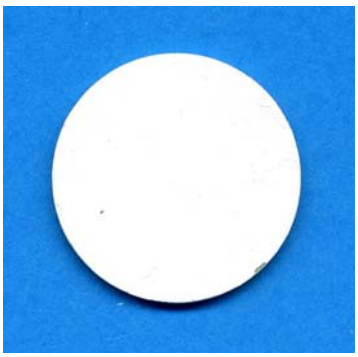

(b)

Figure V-3 : a. anode recuite à 1380°C, b. anode et couche d'électrolyte recuite à 1380°C.

Pour finir la réalisation des cellules, la cathode est déposée ensuite sur l'électrolyte, lui-même sérigraphié sur l'anode support. Cette couche de cathode LSM est ensuite recuite à 1200°C durant 2 heures avec une montée et une descente en température de 15°C·min^{-1}. Enfin, les collecteurs de courant sont déposés de part et d'autre de l'anode support et recuits à 980°C comme précédemment décrit dans cette partie. La Figure V-4 montre le résultat final pour les côtés anodique (a) et cathodique (b).

(a)

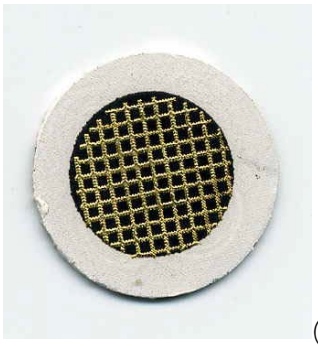

(b)

Figure V-4 : Grille d'or sur anode support. a) sur l'anode, b) sur la cathode.

Enfin, ces cellules ainsi réalisées sont disposées sur un banc de test à deux atmosphères qui est décrit par la suite et qui permet de mesurer les performances électriques. Des cellules similaires ont également été réalisées en remplaçant l'anode support élaborée au laboratoire par des anodes commerciales « InDEC ». L'objectif est évidemment de vérifier l'influence de la qualité de l'anode puisque nous avons vu dans le chapitre précédent (cf. chapitre IV, § 3.3) que la microstructure de nos anodes est différente de celle des anodes InDEC.

2.2. Le dispositif de test.

Le dispositif utilisé consiste à coller les cellules en bout d'un tube d'alumine, la cellule assurant alors la séparation des deux atmosphères gazeuses. La mise en place de ce dispositif a rencontré des problèmes de réalisation technologique important dont le collage, et qui seront développés dans les paragraphes suivants.

2.2.1. Description du montage.

Le montage expérimental est constitué de deux tubes concentriques. Le premier, interne, est un tube en alumine dense d'une longueur de 800 mm avec un diamètre externe de 16 mm et interne de 12 mm constituant le compartiment anodique (Figure V-5 a). Au bout de ce tube, un manchon en téflon (Figure V-5 b) est emmanché, permettant l'étanchéité ainsi que l'arrivée et le départ du mélange hydrogène-azote.

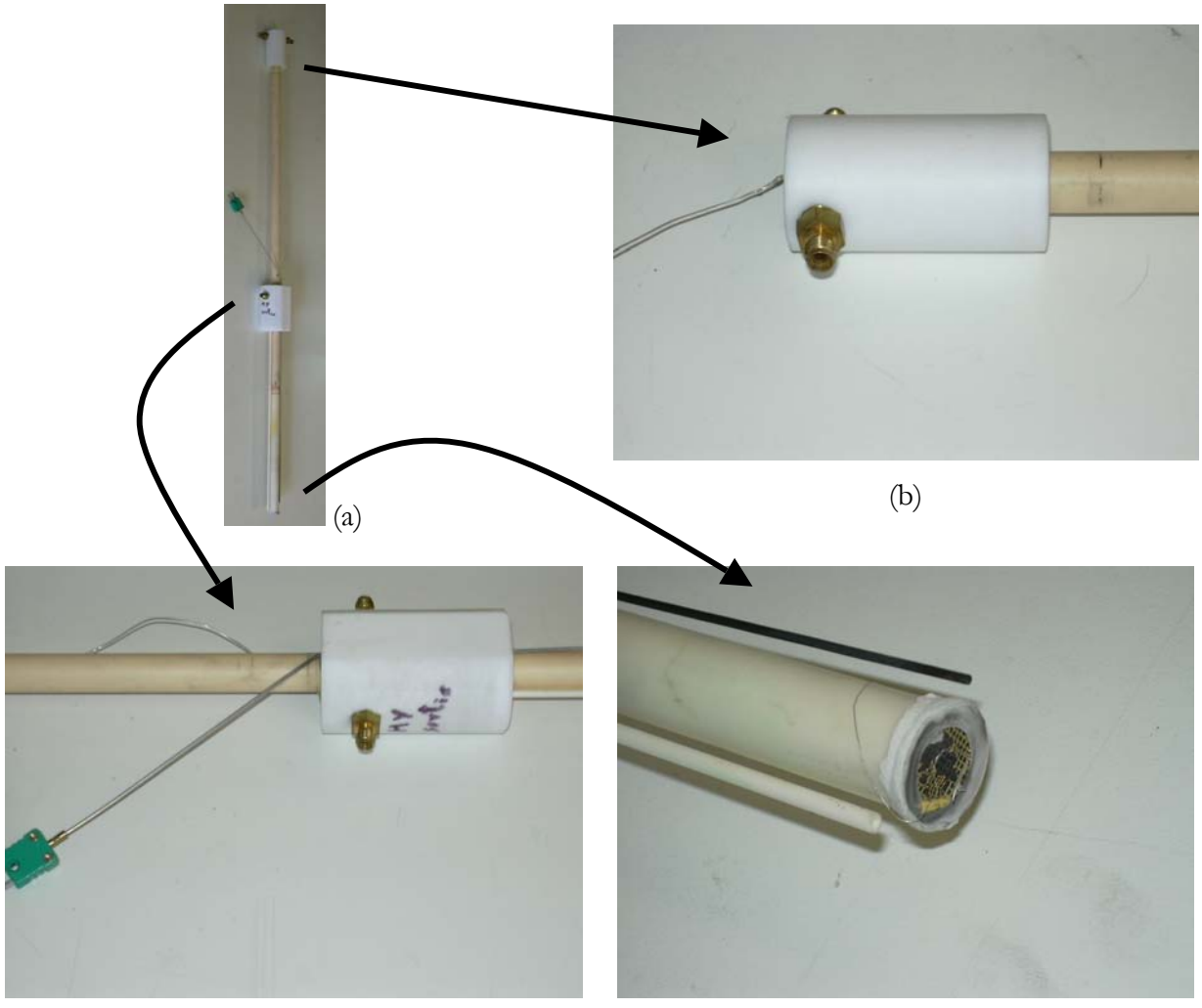


Figure V-5 : Photographies du montage deux atmosphères.

A l'autre bout de ce tube, la cellule testée est collée (Figure V-5 d), le collage et les problèmes technologiques rencontrés alors sont développés dans le prochain paragraphe. Un fil de platine collé à la cellule et ressortant par le manchon en téflon permet de collecter les électrons produits. Un petit tube en alumine interne permet enfin d'acheminer le mélange combustible directement sur l'anode.

Le tube d'alumine constituant le compartiment anodique passe au travers d'une bague en téflon (Figure V-5 c). Cette bague emmanchée sur un tube en quartz (tube externe) permet l'étanchéité, l'arrivée et le départ des gaz de ce qui constitue alors la chambre cathodique du système. Au travers de cette bague, passent un thermocouple pour contrôler la température proche de la cellule, un tube d'alumine pour acheminer le mélange comburant directement auprès de la cathode, et enfin un fil de platine pour récupérer et transporter les électrons.

Une fois la cellule montée en bout du tube d'alumine, et le tube de quartz isolant de l'atmosphère extérieure disposé, l'ensemble est introduit dans un four tubulaire. L'arrivée des gaz est assurée par 4 débitmètres massiques Brooks 5850S, dont deux sont pour le côté anodique (H_2, N_2) et deux autres pour le côté cathodique (O_2, N_2) comme le montre la Figure V-6.

Figure V-6 : Photographies du banc de test et du montage deux atmosphères.

Le four et le dispositif de test sont placés dans une hotte où une pompe d'extraction fonctionne tout le temps que durent les essais. Les sorties de gaz des compartiments anodique et cathodique sont directement reliées à cette pompe d'extraction.

2.2.2. Le collage.

Les problèmes technologiques majeurs ont été rencontrés lors des essais de collage. En effet, au départ le collage des cellules était réalisé sur des tubes de quartz. Malheureusement, la différence de coefficient de dilatation entre le quartz ($0{,}5\times10^{-6}$ K^{-1}) et la YSZ ($11{,}5\times10^{-6}$ K^{-1}) n'a jamais permis d'avoir un collage des cellules car, à chaque fois, le bout du tube en quartz cassait.

Des matériaux avec des coefficients de dilatation plus proche de celui de YSZ, étanches et tenant en température ont donc été recherchés. Au vue de ces considérations, l'utilisation de tubes en zircone yttriée a été la première idée, mais l'offre commerciale ne convenait pas en terme de dimensions et surtout d'approvisionnement.

Dès lors, le choix s'est porté sur des tubes d'alumine. L'accord dilatométrique est plus favorable que dans le cas des tubes en quartz puisque le coefficient de dilatation de l'alumine dense est d'environ 8 à 9×10^{-6} K^{-1}. Malgré cela, des problèmes de collage ont persisté, mais cette fois, ce sont les cellules qui cassaient.

Les premiers essais de collage ont été réalisés avec un verre commercial (E6 140 02) de la société Cerdec de Limoges. Ce verre a un point de transition vitreuse à 840°C ce qui convenait parfaitement pour notre application et un coefficient de dilatation de l'ordre de $5,6\times10^{-6}$ K^{-1}. Sur YSZ seule ou l'alumine seule, ce verre a une très bonne tenue et un nappage parfait. Mais lors du collage, il semble que le coefficient de dilatation de l'alumine l'emporte sur celui de la YSZ et le rôle de transition souhaité par le verre ne s'opérait pas. Les cellules cassaient donc car elles se trouvaient dans des états de traction lors du refroidissement. Etant donné que cette solution avec du verre semblait quand même intéressante, une recherche d'autres verres commerciaux pouvant présenter un coefficient de dilatation plus grand pour permettre une meilleure adaptation des cellules de YSZ sur l'alumine a été effectuée. Malheureusement, de tels matériaux n'ont pas été trouvés dans le commerce. Une recherche documentaire a pourtant montré la fabrication de certains verres présentant bien les caractéristiques recherchées [7-9]. La fabrication de ces verres au sein du laboratoire a donc été tentée mais sans succès faute d'un équipement verrier approprié.

Enfin, la solution que nous avons retenue et qui est celle actuellement employée pour nos tests, est celle d'un ciment céramique commercial fabriqué par la société AREMCO. Ce ciment est à base de magnésie : il présente un coefficient de dilatation de $12,6\times10^{-6}$ K^{-1} ce qui assure une mise en compression des cellules de YSZ, et une température maximale d'utilisation de 1760°C ce qui est largement suffisant pour les tests de piles à combustible.

Ce ciment se présente sous la forme d'une poudre accompagnée d'un liant. Le mélange donne une pâte à la texture plus ou moins visqueuse selon la quantité de liant incorporée. Pour des soucis d'application du mélange sur le tube d'alumine, une consistance fluide du mélange a été préférée. Ce ciment est ensuite séché à l'air libre pendant 4 heures avant d'être recuit durant 2 heures à 95°C pour éliminer les liants et le consolider.

2.2.3. Montage de l'échantillon.

Une fois les grilles d'or déposées, que ce soit sur anode support ou électrolyte support, on colle sur un bord des grilles des fils de platine avec l'encre d'or, le tout étant ensuite recuit selon le traitement thermique convenant à l'encre d'or (cf. § 2.1.1 de ce chapitre).

Après le recuit, le fil de platine collé sur la grille correspondant à l'anode est relié au fil de platine à l'intérieur du tube d'alumine avec de la laque de platine. Ce collage est ensuite séché avec un sèche-cheveux pendant quelques heures.

L'étape suivante consiste à coller la cellule (électrolyte et électrodes) en bout du tube d'alumine en utilisant le ciment AREMCO. Du ciment de consistance fluide est préparé, puis une fine couche est étalée à la spatule sur la section en bout du tube d'alumine. En prenant soin de bien mettre le fil de platine dans le tube, la cellule est légèrement pressée sur le tube pour avoir un bon contact cellule/ciment/alumine. Du ciment est ensuite déposé à la spatule sur le pourtour de la cellule pour assurer un bon collage et une meilleure étanchéité. L'ensemble est ensuite recuit selon les données fournisseur (cf. § 2.2.2), et le résultat après recuit est montré à la Figure V-7 a.

La dernière étape avant de pouvoir tester la cellule est de coller le fil de platine provenant de la cathode au fil de platine externe permettant de boucler le circuit. Ces deux fils sont collés avec de la laque de platine qui est ensuite séchée quelques heures au sèche-cheveux.

(a) (b)

Figure V-7 : Photographies du montage de la cellule.

Le tube de quartz est enfin emmanché et bloqué dans la bague de téflon (Figure V-7 b). Le système est alors prêt pour être incorporé dans le four tubulaire pour débuter les tests sous gaz.

2.3. Tests des cellules.

2.3.1. Principe général du test.

Figure V-8 : Appareils de mesure pour le test pile deux atmosphères.

La Figure V-8 montre l'ensemble des appareils utilisés pour le test de pile à combustible. Un ordinateur permet le contrôle des débitmètres massiques ; un ampèremètre et un voltmètre associés à un boîtier de résistances variables sont utilisés pour le tracé des caractéristiques des piles, et un indicateur de température relié à un thermocouple affiche la température au niveau de la cellule.

Il est possible de faire varier la composition des atmosphères de 0 à 100% d'hydrogène dans l'azote pour le compartiment anodique, et de 0 à 100% d'oxygène dans l'azote pour le compartiment cathodique.

La réduction de l'anode est réalisée à 500°C sous un mélange de 10% d'hydrogène dans l'azote. Pour des raisons de sécurité, l'atmosphère dans le compartiment cathodique est fixée à 100% d'azote. Une fois que le potentiel entre l'anode et la cathode est stable dans les conditions précédentes, ce qui peut prendre plusieurs jours, on commence les essais en faisant varier la composition gazeuse des deux compartiments et en faisant varier la température.

Nous avons fait des essais à 500, 600, 700 et 800°C avec des compositions gazeuses allant de 4 à 100% d'hydrogène dans le compartiment anodique et de 10 à 100% d'oxygène dans le compartiment cathodique. Le tracé des caractéristiques des systèmes à une température donnée et sous des compositions gazeuses données, se fait en notant le couple tension-intensité à une résistance donnée.

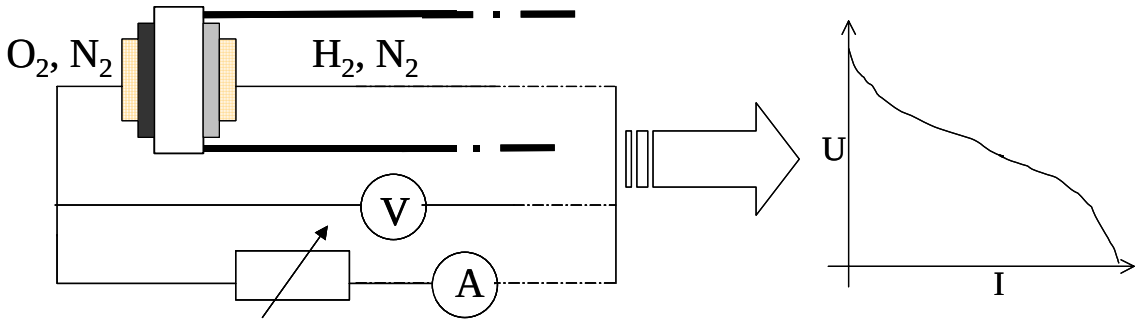


Figure V-9 : Schéma de principe du test des cellules sur électrolyte support.

La Figure V-9 montre le principe du montage pour tester les cellules. En faisant varier la résistance du boîtier, on mesure un couple U,I caractéristique du système à cette résistance donnée. Il est possible par exemple, de suivre l'évolution du couple U,I à une résistance donnée en fonction de la température ou de la composition gazeuse. Notre boîtier de résistance est composé des 9 résistances suivantes : 10, 100, 510 Ω, et 1, 4, 5, 10, 50, 100 et 241 kΩ.

2.3.2. Test sur électrolyte support.

La cellule testée est constituée d'une pastille d'un électrolyte de YSZ frittée à 1380°C pendant 2 heures sous air, et d'une épaisseur finale de 0,95 mm. Nous avons ensuite sérigraphié de part et d'autre de la pastille de YSZ, des électrodes de LSM et de NiO-YSZ d'une surface de 1 cm². Ces électrodes ont ensuite été recuites à 1200°C durant 2 heures sous air. La cellule a enfin été complétée par la sérigraphie des deux grilles d'or sur les électrodes et recuites à 980°C.

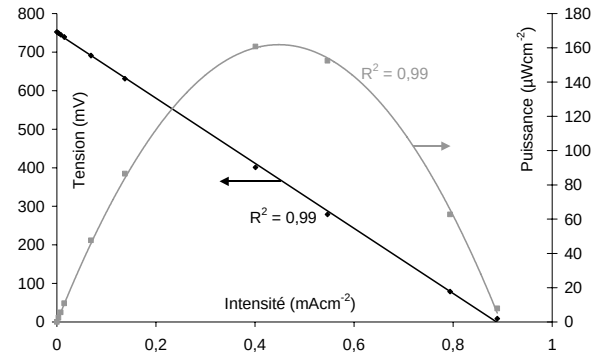
Après avoir réalisé la réduction de l'anode à 500°C sous 10% d'hydrogène, nous avons tracé une série de caractéristiques en faisant varier les paramètres suivants :

- ✓ la température de fonctionnement,
- ✓ la composition gazeuse dans les compartiments anodique et cathodique,
- ✓ les débits gazeux.

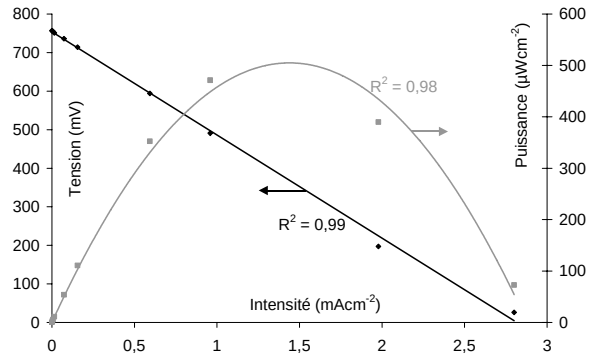
2.3.2.1. Influence de la température.

Les graphiques de la Figure V-10 montrent les caractéristiques obtenues à 500, 600, 700 et 800°C sous 100% d'hydrogène à 5 Lh^{-1} et 100% d'oxygène à 5 Lh^{-1} d'un système pile sur électrolyte support. Nous avons reporté en plus la puissance correspondant à chaque couple (U, I).

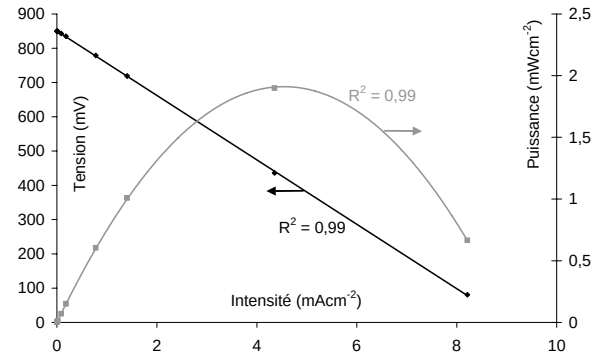
Les deux courbes obtenues sont ensuite modélisées par une régression linéaire pour les points donnant la tension en fonction de la densité de courant, et par une loi parabolique passant par l'origine pour les points donnant la puissance en fonction de la densité de courant. L'ensemble des coefficients de régression obtenus pour la modélisation des deux séries de données sont supérieurs à 0,95.



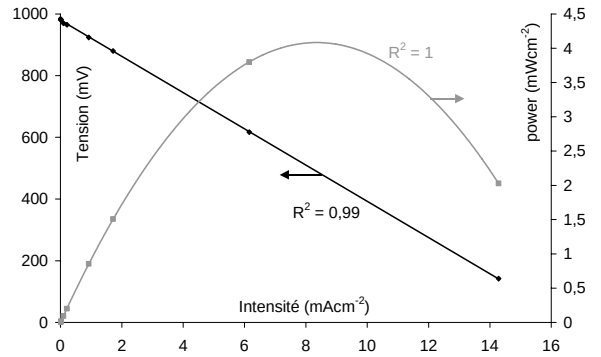
Test à 500°C.



Test à 600°C.



Test à 700°C.



Test à 800°C.

Figure V-10 : Caractéristiques de piles sur électrolyte support avec 100% d'H_2 ($5Lh^{-1}$) et 100% d'O_2 ($5Lh^{-1}$).

Ces premiers essais mettent en évidence le rôle de la température sur la tension en circuit ouvert (OCV) mais surtout sur l'intensité maximale qui peut être délivrée par la pile (intensité correspondant à une tension quasi nulle et donc une résistance de décharge très faible). La Figure V-11 résume le résultat de cette influence : on remarque que l'effet est surtout marqué sur l'intensité maximale que peut délivrer la pile en fonctionnement et moins sur la tension en circuit ouvert. En effet, de 500 à 800°C on multiplie par 1,3 la tension en passant de 752 à 983 mV alors que dans le même temps on multiplie par un facteur 16 la densité de courant délivrée par la pile. Si l'on considère que la résistance de polarisation est le phénomène limitant prépondérant, la densité de courant est reliée directement à la conductivité de l'électrolyte et il est donc normal d'obtenir une variation exponentielle avec la température.

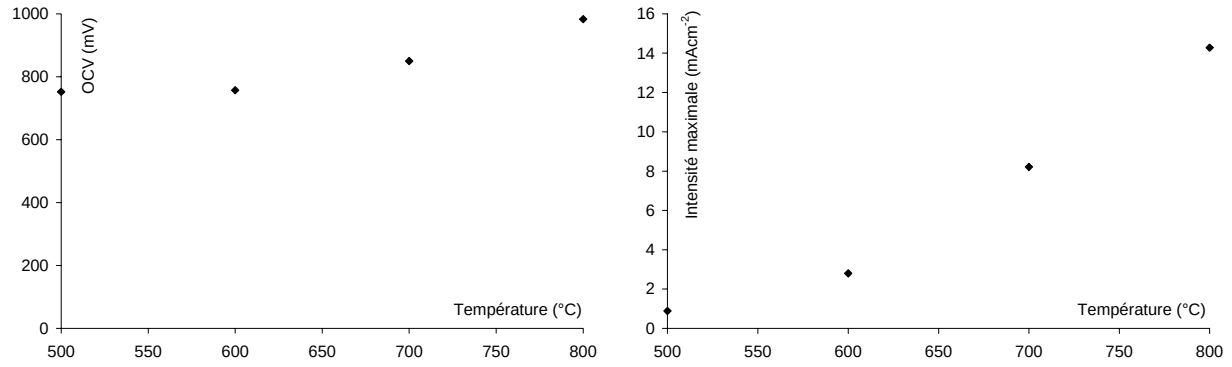


Figure V-11 : Influence de la température sur la tension en circuit ouvert (a) et l'intensité maximale (b) d'une pile sur électrolyte support sous 100% d'H_2 et d'O_2.

La Figure V-12 montre l'influence de la température sur la densité de puissance maximale de la pile, correspondant au sommet de la régression parabolique que l'on calcule pour chacun des graphiques précédents réalisés (Figure V-10).

On note que les puissances maximales mesurées sont relativement faibles, environ 4 mW/cm^2 à 800°C, ce qui n'est toutefois pas surprenant compte tenu de la très forte épaisseur de notre pastille d'électrolyte (environ 1 mm).

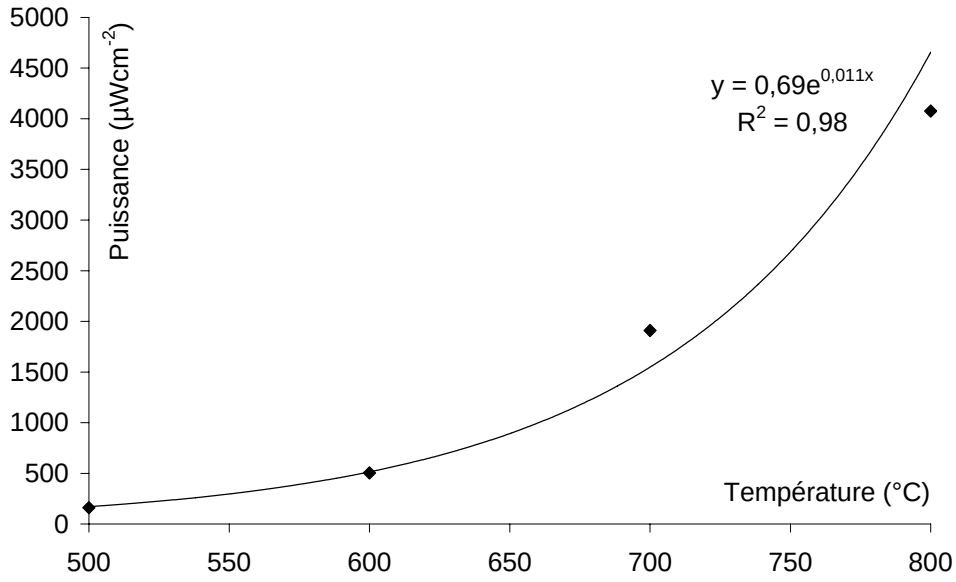


Figure V-12 : Influence de la température sur la densité de puissance maximale de la pile sur électrolyte support sous 100% d'H_2 et d'O_2.

On remarque également sur cette figure, que la densité de puissance maximale de la pile augmente de manière exponentielle avec la température, ce qui est logique compte tenu des évolutions respectives de U et de I.

Nous avons vérifié que le comportement précédent obtenu pour 100% d'hydrogène et 100% d'oxygène se retrouve pour d'autres compositions gazeuses. Les Figure V-13 et Figure V-14 montrent la densité de puissance maximale obtenue en fonction de la température d'une cellule soumise respectivement à 100% d'hydrogène-20% d'oxygène, et 4% d'hydrogène-20% d'oxygène. L'allure générale des courbes ressemble toujours à une exponentielle. On peut noter que, pour les 3 compositions gazeuses, le coefficient exponentiel est similaire (environ 0,011) et conduit à une énergie d'activation apparente d'environ 0,9 eV (en considérant la variation de la puissance en fonction de la température selon une loi d'Arrhenius) . Comme nous l'avons vu dans le chapitre III, l'énergie d'activation pour la conductivité de YSZ est de l'ordre de 1,1 eV. Ce résultat indique donc que l'évolution des performances de la pile ne peut pas être expliquée exclusivement par la variation de la résistance de l'électrolyte. Les autres phénomènes tels que les polarisations d'activation, de diffusion ou de réaction ne sont donc pas négligeables devant la résistance de polarisation.

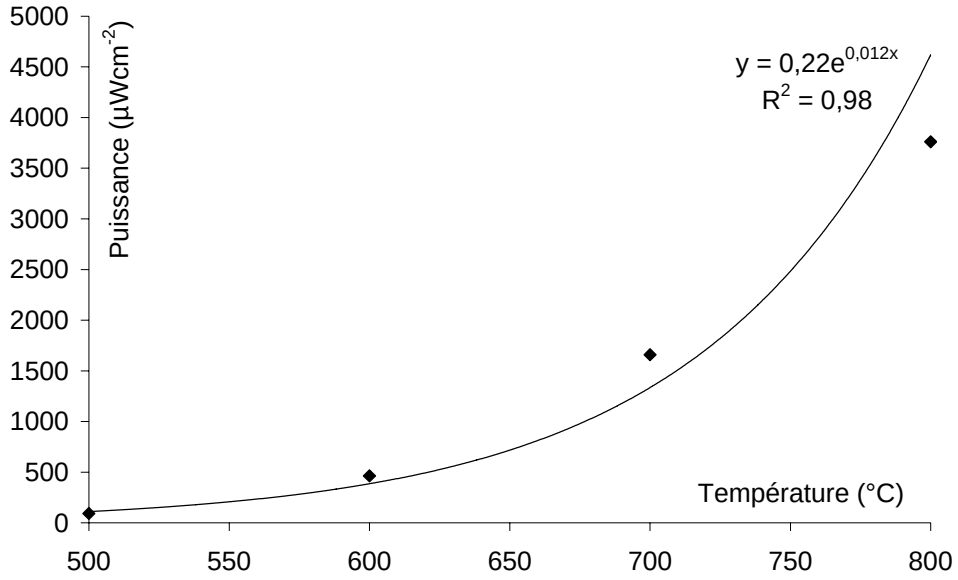


Figure V-13 : Influence de la température sur la densité de puissance d'une pile sur électrolyte support sous 100% d'H_2 et 20% d'O_2.

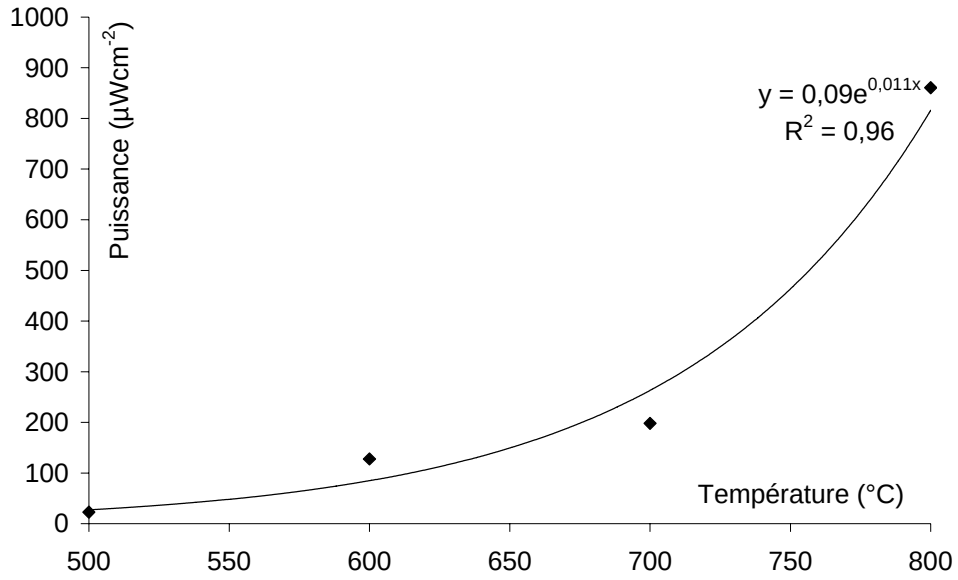


Figure V-14 : Influence de la température sur la densité de puissance d'une pile sur électrolyte support sous 4% d'H_2 et 20% d'O_2.

On peut également noter d'après les courbes des Figure V-12 à Figure V-14, que la puissance maximale disponible diminue lorsque les concentrations d'oxygène et d'hydrogène diminuent, mais l'influence de la composition sera discutée de façon plus détaillée dans le paragraphe suivant.

2.3.2.2. Influence de la composition gazeuse.

2.3.2.2.1 Influence de la concentration en hydrogène à concentration en oxygène et température constantes.

Nous avons réalisé ces essais avec une concentration en oxygène de 20% du côté cathodique. Nous avons choisi de nous rapprocher de la composition de l'air, car l'air constitue le comburant privilégié pour le fonctionnement des piles commerciales, et est plus simple à obtenir. Nous avons toutefois, fait des mesures avec des concentrations d'oxygène plus importantes, comme précédemment (Figure V-10) pour avoir le plus de données possibles sur nos systèmes et pouvoir justifier de nos choix de fonctionnement futurs.

La Figure V-15 représente les résultats de l'influence de la concentration d'hydrogène (4, 50 et 100%) sur les performances d'une pile (OCV, densité de courant, puissance) à 500°C sous 20% d'oxygène du côté cathodique.

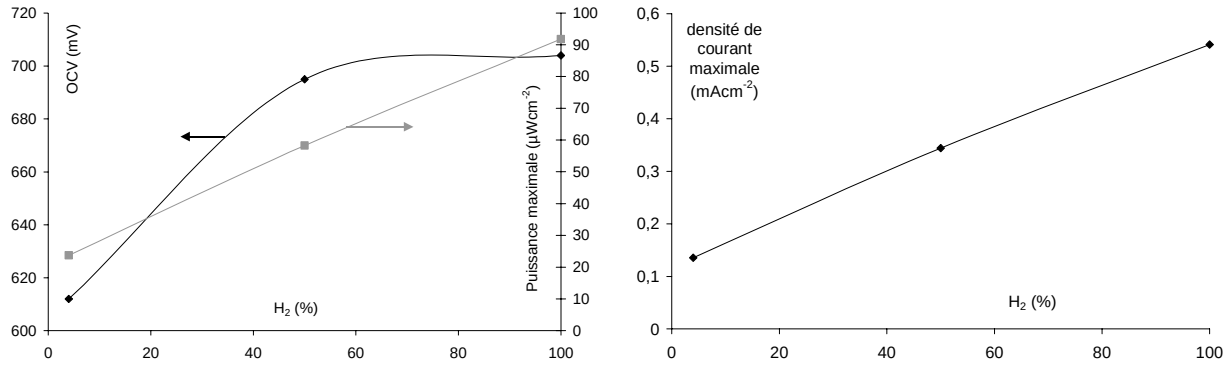


Figure V-15 : Influence de la concentration en hydrogène avec 20% d'O_2 du côté cathodique à 500°C d'une pile sur électrolyte support.

La Figure V-16 représente les mêmes tests que précédemment sur la même pile mais à 800°C.

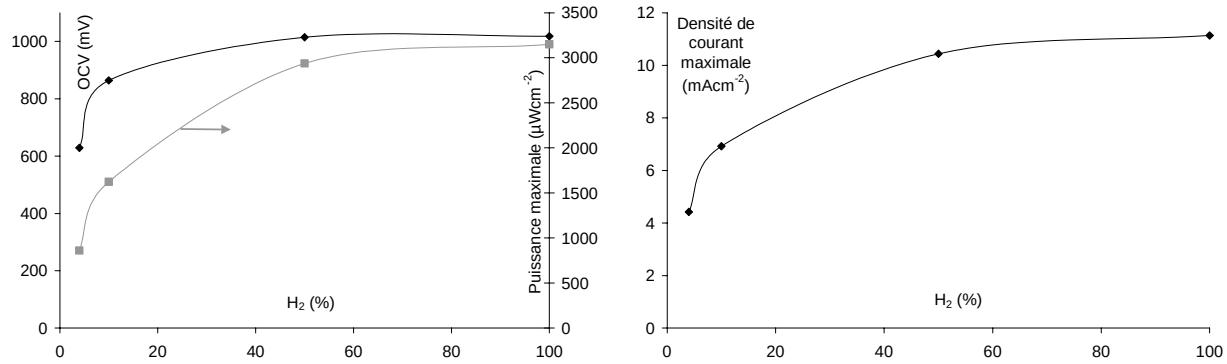


Figure V-16 : Influence de la concentration d'hydrogène avec 20% d'O_2 du côté cathodique à 800°C d'une pile sur électrolyte support.

Les différents graphiques à 500 et 800°C montrent que les performances de la pile augmentent avec la teneur en hydrogène. Cependant, l'augmentation des performances de la pile n'est pas exponentielle comme dans le cas de l'augmentation de la température : l'augmentation des performances tend vers un plateau dès 50% d'hydrogène à 800°C, et est linéaire à 500°C. On peut donc penser que l'on arrive à une saturation des sites réactionnels dans nos conditions, et qu'il n'est donc pas forcément nécessaire de fonctionner avec de fortes concentrations d'hydrogène pour obtenir des performances accrues lorsque la température est suffisamment élevée (800°C). Celle-ci permet une bonne conductivité de YSZ et une bonne réactivité des gaz (aspect catalytique).

2.3.2.2.2 Influence de la concentration en oxygène à concentration en hydrogène et température constantes.

Dans cette partie, nous avons fait varier la teneur en oxygène du côté cathodique de la pile. Pour des raisons de sécurité, nous avons réalisé une première série de mesures avec une concentration en hydrogène faible (4% dans l'azote) du côté anodique à 500°C (Figure V-17).

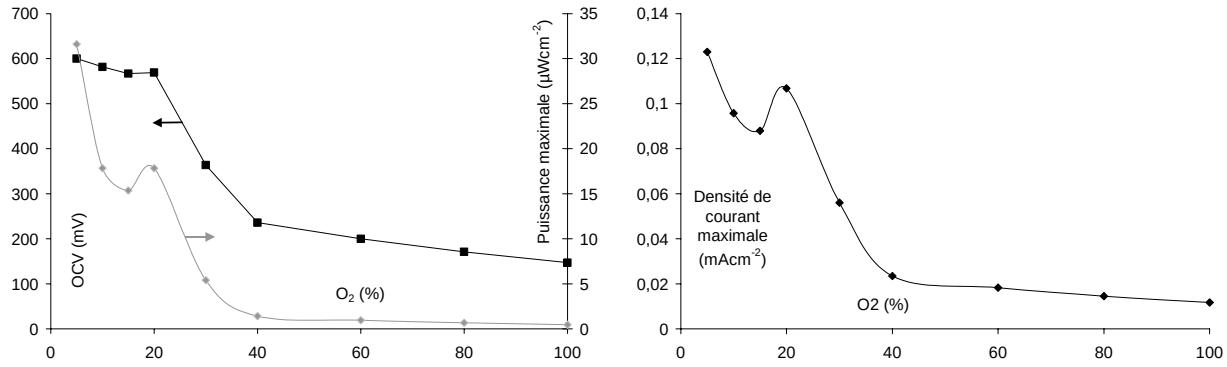


Figure V-17 : Influence de la concentration d'oxygène avec 4% d'H_2 du côté anodique à 500°C d'une pile sur électrolyte support.

Les résultats obtenus sont un peu surprenants car plus la concentration en oxygène augmente, plus les performances de la pile diminuent. Nous avons imputé ce type de résultat à une fuite entre la chambre anodique et cathodique, et comme nous avons une faible concentration d'hydrogène, on pense que l'hydrogène réagit directement avec l'oxygène au niveau de la fuite. Ainsi, plus on injecte d'oxygène plus on consomme directement d'hydrogène et donc les performances de la pile sont diminuées d'autant. Pour vérifier ce problème, nous avons réalisé des tests à 500°C avec 50 et 100% d'hydrogène, qui sont présentés sur les Figure V-18 et Figure V-19.

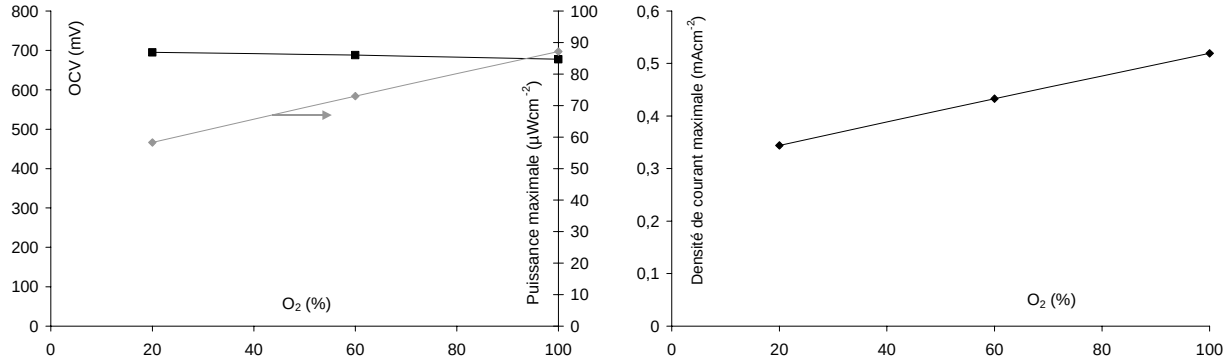


Figure V-18 : Influence de la concentration d'oxygène avec 50% d'H_2 du côté anodique à 500°C d'une pile sur électrolyte support.

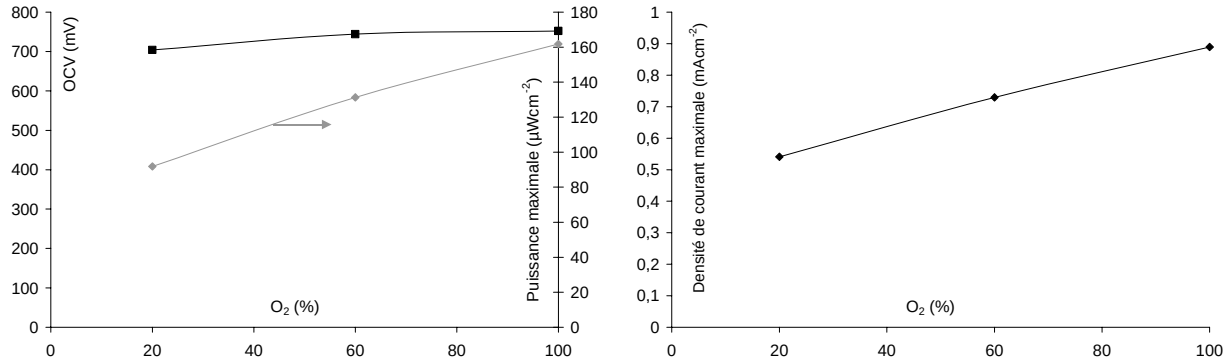


Figure V-19 : Influence de la concentration d'oxygène avec 100% d'H_2 du côté anodique à 500°C d'une pile sur électrolyte support.

Pour les concentrations de 50 et 100% d'hydrogène, les performances de la pile augmentent bien avec l'augmentation de la concentration en oxygène dans le compartiment cathodique. On confirme aussi que les performances de la pile augmentent avec l'augmentation de la concentration en hydrogène dans le compartiment anodique. L'effet de la variation de la concentration en oxygène est cependant moins probant que celui de l'hydrogène. Une explication possible de cette différence de comportement entre les concentrations en oxygène et hydrogène est certainement reliée à la conductivité ionique limitante de YSZ. En effet, si ce phénomène est limitant, une augmentation de la concentration en oxygène n'aurait pas d'effet. A l'opposé, l'augmentation de la concentration en hydrogène peut accélérer la réaction de pile jusqu'à ce que l'on soit limité par la conductivité de l'électrolyte, ce qui pourrait expliquer le palier atteint dès 50% d'hydrogène.

2.3.2.3. Influence du débit des gaz.

Cette expérience n'a été réalisée que pour une température de 800°C sous des concentrations en oxygène et hydrogène de 100%. Pour caractériser l'influence du débit de gaz sur les performances de la pile, nous avons testé la pile à 1, 5 et 10 Lh^{-1}. Pour des raisons de sécurité, nous n'avons pas réalisé de gradient de pression ; nous avons fait varier les débits dans les chambres anodique et cathodique de façon identique.

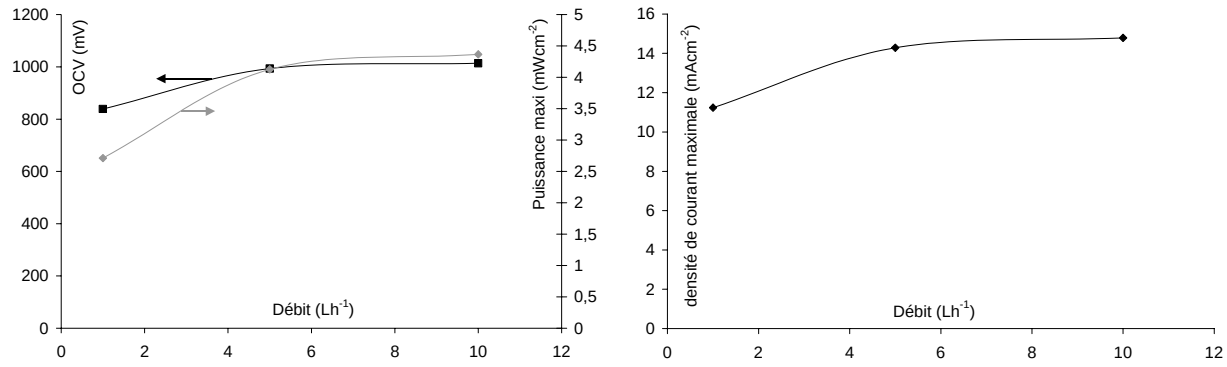


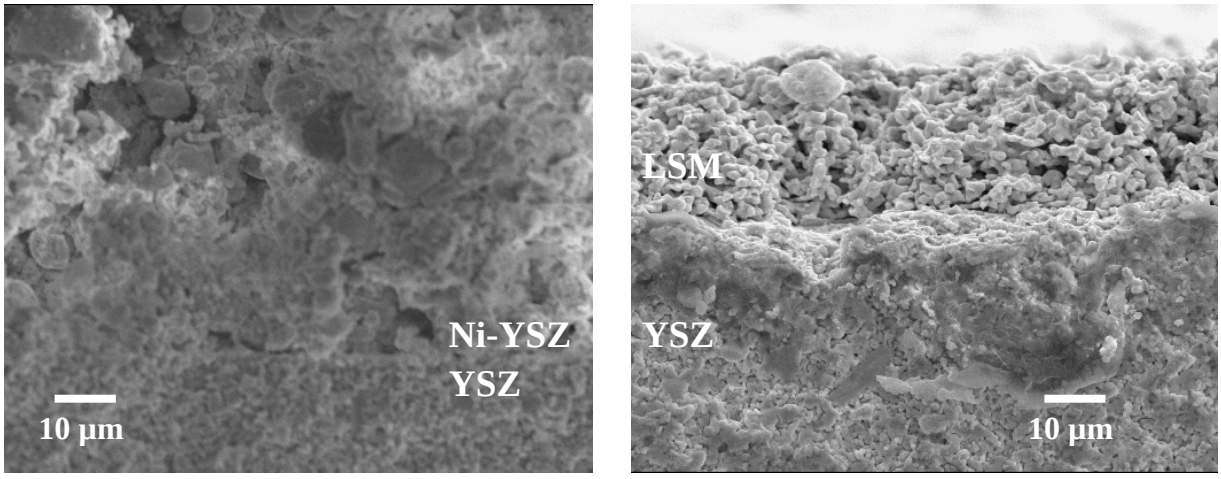
Figure V-20 : Influence du débit de gaz sur les paramètres de fonctionnement de la pile sur électrolyte support.

La Figure V-20 montre le résultat obtenu. On s'aperçoit qu'au-delà de 5 Lh^{-1} de débit dans les deux compartiments, il n'y a pas d'influence marquante du débit sur les performances de la pile. Nous nous sommes donc limité dans la suite des essais à un débit de 5 Lh^{-1} de gaz pour des raisons de sécurité et d'économie de gaz.

2.3.2.4. Observations microstructurales.

Pour finir cette première partie de l'étude concernant les piles sur pastilles YSZ, nous avons observé au microscope électronique à balayage une coupe de la cellule. La Figure V-21 montre une coupe des côtés anodique et cathodique de la pile testée. Les observations n'ont pas été simples, car

lors du décollement de la pastille à la fin du test, la cellule se brise et les grilles d'or décollent une bonne partie des électrodes desquelles elles sont solidaires. Les clichés peu nombreux que nous avons réalisés ne sauraient donc être représentatifs de l'état de la cellule. Cependant, sur la base de ce qu'il a pu être possible d'observer, il semble que l'interface entre les électrodes et l'électrolyte soit correcte (pas de décollement des électrodes), et que la microstructure des électrodes ne soit pas modifiée par rapport à ce qui a pu être observé dans le chapitre précédent.



côté anodique côté cathodique

Figure V-21 : Vue en coupe par MEB d'une pile sur électrolyte support après fonctionnement.

2.3.2.5. Conclusions sur les piles à support électrolytique.

Les essais de pile sur des supports électrolytiques (donc des fortes épaisseurs) que nous avons réalisés nous ont permis de caractériser nos systèmes et de mesurer leurs performances. Concernant l'influence de la température, elle semble avoir un effet exponentiel sur les performances de la pile, alors que les concentrations en combustible et/ou en comburant ont un effet plus limité, certainement imputable à la variation de résistance de l'électrolyte. Le résultat sur l'influence des débits montre que, dans notre cas de figure, en ayant choisi de ne pas utiliser de différence de pression entre les deux compartiments, un débit de 5 Lh^{-1} convient très bien. Les observations microscopiques réalisées à la fin du test semblent ne pas révéler de détérioration de la microstructure. Bien entendu, pour une meilleure compréhension des phénomènes se produisant en fonctionnement, une étude plus précise des interfaces électrode/électrolyte serait nécessaire.

Les performances de nos dispositifs sont très faibles en raison de la forte épaisseur de l'électrolyte, mais probablement aussi à cause de la microstructure non optimisée de notre anode cermet. Cependant, nous rappelons que l'objectif de ces tests n'était pas d'optimiser les performances, mais d'acquérir un savoir-faire de base sur la réalisation et les tests de piles SOFC.

Dans un deuxième temps, tout en conservant les mêmes matériaux, LSM, YSZ et Ni-YSZ, nous avons étudié une nouvelle configuration sur anode support.

2.3.3. Tests sur anode support.

Cette partie présente les résultats des tests que nous avons réalisés avec des systèmes piles déposés sur anode support. Comme nous avons comparé dans le chapitre précédent des anodes fabriquées au laboratoires à des anodes commerciales, nous avons testé des piles sur les deux types d'anodes support.

2.3.3.1. Anode fabriquée au laboratoire.

Ce paragraphe présente les résultats de pile sur une anode support fabriquée au laboratoire. Le support anodique est basé sur le mélange décrit au chapitre précédent. Nous avons d'abord pressé la poudre en pastille que nous avons recuite ensuite à 1380°C durant 2 heures. Nous avons déposé alors 2couches de YSZ par sérigraphie en séchant à l'étuve la première couche pendant 10 minutes. L'ensemble anode support et électrolyte est alors recuit à 1380°C durant 2 heures, avant de déposer par sérigraphie une couche de LSM sur l'électrolyte de YSZ, et de la recuire à 1200°C pendant 2 heures. Pour finir, les grilles d'or sérigraphiées sont déposées sur la LSM et sur la pastille d'anode qui a servi de support. La Figure V-22 montre le schéma de principe du montage après collage de la cellule sur anode support en bout du tube d'alumine. Le collage est effectué avec le ciment céramique AREMCO (cf. § 2.2.2) sur l'anode support et ne déborde pas sur l'électrolyte pour éviter d'induire des contraintes mécaniques supplémentaires qui pourraient endommager la couche de YSZ durant les tests.

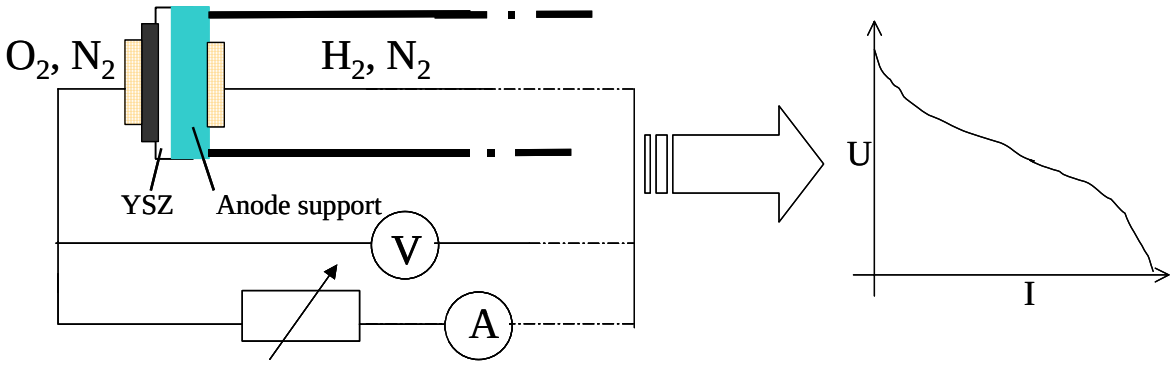


Figure V-22 : Schéma de principe du test des cellules sur anode support.

La cellule que nous avons testée est composée d'une anode support de NiO-YSZ d'environ 1 mm d'épaisseur, d'un électrolyte de YSZ sérigraphié d'environ 40 µm, et d'une cathode de LSM d'environ 20 µm. Comme pour la cellule sur électrolyte support, nous avons fait une réduction de l'anode support in-situ à 500°C sous 10% d'hydrogène dans l'azote jusqu'à l'obtention d'un

potentiel stable entre l'anode support et la cathode, stabilisation qui est très longue à obtenir (≈ 100h).

2.3.3.1.1 Influence de la température.

Les graphiques de la Figure V-23 montrent les caractéristiques obtenues à 500, 600, 700 et 800°C sous 100% d'hydrogène à 5 Lh^{-1} et 60% d'oxygène à 5 Lh^{-1} d'un système pile sur une anode support Laboratoire. Comme pour les graphes correspondants aux tests sur électrolyte support, nous avons calculé la puissance développée par la cellule. Comme précédemment, les deux courbes sont modélisées par une parabole pour la courbe de puissance et par une droite pour la courbe de la tension en fonction de l'intensité.

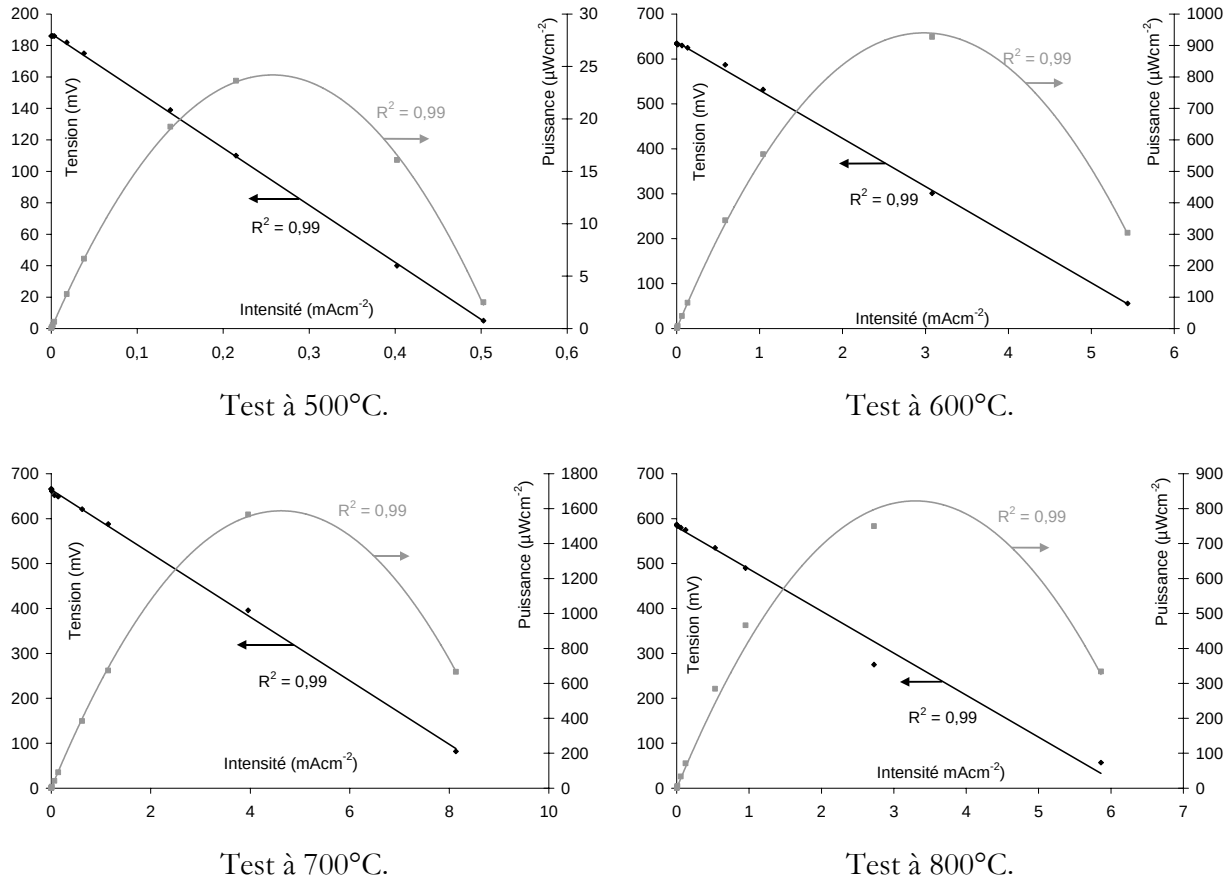


Figure V-23 : Caractéristiques de piles sur une anode support Laboratoire sous 100% H_2 et 60% O_2 en fonction de la température.

La Figure V-24 résume les résultats de l'influence de la température sur la pile sur anode support entre 500 et 800°C sous 100% d'hydrogène et 60% d'oxygène.

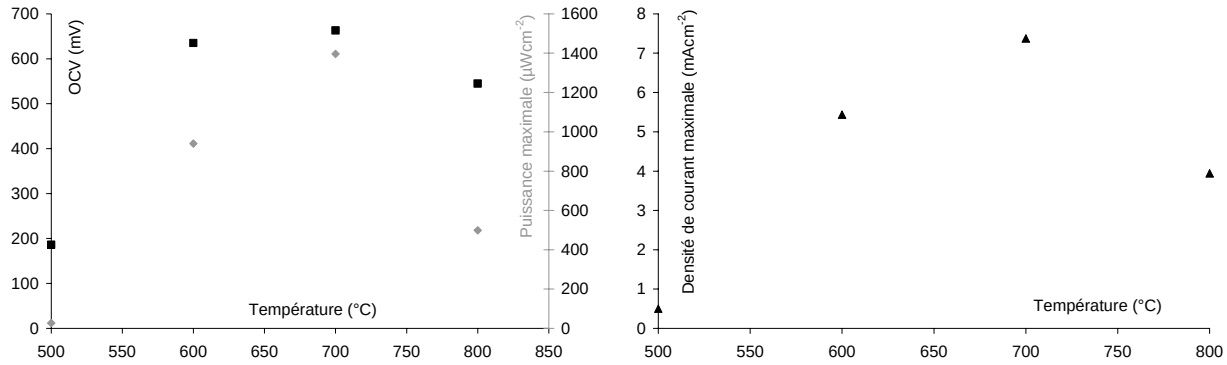


Figure V-24 : Influence de la température de fonctionnement sur une pile sur anode support Laboratoire.

Contrairement à la pile sur électrolyte support, la température n'a pas un effet exponentiel. Les performances passent par un maximum observé vers 700°C.

De plus, si l'on compare la puissance maximale obtenue à 500°C, sous 100% d'hydrogène et 60% d'oxygène, de la pile sur anode support (Figure V-23) avec celle de la pile sur électrolyte support (Figure V-19), on a un résultat surprenant : en effet, les puissances sont respectivement de l'ordre de 25 μWcm^{-2} et de 130 μWcm^{-2}. Le fait d'avoir diminué l'épaisseur de l'électrolyte à 40 µm n'a pas conduit à l'amélioration des performances, ce qui laisse penser que la qualité de notre anode ou de l'électrolyte sérigraphié n'est pas optimale.

2.3.3.1.2 Influence de la composition gazeuse.

Lors des tests, nous n'avons fait varier que la composition gazeuse des chambres anodiques et cathodiques pour quantifier l'influence de l'oxygène et de l'hydrogène sur les performances de la pile. Nous n'avons pas regardé l'influence des débits de gaz pour les piles sur anode support et nous avons fonctionné avec un débit de 5 Lh^{-1} du côté anodique et cathodique.

2.3.3.1.2.1 Influence de la concentration en hydrogène sur les performances des piles sur anode support Laboratoire.

Les Figure V-25 et Figure V-26 montrent l'influence de la concentration d'hydrogène à 500 et 700°C avec 20 % d'oxygène du côté cathodique. Le comportement des piles sur anode support est radicalement différent de celui des piles sur électrolyte support. En effet, l'influence de la concentration en hydrogène sur les performances de la pile n'est plus linéaire, mais passe maintenant par un maximum, et pour les faibles et hauts pourcentages en hydrogène, les performances de la pile sur anode support sont quasi nulles. Ce comportement a été retrouvé à toutes les températures testées.

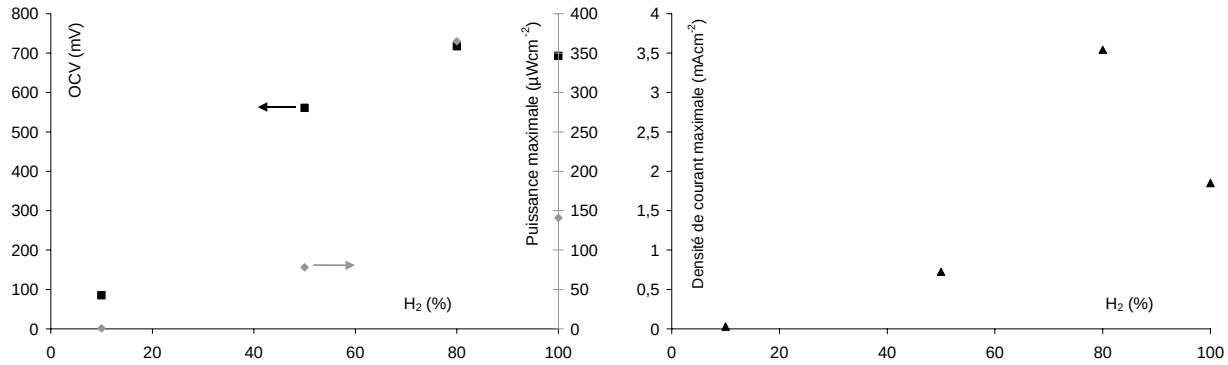


Figure V-25 : Influence de la concentration d'hydrogène avec 20% d'O_2 du côté cathodique à 500°C d'une pile sur une anode support Laboratoire.

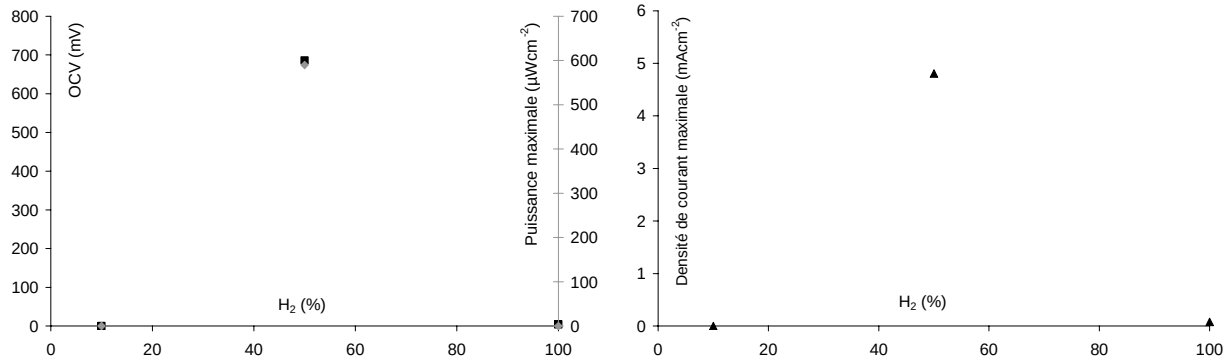


Figure V-26 : Influence de la concentration d'hydrogène avec 20% d'O_2 du côté cathodique à 700°C d'une pile sur une anode support Laboratoire.

2.3.3.1.2.2 Influence de la concentration en oxygène sur les performances des piles sur anode support Laboratoire.

Les Figure V-27 et Figure V-28 montrent l'influence de la concentration en oxygène à 600 et à 800°C sur les performances d'une pile sur une anode support Laboratoire avec 100% d'hydrogène dans le compartiment anodique. On remarque que de 20 à 60% d'oxygène, les performances de la pile augmentent avec l'augmentation de la concentration en comburant.

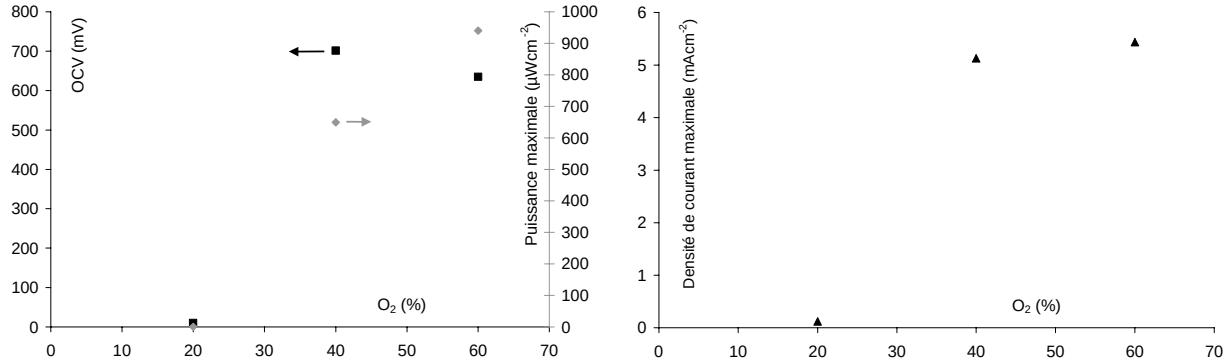


Figure V-27 : Influence de la concentration d'oxygène avec 100% d'H_2 du côté anodique à 600°C d'une pile sur une anode support Laboratoire.

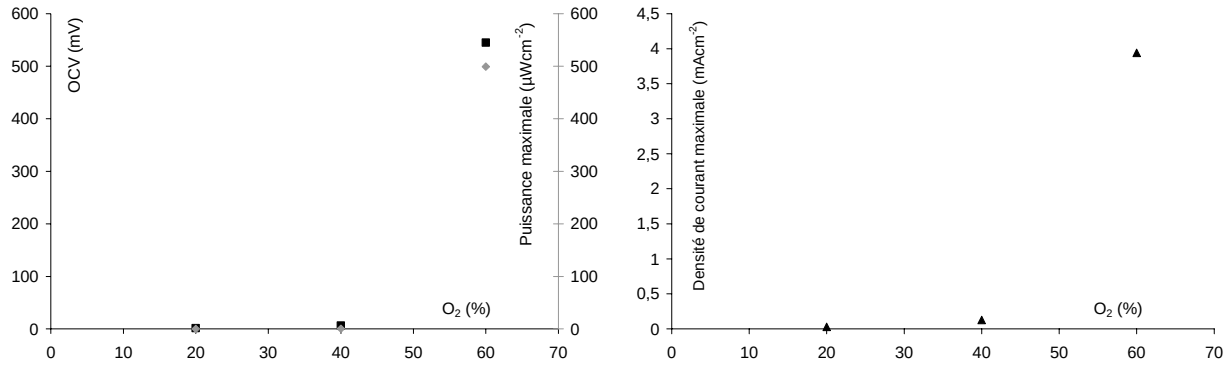


Figure V-28 : Influence de la concentration d'oxygène avec 100% d'H_2 du côté anodique à 800°C d'une pile sur une anode support Laboratoire.

Nous avons aussi observé cette tendance à 500 et 700°C. Nous avons tenté de réaliser des mesures à 100% d'oxygène, mais les mesures en tension et intensité n'étaient pas assez stables pour permettre de tracer les courbes obtenues. Cependant, nous avons tout de même constaté que globalement, les performances sont plus faibles que pour une concentration en oxygène de 60%.

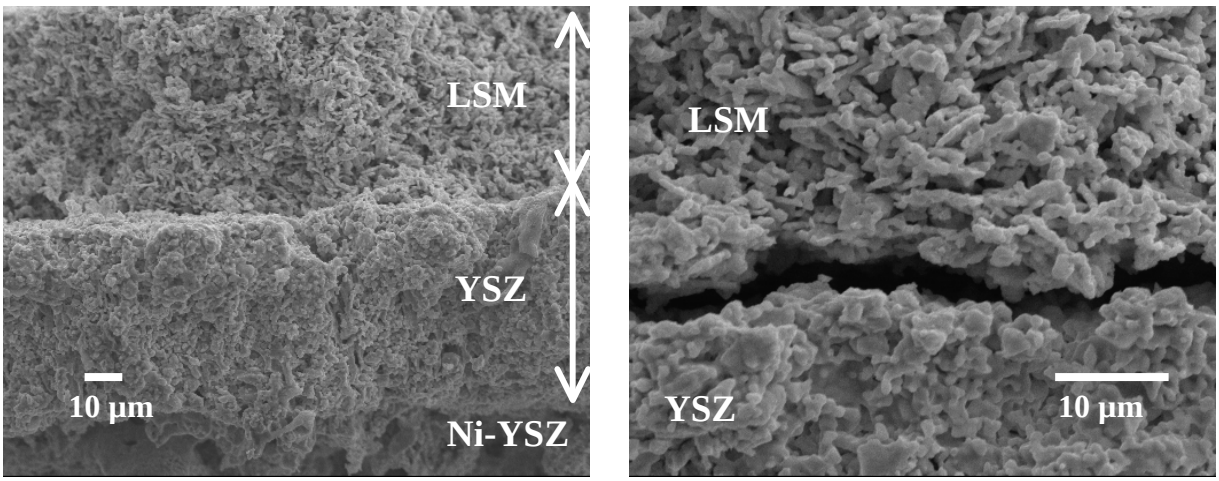
Il semble donc que le comportement en fonction de la concentration en oxygène des piles sur une anode support Laboratoire soit la même que pour la concentration en hydrogène et que l'on passe par un maximum des performances de la pile pour une concentration moyenne de comburant ou de combustible. Dans ce cas, le réglage des compositions gazeuses devient primordial pour obtenir de bonnes performances en fonctionnement des piles.

Il est probable que ce comportement particulier soit lié à une fuite de gaz entre les deux compartiments au niveau du collage de l'anode (Figure V-22). En effet, dans ces conditions, en fonction des cinétiques en phase gaz et des débits de fuite, le réglage des conditions optimales devient plus délicat.

2.3.3.1.3 Observations microstructurales.

La Figure V-29 montre les micrographies obtenues à deux grossissements différents de l'anode support Laboratoire avec les couches de YSZ et de LSM déposées par sérigraphie à sa surface. Ces photos ont été prises après le test en fonctionnement de la pile.

Sur l'ensemble de ce qui a pu être observé, il semble que les contacts entre l'anode support et l'électrolyte, et l'électrolyte et la cathode soient satisfaisants (Figure V-29 a), mais si on grossit certaines parties entre l'électrolyte YSZ et l'électrode LSM, on remarque une délamination à l'interface (Figure V-29 b). Cependant, l'origine de cette délamination peut aussi provenir d'un déchaussement de la couche de LSM lors du décollement de la cellule.



(a) (b)

Figure V-29 : Vue en coupe par MEB d'une pile sur une anode support Laboratoire après fonctionnement.

2.3.3.1.4 Conclusions sur les piles sur une anode support Laboratoire.

Bien que les anodes de NiO-YSZ fabriquées au laboratoire, et les couches de YSZ déposées par sérigraphie ne présentent pas les meilleures propriétés pour une application pile à combustible, il a tout de même été possible de les tester et de mesurer des performances. Toutefois, l'amélioration espérée en réduisant l'épaisseur de l'électrolyte par rapport à une pile sur électrolyte support n'est pas atteinte. De plus, un comportement étrange en fonction de la température et des concentrations gazeuses a été observé. Le passage des performances mesurées par un maximum pourrait s'expliquer par une fuite entre les compartiments anodiques et cathodiques. En effet dans ce cas, des compositions optimales permettent de minimiser les réactions directes en phase homogène (H_2+O_2). Les fuites sont d'autant plus probables dans ce cas que l'électrolyte réalisé par sérigraphie n'est pas dense. D'ailleurs nous avons pu observer la formation d'eau du côté cathodique.

2.3.3.2. Anode InDEC.

Pour finir cette étude, nous avons voulu comparer également les résultats des piles sur anode support Laboratoire avec des piles sur anode support InDEC. Nous avons suivi le même protocole de fabrication que pour les piles sur anode support Laboratoire (cf. § 2.3.3.1). Dans ce cas, la pile que nous avons testée a les caractéristiques suivantes : une épaisseur de l'anode support InDEC d'environ 0,5 mm, une épaisseur de l'électrolyte YSZ d'environ 40 µm, et une épaisseur de cathode LSM d'environ 20µm.

Seuls les résultats à 500°C seront présentés dans cette étude car une rupture catastrophique de deux cellules n'a pas permis d'avoir de mesures à plus haute température. Nous avons tout de même eu le temps de faire varier les compositions gazeuses des mélanges comburant et

combustible à 500°C. La Figure V-30 représente la caractéristique à 500°C sous 100% d'hydrogène et 20% d'oxygène d'une pile sur anode support InDEC avec la modélisation de la courbe de puissance par une parabole, et celle de la tension en fonction de l'intensité par une droite. Les coefficients de corrélation de ces modélisations sont donnés sur le graphique.

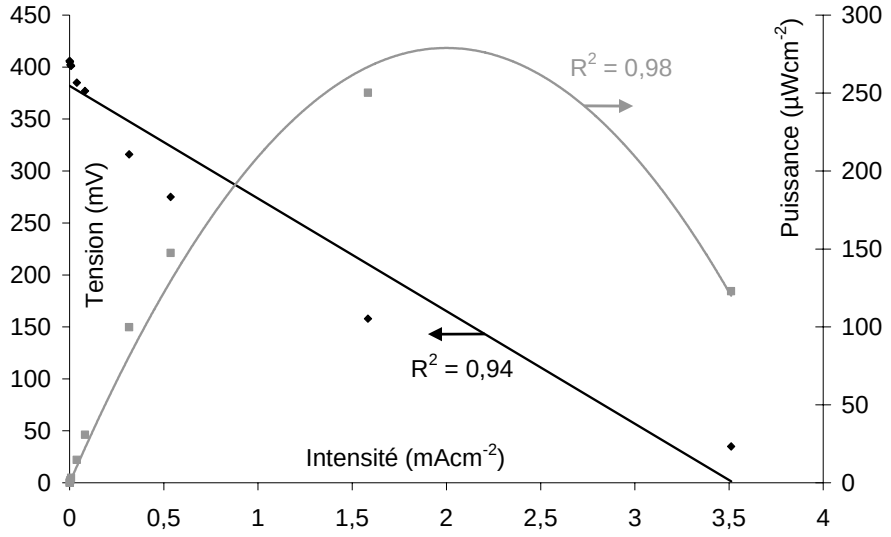


Figure V-30 : Caractéristique d'une pile sur anode support InDEC à 500°C sous 100% d'H_2 et 20% d'O_2.

Les Figure V-31 et Figure V-32 représentent l'évolution des performances de la pile respectivement en fonction de la concentration en hydrogène et de la concentration en oxygène.

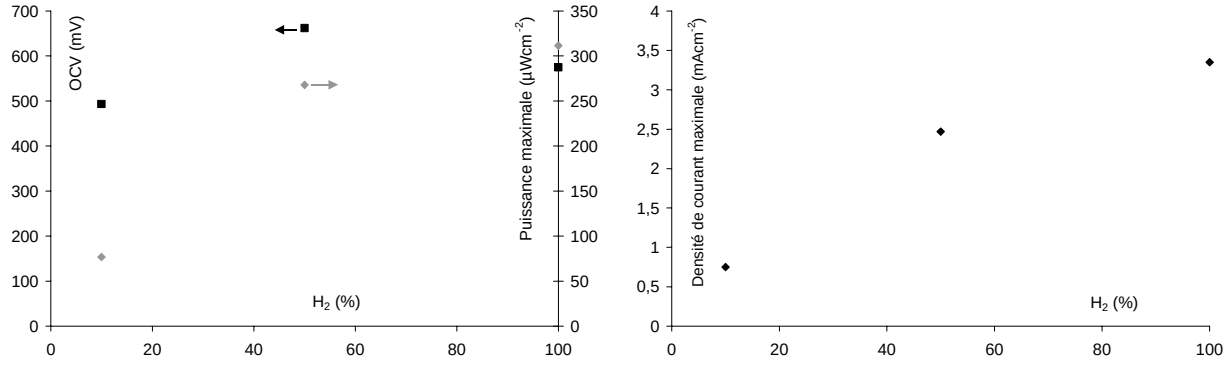


Figure V-31 : Influence de la concentration d'hydrogène avec 20% d'O_2 du côté cathodique à 500°C d'une pile sur anode support InDEC.

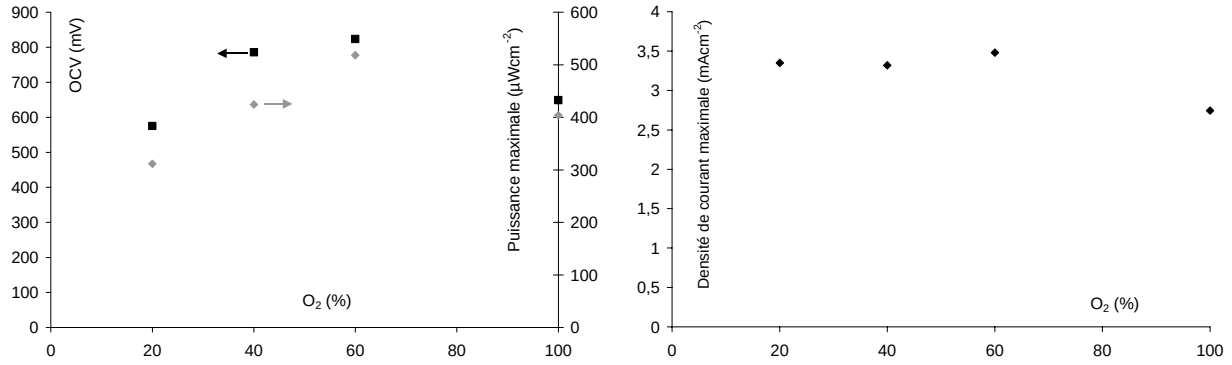


Figure V-32 : Influence de la concentration d'oxygène avec 100% d'H_2 du côté anodique à 500°C d'une pile sur anode support InDEC.

Aussi bien pour la variation de la concentration d'oxygène que pour celle d'hydrogène, il n'y a pas de tendance particulière. On retrouve parfois le comportement avec un maximum comme sur les anodes supports Laboratoire (cf. § 2.3.3.1.2), ou alors une augmentation linéaire comme sur les électrolytes supports (cf. § 2.3.2.2.1 et 2.3.2.2.2).

La tranche d'une cellule qui a prématurément rompu a été observée au microscope électronique à balayage comme le montre la Figure V-33. Sur ce qui a pu être observé, il n'a pas été possible d'identifier la couche de cathode de LSM. En revanche, on distingue très bien le support anodique et la couche de YSZ déposée à sa surface..

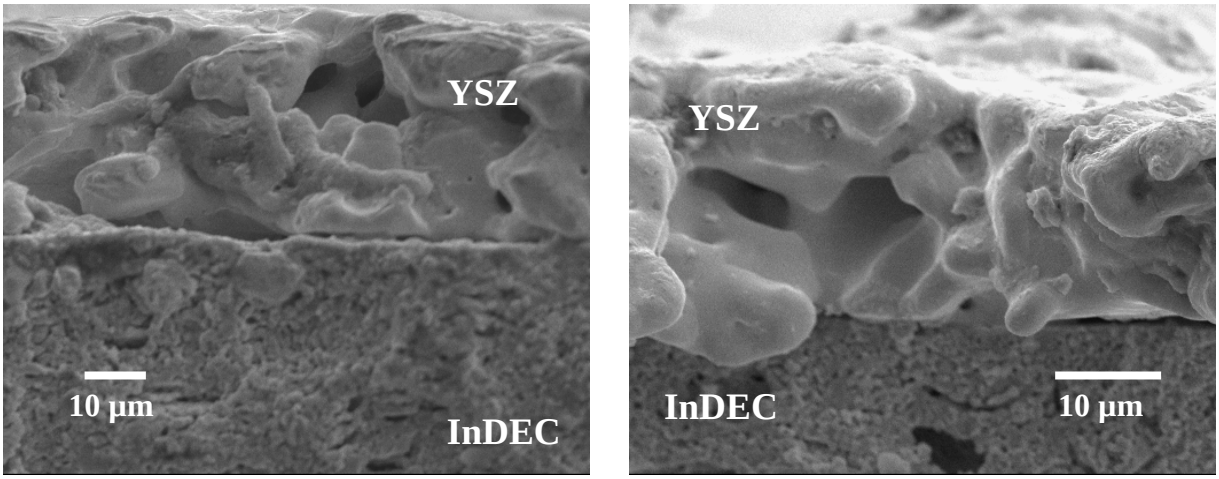


Figure V-33 : Vue en coupe par MEB d'une pile sur une anode support InDEC.

En comparant à 500°C, dans des conditions de débits et de compositions de gaz identiques, la moyenne de plusieurs tests, nous avons constaté que la puissance moyenne maximale développée par une pile sur anode support InDEC est 2 à 3 fois supérieure à celle développée par une pile sur anode support Laboratoire.

2.4. Conclusions sur le montage à deux compartiments.

- ✓ Sur électrolyte support :

Nous avons donc réussi a mettre en place au laboratoire un appareillage de test de cellule à deux compartiments. Le collage de la pastille avec un ciment céramique a donné de bons résultats au niveau de sa tenue mécanique en température et sous atmosphères réductrices et oxydantes, mais il est encore perfectible au niveau de l'étanchéité. En effet, de l'eau a été recueillie à la fin des tests dans le compartiment cathodique. Enfin, on a pu établir que le cas le plus favorable pour avoir de bonnes performances était à haute température (800°C), avec des pourcentages de combustible et de comburant proches de 100%.

- ✓ Sur anode support :

Les résultats ont montré la faisabilité de pile sur anode support avec un électrolyte sérigraphié. Cependant, l'amélioration espérée en réduisant l'épaisseur de l'électrolyte n'est pas concluante. En effet, la puissance n'est pas améliorée par rapport aux piles sur électrolyte support. L'influence de la température ou des compositions gazeuses sur la performance de la pile n'est pas non plus celle attendue. Il est plus probable que la porosité des couches de YSZ soit à l'origine de ces résultats en raison des fuites entre les deux compartiments. Ceci pourrait expliquer d'une part la diminution des performances sous certaines compositions, et d'autre part, la rupture catastrophique de la pile avec une anode InDEC.

- ✓ Sur le montage à deux atmosphères :

Le dispositif de test développé au laboratoire permet donc l'évaluation de piles planaires à deux compartiments, en température et sous des atmosphères variables. Il reste tout de même de grandes améliorations à apporter à ce banc avec un système d'acquisition de la tension et de l'intensité par exemple, ou aussi en incorporant un système d'analyse des gaz en sortie des deux compartiments. Les couches sérigraphiées de YSZ ne nous ont pas permis de démontrer l'amélioration des performances des piles avec une diminution de l'épaisseur de l'électrolyte, mais ceci pourrait être vérifié avec des pastilles de YSZ de différentes épaisseurs dans un premier temps. Il serait intéressant, tout en cherchant à améliorer la densité des couches sérigraphiées de YSZ, de réaliser des couches de YSZ avec un autre procédé assurant une meilleure densité des couches, et de les tester de façon comparative sur notre banc. Il faut toutefois noter que l'amélioration des propriétés de notre anode support Laboratoire apportera aussi un gain non négligeable sur les performances de nos systèmes à deux atmosphères. Enfin, l'étanchéité du ciment céramique reste un enjeu technologique majeur car il nous assurera de la validité complète des tests.

3. Montage à une atmosphère.

3.1. Introduction-bibliographie.

Le principe des piles SCFC a été présenté dans le chapitre I-6.2. Les principales réalisations dans ce domaine sont celles de l'équipe d'Hibino, avec en particulier un système basé sur des matériaux similaires aux nôtres [10]. Dans cette étude, les auteurs comparent les performances d'un système Au / YSZ / Pt, très proche de la configuration des capteurs potentiométriques [11], avec celles de Ni / YSZ / LSM puis de Ni-25wt% GDC / YSZ / LSM-15wt% MnO_2.(Figure V-34).

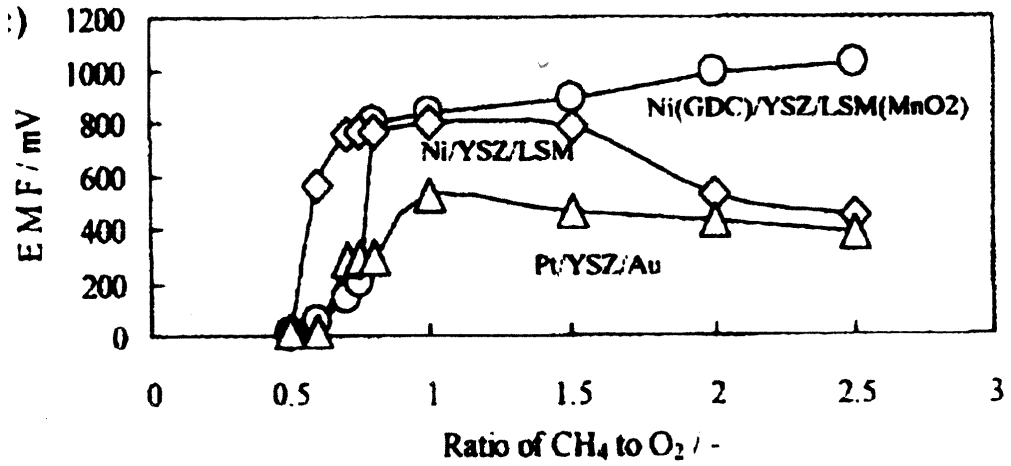


Figure V-34 : OCV de 3 systèmes SCFC en fonction du rapport CH_4/O_2 à 950°C (d'après Hibino [10]).

Le renforcement de la sélectivité des électrodes vis à vis du méthane ou de l'air par ajout de MnO_2 à la cathode et de cérium gadolinié (GDC) à l'anode conduit à une amélioration des performances. Ces résultats mettent aussi en évidence le rôle important de la composition gazeuse (rapport méthane/oxygène). L'OCV augmente avec l'excès de méthane jusqu'à une valeur seuil à partir de laquelle un dépôt de carbone se forme et nuit aux performances. Un autre résultat important de ce type de dispositif est qu'il est possible d'obtenir des puissances spécifiques satisfaisantes (100mW/cm^2 à 950°C) avec une géométrie d'électrodes coplanaires, ce qui permet de minimiser l'influence de l'épaisseur de l'électrolyte (Figure V-35) : il convient de réduire l'espace inter-électrodes pour augmenter la puissance disponible.

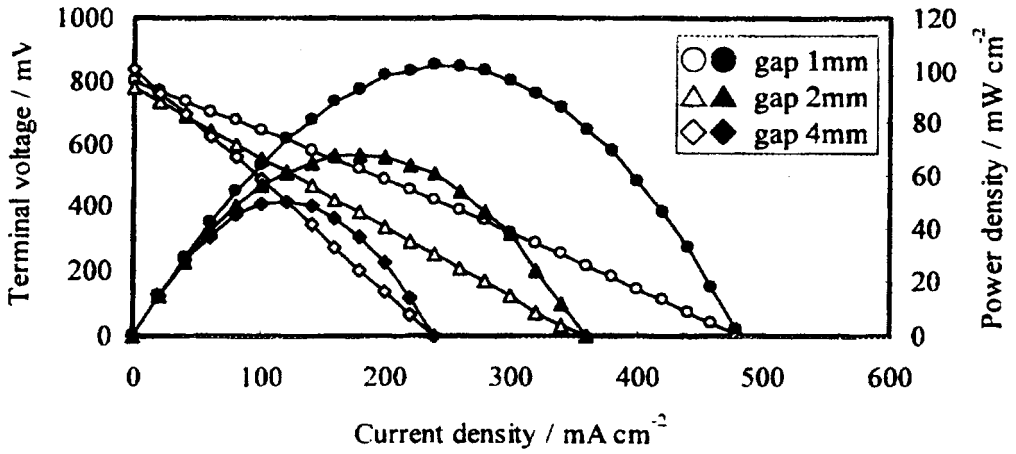


Figure V-35 : Performance d'une SCFC (Ni-25wt% GDC / YSZ / LSM-15wt% MnO_2.) à électrodes coplanaires, à 950°C avec un rapport CH_4/O_4 égal à 1 , en fonction de la distance inter-électrodes (gap) (d'après Hibino [10]) .

Dans notre étude, nous avons essayé de reproduire un certain nombre de résultats d'Hibino à partir de cellules mono-chambres développées avec nos matériaux, dans les mêmes conditions que les cellules conventionnelles étudiées précédemment. Les deux électrodes sont déposées par sérigraphie sur la même face d'une pastille YSZ. De plus, quelques tests ont également été conduits sur des dispositifs entièrement sérigraphiés, y compris l'électrolyte YSZ, sur support inerte en alumine. La préparation des cellules et les résultats des tests réalisés sont présentés dans la suite de cette partie.

3.2. Montage au laboratoire.

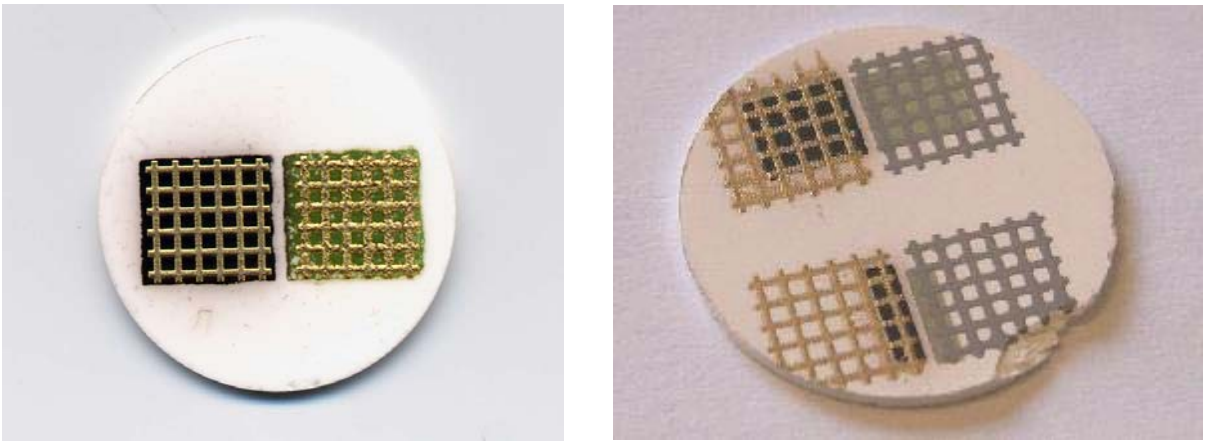
Cette partie a pour but de montrer la réalisation pratique des cellules testées et le banc de test mis en place au laboratoire pour les essais en température et sous gaz.

3.2.1. Fabrication des cellules.

Sur une pastille de YSZ pressée uni-axialement à 50 MPa suivant le même protocole que celui développé au chapitre III (cf. chapitre III, § 3.2), et frittée à 1380°C pendant 2 heures, nous avons déposé par sérigraphie pour la cathode, une couche de LSM, et pour l'anode, une couche de NiO-YSZ.

Les électrodes sont ensuite recuites à 1200°C durant 2 heures comme précédemment réalisé pour le montage à deux atmosphères (cf. § 2). Des collecteurs de courant en or ont ensuite été sérigraphiés sur les électrodes et recuits à 980°C durant 20 minutes suivant le protocole du fabricant de l'encre (Figure V-36 a). Nous avons également déposé sur les électrodes recuites des collecteurs de courant de nature différente avec un collecteur d'or sur la cathode et de platine sur l'anode et de différentes tailles (Figure V-36 b). Les deux collecteurs en or et platine sont enfin

recuits dans les mêmes conditions que pour les collecteurs d'or seuls. La raison de ce dépôt de grilles de différente nature sera développée dans le paragraphe suivant.



(a) (b)

Figure V-36 : Pile SCFC avec ses électrodes et collecteurs de courant après recuit final à 980°C, a. électrodes 6×6 mm^2, b. électrodes 4×4 et 4×1 mm^2.

Les cellules ainsi réalisées sont donc prêtes à être testées en température et sous atmosphère sur notre banc de test.

3.2.2. Le banc de test des cellules.

La Figure V-37 représente l'installation gazeuse qui nous permet de réaliser les mélanges combustible-comburant.

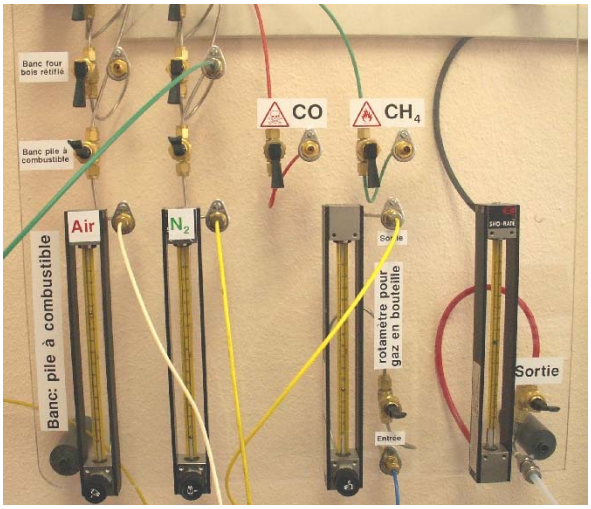


Figure V-37 : Tableau des gaz pour les tests de pile SCFC.

Trois rotamètres permettent de faire le mélange du combustible choisi dans l'air, dilué ou non dans de l'azote, et un rotamètre nous permet de contrôler le débit des gaz en sortie.

La pile est ensuite montée sur le banc de test où deux pointes assurent un contact mécanique entre les électrodes de la pile et le circuit extérieur (Figure V-38).

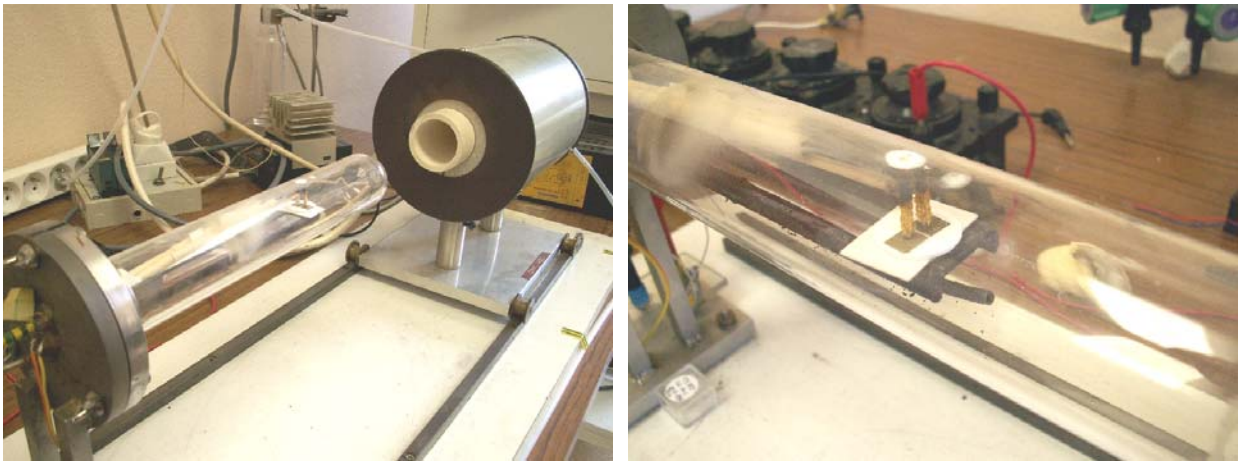


Figure V-38 : Montage de la pile SCFC sur le banc de test.

Avant de réaliser les essais, l'oxyde de nickel de l'anode est réduit sous un mélange d'hydrogène dans l'azote in situ dans le four du banc de test à 650°C pendant 3 heures. Comme pour le montage à deux compartiments, un voltmètre et un ampèremètre nous permettent de mesurer la décharge caractéristique des cellules en faisant varier la résistance de boites AOIP de 100 kΩ à 1Ω. La suite de cette partie présente donc les résultats que nous avons obtenus en faisant varier les paramètres de température, de composition gazeuse et de géométrie des électrodes.

3.3. Résultats expérimentaux.

3.3.1. La composition gazeuse.

Les premiers essais que nous avons réalisés ont consisté à soumettre les cellules à un mélange hydrogène-air (en dehors des limites d'explosibilité). Avec ce type de mélange, il n'a pas été possible de mesurer des tensions stables et encore moins des performances de piles. Pour expliquer cela, on peut penser que la réaction directe en phase gazeuse entre l'hydrogène et l'oxygène se produit bien avant que des espèces puissent interagir avec les électrodes.

Dans un second temps, nous avons réalisé nos essais avec un mélange de méthane et d'air. Chaque mélange réalisé est caractérisé par le rapport méthane sur oxygène. Nous avons fait des essais avec un rapport de méthane sur oxygène de 1,5 à 3, qui se situe en dehors des limites d'explosibilité de ce mélange qui sont entre 0,25 (5% de CH_4 dans l'air) et 0,75 (15% de CH_4 dans l'air).

Nous avons utilisé le méthane car il est disponible au laboratoire et qu'il est représentatif de nombreuses applications, par exemple les utilisations de biogaz provenant de reformeurs. D'autres hydrocarbures comme le méthanol ou des fuels peuvent être utilisés, mais ils n'ont pas fait partie de

ces premières expérimentations. Les débits gazeux ont ensuite été ajustés avec les débitmètres d'entrée pour avoir un débit total d'environ 12 Lh^{-1}.

3.3.2. Influence du collecteur de courant, et exothermicité de la réaction.

Les premières mesures ont consisté à nous intéresser au comportement de la pile avec des collecteurs de courant identiques ou de nature différente.

3.3.2.1. Influence des collecteurs de courant.

La Figure V-39 montre les caractéristiques d'une cellule SCFC avec dans un cas des collecteurs de courant en or, et dans l'autre cas, un collecteur de courant en or sur la cathode et en platine sur l'anode. L'essai a été réalisé dans les deux cas à 710°C sous un mélange avec un rapport de méthane sur l'oxygène égal à 2. Les électrodes de LSM et de NiO-YSZ sont de mêmes géométries pour les deux essais et consistent pour cet essai en des carrés de 6 mm de côtés. Les densité de puissance et de courant ont été calculées en divisant les résultats bruts par la surface des électrodes c'est-à-dire 0,36 cm^2.

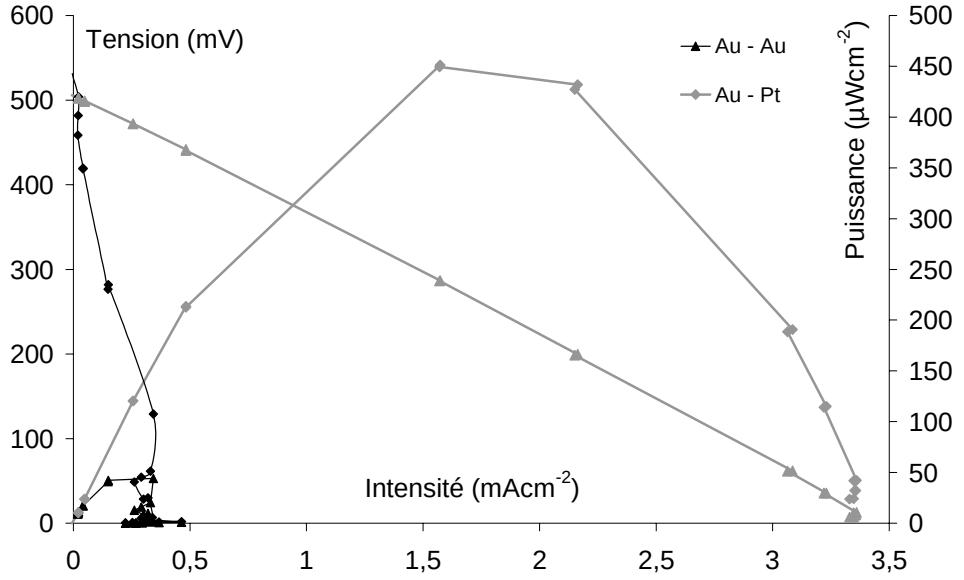


Figure V-39 : Influence de la nature des collecteurs de courant à 710°C sous un mélange CH_4/O_2=2 d'une pile Ni-YSZ/YSZ/LSM.

Les deux cellules testées sont donc similaires en dehors des collecteurs de courant différents. On remarque donc qu'en utilisant un collecteur de courant en platine sur l'anode et un collecteur en or sur la cathode, nous avons multiplié les performances de la pile environ par 10.

Cette influence considérable du collecteur platine signifie qu'il n'a pas seulement un rôle passif de collectage des électrons, mais probablement une action catalytique non négligeable qui renforce la sélectivité de l'anode pour la réduction de l'hydrocarbure (CH_4). En effet, bien que l'effet des collecteurs ne soit pas clairement explicités dans littérature, on peut noter que les SCFC

étudiées par Hibino [12] comportent des anodes cermet à base de Ni-$Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$ dopées par des ajouts de 0 à 10% en poids d'oxydes métalliques de platine, palladium, rhodium ou ruthénium. L'anode et la cathode sont, dans son étude, recouvertes d'un mesh d'or servant de collecteur de courant. Cet auteur signale que, suivant la nature de l'oxyde métallique, les performances de la pile sont plus ou moins améliorées. Ce phénomène est plus marqué dans notre étude car la quantité de métal est plus importante avec un collecteur qu'avec des ajouts d'oxydes métallique dans l'anode.

Pour conclure, il semble donc que l'utilisation de collecteurs de courant de natures différentes favorise des performances accrues, en augmentant la différence d'activité catalytique entre l'anode et la cathode.

3.3.2.2. Exothermicité de la réaction.

La Figure V-40 montre l'effet thermique lors de l'injection d'un mélange de méthane dans l'air avec un ratio méthane sur oxygène de 2, la pile étant dans un four régulé à 650 ou à 700°C. L'expérience consiste à mesurer l'élévation de la température dans la cellule au voisinage de la pile, grâce à un thermocouple placé sous la cellule. On remarque alors, qu'à 650 comme 700°C, l'injection du mélange combustible–comburant produit localement une augmentation de température de 20 à 30°C.

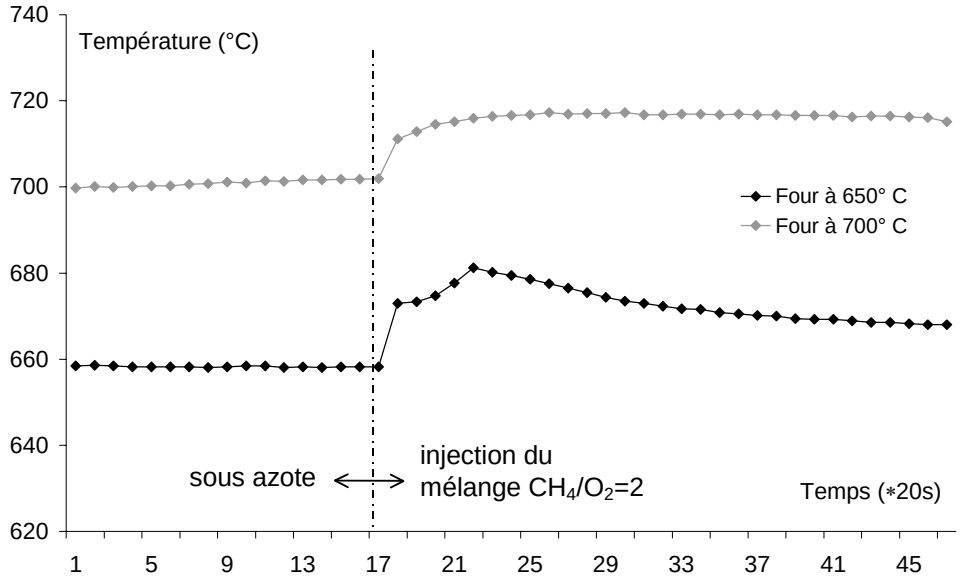


Figure V-40 : Influence de l'injection de méthane dans l'air sur la température au voisinage d'une pile Pt||Ni-YSZ/YSZ/LSM||Au avec des électrodes 4*4 mm^2.

Ce phénomène a également été observé par Napporn [13]. Les graphiques de la Figure V-41 montrent les résultats qu'il a pu obtenir. Il a d'abord exposé une pastille de YSZ seule à un mélange de méthane dans l'oxygène avec un ratio de 2, et obtenu une augmentation de la température autour de la pastille de 0 à 15°C environ par rapport à la température de régulation du four.

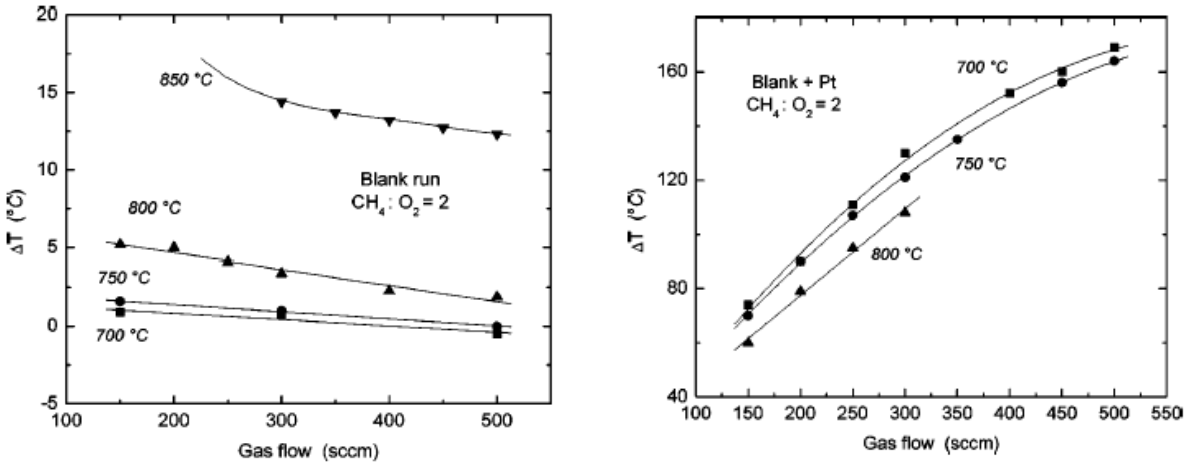


Figure V-41 : Influence des collecteurs de courant sur la température locale de la pile SCFC [13].

Ensuite il a disposé un mesh de platine sur la même pastille de YSZ, et soumis l'ensemble aux mêmes conditions que précédemment. Il a remarqué alors que la température au voisinage de la pastille est nettement supérieure à la température de consigne du four. Suivant la température de régulation et le débit de gaz appliqué, il est possible localement d'augmenter la température de 70 à 160°C. Il est donc important de mesurer la température locale du système pour évaluer correctement les performances de la pile, et pour pouvoir comparer les résultats.

3.3.3. Influence de la température.

La cellule testée ici est composée d'une cathode et d'une anode sérigraphiée avec une géométrie carré de 6 mm de côté, et avec des collecteurs de courant en or sur la cathode et en platine sur l'anode. Nous avons suivi la tension en circuit ouvert de cette cellule sous un mélange de méthane et d'air avec un ratio CH_4/O_2 égal à 2 en fonction de la température de régulation du four. La Figure V-42 montre que, dans nos conditions expérimentales, le domaine où les performances de la pile doivent être les meilleures est très étroit et se situe sur une dizaine de degrés.

Cet effet est probablement lié à une compétition entre conversion catalytique du méthane, et une réaction avec l'oxygène du mélange en phase gazeuse. En effet, on conçoit qu'une température minimale soit nécessaire d'une part pour avoir une conductivité ionique suffisante de l'électrolyte, mais aussi pour avoir une réactivité du méthane catalysée par l'anode. Néanmoins, si la température continue d'augmenter, le méthane peut réagir en phase gaz avec l'oxygène du mélange ce qui peut certainement expliquer la température optimale, et la décroissance de la tension pour des températures supérieures.

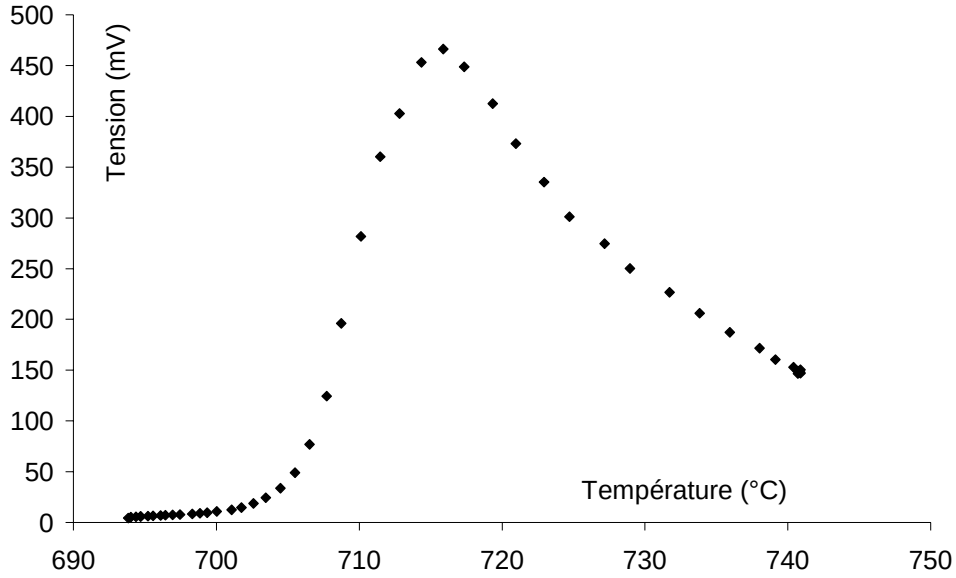


Figure V-42 : Effet de la température sur la tension en circuit ouvert d'une pile Pt||Ni-YSZ/YSZ/LSM||Au avec des électrodes carrées (6*6 mm^2) (CH_4/O_2=2).

3.3.4. Influence de la composition du mélange CH_4/O_2.

Pour vérifier si l'explication précédente concernant la température optimale de fonctionnement est valide, nous avons étudié l'influence de la composition du mélange CH_4-O_2. En effet, une variation de la composition du mélange doit entraîner un déplacement de la température optimale.

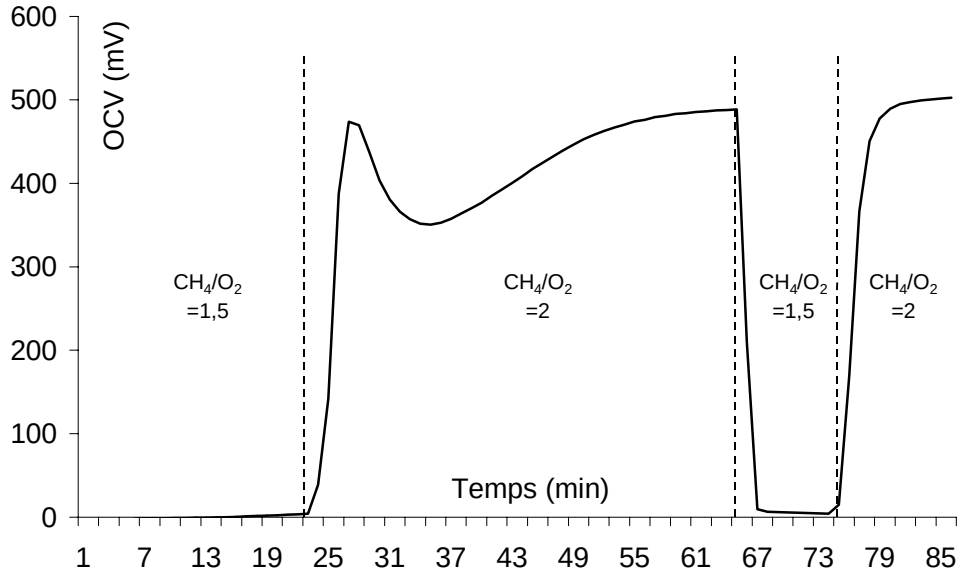


Figure V-43 : Effet du ratio de méthane/oxygène sur la tension en circuit ouvert d'une pile Pt||Ni-YSZ/YSZ/LSM||Au avec des électrodes carrées (6*6 mm^2) à 720°C.

Nous avons donc repris la cellule précédente en nous plaçant à la température optimale soit environ 720°C (Figure V-42), et nous avons fait varier le ratio CH_4/O_2 de 2 à 1,5. La Figure V-43 montre le résultat obtenu, notamment sur la tension en circuit ouvert (OCV). On s'aperçoit que si

le ratio vaut 1,5, la tension est très faible (quelques millivolts). Lorsque le ratio est augmenté à 2, la tension se stabilise à environ 500 mV, ce qui est la valeur obtenue sur la Figure V-42.

Pour confirmer ce résultat et mettre plus nettement en évidence l'effet du ratio CH_4/O_2, nous avons reconduit une série de tests où nous avons mesuré la tension en fonction de la température et de la composition du mélange gazeux.

Pour ces nombreux tests, une nouvelle cellule de même nature que la précédente, mais avec des électrodes plus petites (4*4 mm^2 au lieu de 6*6 mm^2) a été utilisée. Les résultats obtenus (Figure V-44) montrent en fait que la température optimale de fonctionnement (pour avoir une tension maximale) se déplace en fonction des ratios CH_4/O_2. Elle passe d'environ 760°C à 730°C pour des ratios variant respectivement entre 1,5 et 3. Ce résultat confirme celui obtenu précédemment avec la cellule avec des électrodes 6*6 mm^2 (Figure V-43) puisque effectivement, la tension obtenue à 720°C pour le ratio CH_4/O_2.égal à 1,5 est pratiquement nulle.

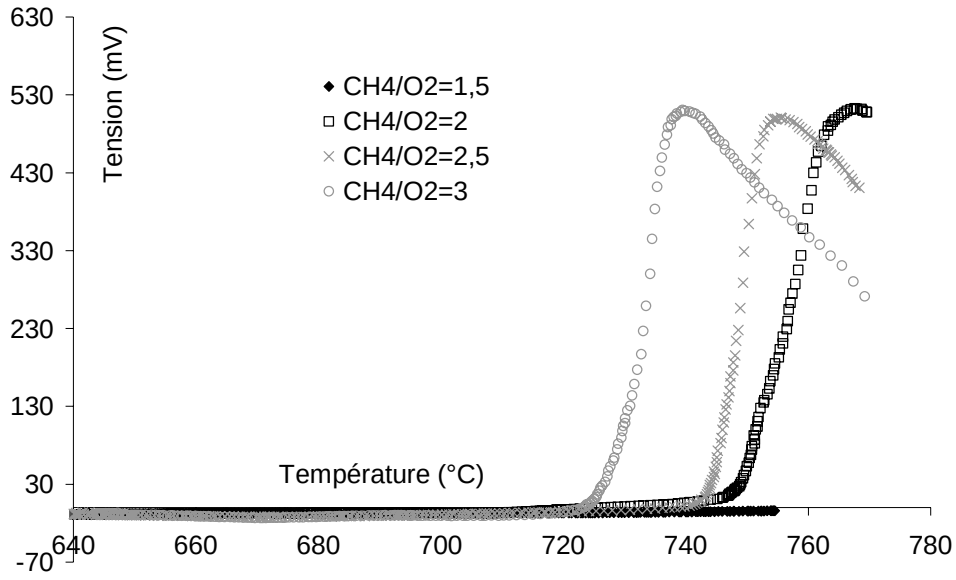


Figure V-44 : Effet de la température et du ratio méthane/oxygène sur la tension en circuit ouvert d'une pile Pt||Ni-YSZ/YSZ/LSM||Au avec des électrodes carrées (4*4 mm^2).

D'une façon plus générale, ce résultat confirme qu'il y a un lien très étroit entre la température optimale et la composition du mélange gazeux qui s'explique probablement par des effets catalytiques comme indiqué dans le paragraphe précédent. Néanmoins, nous n'avons pas pu valider cette interprétation pour l'instant car notre banc de test SCFC n'est pas instrumenté en sortie pour analyser les gaz.

Napporn a aussi remarqué ce phénomène sur des systèmes basés sur les mêmes matériaux que les nôtres, et dans des conditions opératoires similaires aux nôtres [13]. En passant de 800 à 900°C la tension en circuit ouvert de son système est passée de pratiquement 1V à 0,6V sous un

ratio CH_4/O_2 égal à 2 ; il a donc dépassé le domaine de température dans lequel sa pile a les meilleures performances pour la composition gazeuse utilisée (Figure V-45).

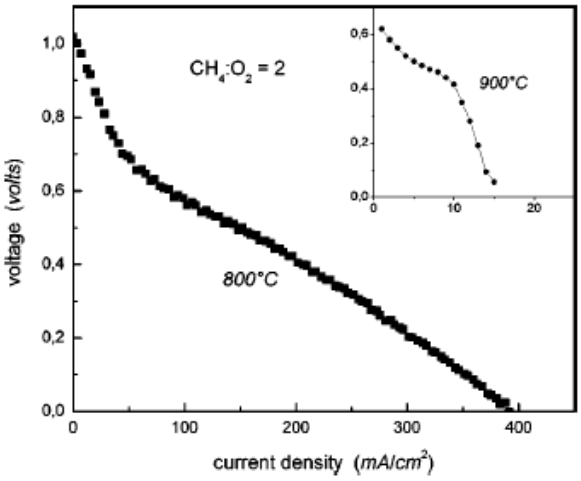


Figure V-45 : Influence de la température de fonctionnement sur la tension en circuit ouvert de la pile [13].

La température et le ratio combustible/oxygène jouent donc un rôle important sur la tension en circuit ouvert, et donc sur les performances d'une pile SCFC. L'existence d'un domaine de température, pour un ratio combustible/oxygène donné, dans lequel les performances de la pile sont optimales, montre que pour ce type de piles, le réglage des paramètres de fonctionnement est tout aussi important que le choix des matériaux de départ, sinon plus.

3.3.5. Influence de la taille d'électrodes.

Dans le cas des systèmes conventionnels avec des électrodes sur les faces opposées de l'électrolyte, la surface à prendre en compte pour calculer la densité de puissance ($mWcm^{-2}$) ou la densité de courant ($mAcm^{-2}$) est bien définie et correspond simplement à la surface totale de l'électrode.

Dans le cas des systèmes SCFC avec électrodes coplanaires, il n'est pas aussi aisé de définir la surface effective à considérer. On peut bien sûr normaliser les résultats en prenant en compte la surface géométrique de l'électrode comme nous l'avons fait précédemment, mais il n'est pas évident que la puissance disponible soit directement proportionnelle à cette surface. Aussi nous avons étudié différentes géométries d'électrodes. Nous avons donc réalisé sur une des faces d'une pastille de YSZ deux séries d'électrodes de LSM pour la cathode, et de NiO-YSZ pour l'anode. La Figure V-36-b montre la cellule qui a été réalisée. La première géométrie est constituée d'un dépôt par sérigraphie d'électrodes de 4*4 mm^2, et la seconde géométrie est constituée d'un dépôt d'électrodes de 4*1 mm^2. L'espace inter-électrodes est le même pour les deux géométries. La Figure V-46 montre la puissance obtenue en fonction de l'intensité pour ces deux géométries à une température de 770°C et un ratio CH_4/O_2.égal à 2.

On constate que la puissance maximale disponible augmente d'un facteur 3 (de 50 à 150 µW), et le courant maximum d'un facteur 1,7 (de 0,7 à 1,2 mA) en passant d'une surface d'électrode de 4*1 à 4*4 mm^2 (Figure V-46).

On aurait pu s'attendre à ce que la tension (OCV) soit identique pour les deux cellules, le courant et donc également la puissance proportionnels à la surface des électrodes, ce qui aurait conduit à des densités de courant et de puissance égales entre les deux systèmes. Or comme le montre la Figure V-47, ce n'est pas le cas. La tension n'est effectivement pas la même pour les deux cellules et augmente également d'un facteur 1,7 (de 300 à 500 mV) en passant de la cellule avec des électrodes de 4*1 mm^2 à celle avec les électrodes 4*4 mm^2.

Pour l'instant, nous ne sommes pas en mesure d'expliquer clairement ces résultats. On aurait aussi pu imaginer que pour une géométrie d'électrodes coplanaires, la surface à prendre en considération soit la section de l'électrolyte au travers de laquelle s'effectue la conduction ionique (épaisseur de l'électrolyte*longueur des électrodes), comme nous l'avons fait à propos de la conductivité des couches de YSZ (cf. chapitre III, § 4.4) [14]. Néanmoins, dans cette hypothèse, les performances de nos deux cellules 4*4 mm^2 et 4*1 mm^2 devraient être identiques car la section considérée est la même et la distance inter-électrodes aussi.

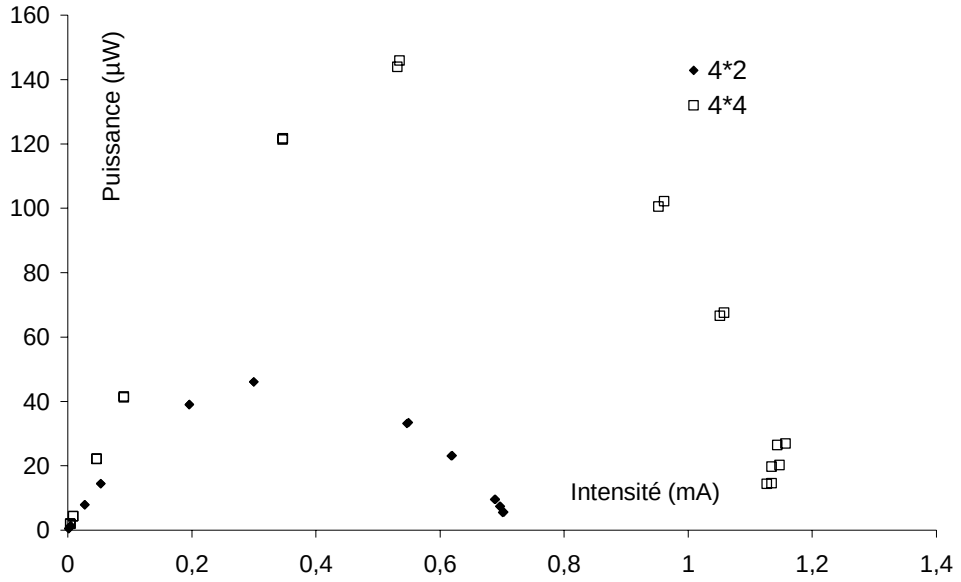


Figure V-46 : Résultats bruts de la puissance en fonction de l'intensité d'une pile Pt||Ni-YSZ/YSZ/LSM||Au avec des électrodes de 4*4 mm^2 ou 4*1 mm^2 à 770°C avec un ratio CH_4/O_2=2.

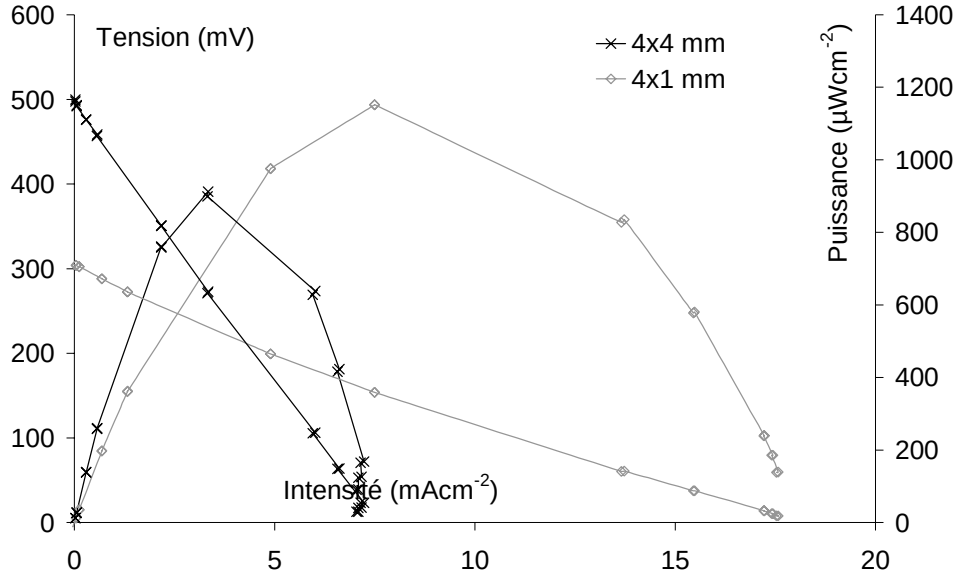


Figure V-47 : Comparaison d'une pile Pt||Ni-YSZ/YSZ/LSM||Au avec des électrodes de 4*4 mm^2 ou 4*1 mm^2 à 770°C avec un ratio CH_4/O_2=2 avec surface active de 0,04 (4*1) ou 0,16 (4*4) cm^2.

Une autre solution est envisagée par Napporn [18] qui considère pour sa part que la surface active à prendre en compte pour calculer les densités de courant et de puissance, est la surface de l'électrode déposée moins la surface du collecteur de courant déposé à sa surface. Pourtant dans notre cas, si on applique cette méthode, on obtient le graphique de la Figure V-48 où les densités de courant et de puissance sont différentes.

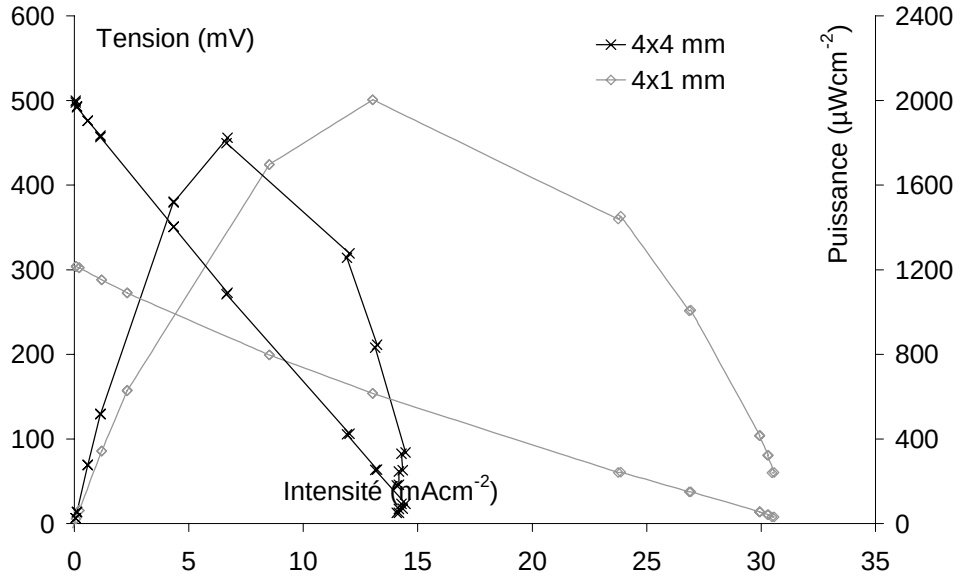


Figure V-48 : Comparaison d'une pile Pt||Ni-YSZ/YSZ/LSM||Au avec des électrodes de 4*4 mm^2 ou 4*1 mm^2 à 770°C avec un ratio CH_4/O_2=2 avec calcul de la surface active selon Napporn.

Les expériences réalisées à propos de l'influence de la géométrie des électrodes sont donc insuffisantes pour expliquer les résultats obtenus. Il convient de poursuivre des tests en faisant varier la surface des électrodes, mais aussi la distance inter-électrodes et l'épaisseur de l'électrolyte.

On retiendra simplement que la puissance n'est pas directement corrélée à la surface géométrique des électrodes. La surface active à prendre en considération n'est pas facile à définir et il convient donc d'être prudent avant de comparer des résultats.

3.3.6. Essais sur couche sérigraphiés de YSZ.

Les essais précédents nous ont permis de vérifier la faisabilité de piles SCFC et aussi de révéler les difficultés liées à leur fonctionnement. Etant donné l'analogie qui avait été faite dès le départ de cette étude avec les capteurs de gaz, nous avons voulu clore ce travail en réalisant une pile SCFC par sérigraphie, sur un substrat chauffant d'alumine.

Une couche de 4*4 mm^2 de YSZ a été déposée sur un substrat d'alumine et recuite à 1380°C durant 2 heures. Ensuite une couche de LSM, et une couche de NiO-YSZ, de 4*2 mm^2 chacune, ont été déposées sur la surface de la YSZ avec un espace entre elles de 1 mm. Ce système a ensuite été recuit à 1200°C pendant 1 heure. Enfin, un collecteur d'or a été sérigraphié sur la cathode, et un de platine sur l'anode avant d'être recuit à 980°C pendant 20 minutes (Figure V-49).

Figure V-49 : Photo du dispositif SCFC sur substrat d'alumine (a :face arrière avec chauffage platine, b : face avant avec cellule SCFC et reports d'électrodes, c : détail du coeur de pile).

Le dispositif ainsi réalisé a premièrement été testé dans les mêmes conditions que les piles SCFC précédentes, c'est-à-dire dans un four, sans utiliser le chauffage platine intégré sur la plaquette d'alumine. La réduction a été effectuée à 650°C pendant 3 heures sous hydrogène. Les résultats ensuite obtenus sous mélange CH_4/O_2 sont reportés sur la Figure V-50.

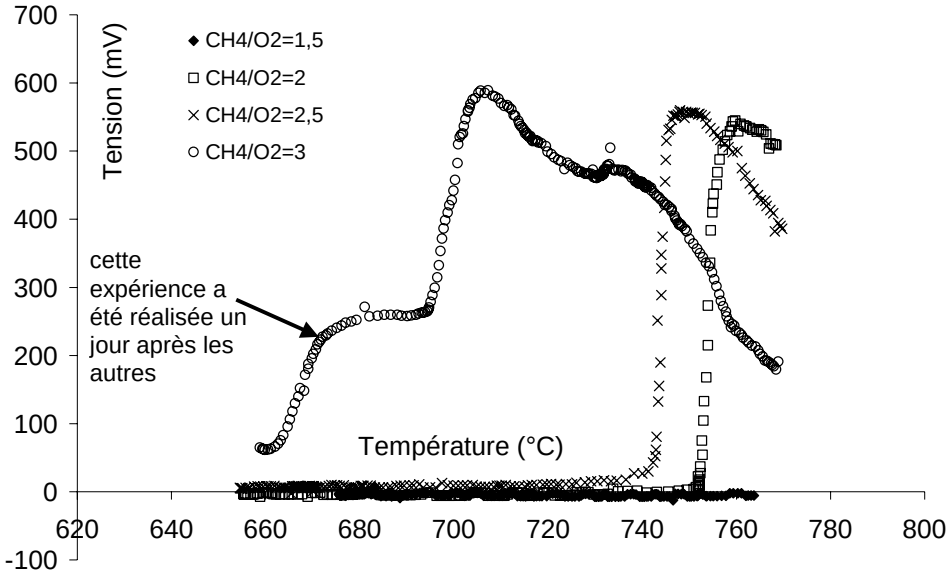
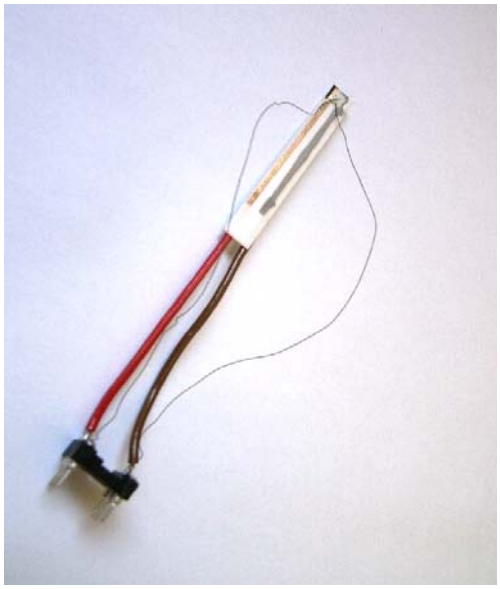


Figure V-50 : Effet de la température et du ratio méthane/oxygène sur la tension en circuit ouvert d'une pile Pt||Ni-YSZ/YSZ/LSM||Au tout sérigraphiés avec des électrodes rectangulaires (4*2 mm^2).

On note que, comme pour les piles mono-atmosphère sur pastille YSZ, il existe un domaine de température très étroit dans lequel les performances de la pile sont optimales. Par contre, il semble que l'historique de la pile ait une influence sur les performances de la pile. En effet, la dernière courbe avec un ratio CH_4/O_2 égal à 3 réalisée 1 jour après les autres, montre un tracé tout à fait différent, vraisemblablement liée à l'évolution de l'activité catalytique des différents matériaux. Il sera certainement nécessaire de quantifier cette influence du vieillissement de la pile sur les futurs travaux sur couches sérigraphiées.

Après cette série d'essais, nous avons voulu tester le dispositif avec son propre chauffage, donc sans l'utilisation d'un four (Figure V-51). Le four est remplacé par une cellule en verre, donc les gaz arrivent à température ambiante au voisinage de la pile dont la température est fixée par l'élément chauffant en platine. Aucun résultat n'a pu être obtenu ce qui semble confirmer le rôle important de l'activité catalytique en phase gaz. Il conviendra cependant de reproduire ces essais avec d'autres dispositifs.



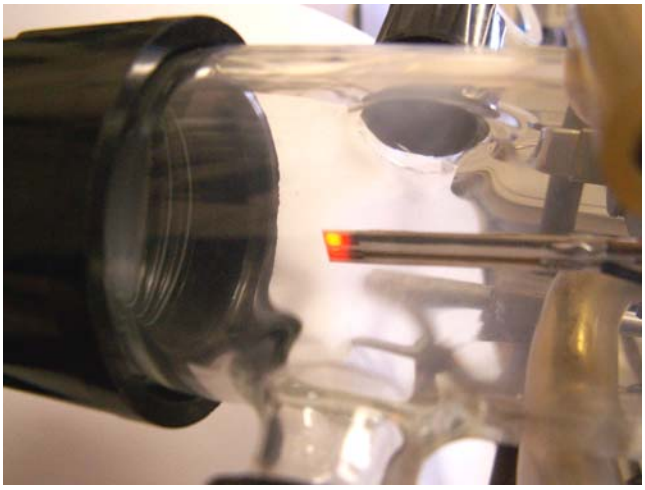


Figure V-51 : Dispositif SCFC sur substrat d'alumine avec chauffage platine intégré et cellule de mesure.

3.4. Conclusions sur les Single Chamber Fuel Cells (SCFC).

Bien que la géométrie soit inhabituelle, les piles mono-atmosphères appelées aussi single-chamber fuel cells fonctionnent et apportent un éclairage nouveau pour le développement des piles à combustible. Les puissances mesurées même si elles apparaissent faibles ne sont pas négligeables, et dans notre cas, juste 2 fois moins élevées que pour les piles à deux compartiments.

Le fait que dans ce système, l'anode et la cathode soient exposées au même mélange gazeux, permet d'éviter les problèmes d'étanchéité et de séparation gazeuse. La construction globale d'un tel système est aussi plus simple car il n'est plus nécessaire d'avoir un électrolyte mince pour améliorer les performances de la pile, celles-ci étant principalement liées à la distance entre les électrodes (plus les électrodes sont proches plus les performances sont importantes) [10]. Enfin, ce système permet l'utilisation de différents combustibles comme par exemple le méthane, le butane, le propane ou l'octane.

Cependant, si ce système semble très intéressant, il y a aussi des problèmes à résoudre comme la sélectivité impérative de l'anode et de la cathode vis-à-vis de leur réaction respective. L'existence d'un domaine de température étroit dans lequel les performances de la pile sont optimales, et qui dépend du ratio combustible sur oxygène choisi, ne permet pas de diminuer la température de fonctionnement de la pile sans changer la composition du mélange combustible/comburant. Ce système est certainement majoritairement contrôlé par la catalyse d'où la difficulté des réglages entre les réactions en phase gazeuse (à minimiser) et celles en phase adsorbée.

Malgré les problèmes supplémentaires abordés avec ce type de pile, leur développement est prometteur grâce à leur simplicité de construction, et à la suppression des problèmes d'étanchéité.

4. Conclusions du chapitre.

Cette étude nous a permis de démontrer notre capacité à produire et tester des piles à combustibles à deux compartiments gazeux. Les premiers résultats ont montré des performances de piles sur électrolyte support relativement médiocres, auxquels nous nous attendions compte tenu de l'épaisseur de l'électrolyte et des températures faibles de test. En effet, l'objectif n'était pas d'obtenir de bonnes performances, mais d'arriver à mettre en œuvre et tester des piles complètes. Concernant les piles sur anode support, les résultats obtenus n'ont pas été ceux attendus, certainement à cause de problèmes d'étanchéité liés soit au ciment, soit à la porosité des couches de YSZ sérigraphiées : les performances obtenues ne sont pas meilleures que celles obtenues sur électrolyte support alors même que nous avions réduit l'épaisseur de l'électrolyte.

Le système original à une atmosphère que nous avons réalisé et testé au laboratoire, apparaît très prometteur car les performances obtenues ne sont que 2 fois inférieures à celles d'un système conventionnel. De plus, les matériaux d'électrodes ne sont pas optimisés pour une telle cellule, notamment en ce qui concerne la sélectivité des électrodes. La simplicité de la construction de la pile et la suppression des problèmes d'étanchéité nous semblent des arguments intéressants pour la fabrication de piles à « bas coûts », et d'autre part, comme il n'est plus nécessaire d'avoir un électrolyte ni mince, ni même dense, nous pouvons utiliser le procédé de sérigraphie pour réaliser intégralement la pile.

En effet, pour les systèmes conventionnels à deux atmosphères, nous avons vu et il est reconnu que la sérigraphie est bien adaptée pour réaliser des électrodes. Pour ce qui est de l'électrolyte, les résultats obtenus sur anode support ne permettent pas de conclure réellement sur les performances médiocres : sont-elles liées à une mauvaise qualité de l'anode support et/ou de l'électrolyte sérigraphié ? Par contre, pour les SCFC, la contrainte de densité disparaissant, la pile peut être entièrement élaborée par sérigraphie. Les premiers résultats présentés à la fin de cette étude ne sont pas exceptionnels mais montrent la faisabilité du système.

Références bibliographiques

[1] **C. Wang, W.L. Worrell, S. Park, J.M. Vohs, R.J. Gorte**, Fabrication and performance of thin-film YSZ solid oxide fuel cells, **J. Electrochem. Soc.** 148 [8], pp. A864-868 (2001).

[2] **Y. Jiang, A.V. Virkar**, A high performance, anode-supported solid oxide fuel cell operating on direct alcohol, **J. Electrochem. Soc.** 148 [7], pp. A706-A709 (2001).

[3] **C. Xia, F. Chen, M. Liu**, Reduced-temperature solid oxide fuel cells fabricated by screen printing, **Electrochem. Solid State Letters**, 4 [5], pp. A52-A54 (2001).

[4] **C.P. Jacobson, S.J. Visco, L.C. De Jonghe**, Cathode supported thin films SOFCs, **Proceedings of the eighths international symposium on solid oxide fuel cells**, édité par the Electrochemical Society ISBN 1-56677-377-6, pp. 1035-1039 (2003).

[5] **P. Holtappels, et al.**, Fabrication and performance of anode-supported solid oxide fuel cells, **Proceedings of the eighths international symposium on solid oxide fuel cells**, édité par the Electrochemical Society ISBN 1-56677-377-6, pp. 1003-1010 (2003).

[6] **A. Mitterdorfer, L.J. Gauckler**, $La_2Zr_2O_7$ formation and oxygen reduction kinetics of the $La_{0,85}Sr_{0,15}Mn_yO_3$, $O_2(g)$ | YSZ system, **Solid State Ionics**, 111, pp. 185-218 (1998).

[7] **K. Eichler, G. Solow, P. Otschik, W. Schaffrath**, BAS (BaO-Al2O3-SiO2)-glasses for high temperature applications, **J. Eur. Ceram. Soc.** 19, pp. 1101-1104 (1999).

[8] **S. Ohara, K. Mukai, T. Fukui, Y. Sakaki, M. Hattori, Y. Esaki**, A new sealant material for solid oxide fuel cells using glass-ceramic, **J. Ceram. Coc. Jap.** 109 [3], pp. 186-190 (2001).

[9] **S-B. Sohn, S-Y. Choi, G-H. Kim, H-S. Song, G-D. Kim**, Stable sealing glass for planar solid oxide fuel cell, **J. Non-Cryst. Solids**, 297, pp. 103-112 (2002).

[10] **T. Hibino, S. Wang, S. Kakimoto, M. Sano**, One-chamber solid oxide fuel cell constructed from a YSZ electrolyte with a Ni anode and LSM cathode, **Solid State Ionics**, 127, pp. 89-98 (2000).

[11] **N. Guillet**, Etude d'un capteur de gaz potentiométrique. Influence et rôle des espèces oxygénées de surface sur la réponse électrique, **Thèse**, INPG et ENSM-SE (2001).

[12] **T. Hibino, A. Hashimoto, M. Suzuki, M. Yano, S-I. Yoshida, M. Sano**, A solid oxide fuel cell with a novel geometry that eliminates the need for preparing a thin electrolyte film, **J. Electrochem. Soc.** 149 [2], pp. A195-A200 (2002).

[13] **T.W. Napporn, X. Jacques-Bédard, F. Morin, M. Meunier**, Operating conditions of a single-chamber SOFC, **J. Electrochem. Soc.** 151 [12], pp. A2088-A2094 (2004).

[14] **F. Ménil, V. Coillard, H. Debéda, C. Lucat**, A simplified model for evaluating the electrical resistance of a zirconia substrate with co-planar electrodes, **Sensors and Actuators B : chemical**, 77 [1-2], pp. 84-89 (2001).

CONCLUSION GENERALE

Nous rappelons ici que nos objectifs de base au départ de ce travail, étaient de développer des systèmes complets de piles SOFC en technologie planaire, les matériaux étant déposés en couches épaisses par la méthode de sérigraphie. Cette première thèse sur le sujet des piles SOFC au centre SPIN avait donc comme objectifs de mettre en place une base de compétences et une base technologique au niveau des méthodologies d'études et de tests, ainsi qu'au niveau des dépôts des matériaux de base. En plus de la faisabilité d'un système complet en couche épaisse, nous avons dès le départ de cette étude, affiché une volonté d'aller vers des systèmes SOFC mono-chambres, concept relativement innovant il y a 3 années.

Le chapitre I nous a permis de recenser les différentes géométries avec leurs avantages et inconvénients. Le principal inconvénient qu'il est nécessaire de résoudre dans la réalisation de dispositifs complets est l'étanchéité entre les deux compartiments gazeux. Cette difficulté renforce l'intérêt de développer le système innovant à une atmosphère.

Dans le chapitre III, l'étude de la poudre de YSZ que nous avons achetée montre que celle-ci présente les caractéristiques nécessaires pour une utilisation dans un dispositif pile à combustible. Nous notons qu'il est possible de réaliser des couches épaisses de YSZ (20-40 μm) en utilisant la sérigraphie. Ces couches présentent de bonnes propriétés électriques par rapport à celles obtenues sur des pastilles frittées, mais leur porosité est relativement élevée (≈ 50%). Les tentatives pour améliorer la densité des couches n'ont pas donné pour le moment de résultats concluants, mais certaines voies semblent intéressantes à approfondir, notamment le pressage isostatique des couches.

L'étude de la poudre de LSM a montré qu'elle présentait les propriétés nécessaires à une utilisation pile à combustible. Sa mise en forme est aisée et son dépôt par sérigraphie a donné entière satisfaction sur les pastilles de YSZ. Concernant le cermet de Ni-YSZ, la conductivité électrique que nous avons obtenu avec des pastilles Laboratoire est relativement faible, environ 3×10^{-2} Scm^{-1} à 1000°C. Ceci provient très probablement du procédé de préparation que nous avons choisi de mettre en oeuvre (mélange de poudres). Ces problèmes seraient largement atténués avec un procédé par co-précipitation ou autre voie sol-gel qui permettrait un mélange plus intime des produits et une structure plus homogène comme celle que nous avons observé sur les anodes cermets commerciales. Cependant, nous n'avons pas eu le temps de nous intéresser à la mise en œuvre d'un tel procédé.

Enfin, le dernier chapitre a présenté la réalisation et les tests des piles à combustible à deux compartiments et à une atmosphère. Le système à deux compartiments a été développé pour nous

permettre d'acquérir un savoir-faire sur la mesure des performances de piles et d'avoir une référence. A partir de ces résultats, nous avons donc pu comparer les dispositifs à deux et à une atmosphère. Les performances sur électrolyte support que nous avons obtenues sont médiocres pour le moment, mais peuvent être améliorées en augmentant la température ou en réduisant l'épaisseur de l'électrolyte. Cependant, les essais sur anode support avec des couches de YSZ sérigraphiées n'ont pas montré d'amélioration des performances des dispositifs. Ce résultat peu concluant peut s'expliquer par la porosité importante des couches de YSZ ou par les mauvaises propriétés électriques de nos anodes fabriquées au laboratoire. Par ailleurs, les quelques résultats qui ont pu être comparés avec les anodes support commerciales n'ont pas montré d'amélioration nette des performances de la pile malgré une anode plus conductrice. Il est donc plus probable que ces résultats s'expliquent par la porosité trop importante des couches de YSZ et donc la présence éventuelle de fuites entre les deux compartiments.

Le développement des piles à une atmosphère est très encourageant : les résultats sont répétables, et les performances mesurées sont certes faibles mais simplement 2 fois moins grandes qu'un système à deux compartiments. De par sa facilité de construction et ensuite de test, ce système peut nous permettre de tester très rapidement de nouveaux matériaux d'électrolyte ou d'électrode et de quantifier les meilleures associations possibles de matériaux. Le fait de ne plus avoir d'étanchéité à réaliser sur le cœur de pile lui-même est très important pour la réalisation de dispositifs commerciaux. D'autre part, cette géométrie permet également d'incorporer un chauffage de la pile in situ par résistances sérigraphiées et d'envisager une utilisation dans des dispositifs de micro-piles. L'existence d'un domaine de température étroit pour l'obtention de performances optimales de pile est un peu gênant car il ne permet pas alors de fonctionner à plus basses températures. Toutefois, cela dépend essentiellement des réactions catalytiques mises en jeu, donc des mélanges gazeux ainsi que des matériaux d'électrodes choisis, et aussi de la géométrie du réacteur (four). Avec des rapports « combustible sur comburant » différents, il est donc possible de déplacer de domaine vers des températures plus faibles, et peut-être qu'en changeant de combustible, il sera possible aussi d'élargir ce domaine de fonctionnement optimal. Cela laisse un vaste choix d'investigation à l'avenir.

Ce travail de thèse a permis de mettre en place une nouvelle technologie s'inscrivant dans la continuité des compétences de l'équipe MICC, en particulier dans le domaine de la réalisation de dispositifs pré-industriels avec une technique facilement transférable au niveau industriel : la sérigraphie. Les solutions possibles pour améliorer les performances de nos piles à deux compartiments si l'on garde les mêmes matériaux sont :

- ✓ d'améliorer la densité des couches de YSZ sérigraphiées,

- ✓ d'améliorer la microstructure des anodes cermets,
- ✓ de trouver un joint d'étanchéité avec de meilleures performances.

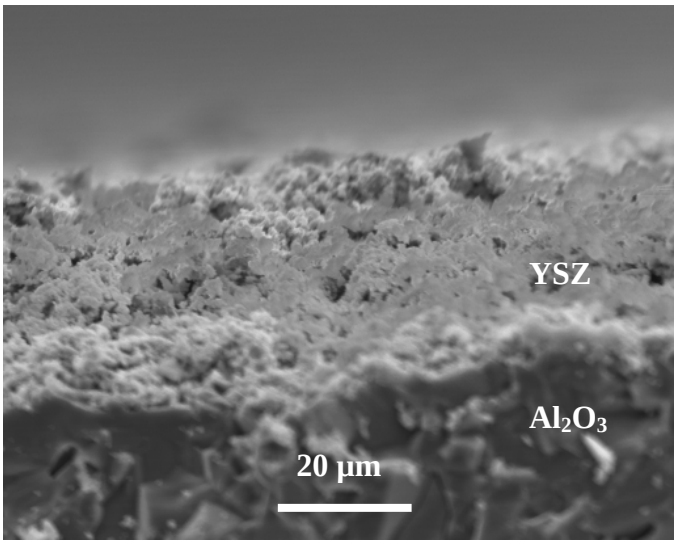
Bien entendu, l'utilisation de matériaux plus conducteurs connus actuellement apporterait une augmentation des performances. Dans le cas d'une pile à une atmosphère, il sera nécessaire de changer de matériaux au moins pour l'anode et la cathode, car la sélectivité des électrodes vis-à-vis de leur réaction respective est très importante. Les propriétés physico-chimiques, notamment la densité de l'électrolyte, sont à priori moins importantes ici du fait de la suppression de l'étanchéité nécessaire dans le montage à deux compartiments. L'amélioration des performances générales doit aussi pouvoir être réalisable en optimisant l'environnement extérieur de la pile (débit, composition du mélange, choix du combustible…).

Dans tous les cas, l'étude plus complète des systèmes est prévue dans les futurs travaux notamment en incorporant une analyse des gaz de sortie pour identifier les réactions qui se seront produites. Une informatisation des deux bancs de tests permettra enfin de réaliser des tests sur de longues périodes et en continu.

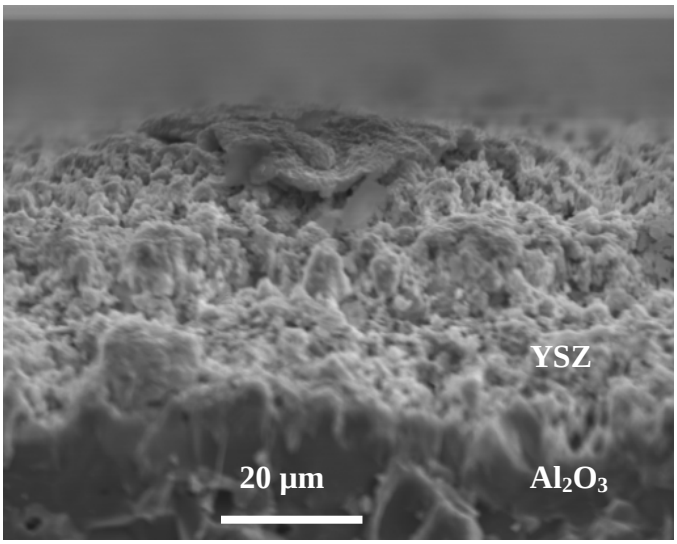
ANNEXE

les micrographies suivantes sont l'ensemble des clichés obtenus pour des couches à 70, 80 et 90% massique de YSZ dans le liant organique et recuites à 1200, 1350 et 1500°C pendant 1 heure.

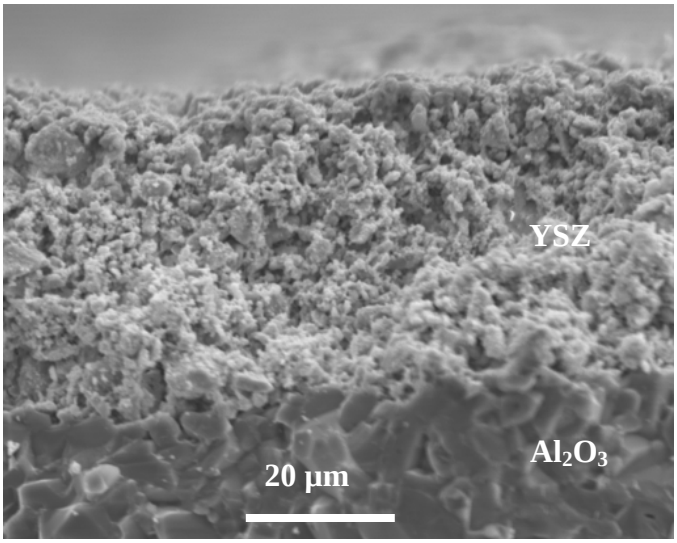
Recuit à 1200°C



Encre 70% massique de YSZ

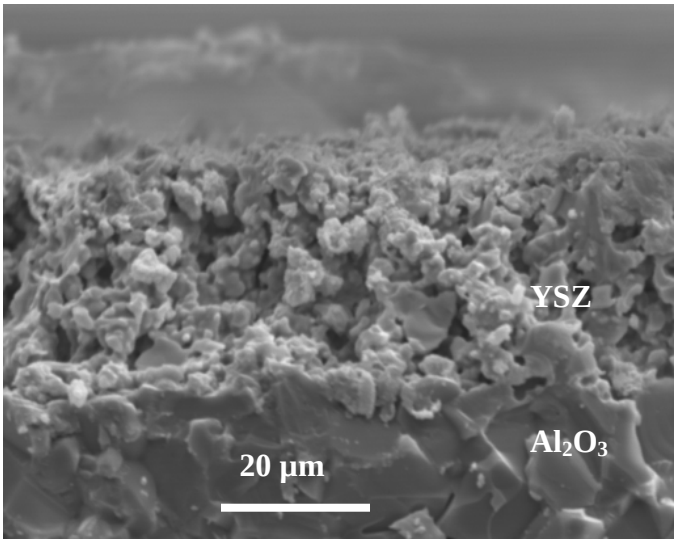


Encre 80% massique de YSZ

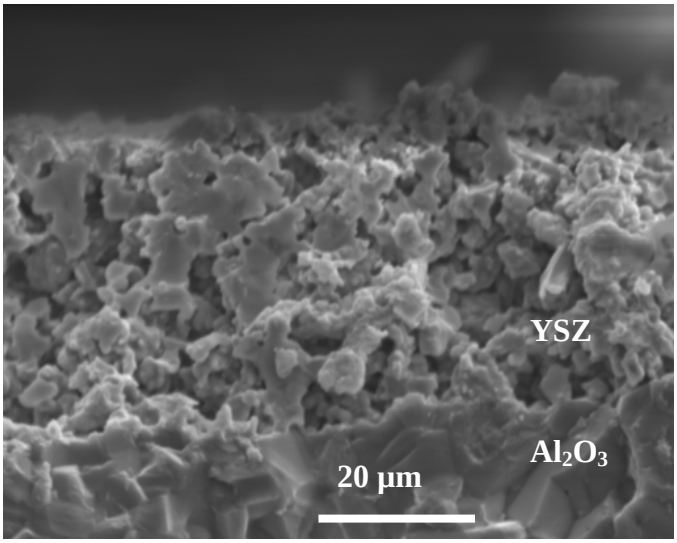


Encre 90% massique de YSZ

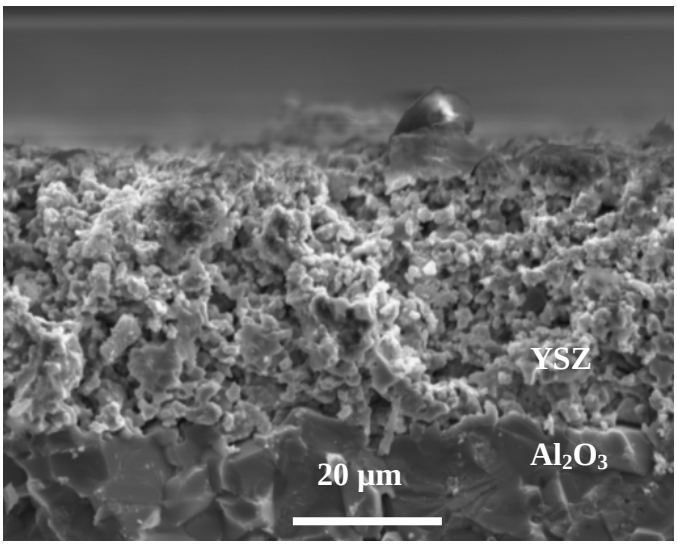
Recuit à 1350°C



Encre 70% massique de YSZ

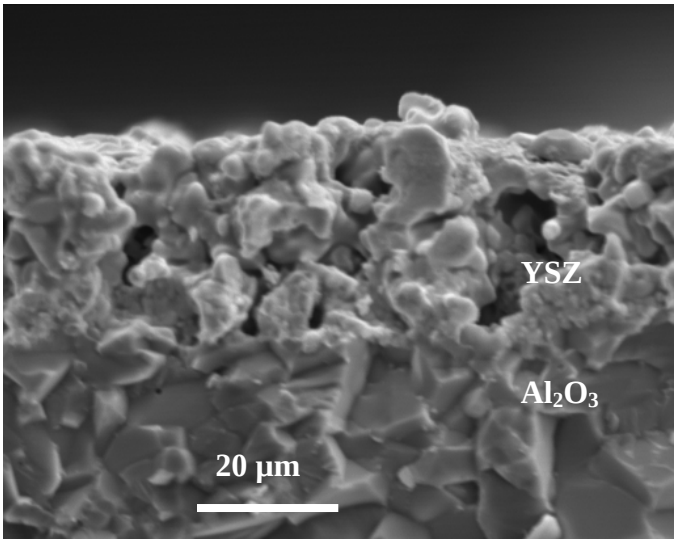


Encre 80% massique de YSZ

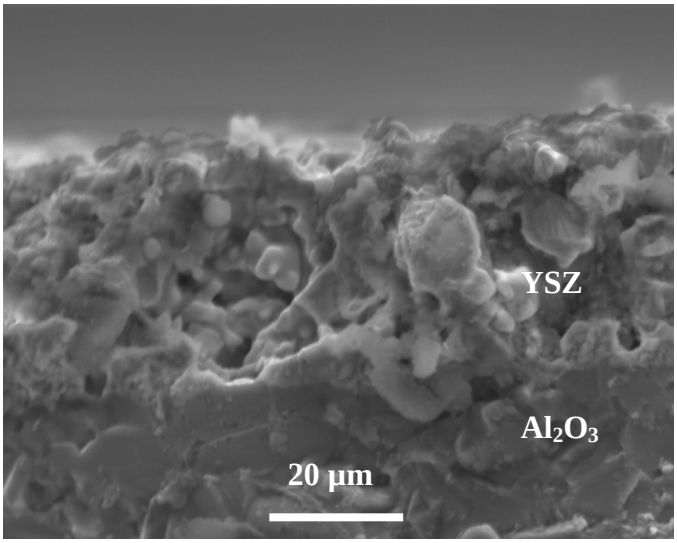


Encre 90% massique de YSZ

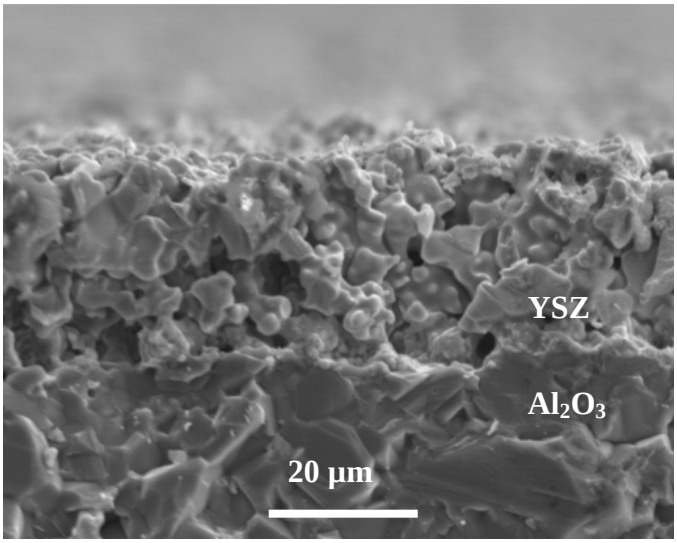
Recuit à 1500°C



Encre 70% massique de YSZ



Encre 80% massique de YSZ



Encre 90% massique de YSZ

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE

n° d'ordre : **374 GP**

Name : David ROTUREAU

Title : Development of conventional and single-chamber planar Solid Oxide Fuel Cells by screen-printing.

Speciality : Chemical engineering

Keywords :
fuel cell
SOFC
YSZ
LSM
nickel zirconia cermet
mono-atmosphere
impedance spectroscopy
screen-printing

Abstract :

This work is the first of a new research theme of the laboratory in the field of solid oxide planar fuel cells. With his high experience in the sensor field, the objectives were to realise prototypes using a “low cost” technology like screen-printing, using classical materials in the field of fuel cells, rather than researching new materials having optimum properties which may be damaged during the realisation of the complete fuel cell. These materials are yttria stabilised zirconia (YSZ) for electrolyte, strontium doped lanthanum manganite (LSM) for cathode and a nickel oxide-YSZ cermet (NiO-YSZ) for anode.

The first part of the study consists in structural and electrical characterisations of chosen materials, both on dense pellets and on screen-printed layers of YSZ, LSM or NiO-YSZ. These characterisations showed a good adequation of our materials for a fuel cell application.

The second part consists in testing realised prototypes on electrolyte support and on anode support with screen-printed electrodes and electrolyte. The weak obtained performances are mainly due to the low functional temperature (800°C), the thickness of the electrolyte support (≈ 1 mm) and the porosity of the YSZ screen-printed layers. Finally, we tested in the same time an original device in which both electrodes are exposed to a fuel and air mixture. This promising device inspired from the research on potentiometric sensors developed in the team by N. Guillet (2001), avoids the tightness problem encountered with two gaseous chambers. Moreover, the performances obtained are just twice below than those obtained with a conventional fuel cell with two gaseous chambers.

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE

n° d'ordre : **374 GP**

Nom : David ROTUREAU

Titre : Développement de piles à combustibles de type SOFC, conventionnelles et mono-chambres, en technologie planaire par sérigraphie.

Spécialité : Génie des procédés

Mots clés :

pile à combustible	cermet nickel zircone
SOFC	mono-atmosphère
YSZ	impédance complexe
LSM	sérigraphie

Résumé :

Ce travail marque le départ d'une nouvelle thématique au sein du laboratoire dans le domaine des piles à combustible à oxydes solides planaires. Fort de son expérience dans le domaine des capteurs, l'objectif a été de réaliser des prototypes avec des technologies « bas coûts » comme la sérigraphie à partir de matériaux classiques pour les piles, plutôt que de rechercher des nouveaux matériaux avec des propriétés optimales, mais qui peuvent être amoindries lors de la réalisation d'un dispositif complet. Ces matériaux sont la zircone yttriée (YSZ) pour l'électrolyte, un manganite de lanthane dopé au strontium (LSM) pour la cathode et un cermet à base d'oxyde de nickel et de zircone yttriée (NiO-YSZ) pour l'anode.

La première partie des travaux a consisté à caractériser les propriétés physico-chimiques et électriques des matériaux choisis, sur des frittés d'abord et ensuite sur des couches sérigraphiées de YSZ, LSM ou NiO-YSZ. Ces caractérisations ont montré une bonne adaptabilité de nos matériaux pour une application pile à combustible.

La seconde partie a consisté à tester les prototypes réalisés sur électrolyte support, et sur anode support avec les électrodes et l'électrolyte déposé par sérigraphie. Les faibles performances obtenues sont surtout dues à la faible température de fonctionnement (800°C), à l'épaisseur de l'électrolyte support (≈ 1 mm) ou à la porosité des couches de YSZ par sérigraphie. Enfin, nous avons en même temps testé un dispositif original qui consiste à exposer les deux électrodes à un mélange du combustible et du comburant. Ce dispositif mono-chambre prometteur inspiré de l'expérience des capteurs potentiométriques développés au laboratoire par N. Guillet (2001), permet de s'affranchir des problèmes d'étanchéité des deux compartiments gazeux. De plus, les performances obtenues ne sont que deux fois moindres par rapport à celle obtenues avec une pile conventionnelle à deux chambres gazeuses.