



HAL
open science

Développement de piles à combustible en technologie planaire couches épaisses. Application à l'étude de dispositifs en configuration monochambre

Sorina-Nicoleta Udroui

► **To cite this version:**

Sorina-Nicoleta Udroui. Développement de piles à combustible en technologie planaire couches épaisses. Application à l'étude de dispositifs en configuration monochambre. Sciences de l'ingénieur [physics]. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2009. Français. NNT: . tel-00392071

HAL Id: tel-00392071

<https://theses.hal.science/tel-00392071>

Submitted on 5 Jun 2009

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

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

N° d'ordre : 523 GP

THÈSE

Présentée par

Sorina-Nicoleta UDROIU

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

DE L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DES MINES DE SAINT-ÉTIENNE

Spécialité : Génie des Procédés

Développement de piles à combustible de type SOFC en technologie planaire couches épaisses. Application à l'étude de dispositifs en configuration monochambre

Soutenue à Saint-Étienne le 21 Avril 2009

Membres du jury

Président :	Gérard THOMAS	Professeur, Ecole des Mines de Saint Etienne
Rapporteurs :	Philippe LACORRE	Professeur, Université du Maine
	Gilles CABOCHE	Professeur, Institut Carnot de Bourgogne, Dijon
Examineurs :	Têko W. NAPPORN	Chargé de Recherche, Université de Poitiers
	David FARRUSSENG	Chargé de Recherche, Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon
Directeurs de thèse :	Christophe PIJOLAT	Professeur, Ecole des Mines de Saint Etienne
	Jean-Paul VIRICELLE	Maître de Recherche, Ecole des Mines de Saint Etienne

Spécialités doctorales :

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

Responsables :

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

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

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

Glossaire :

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

Centres :

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

N° d'ordre : 523 GP

THÈSE

Présentée par

Sorina-Nicoleta UDROIU

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

DE L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DES MINES DE SAINT-ÉTIENNE

Spécialité : Génie des Procédés

Développement de piles à combustible de type SOFC en technologie planaire couches épaisses. Application à l'étude de dispositifs en configuration monochambre

Soutenue à Saint-Étienne le 21 Avril 2009

Membres du jury

Président :	Gérard THOMAS	Professeur, Ecole des Mines de Saint Etienne
Rapporteurs :	Philippe LACORRE	Professeur, Université du Maine
	Gilles CABOCHE	Professeur, Institut Carnot de Bourgogne, Dijon
Examineurs :	Têko W. NAPPORN	Chargé de Recherche, Université de Poitiers
	David FARRUSSENG	Chargé de Recherche, Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon
Directeurs de thèse :	Christophe PIJOLAT	Professeur, Ecole des Mines de Saint Etienne
	Jean-Paul VIRICELLE	Maître de Recherche, Ecole des Mines de Saint Etienne

Spécialités doctorales :

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

Responsables :

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

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

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

Glossaire :

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

Centres :

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

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au département « Microsystèmes, Instrumentation et Capteurs Chimiques » (MICC) du centre « Sciences des Processus Industriels et Naturels » (SPIN) de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne.

Je remercie Monsieur **Gérard THOMAS**, Professeur à l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne et Directeur adjoint du centre SPIN, d'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma thèse et de m'avoir offert l'opportunité d'intégrer ce centre.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur **Philippe LACORRE**, Professeur à l'Université du Maine et à Monsieur **Gilles CABOCHE**, Professeur à l'Institut Carnot de Bourgogne, qui ont accepté d'être rapporteurs de ce travail de thèse. Je leur exprime de chaleureux remerciements pour avoir consacré du temps à examiner ce manuscrit dans le détail et pour leurs judicieuses remarques.

Je tiens également à remercier Monsieur **Têko NAPPORN**, Chargé de Recherche à l'Université de Poitiers et Monsieur **David FARRUSSENG**, Chargé de Recherche à l'Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, d'avoir accepté d'examiner mon mémoire de thèse. Je les remercie vivement pour l'intérêt porté à mon travail et leurs remarques de qualité.

Je voudrais exprimer de sincères remerciements à Monsieur **Christophe PIJOLAT**, Professeur à l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne et Directeur du centre SPIN, qui m'a encadré durant ces travaux. Je le remercie pour m'avoir permis d'intégrer son équipe et de m'avoir témoigné sa confiance, de même pour ses conseils, ses discussions et sa sympathie.

Je dois toute ma reconnaissance et ma gratitude à Monsieur **Jean-Paul VIRICELLE**, Maître de Recherche à l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne et Responsable du département MICC, qui m'a co-encadré avec beaucoup d'attention et d'efficacité durant ces trois années de thèse. Il m'a montré la rigueur et le chemin à suivre nécessaires à un travail scientifique de qualité. Il a veillé, avec bienveillance et soin, au bon déroulement scientifique de ce projet et y a contribué en apportant ses grandes connaissances. J'ai pu apprécier durant ces trois années de thèse sa grande expérience et son savoir dans le domaine des piles à combustible. Sa

disponibilité, sa prévenance, ses judicieuses remarques sont une preuve de l'intérêt qu'il a porté à mon travail. Qu'il reçoive toute ma reconnaissance pour le temps qu'il a consacré à la correction de ce mémoire, pour son soutien, ses conseils avisés, ses qualités pédagogiques remarquables...

Toute ma reconnaissance s'adresse aux autres permanents et à tous mes collègues d'équipe (MICC). En particulier je tiens à sincèrement remercier Messieurs **Philippe Breuil, Jean-Claude Marchand, Guy Tournier** et **Albert BOYER** pour leur aide et leurs conseils scientifiques et techniques. Un grand merci à mon co-bureau **Geoffroy GADACZ** pour ses conseils scientifiques, ses encouragements, son aide, son bon humour, sa bonne humeur, sa patience, sa gentillesse durant mes deux dernières années de thèse. Je tiens à lui exprimer tous mes encouragements et mon soutien pour la rédaction et la soutenance de sa thèse dans un avenir très proche.

Je ne saurais oublier dans mes remerciements tous mes collègues (Doctorants, Post-Docs et Docteurs) : **Arthur, Jean-Philippe, Malick, Jing, Maxime, Sema, Marilyne, Johan, Guillaume, Jérémy** et tous les autres stagiaires, pour leurs qualités humaines, leur gentillesse et leur bonne humeur.

J'adresse mes vifs remerciements aux personnes qui m'ont apporté leur aide dans les manip et sans qui ce travail n'aurait pas été possible : **Marie-Claude BARTHOLIN, Olivier VALFORT, Marc ROUVIERE, Paul JOUFFREY, Alain LALLEMAND, Richard DROGO...**

Je souhaite également dire un grand merci à nos formidables secrétaires **Stéphanie, Nathalie, Christine, Joëlle, Françoise, Carole**, pour leur gentillesse, leur disponibilité et leur bonne humeur.

Mes chaleureux remerciements à **Ramona** (blondi), ma meilleure copine, pour tout le temps qu'elle m'a accordée et pour les longues heures de discussions au téléphone et qui a su m'encourager et être proche de moi malgré la distance. Un grand merci aussi à **Fréd** (Junior) qui m'a donné son aide et son amitié dès mon arrivé sur Saint-Etienne (Multumesc Dumneavoastra).

Je voudrais décerner une mention spéciale aux sportifs de l'école, en commençant par **Virginie**, la pro du hockey sur roller, qui a su nous motiver pour aller se défouler deux fois par semaine aux entraînements. De mêmes à nos deux coachs **Christophe et Bernard** et à tous ceux qui ont participé à ces bons moments passés ensemble : **Stéphanie, Jean-Christophe, Joëlle,**

Jérôme (merci pour le côté informatique aussi), **Stéphane, Alex, Marie, Marthe...**J'exprime ma reconnaissance à **Jean-Pierre Poyet** (l'initiateur du club de course à pied de l'école) et à tout ceux avec qui j'ai partagé d'excellents instants lors de nos sorties " footing" : **Laetitia, Loïc, Eric, Fréd (Senior), Jean-Pierre, Guillaume, Christian, Marc, Laurent, Laura...**

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance et ma gratitude à tous mes amis de proche et de loin (en ordre alphabétique), pour leur gentillesse, leur soutien, leur bonne humeur et tous les bons moments passés ensemble : **Ahmed, Amara, Amina, Ana, Andreea, Andreea B., Andrée-Aimée, Andrei, Camy (Floarea), Carole, Caty, Cédric, Céline (Madame NAPPÉ), Christophe, Cipa, Coca, Cristina, Dana, David, Emilie P., Emilie R., Fabien, Fatima-Zahra, Franck, Fréd (Elfity), Florin, Guillaume, Hanane, Henri, Hung, Iolanda, Jérémie, Jérôme, Julie, Lara, Laurent, Lydie, Marc, Maria, Mathieu, Mélanie, Mihaela, Najih, Nesrine, Nija, Olivier, Petre, Sandra, Seaba, Sébastien, Séverine, Solange, Stéphane A. Sylvain, Teo, Thiphaine, Thu-Hien, Timothée, Véronique, Wilfried, Yamina, Yann...**

J'exprime mes tendres remerciements à mes parents **Petre** et **Ligia** et à mon copain **Mihai** (iubitu) qui ont toujours été présents pour m'encourager et me soutenir tout au long de mon projet. Ils ont fait preuve de beaucoup de patience, de détermination et m'ont gratifié de leur amour et de leur gentillesse. Un grand merci à TOUTE MA FAMILLE...

A mes parents...

A Mihai...

et à tous mes amis de proche ...

...et de loin.

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES	i
LISTE DES TABLEAUX	xii
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE I : Bibliographie sur les piles à combustible	
SOMMAIRE DU CHAPITRE	5
I-1) Introduction	7
I-2) Généralités sur les piles à combustible	7
I-2-1) Les différentes technologies de piles à combustible	7
I-2-2) Avantages et inconvénients des piles à combustible	9
I-3) Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) – Les piles à combustible haute température à électrolyte solide	11
I-3-1) Principe de fonctionnement	12
I-3-2) Technologie et application des piles de type SOFC	13
I-3-3) Enjeux de recherche : les matériaux	15
I-4) Piles de type SOFC monochambres – État de l’art	30

I-4-1) Principe général des SOFC monochambres	30
I-4-2) Évolution des SOFC monochambres d'après T. Hibino	32
I-4-3) Effet exothermique	37
I-4-4) Progrès récents des SOFC monochambres	39
I-5) Conclusion du chapitre	45
CHAPITRE II : Caractérisation des matériaux	
SOMMAIRE DU CHAPITRE	46
II-1) Introduction	50
II-2) Électrolyte	50
II-2-1) Caractérisation des poudres initiales	51
II-2-2) Réalisation d'électrolytes supports (pastilles)	54
II-2-3) Caractérisation électrique des pastilles denses	59
II-3) Électrodes	64
II-3-1) Mise en forme des électrodes par sérigraphie	64
II-3-2) Les poudres utilisées pour la cathode	66
II-3-3) Anode	109
II-4) Conclusion du chapitre	126

CHAPITRE III : Élaboration et tests de piles

SOMMAIRE DU CHAPITRE	128
III-1) Introduction	130
III-2) Élaboration des piles	130
III-3) Banc et conditions de test	134
III-3-1) Description du banc de test	134
III-3-2) Concentration des gaz, conditions d'explosivité	136
III-3-3) Protocole des tests	141
III-4) Tests de piles	142
III-4-1) Piles avec cathode à base de $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ (SSC)	142
III-4-2) Piles avec cathode à base de $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF)	159
III-4-3) Piles avec cathode à base de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ (LSM)	173
III-5) Conclusion du chapitre	186
CONCLUSION GÉNÉRALE	188
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	191
ANNEXES	205

LISTE DES FIGURES

Figure I-1. Schéma de principe de fonctionnement d'une pile de type SOFC	12
Figure I-2. Schéma de principe de la géométrie tubulaire d'après [Minh et <i>al.</i> , 1995]	13
Figure I-3. Schéma de principe du montage de plusieurs cellules de géométrie tubulaire d'après [Minh et <i>al.</i> , 1995]	13
Figure I-4. Géométrie planaire d'après [Minh et <i>al.</i> , 1995]	14
Figure I-5. Empilement en géométrie planaire à flux contre-courant d'après [Minh et <i>al.</i> , 1995]	14
Figure I-6. Géométrie monolithique d'après [Minh et <i>al.</i> , 1995]	15
Figure I-7. Cellule segmentée en série (« banded configuration ») d'après [Minh et <i>al.</i> , 1995]	15
Figure I-8. Évolution de la conductivité électrique (méthode 4 points) en fonction de l'inverse de la température, sous hydrogène pur, pour $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{TiO}_3$ et $\text{Y}_{0,08}\text{Sr}_{0,92}\text{TiO}_3$ d'après [Huang et <i>al.</i> , 2007]	22
Figure I-9. Résistances de polarisation mesurées par impédance complexe de l'anode $\text{La}_4\text{Sr}_8\text{Ti}_{11}\text{Mn}_1\text{O}_{38-\delta}$ à différentes températures sous (a) H_2 sec et (b) CH_4 sec d'après [Ovalle et <i>al.</i> , 2006]	23
Figure I-10. Spectres d'impédance d'une anode de composition $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Cr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_3$ sous différentes pressions d'hydrogène à 850°C (sur électrolyte YSZ) d'après [Pudmich et <i>al.</i> , 2000]	24
Figure I-11. Spectre d'impédance obtenu pour YTZ ($\text{Y}_{0,20}\text{Ti}_{0,18}\text{Zr}_{0,62}\text{O}_{1,90}$) à 1000°C sous 97 % H_2 + 3 % H_2O d'après [Holtappels et <i>al.</i> , 2001]	25
Figure I-12. Schéma d'un cermet Ni - YSZ idéal	26
Figure I-13. Mesure de la conductivité électrique en fonction de la quantité de nickel dans le cermet d'après : (1) [Tamburini et <i>al.</i> , 1998] à 1000°C , (2) [Sundeen et <i>al.</i> , 1997] à 900°C et (3) [Lee et <i>al.</i> , 2002] à 1000°C	27
Figure I-14. Évolution de la taille respective des grains de Ni et de YSZ dans un cermet à 1000°C en fonction de la fraction de nickel d'après [Lee et <i>al.</i> , 2002]	28
Figure I-15. Comparaison de la conductivité de GDC et de YSZ en fonction de la température d'après [Doshi et <i>al.</i> , 1999]	29
Figure I-16. Schéma de principe de fonctionnement de piles de type SOFC conventionnelles et monochambres d'après [Gauckler et <i>al.</i> , 2004]	30

Figure I-17. Trois géométries de piles de type SOFC mono-chambres d'après [Hibino et <i>al.</i> , 2007]	31
Figure I-18. Évolution de la tension en circuit ouvert des trois systèmes de piles de type SOFC mono-chambres à 950°C suivant le ratio CH ₄ / O ₂ à un débit total de 18 L.h ⁻¹ d'après [Hibino et <i>al.</i> , 2000]	34
Figure I-19. Performances d'une pile SCFC Ni (25 wt. % GDC) / YSZ / LSM (15 wt. % MnO ₂) à électrodes coplanaires sous un mélange air / méthane (CH ₄ / O ₂ = 1) à un débit total de 18 L.h ⁻¹ à 950°C en fonction de la distance entre les électrodes (gap) d'après [Hibino et <i>al.</i> , 2000]	34
Figure I-20. Schéma d'une pile avec la disposition et la distance entre les électrodes coplanaires Pd et Ni - SDC (pour l'anode) et SSC (pour la cathode) d'après [Hibino et <i>al.</i> , 2002]	35
Figure I-21. Performances d'une pile SCFC Ni - SDC / SDC / SSC à électrodes coplanaires sous un mélange air / éthane (16 % volumique C ₂ H ₆ dans l'air) à 600°C en fonction de la distance entre les électrodes (gap) d'après [Hibino et <i>al.</i> , 2000]	36
Figure I-22. Performances d'une pile SCFC Ni - SDC / SDC / SSC sous différents hydrocarbures dans l'air à 300°C (épaisseur de l'électrolyte SDC égal à 0,15 mm) d'après [Hibino et <i>al.</i> , 2001]	37
Figure I-23. Différentes configurations de cellules et d'aménagements de gaz pour des piles de type SOFC mono-chambres avec : a) tubes fermés, b) tubes parallèles ouverts, c) tube ouvert du côté cathodique et d) tube ouvert du côté anodique d'après [Stefan et <i>al.</i> , 2004]	42
Figure I-24. Dimensionnement pour la préparation d'une pile de type SOFC mono-chambre. (a) Cellule macro-électrodes avec électrodes de 5 mm de largeur et une distance inter-électrode de 1,2 mm ; (b) Cellule multi-électrodes avec quatre cellules connectées parallèlement avec une largeur et longueur des électrodes de 12,5 et 1 mm respectivement ; (c) Cellule micro-électrodes avec une largeur et longueur des électrodes de 1 cm et 100 µm et une distance entre les électrodes de 10 µm d'après [Gauckler et <i>al.</i> , 2007]	44
Figure I-25. Système « Mixed Reactant Fuel Cell » d'après [Riess et <i>al.</i> , 2008], [Priestnall et <i>al.</i> , 2001] et [Priestnall et <i>al.</i> , 2002]	44
Figure II-1. Micrographie électronique de la poudre brute de GDC	51
Figure II-2. Distribution granulométrique de la poudre brute de GDC	51
Figure II-3. Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre brute de GDC	52
Figure II-4. Micrographie électronique de la poudre brute de SDC	53

Figure II-5. Distribution granulométrique de la poudre brute de SDC	53
Figure II-6. Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre brute de SDC	54
Figure II-7. Courbe de compressibilité d'une pastille à cru de GDC	55
Figure II-8. Courbe de compressibilité d'une pastille à cru de SDC	57
Figure II-9. Pastilles de SDC après différentes températures de recuit	58
Figure II-10. Schéma du banc de mesure par spectroscopie d'impédance complexe	59
Figure II-11. Banc de mesure par spectroscopie d'impédance complexe HP4192A	60
Figure II-12. Banc de mesure par spectroscopie d'impédance complexe Solartron 1286	61
Figure II-13. Spectres d'impédance complexe obtenus à $T = 220^{\circ}\text{C}$, $V = 100\text{ mV}$ sous air pour les cellules : a) Pt / GDC / Pt et b) Pt / SDC / Pt	62
Figure II-14. Loi d'Arrhenius et diagrammes de Schouler relatifs à la réponse électrique des cellules : a) Pt / GDC / Pt et b) Pt / SDC / Pt	63
Figure II-15. La technique de dépôt par sérigraphie [Rotureau, 2005]	64
Figure II-16. Machine semi-automatique de sérigraphie « Aurel Model C890 »	66
Figure II-17. Micrographie électronique de la poudre brute de LSM Superconductive	68
Figure II-18. Micrographie électronique de la poudre brute de LSM NexTech	68
Figure II-19. Micrographie électronique de la poudre brute de LSM Praxair	68
Figure II-20. Distribution granulométrique des poudres brutes de LSM : a) Superconductive, b) Praxair et c) NexTech	70
Figure II-21. Diagramme de diffraction des rayons X des poudres brutes de LSM : a) Superconductive, b) Praxair et c) NexTech	72
Figure II-22. Courbes thermogravimétriques des poudres de LSM : a) NexTech et b) LSM Praxair sous air et sous hydrogène (5 % dans l'hélium)	73
Figure II-23. Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de LSM NexTech après analyse thermogravimétrique sous air	74
Figure II-24. Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de LSM NexTech après analyse thermogravimétrique sous hydrogène (5 % dans l'hélium)	74
Figure II-25. Micrographie électronique de la poudre brute de SSC	75
Figure II-26. Distribution granulométrique de la poudre brute de SSC	75
Figure II-27. Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre brute de SSC	76
Figure II-28. Courbes thermogravimétriques de la poudre de SSC sous air et sous hydrogène (5 % dans l'hélium)	77
Figure II-29. Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de SSC après analyse thermogravimétrique sous air	77

Figure II-30. Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de SSC après analyse thermogravimétrique sous hydrogène (5 % dans l'hélium)	78
Figure II-31. Micrographie électronique de la poudre brute de BSCF	79
Figure II-32. Distribution granulométrique de la poudre brute de BSCF	79
Figure II-33. Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre brute de BSCF	80
Figure II-34. Courbes thermogravimétriques de la poudre de BSCF sous air et sous hydrogène (5 % dans l'hélium)	81
Figure II-35. Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de BSCF après analyse thermogravimétrique sous air	81
Figure II-36. Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de BSCF après analyse thermogravimétrique sous hydrogène (5 % dans l'hélium)	82
Figure II-37. Comparaison des taux de conversion des poudres utilisées pour la cathode sous mélange air / méthane d'après [Ba, 2006]	83
Figure II-38. Diagramme de diffraction des rayons X d'une couche sérigraphiée de SSC après recuit à 950°C pendant 2 heures	85
Figure II-39. Diagramme de diffraction des rayons X d'une couche sérigraphiée de BSCF après recuit à 1000°C pendant 2 heures	86
Figure II-40. Micrographies électroniques des couches sérigraphiées de SSC pur et en mélange avec l'électrolyte, déposées sur substrat d'alumine puis recuites à 950°C pendant 2 heures	89
Figure II-41. Micrographies électroniques des couches sérigraphiées de BSCF pur et en mélange avec l'électrolyte, déposées sur substrat d'alumine puis recuites à 1000°C pendant 2 heures - vue de dessus	90
Figure II-42. Micrographies électroniques des couches sérigraphiées de LSM déposées sur substrat d'alumine puis recuites à 1200°C pendant 2 heures - vue de dessus	91
Figure II-43. Schéma de l'échantillon	93
Figure II-44. Schéma de la disposition des contacts sur l'échantillon	94
Figure II-45. Schéma du banc de mesure par la méthode de Van der Pauw	95
Figure II-46. Comparaison des conductivités électroniques des couches sérigraphiées utilisées pour la cathode	96
Figure II-47. Spectre d'impédance complexe d'une cellule symétrique Au / SSC / SDC / SSC / Au à T = 250°C sous air	97
Figure II-48. Spectre d'impédance complexe d'une cellule symétrique Au / SSC / SDC / SSC / Au à T = 350°C sous air	98

Figure II-49. Spectres d'impédance complexe d'une cellule symétrique Au / SSC / SDC / SSC / Au sous oxygène (20 % et 40 % en volume) à : a) T = 500°C et b) T = 630°C	99
Figure II-50. Spectres d'impédance complexe d'une cellule symétrique Au / SSC / SDC / SSC / Au sous un mélange oxygène / propane 4 % C ₃ H ₈ / 6 % O ₂ / 90 % Ar à : a) T = 500°C et b) T = 630°C	100
Figure II-51. Spectres d'impédance complexe d'une cellule symétrique Au / SSC _{0,7} SDC _{0,3} / SDC / SSC _{0,7} SDC _{0,3} / Au sous oxygène à T = 500°C	101
Figure II-52. Spectre d'impédance complexe d'une cellule symétrique Au / SSC _{0,7} SDC _{0,3} / SDC / SSC _{0,7} SDC _{0,3} / Au sous un mélange oxygène / propane à T = 500°C	101
Figure II-53. Spectres d'impédance complexe à T = 500°C, enregistrés sur deux cellules symétriques, sous différentes pressions partielles en oxygène : Au / LSM Superconductive / GDC / LSM Superconductive / Au (courbes rouge et noire) et Au / LSM NexTech / GDC / LSM NexTech / Au (courbes verte et bleue)	103
Figure II-54. Spectres d'impédance complexe enregistrés à T = 630°C sur une cellule symétrique Au / LSM / GDC / LSM / Au sous différentes pressions partielles en oxygène	104
Figure II-55. Spectres d'impédance complexe d'une cellule symétrique Au / LSM / GDC / LSM / Au sous un mélange oxygène / propane à : a) T = 500°C et b) T = 630°C	104
Figure II-56. Spectres d'impédance complexe enregistrés à T = 500°C sur deux cellules symétriques sous différentes pression partielles en oxygène : a) Au / BSCF _{0,7} GDC _{0,3} / GDC / BSCF _{0,7} GDC _{0,3} / Au et b) Au / BSCF _{0,7} SDC _{0,3} / GDC / BSCF _{0,7} SDC _{0,3} / Au	105
Figure II-57. Spectres d'impédance complexe enregistrés à T = 630°C sur cellule symétrique Au / BSCF _{0,7} GDC _{0,3} / GDC / BSCF _{0,7} GDC _{0,3} / Au sous différentes pressions partielles en oxygène	106
Figure II-58. Spectres d'impédance complexe enregistrés sur une cellule symétrique Au / BSCF _{0,7} GDC _{0,3} / GDC / BSCF _{0,7} GDC _{0,3} / Au sous un mélange oxygène / propane à : a) T = 500°C et b) T = 630°C	107
Figure II-59. Micrographie électronique de la poudre brute de NiO	110
Figure II-60. Distribution granulométrique de la poudre brute de NiO	110
Figure II-61. Distribution granulométrique de la poudre de NiO après broyage et tamisage : test de reproductibilité	111
Figure II-62. Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre brute de NiO provenant de Sigma-Aldrich	112
Figure II-63. Courbe de réduction de l'oxyde de nickel : analyse thermogravimétrique sous hydrogène (2 % dans l'hélium)	115

Figure II-64. Courbe de réduction de la poudre de GDC : analyse thermogravimétrique sous hydrogène (2 % dans l'hélium)	116
Figure II-65. Courbes thermogravimétriques des poudres de GDC et SDC sous hydrogène (5 % dans l'hélium)	116
Figure II-66. Diagramme de diffraction des rayons X d'un cermet de composition 80 % NiO - 20 % GDC traité à 600°C pendant 16 heures sous hydrogène (2 % dans l'argon)	117
Figure II-67. Diagramme de diffraction des rayons X d'un cermet de composition 80 % NiO - 20 % SDC traité à 450°C pendant 3 heures sous hydrogène (2 % dans l'argon) avec un débit de 2 L.h ⁻¹	118
Figure II-68. Diagramme de diffraction des rayons X d'un cermet de composition 60 % NiO - 40 % GDC traité à 600°C pendant 30 minutes sous hydrogène (2 % dans l'argon) avec un débit de 2 L.h ⁻¹	119
Figure II-69. Micrographies électroniques des couches sérigraphiées de composition 60 % NiO - 40 % SDC déposées sur substrat d'alumine	121
Figure II-70. Micrographies électroniques des couches sérigraphiées de composition 80 % NiO - 20 % SDC déposées sur support d'alumine	121
Figure II-71. Micrographies électroniques des couches sérigraphiées de composition 60 % NiO - 40 % GDC déposées sur support d'alumine	122
Figure II-72. Micrographies électroniques des couches sérigraphiées de composition 80 % NiO - 20 % GDC et déposées sur support d'alumine	122
Figure II-73. Schéma de la disposition des contacts	123
Figure II-74. Photographie d'un échantillon fixé sur le porte échantillon	124
Figure II-75. Test de stabilité du cermet de composition 60 % NiO – 40 % GDC par mesure de conductivité	125
Figure III-1. Photographie d'une pile de type SOFC mono-chambre après l'étape de mise en forme des électrodes en configuration coplanaire	131
Figure III-2. Photographie d'une pile de type SOFC mono-chambre après l'étape de mise en forme des électrodes en configuration dessous - dessus	132
Figure III-3. Influence de la nature des collecteurs de courant à 710°C sous mélange de composition CH ₄ / O ₂ = 2 d'une pile Ni - YSZ / YSZ / LSM d'après [Rotureau, 2005]	133
Figure III-4. Forme finale d'une pile de type SOFC mono-chambre après toutes les étapes de mise en forme en configuration coplanaire	134
Figure III-5. Banc de test de piles en configuration mono-chambre	135

Figure III-6. Tableau des gaz utilisés pour les tests de piles de type SOFC monochambres	136
Figure III-7. Montage de la pile de type SOFC monochambre sur le banc de test	136
Figure III-8. Limites d'explosivité d'un mélange de gaz à pression et température fixées d'après [Fiche INRS]	137
Figure III-9. Limites d'inflammabilité du méthane dans un mélange d'air avec les gaz suivants : CO ₂ , vapeur d'eau, He et Ar [Fiche INRS]	137
Figure III-10. Limites d'inflammabilité du propane dans des mélanges d'air et d'azote, ou d'air et de CO ₂ [Fiche INRS]	138
Figure III-11. Tension en circuit ouvert de trois systèmes de piles en configuration monochambre à 950°C suivant les ratios CH ₄ / O ₂ d'après [Hibino et al., 2000]	139
Figure III-12. Influence du ratio CH ₄ / O ₂ sur la FEM d'une pile Ni _{0,6} GDC _{0,4} / GDC (1550°C) / LSM d'après [Porcher, 2005]	139
Figure III-13. Test d'une pile Pt / Ni _{0,6} GDC _{0,4} / GDC / SSC / Au de géométrie coplanaire sous un mélange air / propane avec un débit total de 15 L.h ⁻¹	143
Figure III-14. Diagramme de diffraction des rayons X de l'anode d'une pile Pt / Ni _{0,6} GDC _{0,4} / GDC / SSC / Au après test sous un mélange air / propane avec un débit total de 15 L.h ⁻¹	144
Figure III-15. Test d'une pile Pt / Ni _{0,6} SDC _{0,4} / SDC / SSC _{0,7} SDC _{0,3} / Au en configuration anode / cathode sur faces opposées , sous un mélange air / propane avec un débit total de 15 L.h ⁻¹	145
Figure III-16. Diagramme de diffraction des rayons X de l'anode d'une pile Pt / Ni _{0,6} SDC _{0,4} / SDC / SSC _{0,7} SDC _{0,3} / Au après test sous un mélange air / propane à débit total de 15 L.h ⁻¹	146
Figure III-17. Diagramme de diffraction de diffraction rayons X d'une couche de SSC après recuit à 950°C pendant 2 heures	147
Figure III-18. Diagramme de diffraction des rayons X d'une couche de SSC _{0,7} SDC _{0,3} après recuit à 950°C pendant 2 heures	147
Figure III-19. Diagramme de diffraction des rayons X d'une couche de SSC traitée à 600°C pendant 30 minutes sous hydrogène (2 % dans l'argon) avec un débit de 2 L.h ⁻¹	148
Figure III-20. Diagramme de diffraction des rayons X d'une couche de SSC _{0,7} SDC _{0,3} traitée à 600°C pendant 30 minutes sous hydrogène (2 % dans l'argon) avec un débit de 2 L.h ⁻¹	149
Figure III-21. Diagramme de diffraction des rayons X d'une couche de SSC traitée sous hydrogène (600°C pendant 30 minutes), puis sous un mélange air / propane (C ₃ H ₈ / O ₂ = 0,55) à 640°C pendant 2 heures et 30 minutes	150

- Figure III-22.** Diagramme de diffraction des rayons X d'une couche de $\text{SSC}_{0,7}\text{SDC}_{0,3}$ traitée sous hydrogène (600°C pendant 30 minutes), puis sous un mélange air / propane ($\text{C}_3\text{H}_8 / \text{O}_2 = 0,55$) à 640°C pendant 2 heures et 30 minutes 151
- Figure III-23.** Diagramme de diffraction des rayons X d'une couche de SSC traitée directement à 630°C pendant 3 heures sous un mélange air / propane ($\text{C}_3\text{H}_8 / \text{O}_2 = 0,56$) dilué dans l'azote 153
- Figure III-24.** Diagramme de diffraction des rayons X d'une couche $\text{SSC}_{0,7}\text{SDC}_{0,3}$ traitée directement à 630°C pendant 3 heures sous un mélange air / propane ($\text{C}_3\text{H}_8 / \text{O}_2 = 0,56$) dilué dans l'azote 153
- Figure III-25.** Test d'une pile Pt / $\text{Ni}_{0,6}\text{GDC}_{0,4}$ / GDC / SSC / Au sous un mélange air / propane ($\text{C}_3\text{H}_8 / \text{O}_2 = 0,56$) dilué dans l'azote, sans prétraitement de réduction sous hydrogène 155
- Figure III-26.** Diagramme de diffraction des rayons X de l'anode d'une pile Pt / $\text{Ni}_{0,6}\text{GDC}_{0,4}$ / GDC / SSC / Au après test sous un mélange air / propane ($\text{C}_3\text{H}_8 / \text{O}_2 = 0,56$) dilué dans l'azote, sans prétraitement de réduction sous hydrogène 156
- Figure III-27.** Diagramme de diffraction des rayons X de la cathode d'une pile Pt / $\text{Ni}_{0,6}\text{GDC}_{0,4}$ / GDC / SSC / Au après test sous un mélange air / propane ($\text{C}_3\text{H}_8 / \text{O}_2 = 0,56$) dilué dans l'azote, sans prétraitement de réduction sous hydrogène 156
- Figure III-28.** Test d'une pile Pt / $\text{Ni}_{0,6}\text{SDC}_{0,4}$ / SDC / $\text{SSC}_{0,7}\text{SDC}_{0,3}$ / Au sous un mélange air / propane ($\text{C}_3\text{H}_8 / \text{O}_2 = 0,56$) dilué dans l'azote, sans prétraitement de réduction sous hydrogène 157
- Figure III-29.** Diagramme de diffraction des rayons X de l'anode d'une pile Pt / $\text{Ni}_{0,6}\text{SDC}_{0,4}$ / SDC / $\text{SSC}_{0,7}\text{SDC}_{0,3}$ / Au après test sous mélange air / propane ($\text{C}_3\text{H}_8 / \text{O}_2 = 0,56$) dilué dans l'azote, sans prétraitement de réduction sous hydrogène 158
- Figure III-30.** Diagramme de diffraction des rayons X de la cathode d'une pile Pt / $\text{Ni}_{0,6}\text{SDC}_{0,4}$ / SDC / $\text{SSC}_{0,7}\text{SDC}_{0,3}$ / Au après test sous un mélange air / propane ($\text{C}_3\text{H}_8 / \text{O}_2 = 0,55$) dilué dans l'azote, sans prétraitement de réduction sous hydrogène 158
- Figure III-31.** Diagramme de diffraction des rayons X d'une couche de BSCF après recuit à 1000°C pendant 2 heures 160
- Figure III-32.** Diagramme de diffraction des rayons X d'une couche de $\text{BSCF}_{0,7}\text{GDC}_{0,3}$ après recuit à 1000°C pendant 2 heures 161
- Figure III-33.** Diagramme de diffraction des rayons X d'une couche de $\text{BSCF}_{0,7}\text{SDC}_{0,3}$ après recuit à 1000°C pendant 2 heures 161

- Figure III-34.** Diagramme de diffraction des rayons X d'une couche de BSCF traitée à 600°C pendant 30 minutes sous hydrogène (2 % dans l'argon) avec un débit de 2 L.h⁻¹ 162
- Figure III-35.** Diagramme de diffraction des rayons X d'une couche de BSCF_{0,7}GDC_{0,3} traitée à 600°C pendant 30 minutes sous hydrogène (2 % dans l'argon) avec un débit de 2 L.h⁻¹ 163
- Figure III-36.** Diagramme de diffraction des rayons X d'une couche de BSCF_{0,7}SDC_{0,3} traitée à 600°C pendant 30 minutes sous hydrogène (2 % dans l'argon) avec un débit de 2 L.h⁻¹ 163
- Figure III-37.** Diagramme de diffraction des rayons X d'une couche de BSCF traitée sous hydrogène (600°C pendant 30 minutes), puis sous un mélange air / propane (C₃H₈ / O₂ = 0,56) dilué dans l'azote à 640°C pendant 2 heures et 30 minutes 164
- Figure III-38.** Diagramme de diffraction des rayons X d'une couche de BSCF_{0,7}GDC_{0,3} traitée sous hydrogène (600°C pendant 30 minutes), puis sous un mélange air / propane (C₃H₈ / O₂ = 0,56) dilué dans l'azote à 640°C pendant 2 heures et 30 minutes 165
- Figure III-39.** Diagramme de diffraction des rayons X d'une couche de BSCF_{0,7}SDC_{0,3} traitée sous hydrogène (600°C pendant 30 minutes), puis sous un mélange air / propane (C₃H₈ / O₂ = 0,56) dilué dans l'azote à 640°C pendant 2 heures et 30 minutes 165
- Figure III-40.** Diagramme de diffraction des rayons X d'une couche de BSCF traitée directement sous un mélange air / propane (C₃H₈ / O₂ = 0,56) dilué dans l'azote à 630°C pendant 3 heures, sans prétraitement de réduction sous hydrogène 166
- Figure III-41.** Diagramme de diffraction des rayons X d'une couche de BSCF_{0,7}GDC_{0,3} traitée directement sous un mélange air / propane (C₃H₈ / O₂ = 0,56) dilué dans l'azote à 630°C pendant 3 heures, sans prétraitement de réduction sous hydrogène 167
- Figure III-42.** Diagramme de diffraction des rayons X d'une couche de BSCF_{0,7}SDC_{0,3} traitée directement sous un mélange air / propane (C₃H₈ / O₂ = 0,56) dilué dans l'azote à 630°C pendant 3 heures, sans prétraitement de réduction sous hydrogène 167
- Figure III-43.** Test d'une pile Pt / Ni_{0,6}GDC_{0,4} / GDC / BSCF_{0,7}GDC_{0,3} / Au sous un mélange air / propane (C₃H₈ / O₂ = 0,56) dilué dans l'azote, sans prétraitement de réduction sous hydrogène 168
- Figure III-44.** Diagramme de diffraction des rayons X de l'anode d'une pile Pt / Ni_{0,6}GDC_{0,4} / GDC / BSCF_{0,7}GDC_{0,3} / Au après test sous un mélange air / propane (C₃H₈ / O₂ = 0,56) dilué dans l'azote, sans prétraitement de réduction sous hydrogène 169

- Figure III-45.** Diagramme de diffraction des rayons X de l'anode d'une pile Pt / Ni_{0,6}GDC_{0,4} / GDC / BSCF_{0,7}GDC_{0,3} / Au après test sous un mélange air / propane (C₃H₈ / O₂ = 0,56) dilué dans l'azote, sans prétraitement de réduction sous hydrogène 170
- Figure III-46.** Test d'une pile Pt / Ni_{0,6}SDC_{0,4} / SDC / BSCF_{0,7}SDC_{0,3} / Au sous un mélange air / propane (C₃H₈ / O₂ = 0,55) dilué dans l'azote, puis sous (C₃H₈ / O₂ = 0,67) sans dilution dans l'azote 171
- Figure III-47.** Diagramme de diffraction des rayons X de l'anode d'une pile Pt / Ni_{0,6}SDC_{0,4} / SDC / BSCF_{0,7}SDC_{0,3} / Au après test sous un mélange air / propane (C₃H₈ / O₂ = 0,56) dilué dans l'azote, puis sous (C₃H₈ / O₂ = 0,67) sans dilution dans l'azote 172
- Figure III-48.** Diagramme de diffraction des rayons X de l'anode d'une pile Pt / Ni_{0,6}SDC_{0,4} / SDC / BSCF_{0,7}SDC_{0,3} / Au après test sous un mélange air / propane (C₃H₈ / O₂ = 0,56) dilué dans l'azote, puis sous (C₃H₈ / O₂ = 0,67) sans dilution dans l'azote 172
- Figure III-49.** Diagramme de diffraction des rayons X d'une couche de LSM Superconductive : i) après recuit à 1200°C pendant 2 heures ; ii) traitée à 600°C pendant 30 minutes sous hydrogène (2 % dans l'argon) avec un débit total de 2 L.h⁻¹; iii) traitée sous un mélange air / propane (C₃H₈ / O₂ = 0,56) dilué dans l'azote à 640°C pendant 2 heures et 30 minutes 175
- Figure III-50.** FEM d'une pile Pt / Ni_{0,6}GDC_{0,4} / GDC / LSM / Au sous un mélange air / propane (C₃H₈ / O₂ = 0,56) dilué dans l'azote 176
- Figure III-51.** FEM d'une pile Pt / Ni_{0,6}GDC_{0,4} / GDC / LSM / Au sous un mélange air / propane (C₃H₈ / O₂ = 0,67) avec et sans dilution dans l'azote 177
- Figure III-52.** FEM d'une pile Pt / Ni_{0,6}GDC_{0,4} / GDC / LSM / Au sous un mélange air / propane (C₃H₈ / O₂ = 0,83) avec et sans dilution dans l'azote 179
- Figure III-53.** FEM d'une pile Pt / Ni_{0,6}GDC_{0,4} / GDC / LSM / Au sous un mélange air / propane (C₃H₈ / O₂ = 0,96) avec et sans dilution dans l'azote 180
- Figure III-54.** Comparaison de la FEM d'une pile Pt / Ni_{0,6}GDC_{0,4} / GDC / LSM / Au sous un mélange air / propane (C₃H₈ / O₂ = 0,67 - 0,96) sans dilution dans l'azote 181
- Figure III-55.** Caractéristiques d'une pile Pt / Ni_{0,6}GDC_{0,4} / GDC / LSM / Au sous un mélange air / propane (C₃H₈ / O₂ = 0,83) avec dilution dans l'azote à T = 680°C 182
- Figure III-56.** Test blanc (sans pile) du banc de mesure en fonction de la température : effet exothermique observé lors d'une programmation de montée et descente en température jusqu'à 650°C (rampé de montée de 10°C.min⁻¹) lors de l'introduction d'une mélange air / propane (C₃H₈/O₂=0,83) sans dilution dans l'azote 183

- Figure III-57.** Évolution de la température du four et de la pile pendant le test sous un mélange air / propane 184
- Figure III-58.** Photographie d'une pile Pt / Ni_{0,6}GDC_{0,4} / GDC / LSM / Au fracturée pendant le test sous un mélange air / propane (C₃H₈ / O₂ = 0,67) avec dilution dans l'azote 184
- Figure III-59.** Diagramme de diffraction des rayons X de l'anode de la pile Pt / Ni_{0,6}GDC_{0,4} / GDC / LSM / Au testée précédemment sous un mélange air / propane (C₃H₈ / O₂ = 0,56 - 0,96) 185
- Figure III-60.** Diagramme de diffraction des rayons X de la cathode de la pile Pt / Ni_{0,6}GDC_{0,4} / GDC / LSM / Au testée précédemment sous mélange air / propane (C₃H₈ / O₂ = 0,56 - 0,96) 186

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1. Caractéristiques des différents types de pile à combustible : nature chimique des électrodes et de l'électrolyte, rendement énergétique et applications visées	8
Tableau I-2. Cahier des charges concernant les propriétés des matériaux constitutifs du cœur de pile [Lalanne, 2005]	15
Tableau I-3. Évolution de la taille respective des grains de chaque phase dans un cermet Ni - ZrO ₂ (calculée en moyennant la taille des grains observés par MEB) d'après [Sundeen et <i>al.</i> , 1997]	28
Tableau I-4. Tableau récapitulatif des performances de piles de type SOFC monochambres reporté par [Hibino et <i>al.</i> , 2007].	39
Tableau I-5. Tableau récapitulatif des performances de piles de type SOFC monochambres à base de cérine et autres électrolytes d'après [Yano et <i>al.</i> , 2007]	41
Tableau II-1. Caractéristiques des pastilles de SDC après frittage à 1500°C et 1550°C	58
Tableau II-2. Récapitulatif des surfaces spécifiques des poudres brutes de LSM	70
Tableau II-3. Récapitulatif des températures de recuit des encres de sérigraphie utilisées pour la cathode	87
Tableau II-4. Surfaces spécifiques des poudres et des couches sérigraphiées utilisées pour la cathode	88
Tableau II-5. Récapitulatif des valeurs de résistance de polarisation des couches sérigraphiées utilisées pour la cathode sous différentes atmosphères gazeuses et à différentes températures	108
Tableau II-6. Résumé des tests de réduction effectués sur des échantillons du cermet de composition 80 % NiO - 20 % GDC	117
Tableau II-7. Récapitulatif des différentes conditions testées pour la réduction des cermets pour l'anode	118
Tableau II-8. Récapitulatif des surfaces spécifiques des cermets pour l'anode avant et après réduction	120
Tableau III-1. Débits et concentrations utilisés au cours des tests de piles de type SOFC monochambres (sans dilution dans l'azote)	140

Tableau III-2. Débits et concentrations utilisés au cours des tests de piles de type SOFC
monochambres (avec dilution dans l'azote) 141

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le début de ce XXI^{ème} siècle voit apparaître de nouveaux besoins énergétiques marqués d'un caractère de plus en plus nomade. Ces besoins peuvent être de type professionnel (alimentation d'équipement électrique), structurel (palliatif d'un manque d'infrastructure) ou de loisirs. Ainsi, dans son environnement ou pour son domaine d'activité, chacun veut disposer en toute liberté d'une source d'énergie indépendante et autonome. Jusqu'à aujourd'hui cette autonomie a été assurée pour les demandes de fortes puissances électriques par des groupes électrogènes thermiques et pour des demandes de faibles puissances électriques par des piles ou des batteries rechargeables.

La question essentielle est de savoir si, en dehors des formes de productions traditionnelles, ces nouvelles technologies seraient aptes à changer la donne d'une manière décisive dans le domaine de l'électricité. En effet, toute nouvelle technologie doit répondre à des critères de faisabilité et de rendement, mais également de respect de l'environnement [Kilner et *al.*, 1997] [Steele, 1998] qui sont aujourd'hui les éléments clés d'un développement durable.

La technologie pile à combustible (PAC) est le candidat idéal pour remplacer ces différents types de sources d'énergie. Bien que les médias parlent de plus en plus des PAC comme technologie nouvelle, la pile à combustible est une "très vieille innovation". Son principe de fonctionnement a été découvert et démontré dès 1839 par le physicien anglais William Grove.

La pile à combustible est un générateur électrochimique qui convertit directement l'énergie chimique d'un combustible (hydrogène ou un hydrocarbure) en électricité et en chaleur. Cette technologie est porteuse d'un potentiel considérable, car elle permet une production locale d'électricité avec un rendement élevé et elle présente un faible impact sur l'environnement.

En effet, quand l'hydrogène est utilisé comme combustible, le seul rejet est de l'eau. Cependant, il convient d'inclure la chaîne de production de l'hydrogène pour avoir un bilan énergétique et environnemental complet.

En conséquence, les piles à combustible sont vues comme une source idéale d'énergie en comparaison avec les batteries ou les moteurs à explosion. Elles offrent de grandes potentialités techniques, et s'avèrent promises à un plus large spectre d'applications selon le

type de pile : portable, transport, stationnaire domestique avec cogénération, production centralisée de courant.

Parmi les différents types de piles dont les principes seront rappelés brièvement dans le chapitre I, les piles à membrane d'échange de protons (PEM), généralement utilisant un électrolyte de type Nafion, et les piles à électrolyte solide (SOFC) sont les plus étudiées. Nous allons nous intéresser à cette dernière catégorie qui repose sur l'utilisation d'un électrolyte solide de type oxyde conducteur ionique des ions oxygène. La zircone dopée à l'yttrium, notée YSZ, a été pendant de nombreuses années, le matériau d'électrolyte majoritairement étudié, associé à différents matériaux d'électrodes, notamment des cermets à base de nickel pour l'anode. YSZ possède en effet d'excellentes propriétés, notamment en termes de tenue mécanique et de résistance chimique, aussi bien en milieu réducteur (côté cathodique) qu'oxydant (côté anodique). L'un des inconvénients majeurs est cependant sa conductivité ionique qui impose des températures d'utilisation élevées de l'ordre de 900 - 1000°C [Steele *et al.*, 2001].

Cette contrainte est problématique car elle impose un cahier des charges sévère pour les matériaux d'anode et de cathode et pour l'ensemble du système pile : résistance chimique en milieu oxydant ou réducteur en température, tenue mécanique et compatibilité mécanique et chimique des matériaux entre eux.

Ainsi, au cours de la dernière décennie, les efforts de recherche sur les piles de type SOFC ont essentiellement consisté à essayer de réduire leur température de fonctionnement par l'utilisation de différents matériaux. Des progrès significatifs ont été réalisés au niveau du design des matériaux d'électrodes et d'électrolytes au niveau mondial [Murray *et al.*, 1999], [Park *et al.*, 2000], [Xia *et al.*, 2001], [Hibino *et al.*, 2003], [Leng *et al.*, 2004], [Xie *et al.*, 2006]. Au niveau national, on citera aussi la fédération des activités au sein du Groupe de Recherche du CNRS (GDR PACTE - ITSOFC 2985) auquel adhère le laboratoire dans lequel cette étude a été conduite.

Néanmoins, même si ces progrès permettent d'abaisser la température d'utilisation des SOFC vers 700 - 800°C, une contrainte reste : l'étanchéité totale entre les compartiments anodique et cathodique réalisée via l'électrolyte, et l'amenée des gaz également parfaitement étanche et séparée entre l'anode et la cathode.

Pour s'affranchir de cette contrainte une alternative aux piles de type SOFC conventionnelles sont les piles de type SOFC « monochambres » (ou SCFC pour « Single Chamber Fuel Cell »). Dans ce type de dispositif, l'ensemble des constituants de la pile (anode, cathode,

électrolyte) est exposé au même mélange gazeux combustible / comburant. Il n'y a donc plus de séparation physique entre l'anode et la cathode. L'électrolyte n'a donc plus à assurer l'étanchéité entre les compartiments anodique et cathodique comme dans le cas des SOFC conventionnelles. Le principe des SCFC est basé sur une différence d'activité catalytique des électrodes, l'anode devant être sélective pour l'oxydation de l'hydrocarbure, la cathode pour la réduction de l'oxygène. L'avantage principal de ce type de pile est la simplicité du point de vue technologique pour leur réalisation, étant donnée l'absence de séparation anode / cathode. Par contre, la difficulté majeure réside dans le choix des matériaux d'électrodes en raison d'une activité catalytique spécifique requise.

Dans ce travail, nous nous intéresserons aux piles à combustible à électrolyte solide en configuration dite « monochambre ». Cette thèse s'inscrit dans le cadre de l'étude menée au sein du département « Microsystèmes, Instrumentation et Capteurs Chimiques » (MICC) du laboratoire des « Sciences des Processus Industriels et Naturels » (SPIN) de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne. Le centre SPIN a lancé une activité de recherche autour des piles à combustible, depuis 2003. Cette recherche a tout d'abord été abordée par D. Rotureau (MICC) [Rotureau, 2005], qui a développé l'activité pile à combustible au sein du département, avec des travaux sur le concept monochambre à partir d'un système $\text{Ni}_{0,5}\text{YSZ}_{0,5}$ / YSZ / LSM. Une seconde thèse, de N. Caillol [Caillol, 2006], a été conduite au sein du département « Procédés et Évolution des Systèmes Solides » (ProcESS) également rattaché au centre SPIN. L'objectif de cette seconde thèse, conduite en co-tutelle avec le Laboratoire d'Électrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI) de Grenoble a permis de développer un modèle de fonctionnement d'une cathode de pile à combustible. Divers stages de Master [Porcher, 2005] et IUT ont également permis d'avancer cette thématique au sein du centre. L'activité monochambre se développe encore aujourd'hui avec la thèse de G. Gadacz, thèse en cours menée au sein du département MICC en collaboration avec le département ProcESS, particulièrement axée sur les anodes de piles à combustible en technologie monochambre.

L'objectif du présent travail est de démontrer la validité du concept SOFC monochambre en réalisant et en testant une pile complète (cellule Anode / Electrolyte / Cathode) sous des mélanges air / hydrocarbures.

Le premier chapitre présente une étude bibliographique des piles à combustible de type SOFC. Le principe général de fonctionnement d'une pile, ainsi que les différentes géométries présentées dans la littérature et les caractéristiques requises pour les matériaux sont décrits. Pour finir, une étude bibliographique plus spécifique sur l'état de l'art des piles de type SOFC monochambre a été réalisée. Celle-ci nous a permis notamment de choisir les matériaux qui seront mis en œuvre dans la suite de l'étude.

Le deuxième chapitre est consacré aux matériaux d'électrolyte et d'électrodes utilisés pendant ce travail. Pour l'électrolyte, le matériau YSZ couramment utilisé et étudié dans les SOFC a été remplacé par des matériaux à base de cérium (CeO_2), enrichie en gadolinium (GDC) ou samarium (SDC) pour améliorer la conductivité ionique, qui à 600°C est alors du même ordre de grandeur que celle de YSZ à 1000°C . Coté anodique, des cermet à base de nickel et du matériau d'électrolyte retenu (GDC ou SDC respectivement) ont été conservés. Pour la cathode, trois matériaux ont été sélectionnés à l'issue de l'étude bibliographique : LSM ($\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$), BSCF ($\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$), et SSC ($\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$).

Dans un premier temps, la caractérisation physico-chimique des poudres commerciales que nous avons utilisées, mais aussi la caractérisation électrique des pastilles frittées de ces poudres ont été réalisées. La deuxième partie de ce chapitre est dédiée aux poudres des électrodes avec, dans un premier temps, la caractérisation texturale des poudres brutes. Le procédé de sérigraphie, largement utilisé au cours de ce travail, sera également présenté avec les caractérisations physico-chimiques et électriques des couches sérigraphiées.

Le dernier chapitre présentera l'élaboration des piles à combustible et le banc de test utilisé pour les mesures des systèmes complets. Ce chapitre présentera notamment les tests de stabilité des couches sérigraphiées de la cathode, mais aussi les tests des différentes cellules fabriquées avec les matériaux précédemment étudiés. En particulier, les performances de la pile (tension en circuit ouvert, puissance spécifique délivrée) en fonction des paramètres telles que la température et la nature, composition et débit du mélange gazeux air / hydrocarbure utilisé.

En guise de conclusion de ce travail nous donnons quelques perspectives pour la suite de cette étude afin d'améliorer les piles de type SOFC monochambres.

CHAPITRE I

Bibliographie sur les piles à
combustible

SOMMAIRE DU CHAPITRE

I-1) Introduction	7
I-2) Généralités sur les piles à combustible	7
I-2-1) Les différentes technologies des piles à combustible	7
I-2-2) Avantages et inconvénients des piles à combustible	9
I-3) Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) - Les piles à combustible haute température à électrolyte solide	11
I-3-1) Principe de fonctionnement	12
I-3-2) Technologie et applications des piles de type SOFC	13
I-3-3) Enjeux de recherche : les matériaux	15
I-3-3-1) L'électrolyte	16
I-3-3-2) Les électrodes	18
A) La cathode	18
B) L'anode	21
I-4) Piles de type SOFC monochambres - État de l'art	30
I-4-1) Principe général des SOFC monochambres	30
I-4-2) Évolution des SOFC monochambres d'après T. Hibino	32
I-4-3) Effet exothermique	37
I-4-4) Progrès récents des SOFC monochambres	39
I-4-4-1) SOFC monochambres à base de cérine et autres électrolytes	39

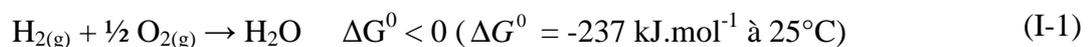
I-4-4-2) Nouveau design des SOFC monochambres : approche multi-cellule « stack »	43
I-5) Conclusion du chapitre	45

I-1) Introduction

Ce chapitre a pour objectif de présenter un état de l'art sur les piles à combustible. Dans un premier temps, une vue d'ensemble des différents types de piles avec leurs avantages et leurs inconvénients sont présentés. Dans une seconde partie, les piles à combustible à électrolyte solide haute température, avec le principe de fonctionnement et les géométries les plus courantes des systèmes rencontrés, seront présentées. La dernière partie sera plus particulièrement consacrée à l'état de l'art sur les piles à combustible de type SOFC en configuration « monochambre ».

I-2) Généralités sur les piles à combustible

La pile à combustible est un convertisseur d'énergie. À ce jour elle représente le moyen le plus efficace du point de vue du rendement pour convertir de l'énergie chimique en énergie électrique, et en chaleur. Dans le cas où le combustible est l'hydrogène, la pile à combustible est le siège de deux demi-réactions d'oxydo-réduction dont la réaction bilan est la suivante (réaction inverse à celle de l'électrolyse de l'eau) :



C'est en 1839 que le britannique William Grove démontre que cette réaction globale peut produire de l'électricité [Grove, 1839], mais cette découverte ne suscite que peu d'intérêt durant plus d'un siècle. Il faut attendre 1953 pour que l'anglais F.T. Bacon réalise un prototype de 1 kW qui servira de modèle pour équiper la mission spatiale Apollo. Ces premiers essais suscitent alors l'intérêt d'entreprises telles que Westinghouse, Siemens, Du Pont...

I-2-1) Les différentes technologies des piles à combustible

On distingue six types de piles, dont les caractéristiques sont reportées dans le Tableau I-1 :

Différents types de piles	Anode	Electrolyte	Cathode	Applications
Température de travail				
Rendement				
Alkaline Fuel Cell 60 - 90°C 35%	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	35-45% KOH	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	Spatial Transport
Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell 50 - 90°C 35%	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	Nafion	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	Portable Transport Stationnaire
Phosphoric Acid Fuel Cell 160 - 220°C 40%	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	H_3PO_4	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	Stationnaire
Molten Carbonate Fuel Cell 580 - 660°C 50%	$\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$	Sels fondus	$\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{CO}_3$	Stationnaire
Protonic Ceramic Fuel Cell 400 - 600°C	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	Zirconates ou cérates de strontium ou baryum	$4\text{H}^+ + \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	Production d'électricité en cogénération
Solid Oxide Fuel Cell 800 - 1000°C 70%	$\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	Céramique Oxyde solide	$\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}^{2-}$	Stationnaire Auxiliary Power Unit

Tableau I-1. Caractéristiques des différents types de pile à combustible : nature chimique des électrodes et de l'électrolyte, rendement énergétique et applications visées

Les plus étudiées parmi elles à ce jour sont les PEMFC et les SOFC. La technologie à membrane polymère est aujourd'hui la plus développée. De nombreux prototypes sont en

cours de test dans le monde entier et la commercialisation a débuté. L'application "embarquée" a largement contribué à son essor. On peut constater par ailleurs dans ce tableau que les piles à oxydes solides céramiques (technologie SOFC : Solid Oxide Fuel Cell) possèdent un fort rendement électrique, ainsi qu'un rendement total important. Cette technologie est décrite plus en détail dans la suite de ce travail.

I-2-2) Avantages et inconvénients des piles à combustible [s.i.]

Les piles à combustible sont souvent présentées comme la solution du futur dans le domaine de production d'énergie électrique. Cet attrait est justifié par leurs nombreux avantages :

- ✓ de hauts **rendements énergétiques** même à charge partielle,
- ✓ peu d'**émissions** (elles dépendent cependant du combustible utilisé)
- ✓ elles sont de **construction modulaire**,
- ✓ diverses **températures de fonctionnement**,
- ✓ pas de **parties rotatives**.

Un haut rendement énergétique

Le rendement électrique dépend du type de pile, il varie entre 40 % et 70 %. Une spécificité des piles est que le rendement électrique ne diminue pas et même augmente à charge partielle. Ce rendement ne diminue donc pas dans le cas de petites installations, à la différence des installations conventionnelles où les petites unités de quelques kW ont de faibles rendements : leur rendement chute à très faible charge en raison de la consommation des accessoires.

Émissions limitées

On cite les piles à combustible comme atout dans la lutte contre la pollution, en particulier la limitation des gaz à effet de serre. Les émissions produites par un système pile dépendent étroitement du carburant utilisé et de son origine. Les émissions à considérer sont :

- les gaz à effet de serre, en particulier le CO₂ et le CH₄,
- le CO,
- les NO_x (oxydes d'azote),
- les particules carbonées,
- les poussières.

Modularité

Les piles sont constituées de cellules élémentaires mises en parallèle ou en série pour obtenir la puissance voulue. Il est donc possible, en adaptant le nombre de cellules ainsi que la surface de chacune, d'obtenir toutes les puissances possibles entre 1 kW et plusieurs MW. Pour les piles de très petite puissance, on a recours à des technologies de miniaturisation.

Diverses températures de fonctionnement

Pour les piles à basse températures de fonctionnement, c'est un avantage sur deux points : le rendement électrique est meilleur à basse température et cette dernière est plus adaptée aux applications mobiles ou portables qui n'ont pas besoin de la chaleur produite par la pile.

En revanche, pour les piles à températures de fonctionnement plus élevées, on peut utiliser la chaleur pour des applications domestiques ou industrielles voire un couplage avec une turbine.

Cependant il y a aussi des inconvénients, des nombreux points faibles qui sont à régler.

- le coût,
- la durée de vie,
- la gestion thermique du module,
- le carburant.

Le coût

C'est le plus gros problème actuellement : dans les applications automobiles, le prix des piles est 100 fois supérieur à celui assurant la compétitivité. Cela est dû à plusieurs choses, notamment à l'utilisation de platine (matériau rare et relativement cher) et aussi à l'utilisation de membranes aux prix coûteux.

Durée de vie

La durée de vie estimée est de 40000 heures pour les PAFC, de 20000 heures pour les MCFC et d'environ 8000 heures pour les AFC. Pour les PEM et les SOFC, on a donc peu de

renseignements sur leur durée de vie, elles sont encore au stade de prototypes. Les contraintes diffèrent selon l'application :

automobile : quelques milliers d'heures ;

stationnaire : au moins 40000 heures.

Dans cette optique, il faut prendre en compte les frais de maintenance (inconnus pour le moment) et la possibilité de changer une ou plusieurs pièces dans le système. Seuls des prototypes qui seront testés dans les années à venir permettront d'apporter une réponse.

Gestion thermique du module

Le module pile à combustible doit encore être intégré au reste du système. Dans le cas des applications automobiles, il faut évacuer la chaleur générée par la pile. Cela impose donc de la coupler à un système de refroidissement efficace. Pour les applications stationnaires, il s'agit de valoriser au maximum la chaleur sans pour autant devoir mettre de nombreux échangeurs de chaleur.

Quel carburant ?

Pour le moment, rien n'est joué sur le carburant des piles. Même si à terme, c'est l'hydrogène qui s'imposera, la question est de savoir quand et sous quelle forme ; et quel carburant servira d'intermédiaire dans les applications.

Le fait d'utiliser de l'hydrogène suppose que l'on ait réglé le problème du stockage à bord : gazeux sous pression, liquide à de très basses températures, etc. L'autre problème vient des idées préconçues face à l'hydrogène : risque d'explosion, inflammabilité. En fait, l'hydrogène n'est pas plus dangereux qu'un autre carburant, du moment que les précautions sont prises.

I-3) Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) - Les piles à combustible haute température à électrolyte solide

Les piles à combustible à électrolyte solide (SOFC) sont les plus prometteuses dans la mesure où leur fonctionnement à haute température (700 - 1000°C) permet la cogénération. La

première tentative de réalisation d'une pile à combustible haute température (~ 1000°C), mettant en œuvre un électrolyte solide, est attribuée à Baur et Preiss [Baur, 1937]. Mais c'est grâce à l'exploitation des propriétés de conduction anionique de la zircone stabilisée dans les années 60 que ce type de pile fait l'objet d'études approfondies.

I-3-1) Principe de fonctionnement

Le fonctionnement ressemble en tout point à celui d'une pile classique, à l'exception que l'on utilise deux gaz comme réactifs, ainsi que des électrolytes solides. Typiquement, une pile à combustible se compose de trois sous-ensembles : un électrolyte central, un compartiment anodique et un compartiment cathodique. Dans chacun de ces compartiments circule un gaz réactif (oxygène ou hydrogène) permettant à la pile de fonctionner.

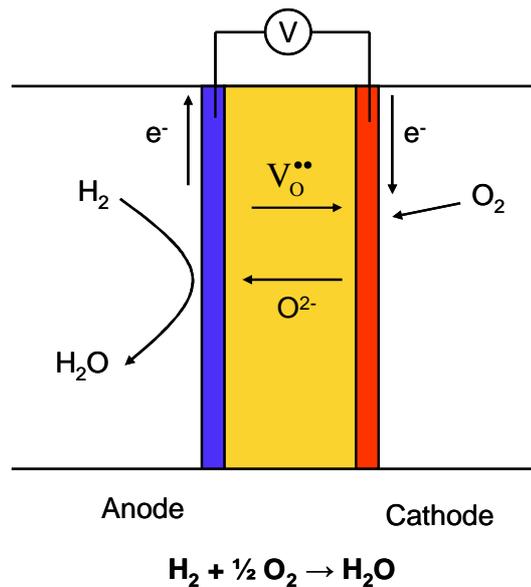
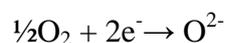


Figure I-1. Schéma de principe de fonctionnement d'une pile de type SOFC

Le fonctionnement théorique de la pile est donc basé sur la réaction inverse de l'électrolyse l'eau. Du côté cathodique, l'oxygène s'adsorbe en surface et se réduit sous forme O^{2-} . L'oxygène est ensuite « transporté » du côté anodique via l'électrolyte solide. Le compartiment anodique est quant à lui le siège de l'oxydation de l'hydrogène pour former de l'eau.



réduction à la cathode (I-2)



Ces piles ont par conséquent l'avantage de ne produire que de l'eau, lorsqu'elles sont alimentées par de l'hydrogène.

I-3-2) Technologie et applications des piles de type SOFC

Plusieurs architectures ont été étudiées pour confectionner des cellules afin d'optimiser le fonctionnement de la pile complète. Les deux principales sont les géométries tubulaire et planaire mais d'autres technologies ont également été imaginées par différentes sociétés. Elles se décrivent ainsi :

- ✓ la technologie tubulaire : la cellule élémentaire est constituée d'un cylindre poreux d'une cathode fabriquée par extrusion, d'une couche d'électrolyte déposée par électrodéposition en phase vapeur et d'une couche poreuse d'une anode déposée par spray. L'air circule à l'intérieur des tubes et le combustible à l'extérieur. Les tubes sont connectés par des feutres de nickel qui permettent la contraction et l'expansion des tubes en température. Le schéma d'un empilement tubulaire est représenté dans la Figure I-2. Cette technologie est utilisée très principalement par la société Siemens Westinghouse.

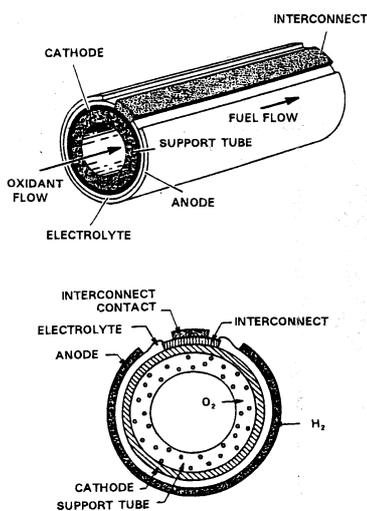


Figure I-2. Schéma de principe de la géométrie tubulaire d'après [Minh et al., 1995]

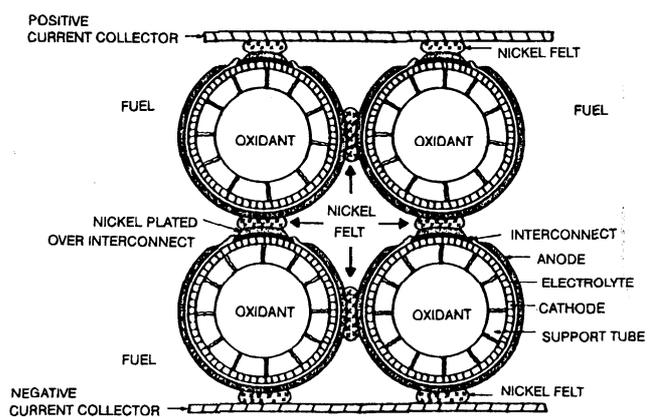


Figure I-3. Schéma de principe du montage de plusieurs cellules de géométrie tubulaire d'après [Minh et al., 1995]

- ✓ la technologie planaire : l'empilement est généralement composé d'une anode support d'environ 300 μm réalisée par coulage en bande, de dépôts d'un électrolyte (15 - 100 μm) et d'une cathode (50 - 100 μm) réalisée par diverses technologies (coulage en bande, sérigraphie, PVD,...). Les interconnecteurs sont généralement des plaques en acier inoxydable (Figures I-4 et I-5). Cette configuration est par exemple utilisée par les sociétés Ceramic Fuel Cell Technology Ltd ou Tokyo Gas. C'est la technologie la plus répandue aujourd'hui.

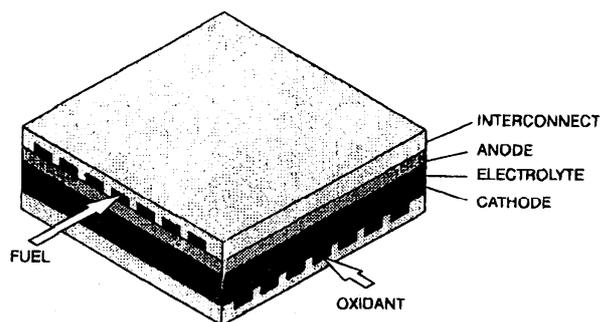


Figure I-4. Géométrie planaire d'après [Minh et al., 1995]

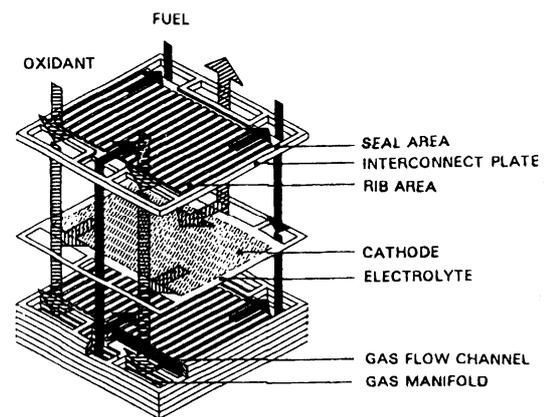


Figure I-5. Empilement en géométrie planaire à flux contre-courant d'après [Minh et al., 1995]

- ✓ Il existe par ailleurs des technologies plus originales, propres à certaines entreprises comme la technologie monolithique ou la pile « banded configuration » (où les cellules sont segmentées en série). Leurs représentations schématiques sont données dans les Figures I-6 et I-7.

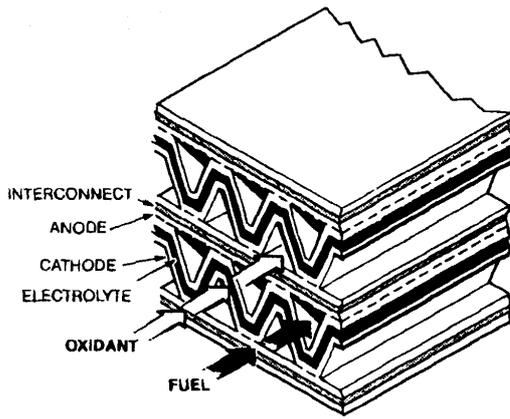


Figure I-6. Géométrie monolithique d'après [Minh et al., 1995]

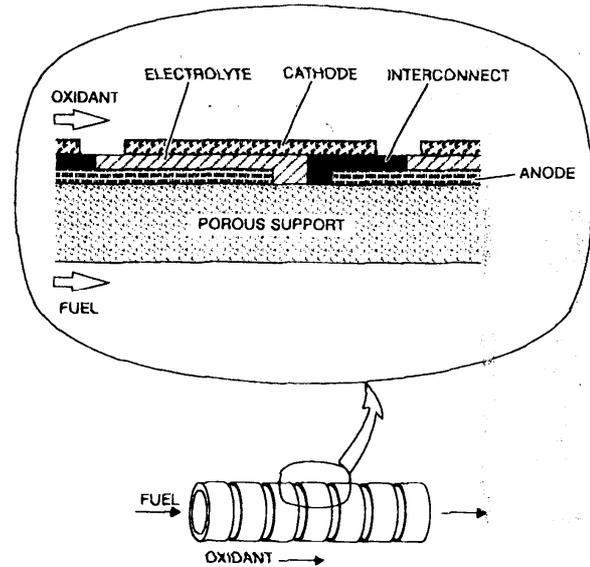


Figure I-7. Cellule segmentée en série (« banded configuration ») d'après [Minh et al., 1995]

Bien que les développements d'architecture aient donné lieu à de nombreuses réalisations, notons que leur optimisation est toujours un sujet de recherche et développement très actif aujourd'hui.

I-3-3) Enjeux de recherche : les matériaux

Le cahier des charges des propriétés de l'électrolyte et des électrodes devant fonctionner à 700°C est résumé dans le Tableau I-2 :

	Conductivité ionique (S.cm ⁻¹)	Conductivité électronique (S.cm ⁻¹)	Stabilité sous gaz (atm)	Micro-structure
électrolyte	≥ 10 ⁻²	nulle	0,21 < p _{o₂} < 10 ⁻²¹	dense
cathode	≥ 10 ⁻²	100	0,21	poreux
anode	≥ 10 ⁻²	100	p _{o₂} ≈ 10 ⁻²¹	poreux

Tableau I-2. Cahier des charges concernant les propriétés des matériaux constitutifs du cœur de pile [Lalanne, 2005]

Ces matériaux doivent par ailleurs posséder des coefficients d'expansion thermique (TEC) proches afin de conserver une bonne tenue mécanique des interfaces lors des cyclages en température de la pile. Ils doivent être chimiquement stables en température afin qu'aucune réaction chimique ne se produise entre eux de manière à éviter la formation de phases isolantes. Ils doivent par ailleurs être stables vis-à-vis des gaz utilisés (combustible et comburant).

Les caractéristiques et propriétés des différents éléments constitutifs de la pile sont décrites ci-dessous.

I-3-3-1) L'électrolyte

Propriétés d'électrolyte :

L'électrolyte doit être un matériau dense afin de séparer les gaz combustible et comburant. Il doit être conducteur ionique pour permettre la migration des ions O^{2-} de la cathode vers l'anode tout en étant isolant électronique afin d'empêcher les court-circuits entre les électrodes. Le cahier des charges couramment admis pour le matériau d'électrolyte est le suivant :

- Avoir une conductivité purement ionique par les ions oxyde O^{2-} de l'ordre de $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$ à 900°C ,
- Être stable sous une large gamme de pressions partielles d'oxygène ($10^{-21} < p_{O_2} < 0,21$ atm),
- Être stable chimiquement par rapport aux autres composants de la pile,
- Posséder de bonnes propriétés thermiques et mécaniques, comme par exemple une bonne résistance mécanique aux gradients thermiques,
- Posséder un coefficient de dilatation adapté à ceux des autres composants de la pile.

Matériaux d'électrolyte (extrait thèse [Lalanne, 2005] :

- YSZ :

La zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium, notée YSZ (ZrO_2 ; 4-10 % mol Y_2O_3), est généralement utilisée comme matériau d'électrolyte dans les piles de type SOFC [Singhal et *al.*, 2005]. Dans le système $Y_2O_3 - ZrO_2$, la conductivité la plus élevée est observée pour 8 % molaire de Y_2O_3 ($\sigma = 3 \times 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ à 900°C) et diminue rapidement lorsqu'on diminue le taux de substituant ($\sigma = 4 \times 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ à 900°C pour 3 % molaire de Y_2O_3) [Fung et *al.*, 1993]. Sa conductivité à 1000°C est de $10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ mais diminue fortement à 700°C [Steele et *al.*, 1994].

D'autres matériaux envisageables issus de la recherche sont principalement les suivants : la cérine gadolinée GDC ($Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$) ou yttrée YDC ($Ce_{1-x}Y_xO_{2-\delta}$) qui possède une structure fluorine, le gallate de lanthane LSGM ($La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{2-\delta}$) qui appartient à la famille des perovskites, et les phases de structure apatite ($Me_{10-x}(XO_4)_6O_{2-x}$ avec $Me = La, Nd, Sm, Gd, \dots, Sr, Ca, Ba, \dots$; $X = Si, Ge, P$).

- GDC et YDC :

Ces matériaux sont conçus pour travailler à des températures inférieures à 600°C [Steele et *al.*, 1996], [Van Herle et *al.*, 1996]. Dans ces conditions, ils possèdent une meilleure conductivité ionique que YSZ (gain d'un ordre de grandeur à 600°C). Au-delà de 600°C , la réduction partielle du cérium Ce^{4+} en Ce^{3+} engendre une conductivité électronique à travers l'électrolyte et provoque le court-circuit de la cellule. À l'opposé, pour des températures inférieures à 500°C , la conductivité ionique est trop faible et la chute ohmique devient alors trop importante. La température de fonctionnement d'une cellule à base de GDC ou YDC doit donc être de $500 - 550^\circ\text{C}$ permettant de réduire les phénomènes de réactivité d'une part et les coûts d'autre part.

- LSGM :

Le gallate de lanthane possède également une meilleure conductivité ionique que la zircone yttrée, mais son utilisation est rendue difficile pour deux raisons principales :

- la faible disponibilité et donc le coût de production du gallium,
- la température de synthèse élevée de ce matériau.

- Les apatites :

De nombreuses études ont été entreprises afin d'utiliser les oxy-apatites comme matériau d'électrolyte. Leur structure hexagonale laisse en effet apparaître des tunnels de conduction ionique. Après optimisation de la composition chimique, les premiers résultats sont prometteurs (conductivité identique à celle de YSZ), les compositions les plus étudiées sont $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ et $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ [Celerier et *al.*, 2005], [Brisse, 2005]. L'inconvénient majeur réside dans leur température de synthèse élevée ($> 1500^\circ\text{C}$).

D'autres phases ont été étudiées : on peut citer en particulier les électrolytes de types LAMOX ($\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$) et BIMEVOX ($\text{Bi}_4\text{V}_{2(1-x)}\text{Me}_{2x}\text{O}_{11-3x}$) qui possèdent des conductivités ioniques importantes [Lacorre et *al.*, 2004], [Pirovano et *al.*, 2005], [Kharton et *al.*, 2004]. Cependant, la réductibilité de ces matériaux dans la gamme de température d'utilisation des piles SOFC les rend difficilement utilisables.

I-3-3-2) Les électrodes

A) La cathode

Propriétés de la cathode :

À ce jour, la plus forte chute ohmique au sein du cœur de pile est due au matériau de cathode. La réaction électrochimique globale qui se produit à la cathode d'une pile de type SOFC est la réduction de l'oxygène : $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2e^- \rightarrow \text{O}^{2-}$. La réaction a lieu au point triple (TPB pour Triple Phase Boundary en anglais), contact entre l'électrolyte, la cathode et le gaz.

Le cahier des charges généralement admis pour le matériau de cathode est le suivant :

- Avoir une conductivité électronique élevée, 10 à 100 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 900°C ,
- Être stable chimiquement sous air,
- Avoir de bonnes propriétés électrochimiques vis-à-vis de la réduction de l'oxygène,
- Avoir une bonne compatibilité mécanique et chimique avec les autres composants de la pile.

Matériaux de la cathode :

Le matériau le plus étudié dans la littérature est la *manganite* de lanthane substitué au strontium $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (x est généralement compris entre 0,2 et 0,4). Sa conductivité électronique est de l'ordre de 130 S.cm^{-1} à 700°C [Yamamoto et *al.*, 1987]. On peut également noter qu'à 700°C , pour $x \leq 0,5$ et sous une pression partielle d'oxygène de 1 atm, sa conductivité électrique est peu dépendante du taux de strontium. Ses propriétés thermomécaniques proches de celles de l'électrolyte YSZ (coefficient d'expansion thermique de 10 à $12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ dans la gamme $600 - 1000^\circ\text{C}$ [Sakaki et *al.*, 1999]) en ont fait un bon candidat. Cependant, ses propriétés de conduction ionique sont faibles ainsi qu'en témoigne la valeur du coefficient de diffusion de l'oxygène [De Souza et *al.*, 1998]. De plus, la réactivité chimique des manganites avec la zircone yttrée est non négligeable à haute température [Lee, 2003] [Ostergard et *al.*, 1995]. Notons enfin que le lanthane entraînerait une plus forte réactivité que les autres terres rares (Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+}) [Aruna et *al.*, 1999] [Sakaki et *al.*, 1999]. Ainsi, il est intéressant de noter que des phases sous-stœchiométriques $\text{La}_{0,55}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_{3-\delta}$ et $\text{Pr}_{0,55}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_{3-\delta}$ possèdent une conductivité électronique plus importante et une surtension cathodique plus faible que celles des phases stœchiométriques correspondantes [Huang et *al.*, 2002].

Les *cobaltites* possèdent généralement les meilleures conductivités électroniques [Chiba et *al.*, 1999], [Uhlenbruck et *al.*, 2004], [Qiu et *al.*, 2003], [Tu et *al.*, 1997] et ont par ailleurs une bonne propriété de conduction ionique [Van Doorn et *al.*, 1997]. Les résistances spécifiques de surface (ASR) sont inférieures à $1 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ [Srdic et *al.*, 2005], [Rosssignol et *al.*, 2004] et les mesures effectuées sous polarisation montrent que les surtensions cathodiques sont également faibles [Xia et *al.*, 2002], [Tu et *al.*, 1997]. L'oxyde à base de lanthane ($\text{LaCoO}_{3-\delta}$) possède la meilleure conductivité électronique et la plus faible surtension cathodique sous polarisation [Uhlenbruck et *al.*, 2004], [Chen et *al.*, 2003] en comparaison avec les cations Gd^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} et Y^{3+} ... Cependant, de nombreuses études ont montré qu'ils réagissaient avec la zircone yttrée pour former les phases de type $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ et SrZrO_3 [Takeda et *al.*, 1996], [Phillipps et *al.*, 1999], [Hrovat et *al.*, 1996], qui provoquent une détérioration des propriétés de conductivité électronique. De plus, leur coefficient d'expansion thermique semble trop élevé pour l'utilisation avec YSZ [Qiu et *al.*, 2003], [Hrovat et *al.*, 1996]. Les cobaltites semblent être chimiquement stables lors de leur utilisation avec la cérite gadolinée GDC (utilisation de l'électrolyte sous forme de pastilles denses

[Chen et al., 2003], [Qiu et al., 2003], [Takeda et al., 1996] ou sous forme de dépôt dense à l'interface cobaltite / YSZ [Rossignol et al., 2004], mais sont moins bons conducteurs à la température de fonctionnement imposée par l'utilisation de cet électrolyte (500 - 600°C).

Afin de limiter la réactivité chimique entre les cobaltites et la zircone yttrée, certains auteurs ont substitué une partie du cobalt par d'autres cations tels que le *fer* [Dasgupta et al., 2002], [Takeda et al., 1996], [Maffei et al., 1998], le *nickel* [Chiba et al., 1999], le *cuivre* [Yasumoto et al., 2002] ou encore le *gallium* [Wang et al., 2004] ($\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$). Ils constatent pour la plupart que plus la concentration en substituant est grande, plus la conductivité électronique diminue, mais aussi que le coefficient d'expansion thermique (TEC) diminue pour approcher de celui de YSZ. Selon le cation, le taux de substitution est optimisé afin de conserver une conductivité électronique acceptable ($> 100 \text{ S.cm}^{-1}$) tout en diminuant le TEC. Ces études ne présentent pas toutes de test de réactivité, mais certains travaux révèlent la présence d'une légère réactivité avec YSZ [Qiu et al., 2003].

Outre les cobaltites, les *ferrites* ont été largement étudiées. Les conductivités électroniques mesurées sont moins importantes que celles des cobaltites mais sont, pour la majorité des compositions, supérieures à 100 S.cm^{-1} à 700°C [Chiba et al., 2002], [Simner et al., 2003]. Cependant, les travaux réalisés démontrent que ces phases réagissent elles aussi avec la zircone yttrée : une dissolution du zirconium est constatée dans la perovskite [Simner et al., 2003] ainsi que la formation des phases SrZrO_3 et $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_3$ [Kuscer et al., 2001]. Il semblerait que les ferrites les plus prometteuses soient les compositions contenant un léger pourcentage molaire de nickel : $\text{LaNi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ et $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y \approx 0,2$). Leur coefficient d'expansion thermique est en effet proche de celui de la zircone [Basu et al., 2004] et leur conductivité électronique est supérieure ou égale à 100 S.cm^{-1} [Chiba et al., 1999] [Zhu et al., 2005]. Néanmoins, ces dernières références citées ne présentent pas de test de réactivité avec les électrodes.

Les phases de type *cuprate* ont également été étudiées. Une surtension cathodique inférieure à celle de $(\text{La,Sr})\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC) a été mesurée pour la composition $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CuO}_{3-\delta}$. Les composés substitués par du fer ou du cobalt $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ possèdent une conductivité électronique supérieure à 100 S.cm^{-1} [Yasumoto et al., 2002], [Kaus et al., 2000] mais réagissent avec YSZ (précipitation de ZrO_2 à l'interface, formation de la phase SrZrO_3) [Simner et al., 2004], [Yu et al., 2004].

Les *nickelates* de type $\text{LaNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ substitués avec des cation autre que le cobalt ou le fer tels que le chrome, le gallium, le manganèse ou l'aluminium ne présentent pas de conductivité électronique suffisante [Chiba et *al.*, 1999], [Audinot et *al.*, 1999].

B) L'anode

Propriétés de l'anode :

L'anode est le siège de la réaction entre l'hydrogène gazeux et les ions O^{2-} provenant de l'électrolyte : $\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$. Poreuse, pour acheminer le combustible à l'interface électrolyte - anode, elle sert aussi à évacuer l'eau formée sous forme de vapeur d'eau. Ainsi le matériau d'anode doit satisfaire plusieurs conditions :

- Présenter une conductivité électronique élevée, 10 à 100 S.cm^{-1} ,
- Être stable chimiquement jusqu'à des pressions partielles d'oxygène de l'ordre de 10^{-20} atm,
- Présenter une bonne activité catalytique vis-à-vis de la réaction entre l'hydrogène gazeux et les ions O^{2-} provenant de l'électrolyte,
- Avoir un coefficient de dilatation compatible avec celui des autres composants de la pile.

Matériaux d'anodes :

- Matériaux à structure perovskite
 - Les titanates

Le titanate de strontium (SrTiO_3) est connu pour être un bon conducteur électronique à faibles pressions partielles d'oxygène, ce qui lui a valu un intérêt pour une utilisation dans les piles à combustible. Différents dopages ont été réalisés de manière à faire apparaître une conductivité ionique. La Figure I-8 montre un exemple de résultats obtenus par Huang et *al.*, [Huang et *al.*, 2007] montrant des conductivités électriques de l'ordre de 100 S.cm^{-1} à 800°C pour deux titanates différents. Ce type de comportement est caractéristique d'une conduction de type métallique, avec une résistance qui augmente en fonction de la température. Ce phénomène a été expliqué par le fait que la conduction dans ce type de matériaux est majoritairement électronique, le dopage créant des électrons libres sur la bande de conduction.

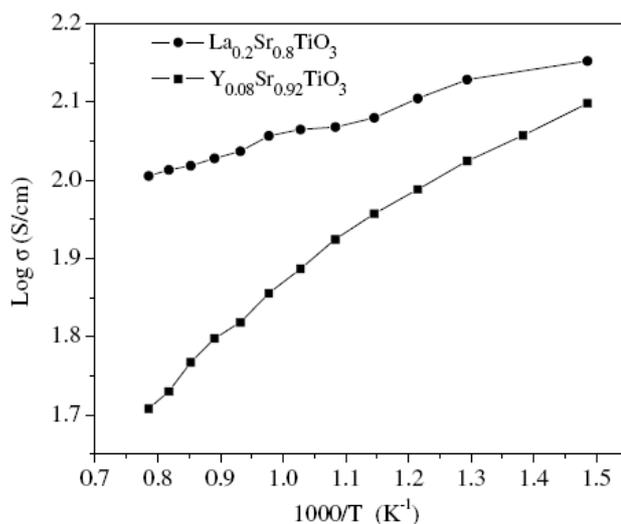


Figure I-8. Évolution de la conductivité électrique (méthode 4 points) en fonction de l'inverse de la température, sous hydrogène pur, pour $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$ et $\text{Y}_{0.08}\text{Sr}_{0.92}\text{TiO}_3$ d'après [Huang et *al.*, 2007]

Ce type de matériaux n'a pas présenté de phases secondaires avec la zircone yttrée. Les résistances spécifiques de surface (notées ASR) varient de 15 à 80 $\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ pour une température de 900°C.

D'autres types de dopages ont été testés, parfois complexes. C'est le cas par exemple de $\text{La}_4\text{Sr}_8\text{Ti}_{11}\text{Mn}_1\text{O}_{38-\delta}$. Ovalle et *al.* [Ovalle et *al.*, 2006] ont montré de très faibles résistances de polarisation pour leurs cellules (Figure I-9).

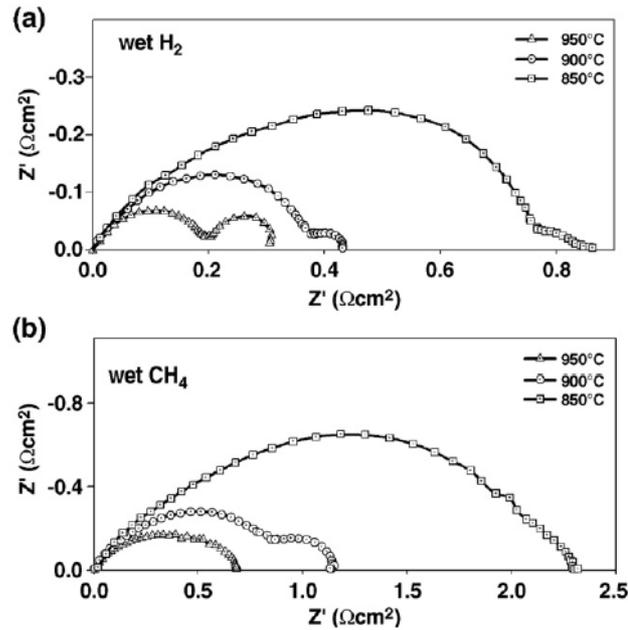


Figure I-9. Résistances de polarisation mesurées par impédance complexe de l'anode $\text{La}_4\text{Sr}_8\text{Ti}_{11}\text{Mn}_1\text{O}_{38.6}$ à différentes températures sous (a) H_2 sec et (b) CH_4 sec d'après [Ovalle et al., 2006]

Les titanates ont montré également une résistance aux sulfures, ce qui leur vaut un intérêt pour les piles fonctionnant avec des hydrocarbures.

- Les chromites

Les chromites de lanthane (LaCrO_3) ont tout d'abord eu un intérêt comme élément interconnecteur dans les empilements de cellules SOFC, en particulier lorsqu'elles sont dopées avec du calcium ou du strontium.

Dans le cas d'une utilisation comme anode, il a été montré que le dopage au strontium diminue la résistance de polarisation, et augmente dans le même temps la stabilité en milieu réducteur et oxydant [Sfeir, 2003]. Un des intérêts les plus attrayants de ces composés est qu'ils ne catalysent pas la réaction de cokéfaction, les rendant intéressants dans le cas d'utilisation avec des hydrocarbures. Il a été par ailleurs montré qu'un dopage par le nickel sur site B (en considérant une pérovskite ABO_3) permet d'améliorer les propriétés catalytiques de ces composés [Sfeir, 2003]. Pudmich et al. [Pudmich et al., 2000] ont quant à eux mesuré la résistance de polarisation de chromites de lanthanes substitués sur les sites A et

B par du strontium et du titane respectivement. Ils ont également constaté des problèmes d'adhérences de leurs couches, après une utilisation de plusieurs semaines (Figure I-10).

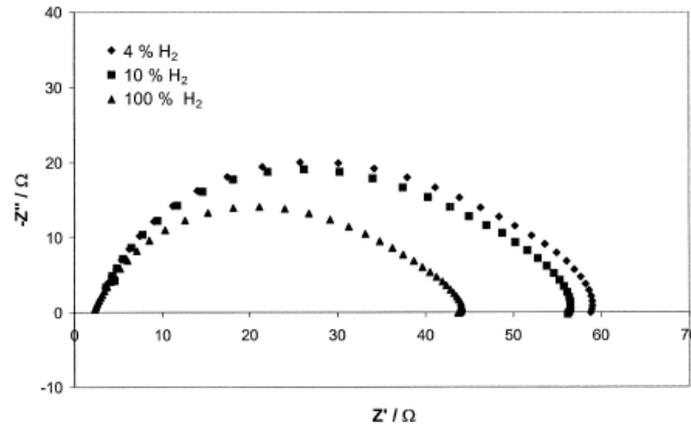


Figure I-10. Spectres d'impédance d'une anode de composition $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Cr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_3$ sous différentes pressions d'hydrogène à 850°C (sur électrolyte YSZ) d'après [Pudmich et *al.*, 2000]

Les matériaux de type pérovskite ont pour l'heure montré de bons résultats, mais bien souvent nécessitent de fortes températures (850°C minimum). L'objectif étant, à terme, de diminuer la température de fonctionnement des SOFC, ces structures restent encore limitées.

- Matériaux à structure fluorite
 - Base zircone

La zircone yttriée (YSZ) reste l'électrolyte le plus utilisé pour la fabrication des piles à combustible. La zircone pure se présente sous forme fluorine uniquement à haute température, introduire un ion trivalent permet de stabiliser cette structure à basse température, et de créer des lacunes d'oxygène. Le matériau devient alors un conducteur ionique. Utiliser ce matériau comme anode est envisageable si l'on introduit une conductivité électronique. Ainsi, le titane présente un large domaine de solubilité dans YSZ, et un tel dopage permet d'introduire une conduction électronique (attribuée généralement à un saut de type « petit polaron ») [Swider et *al.*, 1996]. Holtappels a mis en pratique l'utilisation de ces fluorines [Holtappels et *al.*, 2001], et a montré de bonnes cinétiques d'électrodes à haute température (Figure I-11).

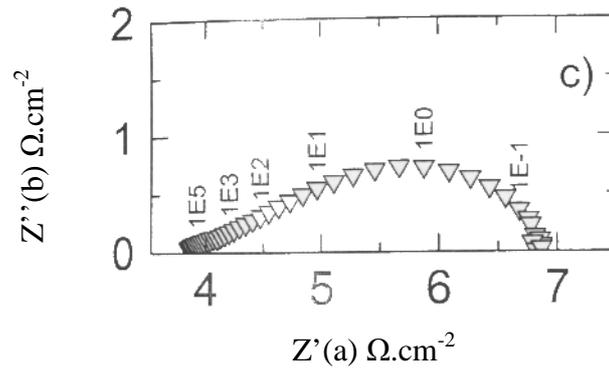


Figure I-11. Spectre d'impédance obtenu pour YtZr ($Y_{0,20}Ti_{0,18}Zr_{0,62}O_{1,90}$) à 1000°C sous 97 % H_2 + 3 % H_2O d'après [Holtappels et al., 2001]

Un des avantages certains de ce type de matériau est leur compatibilité thermique et chimique avec l'électrolyte, dans le cas où l'on utilise YSZ.

- Bases cérines

Tout comme la zircone yttrée, la cérine CeO_2 a montré de bonnes performances en tant qu'électrolyte, en particulier lorsque le cérium est substitué par du gadolinium (GDC) ou du samarium (SDC). Ces matériaux déjà bien connus dans les domaines de la catalyse ont montré de très bonnes conduction ioniques à température intermédiaire (500 - 700°C) [Steele, 2000]. Seulement, ces composés sont beaucoup moins stables en milieu réducteur que la zircone yttrée. Ainsi, l'utilisation de cérine comme électrolyte en présence d'hydrogène a montré une réduction d'ion Ce^{4+} en ions Ce^{3+} , ce qui a pour effet direct d'apporter une conduction électronique. Ceci explique que ces électrolytes sont le plus souvent utilisés dans le cas où le combustible est du méthane. Cet effet négatif dans le cas d'un électrolyte peut devenir un avantage dans le cas d'une utilisation comme anode. Malheureusement, la conduction électronique créée par les ions Ce^{3+} n'est pas suffisante pour donner de bonnes cinétiques d'électrodes. C'est pour ces raisons que les cérines dopées sont beaucoup plus utilisées dans le cas de cermets avec du nickel, qui apporte une bonne conduction électronique.

- Cermet Ni - YSZ

Les matériaux présentés jusqu'ici sont tous des matériaux « purs » dans le sens où l'on utilise qu'une seule phase pour apporter toutes les conditions nécessaires au fonctionnement de

l'anode. Historiquement, les premières anodes performantes étaient constituées d'un matériau composite.

Pour remédier à toutes les exigences des matériaux d'anode, l'idée a été d'utiliser une phase métallique pour apporter une conduction électronique, ainsi qu'une phase céramique pour amener une conduction ionique, le tout restant dans un réseau poreux de manière à faciliter l'apport et l'évacuation des gaz. On appelle communément ces anodes des cermets (céramique - métallique).

L'utilisation d'un tel composite permet de s'affranchir de plusieurs problèmes rencontrés avec les matériaux classiques. En effet, la phase céramique est souvent composée du même matériau que l'électrolyte, et c'est très souvent ce matériau qui impose son coefficient de dilatation thermique lors du chauffage. Par ailleurs, chaque matériau apportant une contribution électrique spécifique, (le nickel apportant une conduction électronique de l'ordre de 10^4 S.cm^{-1} et l'électrolyte une conduction ionique élevée), on peut s'attendre par conséquent à de meilleures cinétiques d'électrode.

Une contrepartie à ces avantages est une problématique de mise en forme de cette anode. En effet, outre le fait que les phases métalliques et céramiques ne doivent pas former de phase ternaire dégradant le fonctionnement de la pile, il est surtout difficile de faire cohabiter ensemble, métal, céramique et porosité. La Figure I-12 montre le schéma idéal d'une anode basée sur un électrolyte YSZ.

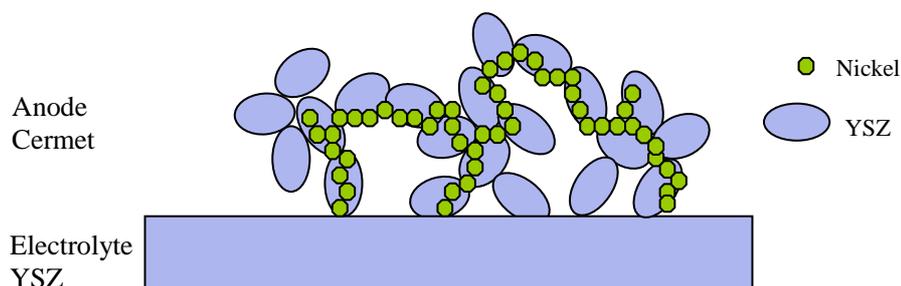


Figure I-12. Schéma d'un cermet Ni - YSZ idéal

Chaque constituant a donc un rôle important. Le nickel est un bon électrocatalyseur d'oxydation de l'hydrogène et permet également un collectage du courant. Il est donc

nécessaire que ce dernier percole sur toute la couche, pour obtenir les meilleures performances. YSZ joue également deux rôles. Il apporte les ions oxygène jusqu'au nickel pour réagir et il permet également d'obtenir un coefficient de dilatation thermique proche de l'électrolyte support.

Pour optimiser la synthèse d'un tel composite, il est donc nécessaire de contrôler la quantité relative de chacun des composés, ainsi que la taille des grains qui sont mis en jeu.

Comme explicité précédemment, la composition d'un cermet doit être contrôlée afin d'obtenir la percolation électrique de l'ensemble Ni - YSZ, tout en conservant une bonne conduction ionique. Diverses études ont été menées afin d'étudier la composition de ces cermets. Ainsi, il a été montré que pour obtenir une bonne percolation électrique, deux paramètres sont essentiels : la granulométrie ainsi que la quantité respective de chaque phase.

La Figure I-13 montre l'évolution de la conductivité en fonction de la quantité de nickel dans le cermet. Anselmi-Tamburini et *al.* [Tamburini et *al.*, 1998] ont montré une percolation des grains de nickel à hauteur de 35 % en utilisant une synthèse par combustion (SHS). Seulement, aucune information relative à la taille des grains respectifs à chaque phase n'est donnée.

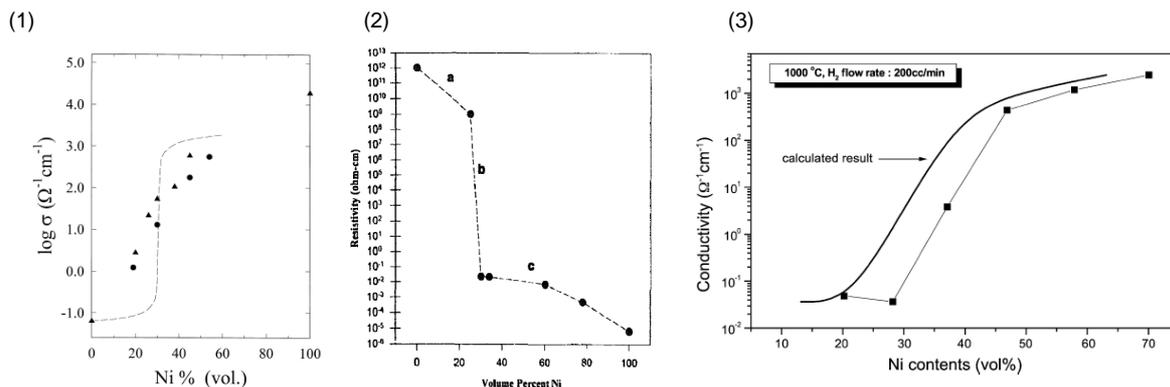


Figure I-13. Mesure de la conductivité électrique en fonction de la quantité de nickel dans le cermet d'après : (1) [Tamburini et *al.*, 1998] à 1000°C, (2) [Sundeen et *al.*, 1997] à 900°C, et (3) [Lee et *al.*, 2002] à 1000°C

J. E. Sundeen et *al.* [Sundeen et *al.*, 1997] ont également montré une percolation à hauteur de 35 % de nickel. Ces auteurs ont également observé une évolution de la taille des grains

respectifs de chacune des phases en fonction de la température (phénomène de frittage) montrée dans le Tableau I-3.

Température de frittage (°C)	Taille des grains de ZrO ₂ (nm)	Taille des grains de Ni (nm)	Ratio de la taille des grains de Ni - ZrO ₂	Valeurs de la résistance à température ambiante (Ω.cm ⁻²)
800	35	50	1,4	160
900	45	75	1,7	225
1000	54	95	1,8	240
1100	67	120 ; 250 (bimodal)	1,8 ; 3,7	120

Tableau I-3. Évolution de la taille respective des grains de chaque phase dans un cermet Ni - ZrO₂ (calculée en moyennant la taille des grains observés par MEB) d'après [Sundeen et al., 1997]

Enfin, Lee et al. [Lee et al., 2002] ont observé une percolation à hauteur de 40 % de nickel. La Figure I-14 montre également l'évolution de la taille des grains respectifs, en fonction de la fraction de nickel à 1000°C. Cette figure montre également une croissance des grains de nickel lorsque sa fraction augmente.

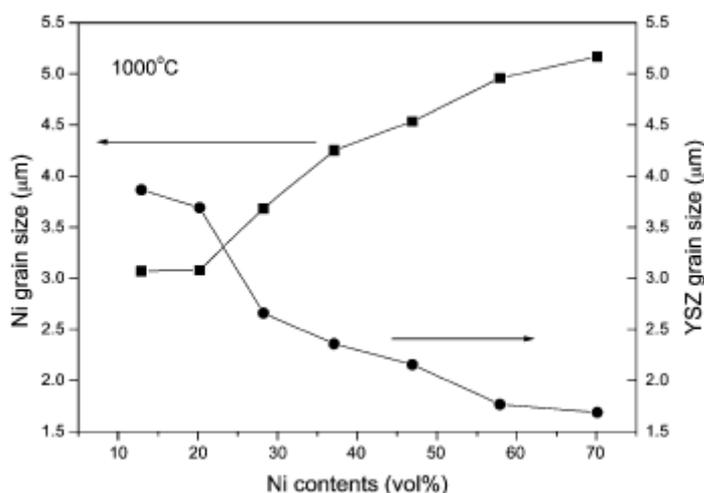


Figure I-14. Évolution de la taille respective des grains de Ni et de YSZ dans un cermet à 1000°C en fonction de la fraction de nickel d'après [Lee et al., 2002]

Ces différentes études ont montré que le seuil de percolation est atteint à hauteur de 35 % de nickel dans le cermet, pour des tailles de grains ayant un ordre de grandeur similaire (ratio $d(\text{Ni}) / d(\text{YSZ}) \sim 1$).

- Cermet Ni - GDC

Comme expliqué dans la partie bases cériques, la substitution de la cériine par du gadolinium (GDC) ou du samarium (SDC) a permis de mettre en évidence des conductivités ioniques particulièrement élevées, supérieures à YSZ (Figure I-15) [Doshi *et al.*, 1999].

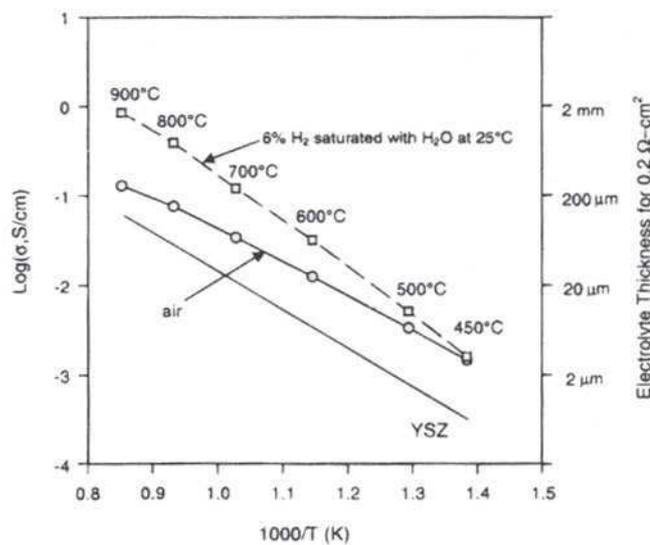


Figure I-15. Comparaison de la conductivité de GDC et de YSZ en fonction de la température d'après [Doshi *et al.*, 1999]

Outre l'utilisation possible comme anode (apport d'une conduction électronique en milieu réducteur), l'intérêt principal de ces matériaux est de remplacer la traditionnelle zircone yttrée dans les cermets, afin de pouvoir diminuer la température de fonctionnement. Cette utilisation s'est révélée possible étant donné que le nickel ne forme pas de phase supplémentaire avec GDC. De plus, de nombreux auteurs ont remarqué que ces conducteurs ioniques inhibent la cokéfaction, prolongeant ainsi la durée de vie des anodes [Olga *et al.*, 1999].

Seulement, il a été vu que ces matériaux peuvent présenter une conduction électronique en milieu réducteur. Ceci est bien entendu un avantage dans le cas où le matériau est utilisé comme anode pure, mais il peut devenir un désagrément lors de l'élaboration et/ou du

fonctionnement dans le cas d'un cermet. En effet, la plupart des cermets sont préparés de manière similaire, consistant à élaborer un mélange de poudre d'oxyde de nickel et d'électrolyte (soit par mélange direct de poudre, soit par des techniques chimiques), qui est ensuite déposé sur l'électrolyte central. Ainsi, le fonctionnement du cermet nécessite une étape préalable de réduction de NiO. Cette réduction ne doit pas affecter le fonctionnement final du cermet. De plus, la conduction électronique de GDC doit être minimisée pour ne pas court-circuiter la pile. Ceci explique pourquoi ces cermets ne sont utilisés qu'avec du méthane ou d'autres hydrocarbures, ces derniers étant moins réducteurs que l'hydrogène.

I-4) Piles de type SOFC monochambres - État de l'art

I-4-1) Principe général des SOFC monochambres

Le principe général de ce type de pile, appelé monochambre ou SCFC pour « Single Chamber Fuel Cell », est représenté sur la Figure I-16. Pour une pile à combustible conventionnelle à deux compartiments (Figure I-16 à gauche), 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.

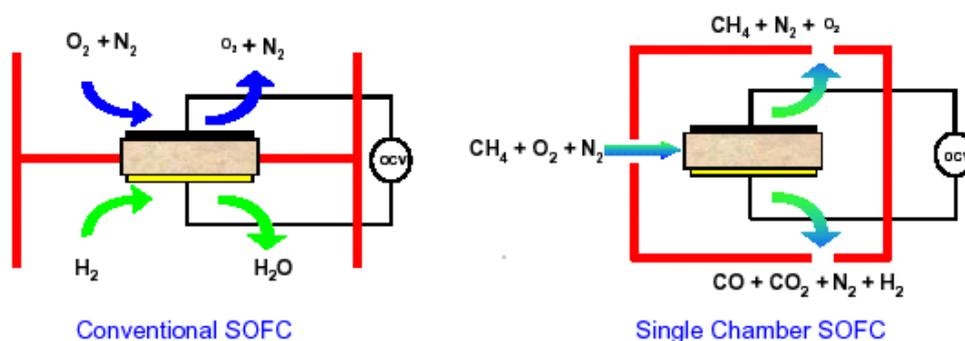


Figure I-16. Schéma de principe de fonctionnement de piles de type SOFC conventionnelles et monochambres d'après [Gauckler et al. 2004]

Dans le cas d'une configuration non conventionnelle à une seule chambre (Figure I-16 à droite), l'anode et la cathode sont exposées en même temps au mélange combustible / comburant.

Il existe trois géométries possibles pour les piles SOFC monochambres (Figure I-17 a-c) : dans le cas de piles de type a) et b), les électrodes sont déposées sur les faces opposées de l'électrolyte et c'est la géométrie typique des piles conventionnelles. Pour les piles avec la géométrie illustrée dans la Figure I-17 a) le mélange gazeux est envoyé premièrement à la cathode où à lieu la réduction de l'oxygène et ensuite il passe à l'anode pour l'oxydation du combustible. Dans le cas des piles avec la géométrie b) le mélange gazeux est envoyé simultanément vers les deux électrodes. D' autre part, pour les piles de type c) les électrodes sont disposées sur la même face de l'électrolyte (coplanaire), ce qui les fait aussi considérer comme des «piles à combustible à migration de surface».

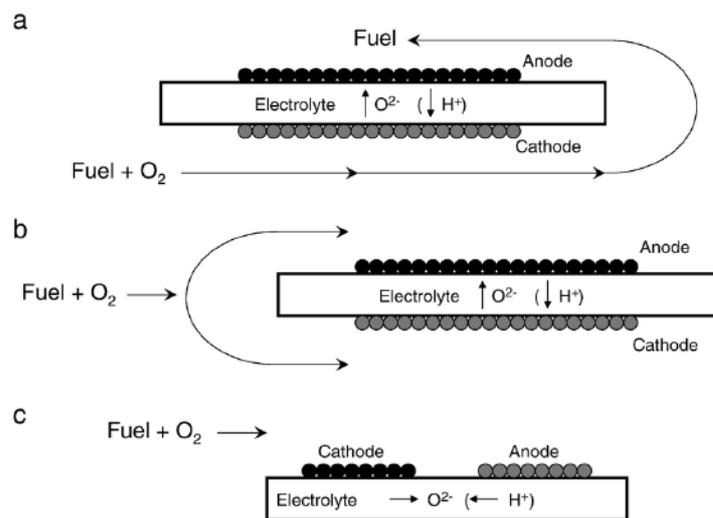


Figure I-17. Trois géométries de piles de type SOFC monochambres d'après [Hibino et al., 2007]

Pour les trois géométries différentes, 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. Par conséquence, les SOFC génèrent une tension en circuit ouvert (OCV pour Open Circuit Voltage en anglais) quand chaque électrode est idéalement sélective à la réaction d'électrode correspondante. Un manque de sélectivité de l'une des électrodes (par exemple réduction d'oxygène sur le matériau d'anode) entrainera une diminution du potentiel mixte pour la réaction d'électrode et donc une diminution de la FEM. Un autre facteur diminuant la

FEM est la réaction chimique directe du combustible avec l'oxydant en phase gazeuse ou sur la surface d'électrode, en créant aussi une perte de rendement au niveau de la cellule. Une interprétation théorique de ces facteurs a été faite par Riess et *al.* [Riess et *al.*, 1995], [Riess et *al.*, 2005].

I-4-2) Évolution des SOFC monochambres d'après T. Hibino

Le concept de pile monochambre n'est pas nouveau puisqu'un article de Bin Zhu et *al.* [Zhu et *al.*, 1999] sur les systèmes SOFC non conventionnels mentionne qu'il a été proposée par Dyer en 1990 [Dyer, 1990]. Mosely et *al.* [Mosely et *al.*, 1990] se sont également intéressés à ce type de montage en faisant l'analogie avec les capteurs potentiométriques. Selon T.W. Napporn [Napporn et *al.*, 2004], l'idée initial daterait même de 1961 [Eyraud et *al.*, 1961]. Néanmoins, le premier développement avec ce concept de piles SOFC a été réalisé par Hibino et Iwahara en 1993 [Hibino et *al.*, 1993], qui ont utilisé pour le test de la pile SC-SOFC un mélange air / méthane à haute température. Ils ont utilisé un électrolyte support de zircone yttrée (YSZ), un cermet Ni - YSZ (ou Pt) pour l'anode, et Au pour la cathode. Il en a résulté une FEM de 350 mV et une densité de puissance de 2,3 mW.cm⁻² à 950°C pour un ratio CH₄ / O₂ = 2:1. Des mesures sur demi-cellules ont été effectuées avec ces électrodes en mode double-chambre. Une oxydation partielle du méthane par l'oxygène est observée au niveau du cermet de l'anode Ni - YSZ à un flux très grand, tandis que pour la cathode (Au), aucune réaction entre le méthane et l'oxygène n'a eu lieu. Les potentiels du cermet Ni - YSZ et de la cathode Au étaient respectivement de -900 mV et -200 mV, par rapport à une électrode de référence de Pt exposé à l'air. Ils ont conclu, que les valeurs de la FEM observées sont dues au gradient de concentration d'oxygène locale. Ce gradient est obtenu à cause de la différence d'activité catalytique entre les deux électrodes pour l'oxydation partielle du méthane avec l'oxygène.



Les mesures sur les demi-cellules ont montré aussi que le potentiel de la cathode était beaucoup plus élevé que le potentiel de l'anode, indiquant que la cathode Au est inerte, pas seulement pour la réaction (I-5), mais aussi pour la réaction (I-8). Ils ont estimé que ce comportement de la cathode Au aboutit à la fois à une faible tension et à une mauvaise densité de puissance. Hibino et *al.* ont amélioré ultérieurement les performances des piles monochambres en remplaçant YSZ par des conducteurs protoniques tels que $\text{SrCe}_{0,95}\text{Yb}_{0,05}\text{O}_{3-\alpha}$ [Hibino et *al.*, 1994] et $\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\alpha}$ [Asano et *al.*, 1995]. Par exemple, les piles à base de $\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\alpha}$ montrent une FEM de 760 mV et une densité de puissance de 166 mW.cm^{-2} à une température de 950°C . Ils ont expliqué que l'amélioration des performances était probablement liée à la haute activité catalytique de la cathode Au pour la réaction (I-9), montrée ci-dessous, plutôt que la réaction (I-8).



Toutefois, ils ont également souligné la faible stabilité chimique de l'électrolyte BaCeO_3 vis-à-vis du CO_2 . Ces matériaux réagissent avec le CO_2 pour former des carbonates en dessous de 1200°C [Scholten et *al.*, 1993]. Le manque de stabilité chimique a retardé le développement des piles de type SOFC monochambres depuis plusieurs années.

Des résultats significatifs pour les SOFC monochambres ont été obtenus en 1999 [Hibino et *al.*, 1999]. Hibino et *al.* ont utilisé une cellule conventionnelle Ni / YSZ / $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ (LSM) en configuration SOFC monochambre. Ils ont obtenu avec cette configuration de cellule, à la température de 950°C une FEM de 795 mV et une densité de puissance de 121 mW.cm^{-2} , ce qui signifie que le LSM fonctionne mieux que l'or comme cathode dans la monochambre. L'ajout de 25 % molaire d'oxyde de cérium enrichie au gadolinium (GDC) pour l'anode et de 15 % molaire de MnO_2 pour la cathode a amélioré la performance des piles passant à une FEM de 833 mV et une densité de puissance de 162 mW.cm^{-2} (Figure I-18). Hibino et *al.* ont aussi montré que cette configuration de cellule pouvait être utilisée pour les cellules avec une géométrie de type B (les électrodes sur les faces opposées de l'électrolyte), mais aussi pour les cellules avec une géométrie de type C (électrodes coplanaires) comme nous l'avons vu dans la Figure I-17 [Hibino et *al.*, 2000].

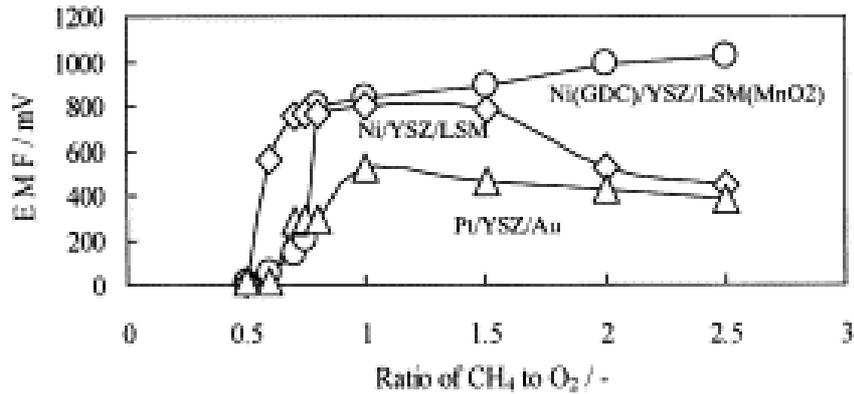


Figure I-18. Évolution de la tension en circuit ouvert des trois systèmes de piles de type SOFC monochambres à 950°C suivant le ratio CH₄ / O₂ à un débit total de 18 L.h⁻¹ d'après [Hibino et al., 2000]

De plus, les cellules avec les électrodes en géométrie coplanaire ont montré que plus la distance entre les électrodes diminue, plus la densité de puissance augmente (Figure I-19). L'utilisation d'un film d'électrolyte fin dans cette configuration de pile diminue également la résistance ohmique de la pile.

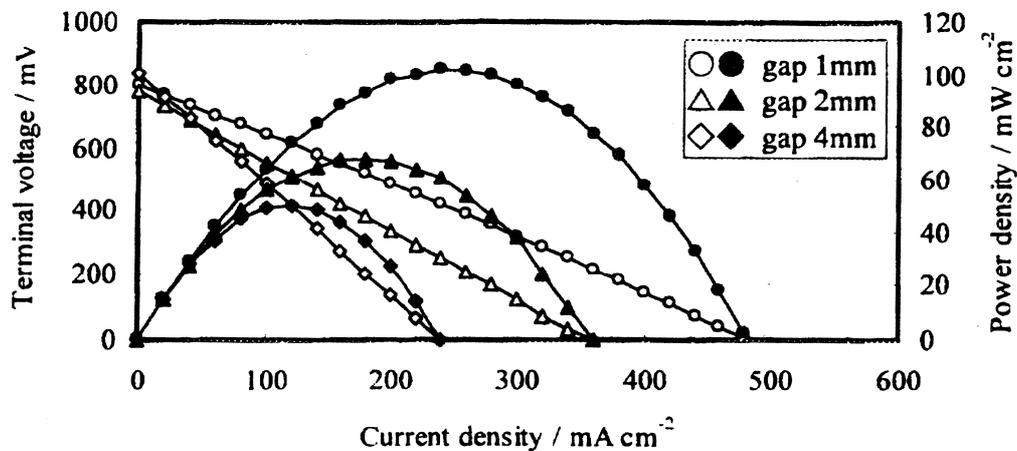


Figure I-19. Performances d'une pile SCFC Ni (25 wt. % GDC) / YSZ / LSM (15 wt. % MnO₂) à électrodes coplanaire sous un mélange air / méthane (CH₄ / O₂ = 1) à un débit total de 18 L.h⁻¹ à 950°C en fonction de la distance entre les électrodes (gap) d'après [Hibino et al., 2000]

Pour réduire la température de fonctionnement des piles monochambres, Hibino et al. ont utilisé des électrolytes à base de cérium pour les deux géométries de piles (face opposées et coplanaire) [Hibino et al., 2000], [Hibino et al., 2002]. Comme nous l'avons mentionné précédemment, les électrolytes à base de cérium présentent une conductivité ionique plus importante que celle de YSZ, mais ils peuvent devenir semiconducteur de type *n* en milieu

réducteur. Ceci entraînerait des diminutions de FEM. Toutefois, à plus basse température et dans les conditions des piles monochambres (mélange air / hydrocarbure), le milieu est beaucoup moins réducteur, d'où l'intérêt des électrolytes à base de cérine. Les cellules, avec les électrodes déposés dessus-dessous (géométrie b), ont la configuration Ni - SDC / $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ (SDC) / $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ (épaisseur 0,15 mm pour l'électrolyte) (Figure I-20). Sous mélange air / éthane ($\text{C}_2\text{H}_6 / \text{O}_2 = 1:1$) à 500°C , une tension en circuit ouvert d'environ 900 mV et une densité de puissance de $400 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ont été mesurées.

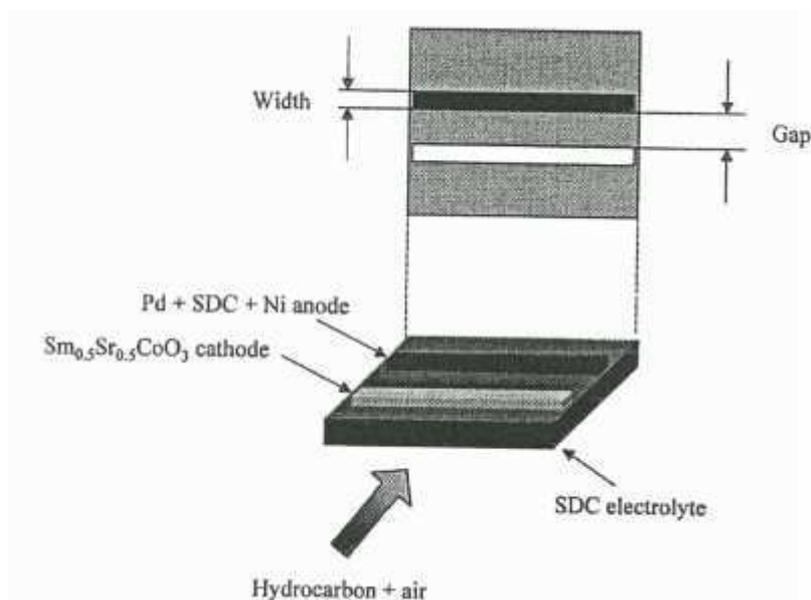


Figure I-20. Schéma d'une pile avec la disposition et la distance entre les électrodes coplanaires Pd et Ni - SDC (pour l'anode) et SSC (pour la cathode) d'après [Hibino et al., 2002]

D'autre part, les cellules avec les électrodes déposées en géométrie coplanaire (géométrie C), avec la même composition d'électrolyte mais une épaisseur de 2 mm, et une distance de 0,5 mm entre les électrodes, dans la même atmosphère gazeuse, fournissent une FEM d'environ 800 mV et une densité de puissance de $200 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

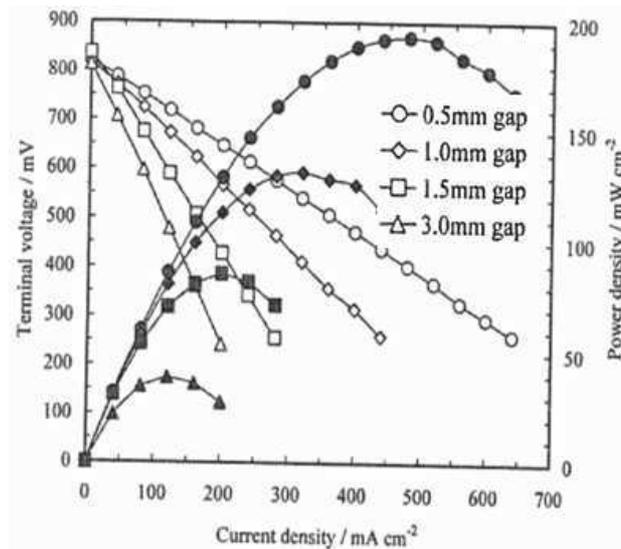


Figure I-21. Performances d'une pile SCFC Ni - SDC / SDC / SSC à électrodes coplanaires sous un mélange air / éthane (16 % volumique C₂H₆ dans l'air) à 600°C en fonction de la distance entre les électrodes (gap) d'après [Hibino et al., 2000]

Les analyses des gaz à la sortie, pour les mêmes électrodes Ni - SDC pour l'anode et SSC pour la cathode, en double-chambre ont montré que le cermet Ni - SDC a un effet catalytique pendant l'oxydation partielle de l'éthane dans l'oxygène, tandis que SSC est inerte de point de vue catalytique pendant l'oxydation de l'éthane. Considérant la résistance de polarisation très faible observée, ils ont conclu que le cermet pour l'anode Ni - SDC améliore la catalyse partielle de l'éthane et ultérieurement de l'hydrogène et de l'oxydation de CO, tandis que la cathode SSC catalyse de manière sélective la réduction de l'oxygène seul.

Hibino et al. ont également obtenu des résultats assez importants avec la même configuration des cellules que précédemment (Ni - SDC / SDC / SSC) en utilisant d'autres hydrocarbures pour des SOFC monochambres [Hibino et al., 2000], [Hibino et al., 2001]. Les tests de piles ont été effectués pour des mélanges de méthane, éthane, propane ou butane avec l'air entre 300°C et 400°C. À 400°C, les piles montrent de bonnes performances sauf avec le méthane. Le méthane n'est plus oxydé, même en présence du cermet Ni - SDC à moins de 500°C. À 300°C, il y a une grande différence entre les densités de puissance obtenues avec les trois autres hydrocarbures : éthane (16 mW.cm⁻²) < propane (19 mW.cm⁻²) < butane (38 mW.cm⁻²) (Figure I-22).

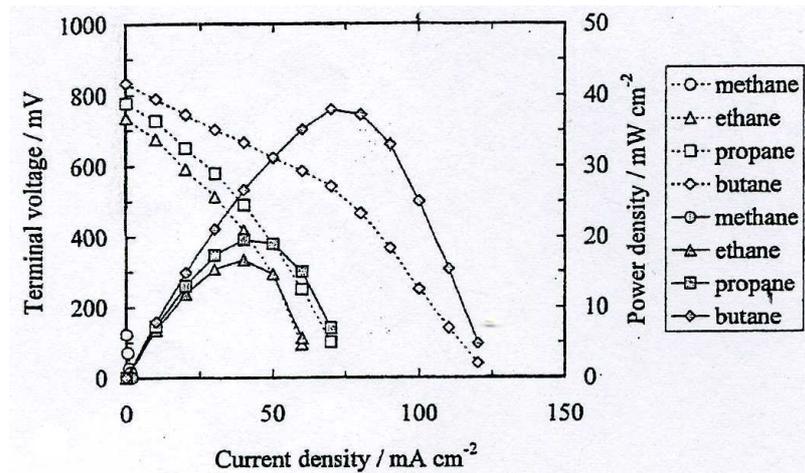
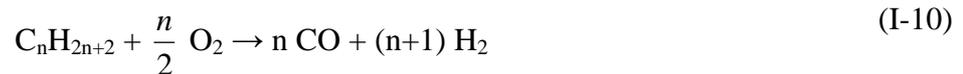


Figure I-22. Performances d'une pile SCFC Ni - SDC / SDC / SSC sous différents hydrocarbures dans l'air à 300°C (épaisseur de l'électrolyte SDC égal à 0,15 mm) d'après [Hibino et al., 2001]

L'augmentation de la puissance avec la longueur de la chaîne carbonée de l'hydrocarbure est expliquée par l'augmentation de la réactivité de l'hydrocarbure et donc de la formation de CO et H₂ par oxydation partielle :



La température optimale de fonctionnement d'une pile monochambre sera donc fonction de l'hydrocarbure choisi. Il est important de noter que la température indiquée dans les tests est la température imposée par le four. Néanmoins, de forts effets exothermiques apparaissent. Dans une expérience d'Hibino, deux thermocouples ont été montés sur la surface de l'anode et de la cathode, et un troisième a été placé à 5 mm de distance de la surface de l'anode. À l'introduction du mélange air / butane, la température du four était de 450°C. Celle des électrodes a atteint rapidement 600°C, et s'est stabilisée vers 645°C pour l'anode, et 640°C pour la cathode. La réaction d'oxydation partielle du butane est en effet très exothermique.



I-4-3) Effet exothermique

L'effet exothermique a entraîné une augmentation de la température de plus de 100°C à l'anode, effet qui s'est propagé à la cathode par conduction thermique à travers l'électrolyte.

Donc, cet effet est aussi favorable pour augmenter les performances de piles car l'augmentation de la température permet de diminuer la résistance interne de la pile.

Les performances des piles SOFC monochambres ont été également améliorées pour l'utilisation des mélanges air / méthane [Hibino et *al.*, 2002]. Comme indiqué précédemment, le cermet Ni - SDC pour l'anode ne peut pas catalyser l'oxydation partielle du méthane au dessous de 500°C. Néanmoins, l'ajout d'une petite quantité de Pd (0,145 mg.cm⁻²) à l'anode a beaucoup aidé la réaction de formation de l'hydrogène et de CO dans ces conditions, d'où la valeur de la FEM d'environ 900 mV et des résistances de polarisation très petites. Les valeurs des densités de puissance atteintes sont de 644, 467 et 269 mW.cm⁻² à 550, 500 et respectivement 450°C.

Plus récemment Hibino et *al.* ont développé deux anodes supports de Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95} (GDC) pour travailler à des températures très basses (200 - 300°C). Ils ont fabriqué des films fins d'électrolyte en GDC et des anodes poreuses Ni - SDC par sérigraphie [Hibino et *al.*, 2005]. Deux métaux nobles, Ru et Pd, ont été testés en tant que catalyseurs pour l'oxydation partielle du butane par l'oxygène. Il a été observé que le ruthénium aide la réaction de formation de H₂ et de CO, beaucoup plus que le palladium à des températures comprises entre 200 et 300°C. En conséquence, des valeurs stables de la densité de puissance comprise entre 44 et 176 mW.cm⁻² ont été obtenues à la température du four de 200 et 300°C. Dans la gamme des températures testées, la température réelle de la cellule est montée d'environ 150°C grâce à la chaleur libérée par la réaction d'oxydation partielle. Comme décrit par ailleurs, Shao et *al.* ont récemment réussi de la même manière à maintenir la température d'une cellule entre 500 et 600°C en absence d'un système de chauffage externe [Shao et *al.*, 2005]. Hibino et *al.* ont aussi montré que l'ajout d'une couche mince de BaCe_{0,8}Y_{0,2}O_{3-α} dans la composition de l'électrolyte GDC augmente la résistance à la réduction de celui-ci, dans des atmosphères réductrices [Hibino et *al.*, 2006]. L'utilisation de l'hydrogène comme combustible pour une cellule testée en configuration double-chambre, et l'ajout du BaCe_{0,8}Y_{0,2}O_{3-α} dans l'électrolyte GDC a permis d'obtenir des valeurs de tensions plus grandes d'environ 100 mV, que les tensions obtenues avec l'électrolyte GDC simple, à des températures comprises entre 500 et 700°C. Les multi - couches d'électrolyte peuvent être aussi utilisées pour les SOFC monochambres pour des tests réalisés sous mélange air / méthane, où les valeurs de la FEM sont entre 880 et 950 mV à des températures du four comprises entre 400 et 500°C.

À la suite des efforts déployés par Hibino et *al.* pour l'amélioration des performances des piles SOFC monochambres, les valeurs de densité de puissance ont augmenté

significativement de $2,3 \text{ mW.cm}^{-2}$ en 1993 à 644 mW.cm^{-2} à présent. La température de fonctionnement des piles SOFC monochambres a été diminuée aussi de 950 à 200°C. Le Tableau I-4 récapitule les résultats des performances des systèmes développés par Hibino et *al.*

Performances of SC-SOFCs reported by Hibino et al

Electrolyte	Thickness/mm	Anode	Cathode	Fuel	Type	Furnace temperature/°C	OCV/mV	Peak power density/mW cm ⁻²	Ref.
YSZ	0.5	Ni-YSZ	Au	CH ₄	B	950	350	2	[17]
SrCe _{0,95} Yb _{0,05} O _{3-α}	0.5	Pt	Au	CH ₄	B	950	660	21	[18]
BaCe _{0,8} Y _{0,2} O _{3-α}	0.5	Pt	Au	CH ₄	B	950	760	166	[19]
YSZ	0.5	Ni-GDC	LSM- MnO ₂	CH ₄	B	950	833	162	[21]
YSZ	0.3	Ni-GDC	LSM- MnO ₂	CH ₄	B	950	ca. 800	204	[22]
YSZ	0.5 (gap=1 mm)	Ni-GDC	LSM- MnO ₂	CH ₄	C	950	ca. 800	102	[22]
La _{0,9} Sr _{0,1} Ga _{0,8} Mg _{0,2} O ₃	0.18	Ni-SDC	SSC	C ₂ H ₆	B	600	ca. 1000	ca. 350	[26]
SDC	0.15	Ni-SDC	SSC	C ₂ H ₆	B	500	ca. 900	403	[23]
SDC	2.0 (gap=0.5 mm)	Ni-SDC	SSC	C ₂ H ₆	C	500	ca. 800	ca. 75	[24]
SDC	0.15	Ni-SDC- Pd	SSC	CH ₄	B	550	ca. 800	644	[28]
SDC	0.15	Ni-SDC	SSC	C ₄ H ₁₀	B	300	ca. 800	38	[27]
GDC	0.02	Ni-SDC- Ru	SSC	C ₄ H ₁₀	B	200	ca. 900	44	[29]
GDC/BCY/GDC	0.03	Ni-SDC	SSC	CH ₄	B	450	ca. 900	302	[31]

Tableau I-4. Tableau récapitulatif des performances de piles de type SOFC monochambres reporté par [Hibino et *al.*, 2007]

Outre les travaux d'Hibino, on peut recenser d'autres études utilisant principalement des électrolytes à base de cériine.

I-4-4) Progrès récents des SOFC monochambres

I-4-4-1) SOFC monochambres à base de cériine et autres électrolytes

En 2004, Suzuki et *al.* ont mis en forme une cellule monochambre avec Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9} (SDC) pour l'électrolyte, un cermet Ni - SDC pour l'anode et un mélange de SDC et La_{0,8}Sr_{0,2}Co_{0,2}Fe_{0,8}O₃ (LSCF) pour la cathode [Suzuki et *al.*, 2004]. L'influence de la composition de la cathode sur la tension et le potentiel de la cathode de la pile a été étudiée sous mélange air / propane à des températures du four comprises entre 550 et 650°C. Tant la FEM que le potentiel cathodique ont diminué avec l'augmentation de la quantité de SDC dans la composition SDC - LSCF. Ils ont expliqué que l'ajout de SDC dans la cathode diminue le

nombre des sites catalytiques actifs de LSCF pour l'oxydation du combustible, et améliore la sélectivité de la cathode vers la réduction de l'oxygène.

En 2004 également, Shao et *al.* ont mentionné le composé $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ comme nouveau matériau pour la cathode des piles SOFC mono et double chambres [Shao et *al.*, 2004]. La résistance de polarisation à l'interface entre la cathode BSCF et l'électrolyte SDC est très basse sous air avec des valeurs de 0,055 - 0,071 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ à 600°C et de 0,51 - 0,60 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ à 500°C. Les performances de la cathode BSCF ont été premièrement testées dans une cellule double chambre avec la composition de pile Ni - SDC / SDC / BSCF, où une fine couche d'électrolyte SDC (20 μm) a été déposé sur l'anode Ni - SDC. Le BSCF a permis d'obtenir des valeurs de la FEM d'environ 1010 mV et de densité de puissance de 402 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ quand l'hydrogène est utilisé comme carburant et l'air comme gaz pour la cathode. Le BSCF a été testé aussi par la suite en configuration monochambre sous mélange $\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2:\text{He} = 4:9:36$, et la densité de puissance obtenue est de 358 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ à 525°C (température du four). Des améliorations significatives ont été observées en mélangeant le BSCF avec 30 % en masse de poudre SDC, la densité de puissance à 500°C a augmenté à 440 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

En 2005, Buergler et *al.* améliorent les matériaux d'anode pour les piles SOFC monochambres basées sur Ni - $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ (GDC) / GDC / SSC [Buergler et *al.*, 2005]. Le palladium a été utilisé comme activateur pour l'oxydation partielle du méthane par l'oxygène à l'anode. Bien que ce concept soit similaire à celui montré par Hibino, Buergler et *al.* ajoutent Pd - CeO_2 dans l'anode Ni - GDC. Cette méthode permet de maintenir le palladium dispersé à une taille nanométrique. L'ajout de Pd dans le cermet est de 0,11 % en masse et son influence dans le cermet, sur la tension, a été observée sous mélange gazeux et deux débits totaux différents 260 et 1120 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ entre 500 et 700°C. L'ajout du Pd dans la composition de l'anode augmente la FEM aussi bien à débit faible qu'au débit grand, mais les valeurs de la densité de puissance dépendent du débit ; à débit faible la densité de courant augmente et elle diminue à grand débit. Ils ont conclu que la quantité de Pd ajoutée n'est pas suffisante pour augmenter les performances de l'anode à grand débit.

Les électrolytes signalés à ce jour pour la SOFC monochambre ont été SrCeO_3 ou BaCeO_3 comme conducteurs protoniques et YSZ ou CeO_2 comme conducteurs anioniques. Asahara et *al.* proposent par contre $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ comme électrolyte de monochambre [Asahara et *al.*, 2005].

BaLaIn₂O_{5,5} (BLI) a une conductivité ionique plus élevée qu'YSZ. Pourtant leur utilisation a créé beaucoup de problèmes pour les piles conventionnelles parce l'ion In³⁺ se réduit à basses pressions partielles d'oxygène (côté anodique). En configuration monochambre, pour l'anode, ils ont utilisé un mélange de (La_{0,75}Sr_{0,25})_{0,9}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O₃ avec 5 % en masse de NiO à cause de sa haute activité catalytique pour le méthane, et le SSC à la cathode. Pour pouvoir faire la comparaison, ils ont utilisé aussi YSZ. La FEM enregistrée avec l'électrolyte BLI à 800°C était de 657 mV, valeur qui est près de celle de YSZ, mais par contre la densité de puissance était d'environ 65 mW.cm⁻², ce qui est huit fois plus grand que celle avec YSZ. Ces résultats indiquent que BLI peut être utilisé comme électrolyte pour les piles SOFC monochambres. Les performances obtenues avec des piles SOFC monochambres à base de cériine et d'autre électrolytes sont résumées dans le Tableau I-5.

Performances of SC-SOFCs with doped ceria and other electrolytes

Electrolyte	Thickness/mm	Anode	Cathode	Fuel	Type	Furnace temperature/°C	OCV/mV	Peak power density/mW cm ⁻²	Ref.
SDC	0.5	Ni-SDC	LSCF-SDC	C ₃ H ₈	B	650	ca. 780	210	[42]
SDC	0.02	Ni-SDC	BSCF-SDC	C ₃ H ₈	B	500	ca. 700	440	[43]
SDC	0.02	Ru-CeO ₂ +Ni-SDC	BSCF-SDC	C ₃ H ₈	B	500 → room temperature	ca. 700	247	[30]
GDC	0.29	Pd-CeO ₂ +Ni-GDC	SSC	CH ₄	B	600	680	468	[44]
BLI	0.5	Ni-LSCM	SSC	CH ₄	B	800	657	65	[25]

Tableau I-5. Tableau récapitulatif des performances de piles de type SOFC monochambres à base de cériine et autres électrolytes d'après [Yano et al., 2007]

Les performances des piles à combustible ne dépendent pas seulement des matériaux d'électrodes ou d'électrolytes, mais aussi des paramètres expérimentaux tels que la position des cellules, le flux total et le ratio du mélange air / combustible. Stefan et al. ont testé différentes configurations d'aménagements de gaz pour des piles monochambres sous mélange air / propane comme le montre la Figure I-23 [Stefan et al., 2004].

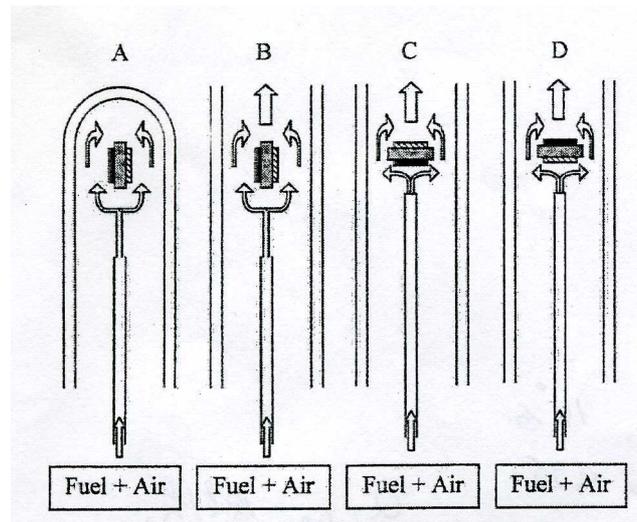


Figure I-23. Différentes configurations de cellules et d'amenées de gaz pour des piles de type SOFC mono-chambres avec : a) tubes fermés, b) tubes parallèles ouverts, c) tube ouvert du côté cathodique et d) tube ouvert du côté anodique d'après [Stefan et al., 2004]

Une cellule a été placée dans un tube fermé (A) ou dans un tube ouvert (B) de manière à ce que les deux électrodes soient parallèles au flux de gaz. Dans deux autres tubes ouverts, ils ont placé d'une part la cathode (C) face au flux du gaz et d'autre part l'anode (D) face au flux de gaz. Ils ont trouvé que la cellule placée dans le tube ouvert avec la cathode face au flux de gaz (C) a donné les meilleures performances sous un flux faible, tandis que la cellule placée dans un tube fermé avec les électrodes parallèles au flux du gaz donne les meilleures performances sous un débit plus grand. De la même façon, Bay et *al.* montrent que la conception des piles influence beaucoup les performances [Bay et *al.*, 1998]. En particulier, le transport de l'hydrogène et du CO de l'anode vers la cathode est préjudiciable pour les performances des piles.

L'influence du flux des gaz du mélange air / combustible pour les performances des SOFC mono-chambres a été observée par plusieurs laboratoires de recherche. Dans presque tous les cas, les performances des piles sont devenues meilleures avec l'augmentation du débit de gaz. Selon Napporn et *al.* [Napporn et *al.*, 2004], [Napporn et *al.*, 2004], Shao et *al.* [Shao et *al.*, 2004] et Suzuki et *al.* [Suzuki et *al.*, 2005], la chaleur dégagée par l'oxydation du méthane ou du propane à l'anode est proportionnelle au débit de gaz à température constante du four, provoquant une augmentation presque linéaire de la température de la cellule avec l'augmentation du flux de gaz. L'augmentation de la température de la cellule améliore la conductivité ionique de l'électrolyte et l'activité catalytique des électrodes. Shao et *al.* ont regardé aussi l'effet des paramètres, tels que la température et le rapport oxygène / propane,

en utilisant des calculs thermodynamiques de l'oxydation partielle d'hydrocarbures à l'anode [Shao et *al.*, 2004]. Dans l'intervalle de température compris entre 400 et 700°C, le ratio idéal oxygène / propane a été estimé entre 2,5 et 3, ce qui a été confirmé aussi expérimentalement. Il semble que les mélanges riches en oxygène sont nécessaires à l'obtention de bonnes performances des cellules, par rapport au mélange stœchiométrique pour l'oxydation partielle du propane par l'oxygène (ratio O₂ : C₃H₈ = 1,5).

Actuellement, de nombreuses études sont en cours dans différents groupes de recherche pour l'amélioration des performances des piles de type SOFC mono-chambres en utilisant diverses techniques novatrices. Les efforts se concentrent sur le développement de nouveaux matériaux pour les électrodes et les électrolytes, mais aussi sur le design des cellules.

I-4-4-2) Nouveau design des SOFC mono-chambres : approche multi-cellule « stack »

Très récemment, dans les derniers travaux publiés par Gauckler et *al.* [Gauckler et *al.*, 2007] et Riess et *al.*, [Riess et *al.*, 2008], proposent des systèmes multi-cellules, approche nécessaire pour valider le concept de piles mono-chambres, et notamment lever le problème majeur du faible taux d'utilisation de carburant. Gauckler et *al.* propose des cellules multi-électrodes en série, avec une miniaturisation possible, mais en restant globalement sur les mêmes géométries que les dispositifs mono-chambres mentionnés auparavant [Gauckler et *al.*, 2007].

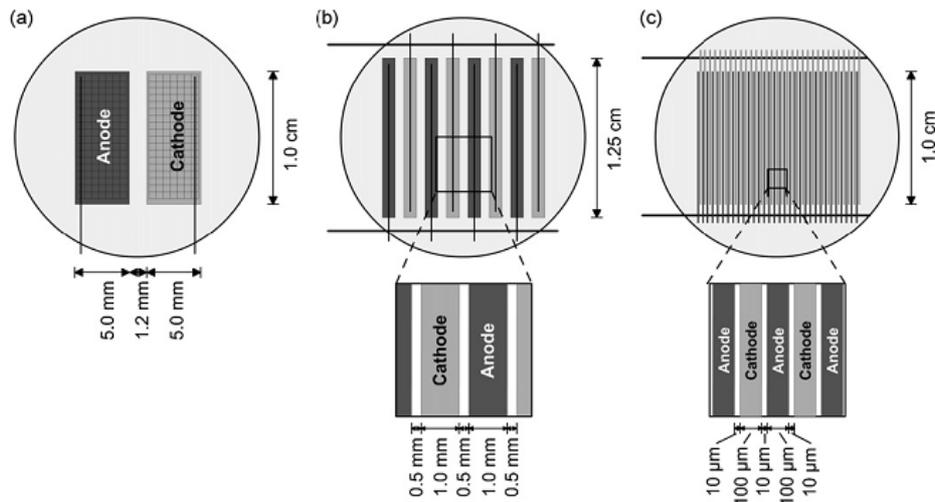


Figure I-24. Dimensionnement pour la préparation d'une pile de type SOFC mono-chambre. (a) Cellule macro-électrodes avec électrodes de 5 mm de largeur et une distance inter-électrode de 1,2 mm ; (b) Cellule multi-électrodes avec quatre cellules connectées parallèlement avec une largeur et longueur des électrodes de 12,5 et 1 mm respectivement ; (c) Cellule micro-électrodes avec une largeur et longueur des électrodes de 1 cm et 100 µm et une distance entre les électrodes de 10 µm d'après [Gauckler et al., 2007]

Riess et al. [Riess et al., 2008] proposent des systèmes plus innovants qu'il appelle « Mixed Reactant Fuel Cell » (MRFC), pour optimiser la réactivité du mélange gazeux. En particulier, une géométrie où l'ensemble du dispositif est poreux (y compris l'électrolyte) et traversé en flux forcé par le mélange gazeux réactionnel (Figure I-25) est recensée. Celle-ci a fait l'objet d'un brevet antérieur [Priestnall et al., 2001] et d'une publication [Priestnall et al., 2002].

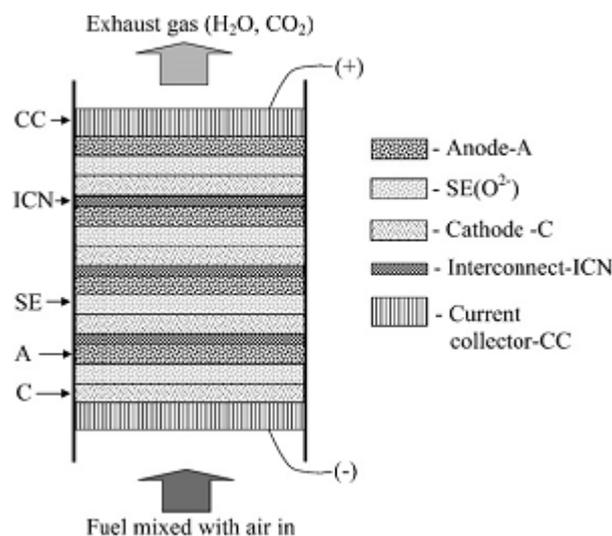


Figure I-25. Système « Mixed Reactant Fuel Cell » d'après [Riess et al., 2008], [Priestnall et al., 2001] et [Priestnall et al., 2002]

I-5) Conclusion du chapitre

En conclusion de cette étude bibliographique, deux poudres d'oxyde de cérium enrichies au gadolinium $\text{Ce}_{0,90}\text{Gd}_{0,10}\text{O}_{1,95}$ (GDC) et au samarium $\text{Sm}_{0,150}\text{Ce}_{0,850}\text{O}_{1,925}$ (SDC) ont été choisies pour la fabrication de l'électrolyte support des piles de type SOFC monochambres. Du côté anodique, des cermets à base de nickel et du matériau d'électrolyte choisi (Ni - GDC et Ni - SDC respectivement) ont été préférés. Pour la cathode, trois matériaux ont été sélectionnés : LSM ($\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$), BSCF ($\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$), et SSC ($\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$) à l'issue de l'étude bibliographique.

CHAPITRE II

Caractérisations des matériaux

SOMMAIRE DU CHAPITRE

II-1) Introduction	50
II-2) Électrolyte	50
II-2-1) Caractérisation des poudres initiales	51
II-2-1-1) Poudre $\text{Ce}_{0,90}\text{Gd}_{0,10}\text{O}_{1,95}$ (GDC)	51
<i>A) Observation par microscopie électronique à balayage (MEB)</i>	<i>51</i>
<i>B) Distribution granulométrique</i>	<i>51</i>
<i>C) Mesure de surface spécifique</i>	<i>51</i>
<i>D) Analyse des phases par diffraction des rayons X (DRX)</i>	<i>52</i>
II-2-1-2) Poudre $\text{Sm}_{0,150}\text{Ce}_{0,850}\text{O}_{1,925}$ (SDC)	52
<i>A) Observation par microscopie électronique à balayage (MEB)</i>	<i>52</i>
<i>B) Distribution granulométrique</i>	<i>53</i>
<i>C) Mesure de surface spécifique</i>	<i>53</i>
<i>D) Analyse des phases par diffraction des rayons X (DRX)</i>	<i>53</i>
II-2-2) Réalisation d'électrolytes supports (pastilles)	54
II-2-2-1) Préparation des pastilles de GDC	54
II-2-2-2) Préparation des pastilles de SDC	56
II-2-3) Caractérisation électrique des pastilles denses	59
II-2-3-1) Appareillage	59
II-2-3-2) Résultats sur les pastilles de GDC et SDC	61
II-3) Électrodes	64

II-3-1) Mise en forme des électrodes par sérigraphie	64
II-3-1-1) La technique de sérigraphie	64
II-3-1-2) L'appareillage	66
II-3-2) Les poudres utilisées pour la cathode	66
II-3-2-1) Caractérisation des poudres initiales	67
<i>II-3-2-1-1) Caractérisation des poudres de composition $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$ (LSM)</i>	67
<i>A) Observation par microscopie électronique à balayage (MEB)</i>	67
<i>B) Distribution granulométrique</i>	68
<i>C) Mesure de surface spécifique</i>	70
<i>D) Analyse des phases par diffraction des rayons X (DRX)</i>	71
<i>E) Stabilité des poudres de LSM sous air et sous atmosphère réductrice (analyse thermogravimétrique)</i>	72
<i>II-3-2-1-2) Caractérisation de la poudre de composition $Sm_{0,5}Sr_{0,5}CoO_3$ (SSC)</i>	75
<i>A) Observation par microscopie électronique à balayage (MEB)</i>	75
<i>B) Distribution granulométrique</i>	75
<i>C) Mesure de surface spécifique</i>	76
<i>D) Analyse des phases par diffraction des rayons X (DRX)</i>	76
<i>E) Stabilité de la poudre de SSC sous air et sous atmosphère réductrice (analyse thermogravimétrique)</i>	76
<i>II-3-2-1-3) Caractérisation de la poudre de composition $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (BSCF)</i>	78
<i>A) Observation par microscopie électronique à balayage (MEB)</i>	79
<i>B) Distribution granulométrique</i>	79
<i>C) Mesure de surface spécifique</i>	79
<i>D) Analyse des phases par diffraction des rayons X (DRX)</i>	80
<i>E) Stabilité de la poudre de BSCF sous air et sous atmosphère réductrice (analyse thermogravimétrique)</i>	80

II-3-2-2) Tests catalytiques des poudres utilisées pour la cathode	82
II-3-2-3) Couches cathodiques sérigraphiées	83
<i>II-3-2-3-1) Condition d'élaboration : préparation des encres, cycle de recuit</i>	<i>84</i>
<i>II-3-2-3-2) Caractérisations physico-chimiques des couches de cathode sérigraphiées</i>	<i>87</i>
<i>II-3-2-3-2-1) Caractérisation texturales des couches sérigraphiées</i>	<i>88</i>
II-3-2-3-3) Caractérisations électriques des couches sérigraphiées	91
<i>II-3-2-3-3-1) Caractérisation de la conductivité électronique des couches sérigraphiées sur alumine support : mesures 4 points</i>	<i>92</i>
A) Rappel de la méthode de Van der Pauw	92
B) Protocole de mesure	94
C) Résultats expérimentaux	95
<i>II-3-2-3-3-2) Caractérisation électrique par spectroscopie d'impédance complexe des couches sérigraphiées sur des pastilles électrolytes supports (cellules symétriques)</i>	<i>96</i>
A) Cathode à base de SSC pur (mesures avec l'impédancemètre HP4192A)	97
B) Cathode à base de SSC pur (mesures avec l'impédancemètre Solartron 1286)	98
C) Cathode à base de $SSC_{0,7}SDC_{0,3}$	100
D) Cathode à base de LSM	102
E) Cathode à base de BSCF	105
F) Résumé des mesures par impédance complexe réalisées sur les couches utilisées pour la cathode	107
II-3-3) Anode	109
II-3-3-1) Caractérisation de la poudre initiale : NiO	109
A) Observation par microscopie électronique à balayage (MEB)	109
B) Distribution granulométrique	110
C) Mesure de surface spécifique	111

<i>D) Analyse des phases par diffraction des rayons X (DRX)</i>	112
II-3-3-2) Couches sérigraphiées	112
<i>II-3-3-2-1) Conditions d'élaboration : préparation des encres, cycle de recuit</i>	113
<i>II-3-3-2-2) Caractérisations physico-chimiques des couches sérigraphiées</i>	113
<i>II-3-3-2-2-1) Réduction de l'anode</i>	114
<i>II-3-3-2-2-2) Caractérisations texturales des couches d'anode sérigraphiées</i>	119
<i>II-3-3-2-2-3) Caractérisations électriques</i>	122
<i>A) Caractérisations électriques des couches d'anode sérigraphiées : mesures 4 points</i>	123
<i>B) Caractérisations électriques des couches d'anode sérigraphiées sur des pastilles (cellules symétriques) : spectroscopie d'impédance complexe</i>	126
II-4) Conclusion du chapitre	126

II-1) Introduction

Ce chapitre traite des caractérisations physico-chimiques et électriques des poudres brutes et des encres utilisées au cours de cette étude. Les caractéristiques physico-chimiques étudiées sont la texture, la distribution granulométrique, la surface spécifique, la structure cristalline et la stabilité thermo-chimique de ces matériaux. La caractéristique électrique étudiée est leur conductivité. Une première partie aura pour objectif la caractérisation physico-chimique des poudres d'électrolyte GDC et SDC. Les électrolytes support mis en forme à partir de ces poudres y feront ensuite l'objet d'une caractérisation électrochimique par la spectroscopie d'impédance complexe. Une deuxième partie aura deux objectifs ; d'une part la caractérisation physico-chimique des poudres brutes constitutives de la cathode : les poudres de LSM, SSC et BSCF et d'autre part les caractérisations physico-chimique et électrique des encres constituées à base de ces poudres. Une dernière partie sera consacrée aux conditions d'élaboration du cermet de l'anode (NiO - GDC ou NiO - SDC) et à ses caractérisations physico-chimique et électrique.

II-2) Électrolyte

Cette partie présente la réalisation d'un électrolyte support utilisé pour les tests de pile à combustible. Des poudres d'oxyde de cérium enrichies au gadolinium de formule $Ce_{0,90}Gd_{0,10}O_{1,95}$ (GDC) et au samarium de formule $Sm_{0,150}Ce_{0,850}O_{1,925}$ (SDC), fournies par la société Fuel Cell Materials - division NexTech ont été utilisées pour la fabrication de cet électrolyte. L'objectif est de choisir la poudre la plus stable chimiquement vis-à-vis du matériau de cathode. Les électrolytes à base de cérium ont été privilégiés par rapport à la zircone yttriée (YSZ) afin de diminuer la température de fonctionnement de la pile à combustible.

II-2-1) Caractérisations des poudres initiales

II-2-1-1) Poudre $Ce_{0,90}Gd_{0,10}O_{1,95}$ (GDC)

A) Observation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Le cliché MEB présenté sur la Figure II-1 montre que la poudre de GDC est particulièrement fine. Elle est composée d'agglomérats, dont les plus gros présentent une taille de l'ordre de 5 à 10 μm .

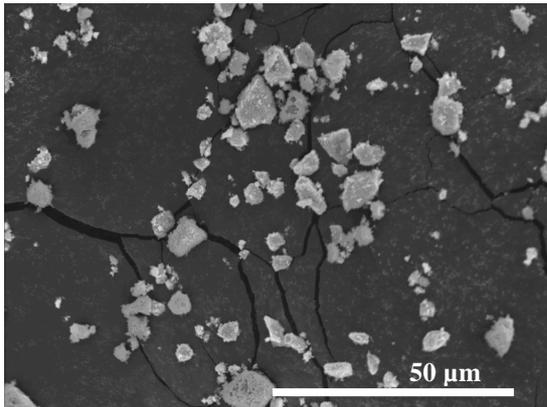


Figure II-1. Micrographie électronique de la poudre brute de GDC

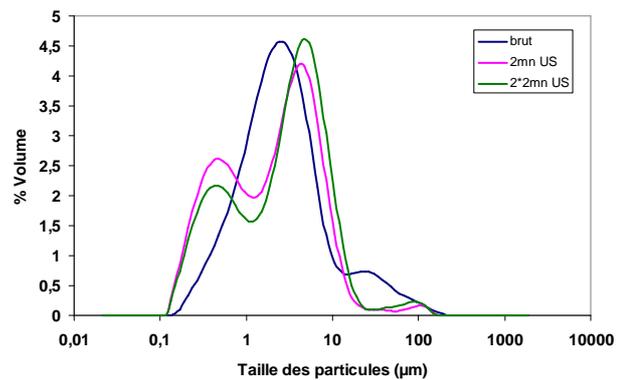


Figure II-2. Distribution granulométrique de la poudre brute de GDC

B) Distribution granulométrique

D'après la Figure II-2, la poudre de GDC brute présente une distribution granulométrique bimodale. La première population a une taille de particules centrée autour de 2 μm et la deuxième autour de 30 μm . Après 4 minutes de traitement aux ultrasons ces deux populations laissent place à deux autres populations de 0,4 et 5 μm , ce qui confirme l'état d'agglomération de la poudre initiale. La présence des agglomérats de taille plus petite, est en corrélation avec l'observation réalisée à l'aide du microscope électronique (Figure II-1).

C) Mesure de surface spécifique

La surface spécifique de la poudre, mesurée par la méthode BET sous azote, avec l'appareil ASAP 2000 (Micrometrics), est égale à $7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. À partir de cette valeur, et en prenant une masse volumique de $7,23 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ calculée à partir des paramètres de maille (déterminés par analyse du diagramme de diffraction), on calcule alors un diamètre moyen équivalent des

grains de 0,12 μm sur la base de la relation $S = \frac{6}{\rho D}$ (hypothèse de grains sphériques). Ce diamètre moyen de 0,12 μm est un bon accord avec celui de 0,4 μm obtenu par la technique de granulométrie laser.

D) Analyse des phases par diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par DRX ne montre pas la présence de phase secondaire (Figure II-3). On observe simplement la phase GDC cristallisant dans le système cubique (§ Annexe 1).

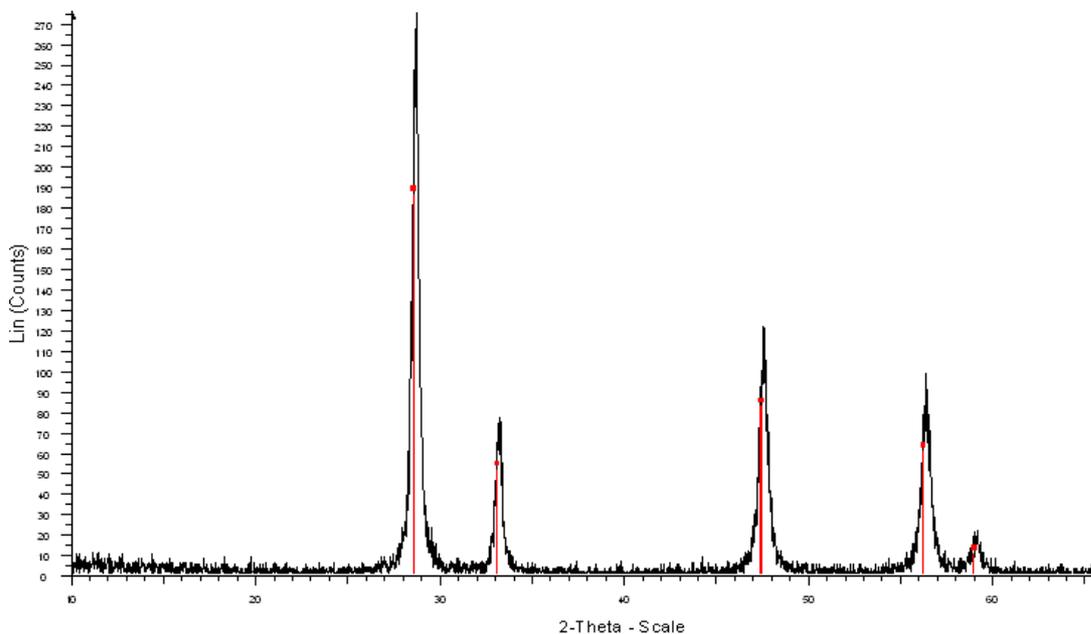


Figure II-3. Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre brute de GDC

II-2-1-2) Poudre $\text{Sm}_{0,15}\text{Ce}_{0,85}\text{O}_{1,925}$ (SDC)

A) Observation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Dans le cas de SDC, le cliché MEB fait apparaître une poudre poly-disperse constituée principalement d'agglomérats de différentes tailles (Figure II-4).

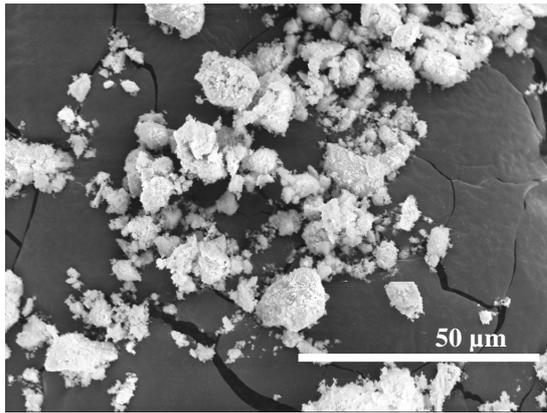


Figure II-4. Micrographie électronique de la poudre brute de SDC

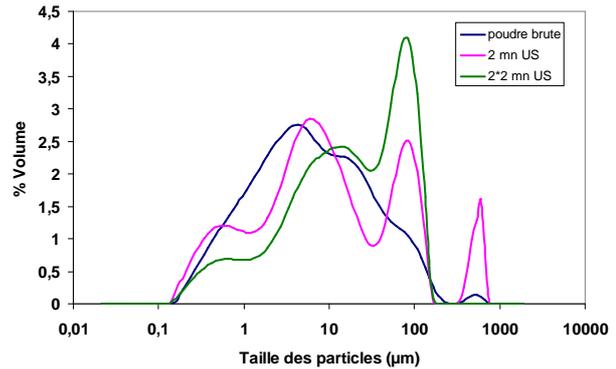


Figure II-5. Distribution granulométrique de la poudre brute de SDC

B) Distribution granulométrique

Les analyses par granulométrie laser montrent une répartition de particules formée de trois populations (Figure II-5) après un passage de quatre minutes aux ultrasons. Ce résultat est en accord avec le résultat obtenu en microscopie électronique à balayage qui permet de visualiser des agglomérats de l'ordre du micromètre et d'autre de l'ordre de 10 µm en moyenne (les plus gros agglomérats d'environ 100 µm ne sont pas visible sur la Figure II-4). Le phénomène de réagglomération observé après passage aux ultrasons est fréquemment présent et nous le retrouverons avec certaines poudres caractérisées par la suite. L'agglomération des grains de la poudre de SDC paraît plus importante que celle observée pour la poudre de GDC.

C) Mesure de surface spécifique

La surface spécifique de la poudre SDC, obtenue à l'aide de la méthode BET, est égale à 9,3 m².g⁻¹. En utilisant la même formule que précédemment, une taille moyenne des grains de 0,08 µm a été calculée, sachant que la densité théorique de la poudre de SDC est de 7,16 g.cm⁻³. Ce résultat confirme l'état d'agglomération de la poudre.

D) Analyse des phases par diffraction des rayons X (DRX)

La Figure II-6 montre le diffractogramme des rayons X de la poudre de SDC. Aucune phase parasite n'a été détectée.

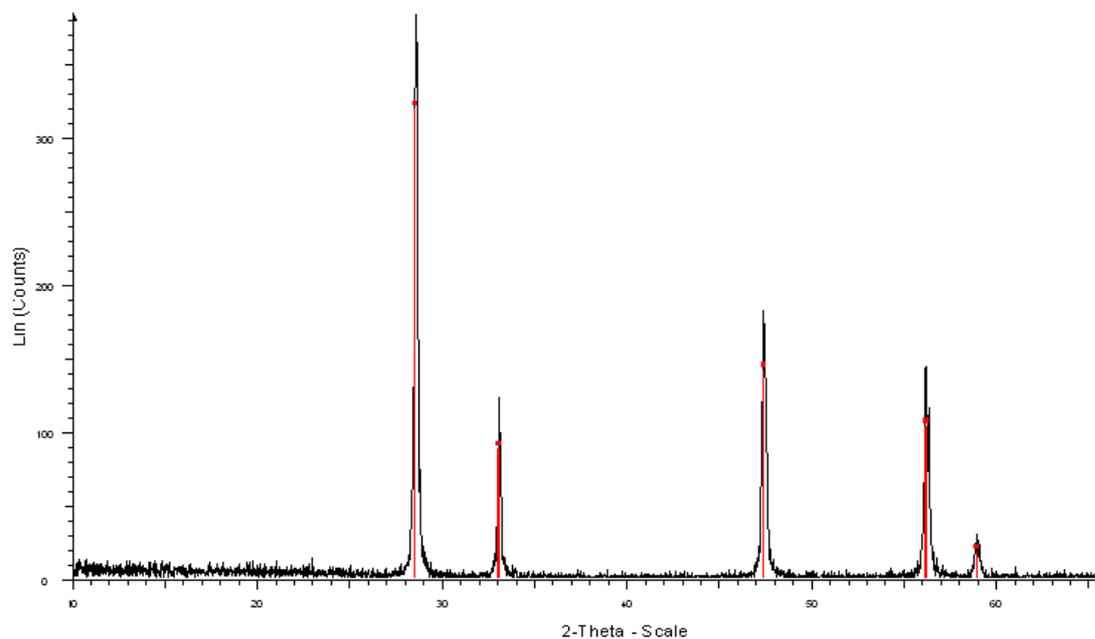


Figure II-6. Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre brute de SDC

II-2-2) Réalisation d'électrolytes supports (pastilles)

Les piles à combustible que nous allons tester sont supportés par l'électrolyte. Ainsi, une première étape, déterminante pour satisfaire une bonne tenue mécanique de la cellule finale, est l'élaboration de pastilles à partir des poudres de GDC et SDC.

II-2-2-1) Préparation des pastilles de GDC

Initialement, pour la préparation des pastilles, une poudre de GDC fournie par la société Rhodia a été utilisée au laboratoire. Des travaux ont montré que le frittage de cette poudre était particulièrement difficile en raison de sa surface spécifique élevée ($27 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et sa forte agglomération [Porcher, 2005]. Afin de lever cette difficulté, il a été établi un protocole permettant d'obtenir un meilleur frittage de cette poudre, utilisant au départ un mélange de liant et de dispersant organique. Dans notre cas, une nouvelle poudre fournie par la société Fuel Cell Materials division NexTech et présentant une surface spécifique bien plus faible ($7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) a été utilisée. La mise en forme de ces pastilles a été réalisée par pressage uniaxial, après avoir préalablement tamisé cette poudre à $100 \mu\text{m}$. Les pastilles ont été pressées selon le protocole suivant :

- ✓ Vitesse de descente du piston égale à $2 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$,
- ✓ Pression maximale de 60 MPa pendant une durée égale à 2 minutes,
- ✓ Vitesse de montée du piston égale à $2 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$.

La courbe de compressibilité d'une pastille à cru a été réalisée. Elle permet d'obtenir des informations préliminaires d'une part sur la compaction de la poudre initiale (Figure II-7) et d'autre part sur la prédisposition à un bon frittage du compacté. Cette figure illustre un taux de compression de l'ordre de 52,5 % de la pastille à cru. Il est admis qu'un comprimé présente de bonnes aptitudes au frittage si sa densité à cru se trouve comprise entre 40 et 60 % de sa densité théorique. Une excellente aptitude au frittage de ces comprimés est donc attendue.

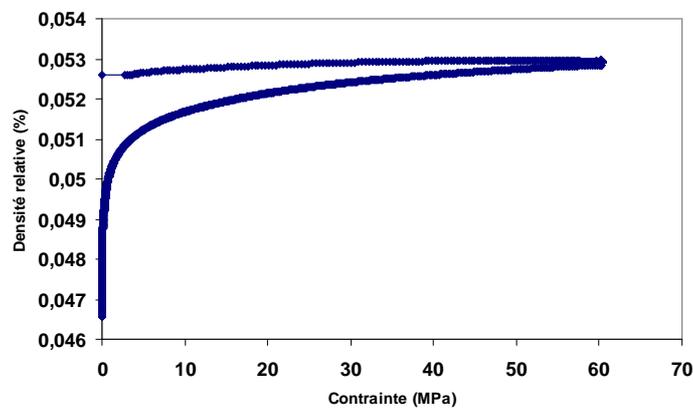


Figure II-7. Courbe de compressibilité d'une pastille à cru de GDC

Le protocole de frittage communément utilisé au laboratoire est le suivant :

- ✓ Vitesse de montée en température à $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,
- ✓ Temps de palier de 6 heures à la température de 1200°C ,
- ✓ Vitesse de montée en température à $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,
- ✓ Temps de palier de 4 heures à la température de 1350°C ,
- ✓ Vitesse de descente en température à $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

La densité expérimentale des pastilles a tout d'abord été évaluée grâce aux paramètres géométriques de la pastille (d_{app}), puis déterminée par la méthode de la poussée d'Archimède (d_{Ar}). Les résultats sont les suivants :

$$\left. \begin{array}{l} d_{\text{app}} = 7,15 \text{ g.cm}^{-3} \\ d_{\text{Ar}} = 6,79 \text{ g.cm}^{-3} \end{array} \right\} \text{ pour une densité théorique de } 7,22 \text{ g.cm}^{-3}$$

La mesure par la poussée d'Archimède montre une densité de l'ordre de 93 % pour la pastille de GDC. Cette valeur de compacité peut paraître insuffisante si une application comme électrolyte solide dans une pile à combustible était envisagée. Cependant, il est essentiel de rappeler que dans le cadre d'un dispositif de type monochambre, l'étanchéité de l'électrolyte entre les compartiments anodiques et cathodiques n'est pas requise. Une densité apparente moins élevée est donc acceptable si celle-ci n'entraîne aucune dégradation des propriétés électriques de l'électrolyte et donc de la cellule.

II-2-2-2) Préparation des pastilles de SDC

D'après les données bibliographiques [Shemilt et *al.*, 2000], il est possible de réaliser des pastilles denses à partir de la poudre de SDC seule (sans ajout de dispersants) après frittage à 1550°C pendant 2 heures avec une rampe de montée en température de 5°C.min⁻¹. La vitesse de descente de température n'est pas spécifiée dans ces travaux.

Pour la mise en forme des pastilles de SDC, la poudre brute a été préalablement tamisée à 100 µm. Trois échantillons, présentant des compacités à cru différentes, ont été réalisés en appliquant des pressions de 60, 100 et 130 MPa respectivement (Tableau II-1). D'après le Tableau II-1, la pression optimale à appliquer pour obtenir des pastilles de forte compacité à cru semble être de 100 MPa. Les autres conditions de pressage sont restées, quant à elle, inchangées :

- ✓ Vitesse de descente du piston égale à 2 mm.min⁻¹,
- ✓ Pression maximale de 100 MPa pendant une durée égale 2 minutes,
- ✓ Vitesse de montée du piston égale à 2 mm.min⁻¹.

L'étude de la compressibilité d'une pastille à cru de SDC a été menée en utilisant des conditions expérimentales similaires à celles mises en œuvre dans le cas de la poudre de GDC. La Figure II-8 montre que la densité apparente du comprimé à cru est de l'ordre de 53 % pour la pastille de SDC. Nous pouvons en conclure que le comprimé de la poudre de SDC

présente lui aussi une bonne aptitude au frittage, en raison de sa densité à cru comprise entre 40 et 60 %.

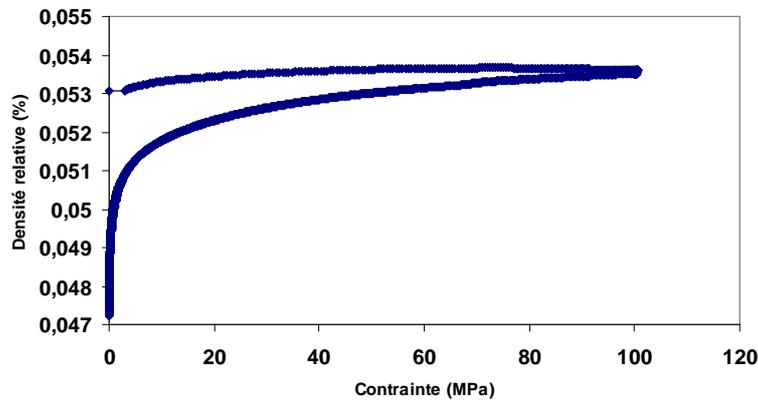


Figure II-8. Courbe de compressibilité d'une pastille à cru de SDC

Le cycle de frittage appliqué aux pastilles de SDC est le suivant :

- ✓ Vitesse de montée en température à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,
- ✓ Temps de palier de 2 heures à la température de 1500°C ,
- ✓ Vitesse de descente en température à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Après frittage, comme dans le cas des pastilles de GDC, la densité des pastilles de SDC a été mesurée en utilisant la méthode de la poussée d'Archimède. Les résultats obtenus sont les suivants :

$$\left. \begin{array}{l} d_{\text{app}} = 6,77 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} \\ d_{\text{Ar}} = 6,41 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} \end{array} \right\} \text{ pour une densité théorique de } 7,16 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

La mesure par la technique de la poussée d'Archimède montre une densité apparente de la pastille de l'ordre de 95 %. Cette valeur est acceptable pour une utilisation comme électrolyte support pour les piles monochambres.

Les caractéristiques après frittage à 1500°C et 1550°C des pastilles de SDC préalablement compactées sont résumées dans le Tableau II-1 et illustrées dans la Figure II-9.

Pression (MPa)	Avant recuit	Après recuit 1500°C	Après recuit 1550°C (bibliographie)
60 MPa	Bords cassés		Coloration marron-orange
100 MPa	OK	Moitié de la pastille est marron plus claire (Figure II-9)	Coloration marron-orange
130 MPa	Pression trop élevée : pas de pastille		

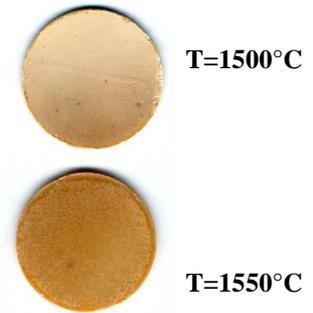


Figure II-9. Pastilles de SDC après différentes températures de recuit

Tableau II-1. Caractéristiques des pastilles de SDC après frittage à 1500 et 1550°C

L'apparition sur les pastilles de SDC d'une coloration marron-orange lors du recuit à 1550°C, nous a conduit à diminuer la température de recuit de 50°C. Ainsi, pour une température de frittage de 1500°C, la coloration de la pastille est plus intense sur sa moitié inférieure comme on peut l'observer sur la Figure II-9. Les raisons de cette coloration restent encore inexpliquées. Une des hypothèses avancée est que la température du four n'est pas suffisamment homogène. Des analyses plus poussées seront nécessaires pour déterminer l'origine de ce phénomène.

Un autre essai de frittage a été réalisé à 1450°C. La couleur de la pastille frittée est semblable à celle de la pastille avant recuit. Par contre, à cette température, la pastille ne semble pas être assez dense.

Les pastilles de GDC et SDC, après le traitement thermique, présentent un diamètre d'approximative 19 mm et une épaisseur d'environ 0,8 mm.

II-2-3) Caractérisation électrique des pastilles denses

Les propriétés électriques des pastilles de GDC et SDC ont été caractérisées par spectroscopie d'impédance complexe. Le principe de mesure de cette technique est détaillé en Annexe 2.

II-2-3-1) Appareillage

Le banc de mesure, utilisé pour la caractérisation électrique des pastilles d'électrolytes est schématisé sur la Figure II-10. Pour cette étude, un porte-échantillon en alumine a été utilisé. Sur celui-ci sont disposées trois amenées de courant en or protégées par des tubes en alumine. Toutes les parties métalliques en acier inoxydable sont reliées à la terre afin de supprimer un maximum d'effets parasites. La cellule de mesure est ensuite introduite dans la chambre d'expérimentation. Celle-ci est constituée d'un tube en alumine étanche dans lequel viennent circuler les gaz d'analyse. Le tube est placé dans un four électrique commandé par un régulateur. Par ailleurs, le tube du four utilisé est lui-même entouré par une couche métallique externe jouant le rôle de cage de Faraday, visant ainsi à protéger l'échantillon d'éventuels effets inductifs générés par les résistances du four (en particulier à haute température).

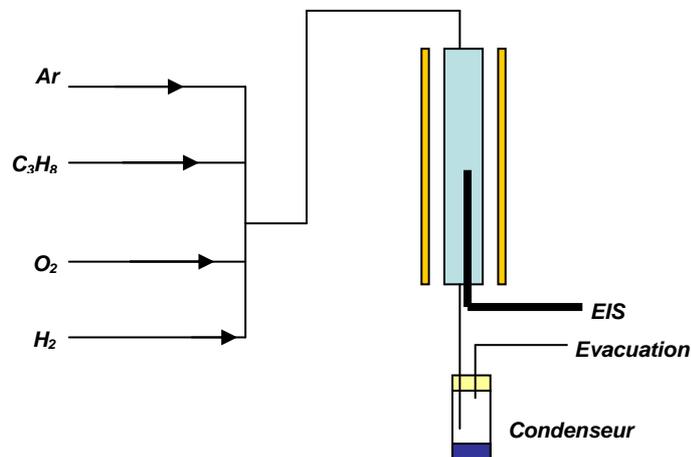


Figure II-10. Schéma du banc de mesure par spectroscopie d'impédance complexe

Deux impédancemètres seront utilisés pour la caractérisation de nos matériaux :

i) un analyseur de type HP4192A, fonctionnant dans une gamme de fréquences allant de 5 Hz à 13 MHz, avec une mesure de résistance dans la gamme de 0,1 mΩ à 13 MΩ. Il est

principalement utilisé pour la caractérisation massique des électrolytes (Figure II-13) car il permet d'atteindre les hautes fréquences.

L'acquisition se fait grâce au logiciel Labview (Figure II-11).



Figure II-11. Banc de mesure par spectroscopie d'impédance complexe HP4192A

ii) un Solartron 1286 « electrochemical interface » possédant un analyseur de fréquence modèle 1255. Ce dernier travaille dans une gamme de fréquence comprise entre 0,01 Hz et 1 MHz, piloté par le logiciel Zplot. La gamme de résistance mesurable est 0,01 m Ω à 1 M Ω de Il permet notamment de réaliser des mesures à plus basses fréquences pour caractériser les phénomènes d'interface. Il est également équipé d'un galvanostat offrant la possibilité de réaliser des mesures trois points (Figure II-12).

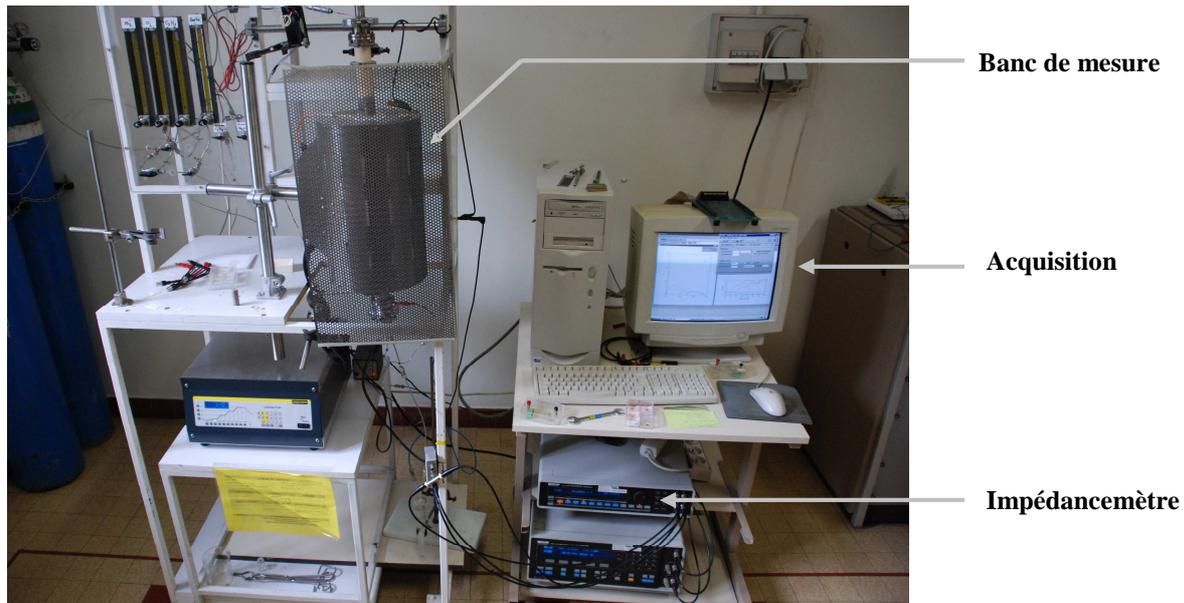


Figure II-12. Banc de mesure par spectroscopie d'impédance complexe Solartron 1286

II-2-3-2) Résultats sur les pastilles de GDC et SDC

Pour réaliser la caractérisation des électrolytes de GDC et SDC, l'impédancemètre de type HP4192A (5 Hz - 13 MHz) a été utilisé. Au préalable une fine couche de platine (d'environ 0,45 μm d'épaisseur), recouvrant la totalité des deux faces de la pastille (en évitant soigneusement la tranche), a été déposée. La technique du Sputtering permet d'effectuer ce dépôt. Les cellules Pt / GDC / Pt (et Pt / SDC / Pt) ainsi constituées ont été caractérisées dans une gamme de température de 160 à 340°C. Nous ne pouvons pas réaliser des mesures à des températures plus grandes car au-delà la réponse électrique relative de l'électrolyte dépasse la limite mesurable par l'appareillage à cause de la fréquence de relaxation propre.

La Figure II-13 montre les spectres d'impédance complexe obtenus à 220°C pour les cellules Pt / GDC / Pt et Pt / SDC / Pt respectivement. Dans les deux cas, deux arcs de cercles sont observés. Le premier, à haute fréquence (10^5 - 10^7 Hz), est attribué aux grains du fritté (le « bulk »). Le second, à plus basse fréquence (10^2 - 10^5 Hz) correspond aux joints de grains. Il est cependant fort probable qu'une faible contribution de la porosité soit convoluée à l'arc de cercle positionné aux fréquences intermédiaires car la densité apparente de pastilles est égale à 93 et 95 % respectivement pour les deux compositions étudiées. Les spectres d'impédance complexe, enregistrés pour les pastilles de GDC et SDC à différentes températures, sont représentés dans l'Annexe 3.

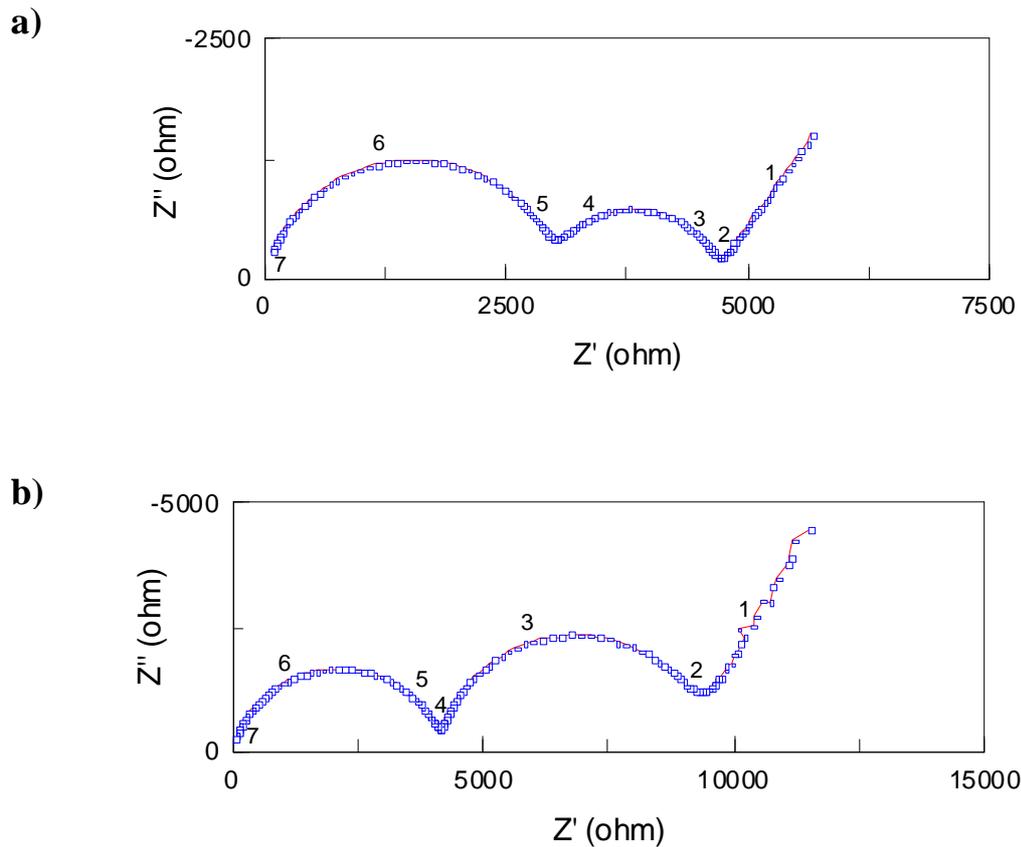


Figure II-13. Spectres d'impédance complexe obtenus à $T = 220^{\circ}\text{C}$, $V = 100 \text{ mV}$ sous air pour les cellules : a) Pt / GDC / Pt et b) Pt / SDC / Pt

La conductivité ionique étant un phénomène thermiquement activé, la série de spectres enregistrés permet de déterminer la conductance de la pastille à différentes températures et ainsi obtenir l'énergie d'activation E_a , en utilisant l'équation (II-1) :

$$\sigma T = A \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (\text{II-1})$$

où k est la constante de Boltzman ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$), A le facteur pré-exponentiel et T est la température (K).

La conductivité σ est calculée à partir des valeurs de résistances mesurée selon la formule :

$$\sigma = \frac{e}{R.S} \quad (\text{II-2})$$

où e est l'épaisseur de la pastille et S sa surface. La résistance calculée ici est la résistance totale correspondant au premier arc de cercle, le « bulk ».

Les valeurs de conductivité calculées à la température de 600°C pour le GDC et SDC sont respectivement de $1,15 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ et de $1,11 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$.

Par ailleurs, il est également possible de tracer le diagramme de Schouler pour les deux contributions observées ; les fréquences de relaxation de chacun des deux arcs de cercle étant une « signature » du matériau étudié (Figure II-14).

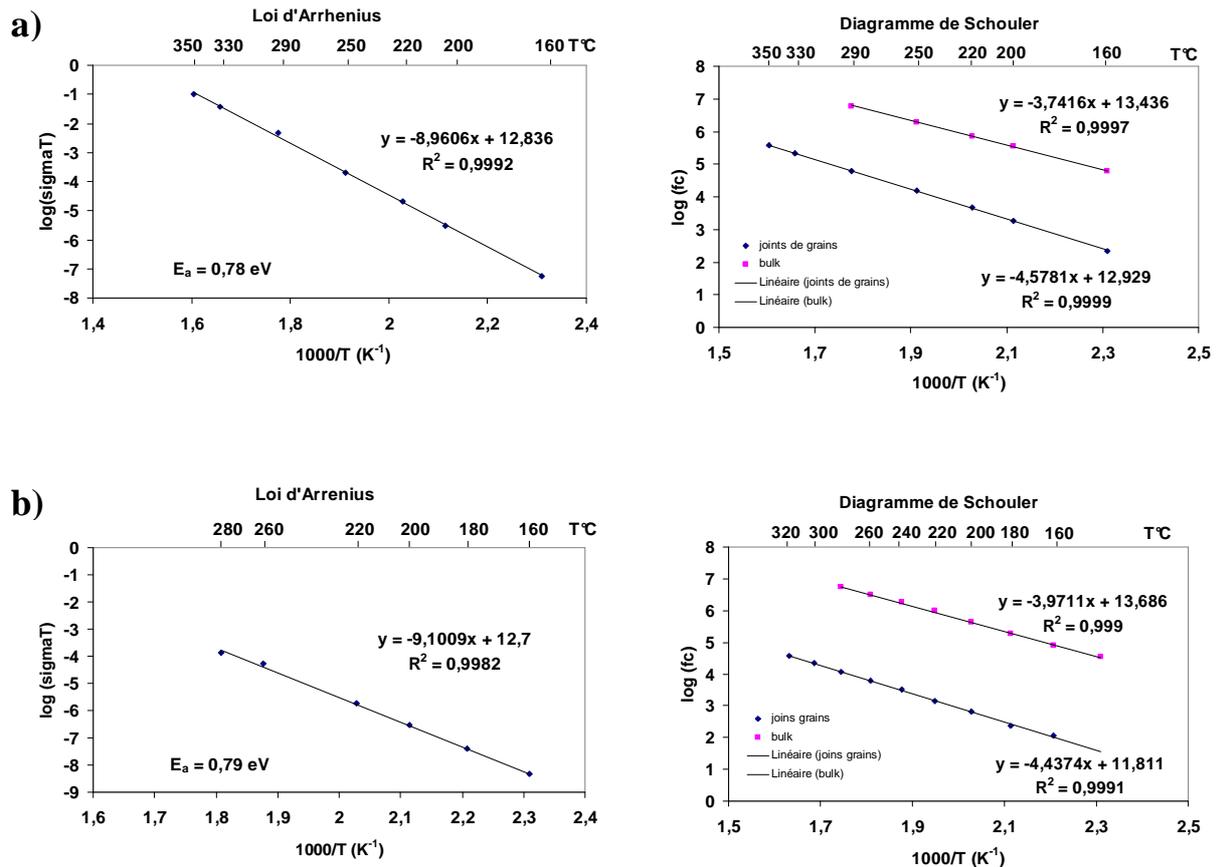


Figure II-14. Loi d'Arrhenius et diagrammes de Schouler relatifs à la réponse électrique des cellules : a) Pt / GDC / Pt et b) Pt / SDC / Pt

Les énergies d'activation déduites sont dans les deux cas légèrement supérieures à celles attendues, $E_a = 0,77 \text{ eV}$ [Steele, 2000] et $E_a = 0,66 \text{ eV}$ [Hao et al., 2006], contre $0,78 \text{ eV}$ et $0,79 \text{ eV}$ pour le GDC et le SDC respectivement. Ces résultats peuvent s'expliquer particulièrement par la présence de porosité qui peut apporter un terme résistif supplémentaire et ainsi modifier la valeur attendue. D'autre part, le diagramme de Schouler montre une relation linéaire du logarithme de la fréquence de relaxation en fonction de l'inverse de la température, pour chacune des contributions, granulaires et de joints de grains.

II-3) Électrodes

Après la préparation et la caractérisation électrique des électrolytes supports, l'étude des électrodes a été effectuée. Pour la cathode, trois matériaux ont été considérés : une manganite de lanthane enrichie au strontium $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ (LSM), une cobaltite de samarium substituée au strontium $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ (SSC) et une cobaltite de baryum enrichie au strontium et au fer $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ (BSCF). Pour l'anode, un cermet à base d'oxyde de nickel et de GDC ou SDC : NiO - GDC / NiO - SDC à l'état oxydé, et Ni - GDC / Ni - SDC (après réduction) a été utilisé. Ces matériaux d'électrode ont donc été choisis d'après les résultats observés dans la littérature sur les piles à combustible de type monocambre.

II-3-1) Mise en forme des électrodes par sérigraphie

II-3-1-1) La technique de sérigraphie

Le mot sérigraphie provient du latin *sericus*, soie, et du grec *graphein*, écrire. La sérigraphie est un procédé d'impression qui utilise un écran constitué d'une toile en acier ou en nylon, sur lequel a été imprimé un motif. Cette toile est enduite d'une émulsion de polymère. Le passage de la raclette induit une contrainte de cisaillement élevée et transfère l'encre sur le substrat à travers les mailles de la toile (Figure II-15).

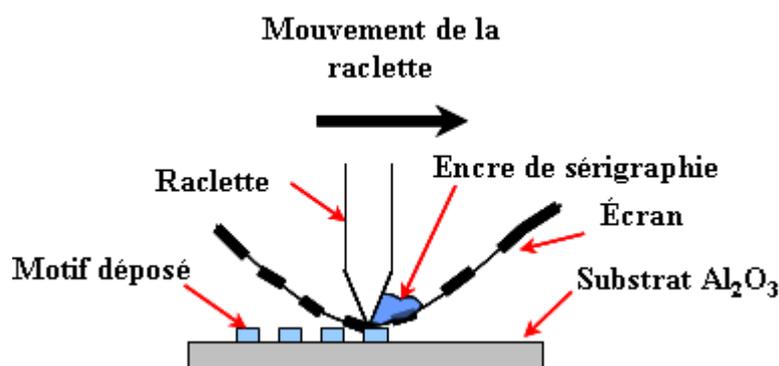


Figure II-15. La technique de dépôt par sérigraphie [Rotureau, 2005]

- L'encre pour la sérigraphie

En règle générale, l'encre est un mélange [Monneraye, 1978] :

- du matériau actif sous la forme d'une fraction solide,
- d'un solvant organique qui gouverne la rhéologie et apporte des propriétés de mouillabilité entre l'encre et le substrat ; il doit cependant avoir une faible vitesse d'évaporation afin d'éviter le colmatage des écrans,
- d'un liant minéral ou vitreux (matériau d'adhésion) qui est souvent un verre à bas point de fusion (600 à 900°C) et permet l'adhérence du matériau actif sur le support et cela dès la température ambiante. On notera toutefois que l'utilisation d'un tel liant est préjudiciable aux propriétés électriques des couches obtenues. Ainsi nous n'en utiliserons pas pour notre étude.

Cette pâte combine donc :

- des liants qui assurent la cohésion à cru du dépôt et qui sont éliminés à 250-450°C lors du recuit ;
- des solvants ayant une température d'évaporation la plus basse possible ($\approx 100^\circ\text{C}$) et qui permettent d'obtenir une bonne homogénéité de la pâte.

La rhéologie des encres est une caractéristique importante, permettant de contrôler leur aptitude à être sérigraphiée. La viscosité de l'encre doit être élevée au repos et diminuer fortement lors du passage de la raclette. Certains fabricants préfèrent travailler avec des encres à comportement plastique ou pseudo-plastique (encre dont la viscosité augmente seulement avec le cisaillement), d'autres favorisent les encres thixotropes (encre dont la viscosité varie avec le cisaillement et le temps de contrainte) [Monneraye, 1978]. Quel que soit le comportement rhéologique de l'encre, la viscosité a une influence sur la tenue mécanique des dépôts, sur l'état de surface de la couche et sur l'absence d'encre aux bordures du motif.

Après dépôt, la couche est séchée par un passage à l'étuve ($\sim 130^\circ\text{C}$) pendant une dizaine de minutes environ. Le dépôt d'une autre couche sur la première est alors envisageable si tel est besoin. Un traitement thermique est alors mis en œuvre après le séchage de la dernière couche déposée. La programmation en température pour réaliser ce recuit doit être soigneusement

choisie dans la mesure où différents phénomènes physiques et physico-chimiques ont lieu lors de la montée et de la descente en température.

II-3-1-2) L'appareillage

L'appareil de sérigraphie utilisé est un système de la société Aurel, Model C890, représenté sur la Figure II-16. Cet appareil est un modèle semi-automatique qui contrôle le déplacement de la raclette grâce à un système pneumatique. Le réglage de la pression et de la hauteur de la raclette se fait manuellement. Les échantillons à traiter sont placés sur un support mobile et maintenus fixes sur celui-ci par aspiration sous vide. Ce support se déplace sous l'écran pendant l'étape de dépôt.



Figure II-16. Machine semi-automatique de sérigraphie « Aurel Model C890 »

II-3-2) Les poudres utilisées pour la cathode

Historiquement, et pour des raisons de coûts, les premières cathodes à base de métaux nobles comme le platine, l'argent ou le palladium ont été substituées par des oxydes dopés ayant des propriétés similaires. Les matériaux présentant le type structural pérovskite sont alors privilégiés.

La suite de cette partie présente les caractérisations physico-chimiques et électriques effectuées sur les poudres pour les cathodes et sur des couches sérigraphiées composées de ces mêmes poudres.

II-3-2-1) Caractérisation des poudres initiales

II-3-2-1-1) Caractérisation des poudres de composition $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$ (LSM)

Deux raisons majeures, les problèmes d’approvisionnement et le travail collaboratif, nous ont amené à travailler avec trois lots de poudres de LSM provenant de différents fournisseurs : Superconductive, NexTech et Praxair. Les caractérisations ont été effectuées sur les trois poudres.

A) Observations par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les clichés de microscopie électronique à balayage montrent que la poudre de LSM Superconductive est constituée majoritairement d’agglomérats sous la forme de plaquettes ou de bâtonnets (Figure II-17 a), dont la taille est comprise entre 1 et 10 μm . Ces observations sont en accord avec les résultats obtenus par granulométrie laser pour cette famille d’agglomérats (Figure II-20 a). Un agrandissement (Figure II-17 b), montre que ces agglomérats sont constitués de grains élémentaires de géométrie plutôt sphérique dont la taille se rapproche de celle calculée à partir des mesures de surface spécifique. Pour le LSM NexTech et Praxair, les clichés MEB (Figures II-18 et II-19), révèlent que les poudres sont toujours constituées d’agglomérats, mais avec une géométrie de grains beaucoup plus sphérique que celle du LSM Superconductive. De plus, la dispersion en tailles des particules élémentaires semble plus étroite pour le LSM Superconductive que pour le LSM Nextech et Praxair.

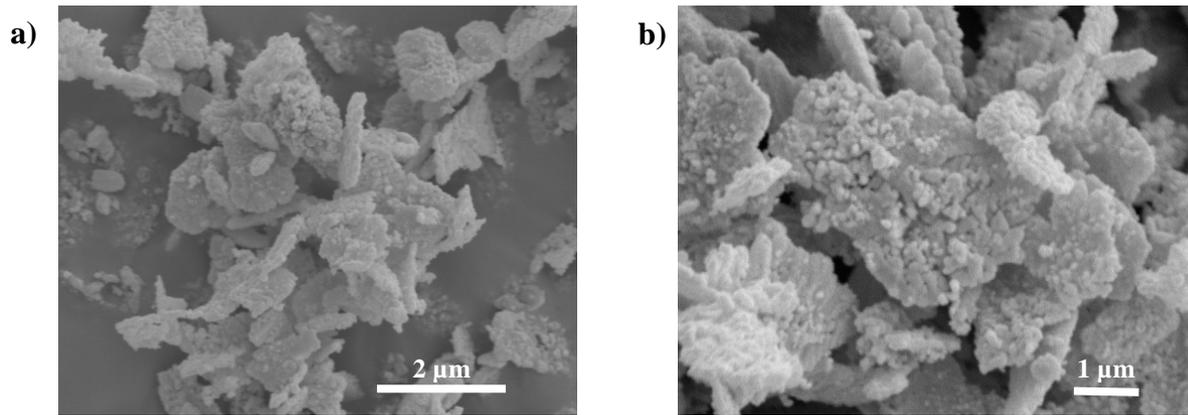


Figure II-17. Micrographie électronique de la poudre brute de LSM Superconductive

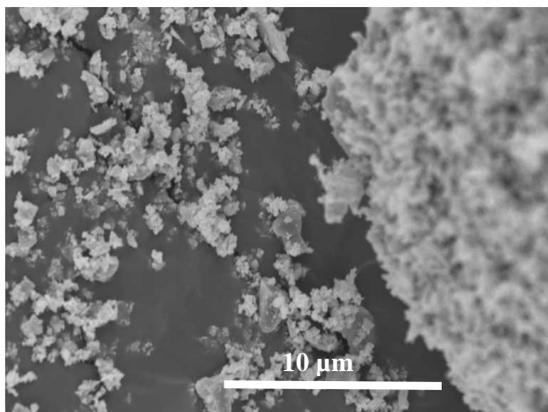


Figure II-18. Micrographie électronique de la poudre brute de LSM NexTech

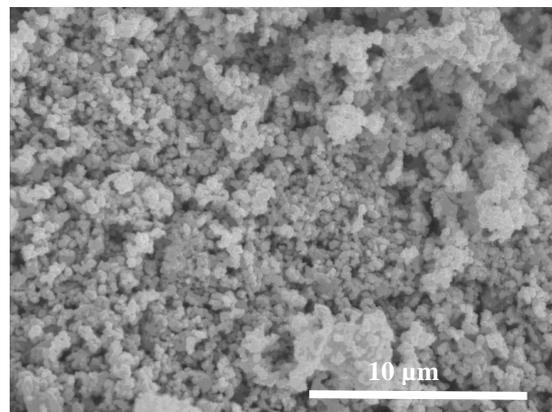


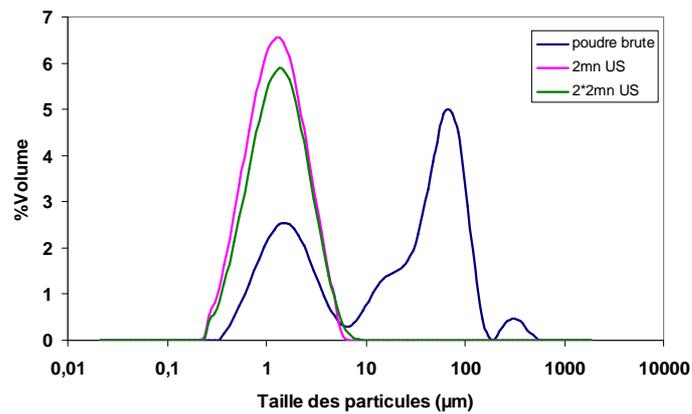
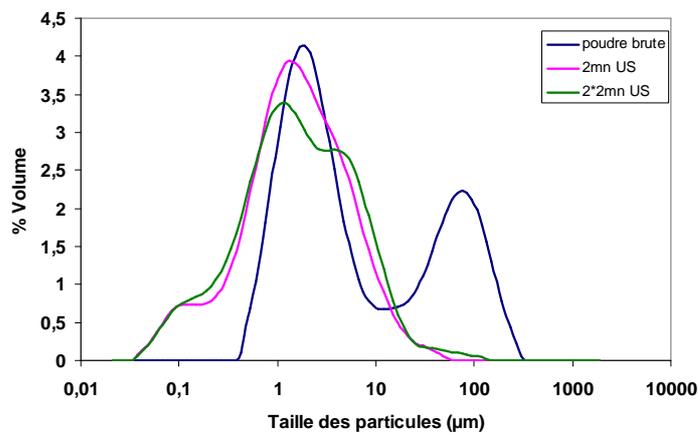
Figure II-19. Micrographie électronique de la poudre brute de LSM Praxair

B) Distribution granulométrique

La Figure II-20 regroupe les analyses granulométriques laser réalisées sur les trois lots de poudres de LSM. Dans le cas de la poudre de LSM Superconductive, une actions des ultrasons pendant 4 minutes s'avère nécessaire pour dissocier les plus gros agglomérats dont la taille est comprise entre 10 et 100 μm . La répartition pluri-modale, caractéristique de la poudre de départ, disparaît avec la durée du traitement au profil d'une distribution mono-modale de particules dont la taille est comprise entre 0,4 et 8 μm . Seuls les plus gros agglomérats ont donc été détruits. Cette évolution confirme la présence d'agrégats au sein de la poudre initiale. Pour la poudre de LSM Praxair, avec le même traitement (4 minutes aux ultrasons), les particules de taille très importante (agglomérats compris entre 10 et 500 μm), laissent place à une famille de particules de 0,5 à 50 μm . Aucune évolution n'est observée avec l'augmentation de la durée du traitement aux ultrasons, confirmant la présence d'agrégats dans la poudre initiale. De plus, une population de petites particules ($\sim 0,1 \mu\text{m}$),

caractéristique de la taille des grains constituant la poudre, apparaît suite au traitement. Par contre, pour la poudre de LSM NexTech celle-ci se ré-agglomère rapidement malgré un passage de 4 minutes aux ultrasons.

Cette étude confirme l'importance de l'état d'agglomération des particules élémentaires de chacune des poudres.

a)**b)**

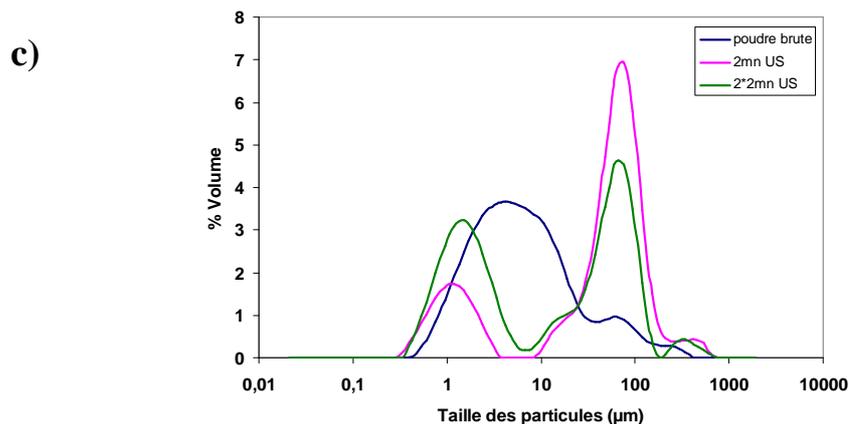


Figure II-20. Distribution granulométrique des poudres brutes de LSM : a) Superconductive, b) Praxair et c) NexTech

C) Mesures de surfaces spécifiques

Le Tableau II-2 rassemble les surfaces spécifiques des trois poudres de LSM mesurées par la technique d'adsorption d'azote (et méthode BET), ainsi que les diamètres équivalents moyens des grains les constituants, calculés en utilisant la relation $S = \frac{6}{\rho D}$.

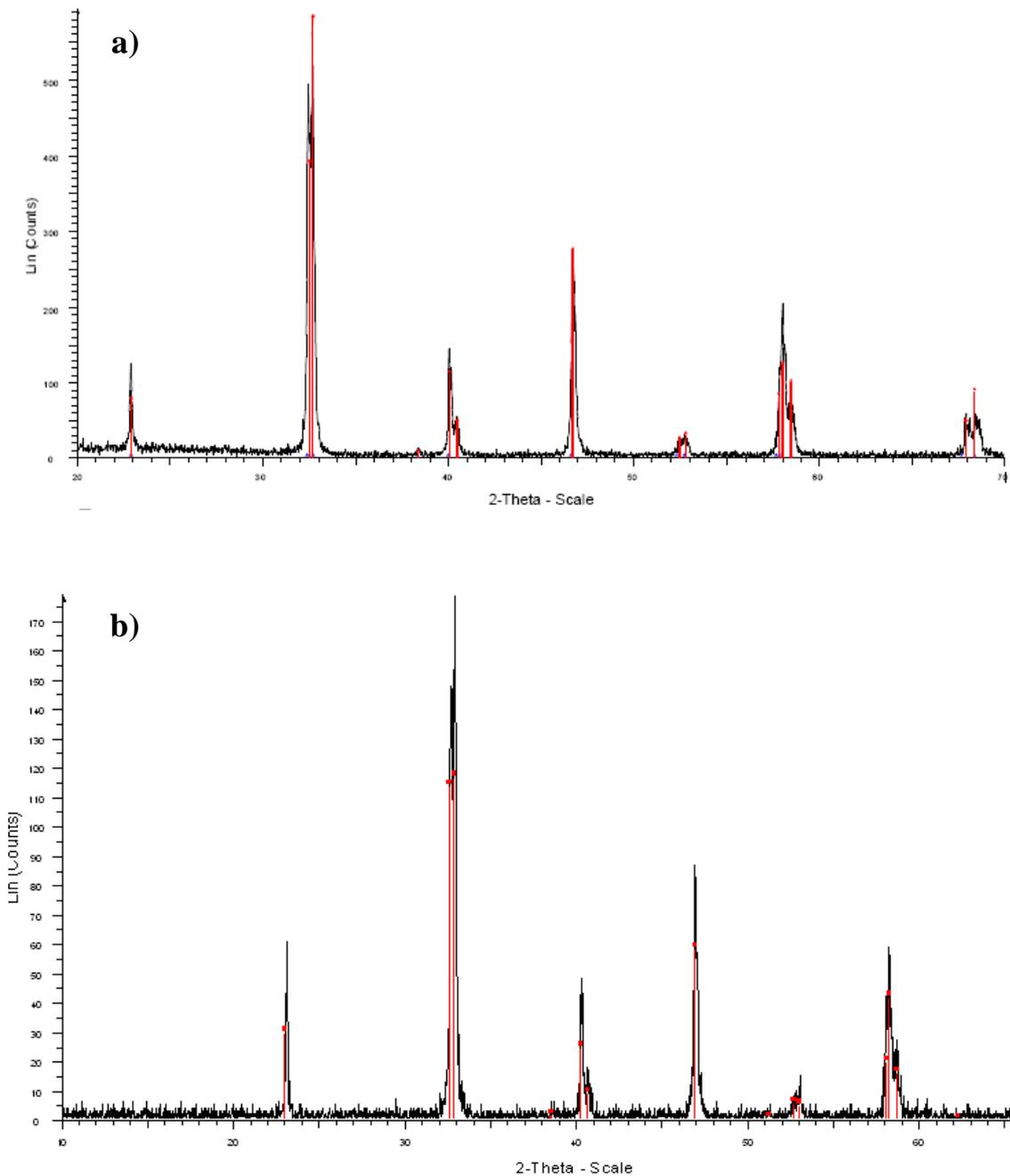
	LSM Superconductive	LSM NexTech	LSM Praxair
Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	4,2	5,8	8,3
Diamètre moyen des grains (μm)	0,22	0,16	0,12

Tableau II-2. Récapitulatif des surfaces spécifiques des poudres brutes de LSM

En guise de conclusion, les observations microscopiques couplées aux analyses granulométriques montrent que les trois poudres de LSM sont constituées de particules, dont la taille est comprise entre 0,1 et 1 μm . Ces particules sont imbriquées les unes avec les autres pour former des agglomérats d'une centaine de microns. Les résultats illustrent aussi clairement que ces poudres renferment un grand pourcentage d'agrégats.

D) Analyses des phases par diffractions des rayons X (DRX)

La Figure II-21 représente les diffractogrammes des rayons X enregistrés sur les trois poudres de LSM : Superconductive, Praxair et NexTech. Aucun pic relatif à la présence de phases parasites n'a été détecté lors de cette analyse.



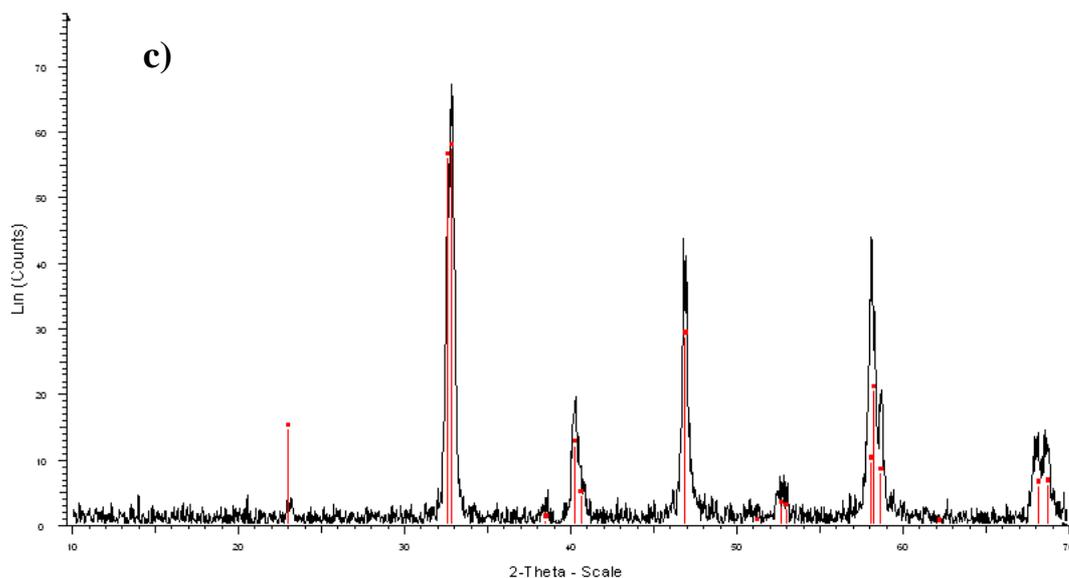


Figure II-21. Diagramme de diffraction des rayons X des poudres brutes de LSM : a) Superconductive, b) Praxair et c) NexTech

E) Stabilité des poudres de LSM sous air et sous atmosphère réductrice (analyse thermogravimétrique)

Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées sur les poudres de LSM, à l'aide d'une microbalance symétrique (TAG 16) de type SETARAM. Les poudres ont été préalablement traitées, de la température ambiante jusqu'à 700°C avec une vitesse de montée de 5°C.min⁻¹ sous air, puis sous hydrogène (5 % dans l'hélium). La Figure II-22 illustre la variation de masse des poudres de LSM NexTech et Praxair, sous ces deux atmosphères. La perte de masse, concernant la poudre de LSM Superconductive, présente une évolution similaire à celle enregistrée sur les deux autres, mais n'a pas été représentée ici.

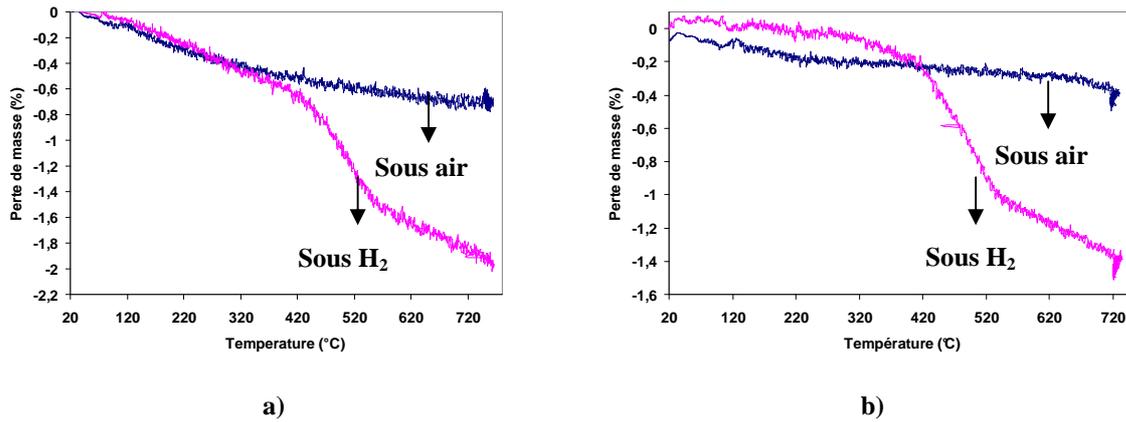


Figure II-22. Courbes thermogravimétriques des poudres de LSM : a) NexTech et b) LSM Praxair sous air et sous hydrogène (5 % dans l'hélium)

Sous air la perte de masse est inférieure à 1 % pour les deux poudres. En présence d'hydrogène, la perte de masse n'est pas stabilisée à 750°C, et est plus significative car elle atteint 2 % et 1,5 % pour LSM Nextech et LSM Praxair respectivement. Un changement de pente est détecté vers 420°C traduisant un début de réduction. Pour vérifier si une réduction significative s'est produite, les poudres ont été analysées par DRX après l'analyse ATG. Aucun changement structural n'a pu être mis en évidence, ce qui signifie que la perte de masse observée en ATG correspond simplement à un début de réduction en surface des particules.

À titre d'exemple, les diffractogrammes des rayons X de la poudre de LSM NexTech après traitement sous air et sous H₂ (5 % dans l'hélium) jusqu'à 750°C sont représentées sur les Figures II-23 et II-24 respectivement. Avant et après traitement, les diffractogrammes des rayons X sont identiques, signifiant ainsi qu'aucune modification structurale n'est apparue.

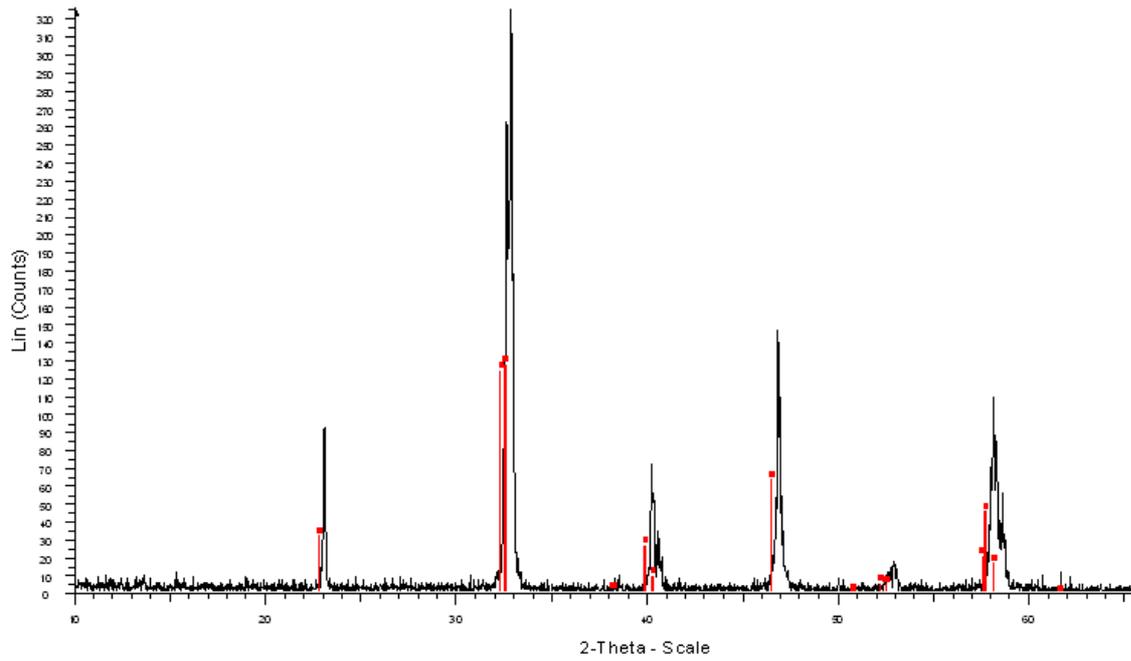


Figure II-23. Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de LSM NexTech après analyse thermogravimétrique sous air

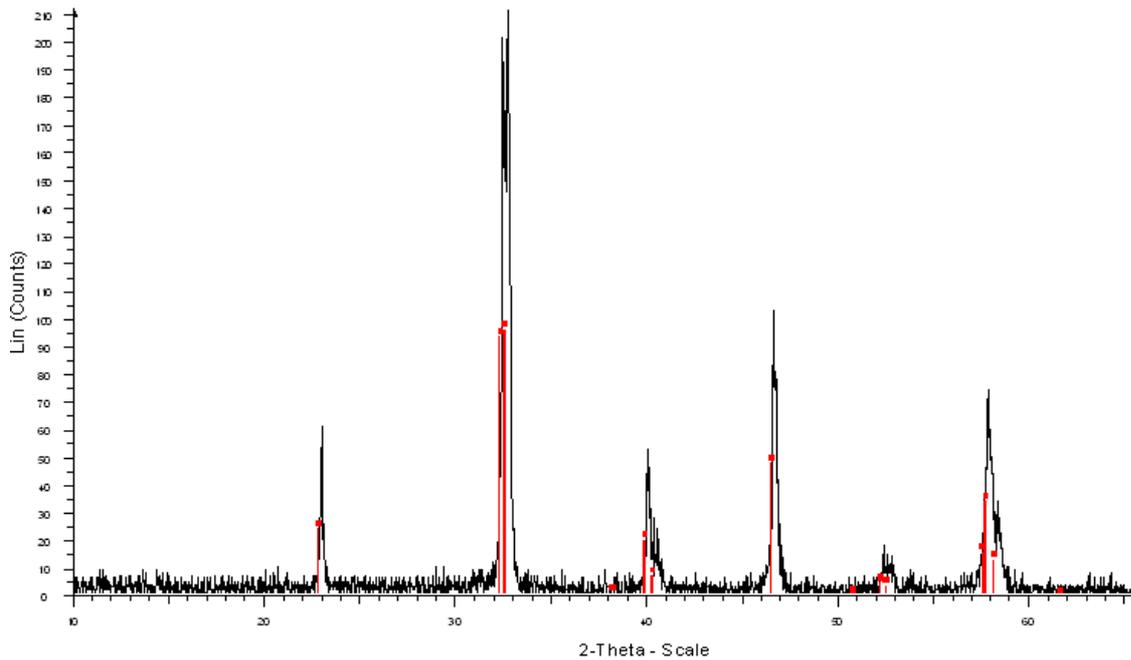


Figure II-24. Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de LSM NexTech après analyse thermogravimétrique sous hydrogène (5 % dans l'hélium)

II-3-2-1-2) Caractérisation de la poudre de composition $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ (SSC)

Une autre poudre, de composition $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ (SSC), a été utilisée pour la réalisation de la cathode. Cette poudre a été fournie par la société Fuel Cell Materials - division NexTech.

A) Observation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les observations réalisées par microscopie électronique à balayage, de la poudre brute de SSC (Figure II-25), suggèrent une agglomération marquée de petites particules. Les agglomérats présentent des tailles comprises entre 10 et 300 μm .

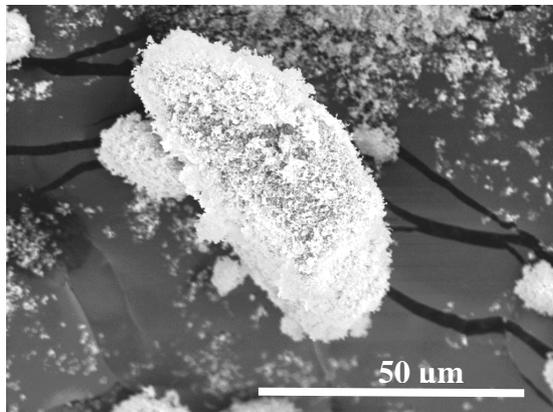


Figure II-25. Micrographie électronique de la poudre brute de SSC

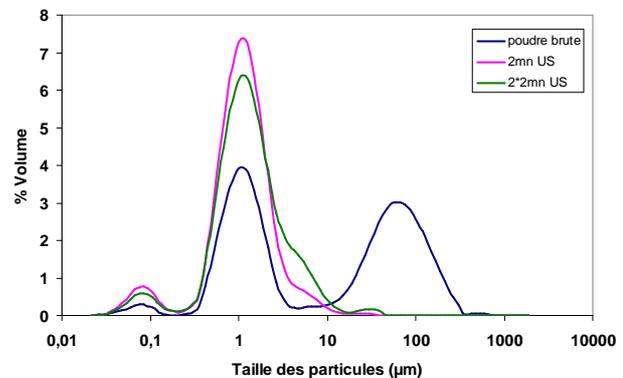


Figure II-26. Distribution granulométrique de la poudre brute de SSC

B) Distribution granulométrique

Conjointement aux observations réalisées par microscopie électronique à balayage, les analyses par la technique de granulométrie laser montrent une poudre brute de SSC constituée d'agglomérats de tailles très importantes (1 - 300 μm). La poudre renferme aussi deux autres populations de particules dont les tailles sont comprises entre 0,03 et 0,4 μm et entre 0,4 et 8 μm respectivement (Figure II-26). Après 2 minutes de traitement aux ultrasons, les plus gros agglomérats sont dissociés, induisant une augmentation de la proportion d'agglomérats appartenant au domaine de tailles intermédiaires.

C) Mesure de surface spécifique

La surface spécifique de la poudre a été mesurée par adsorption d'azote (méthode BET) à l'aide de l'appareil Micromeritics ASAP 2000. Une valeur égale à $9,7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ a été obtenue.

D) Analyse des phases par diffraction des rayons X (DRX)

La Figure II-27 montre le diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de SSC brute. Nous retrouvons bien les intensités caractéristiques de la phase SSC, mais le bruit de fond important indique que celle-ci est mal cristallisée.

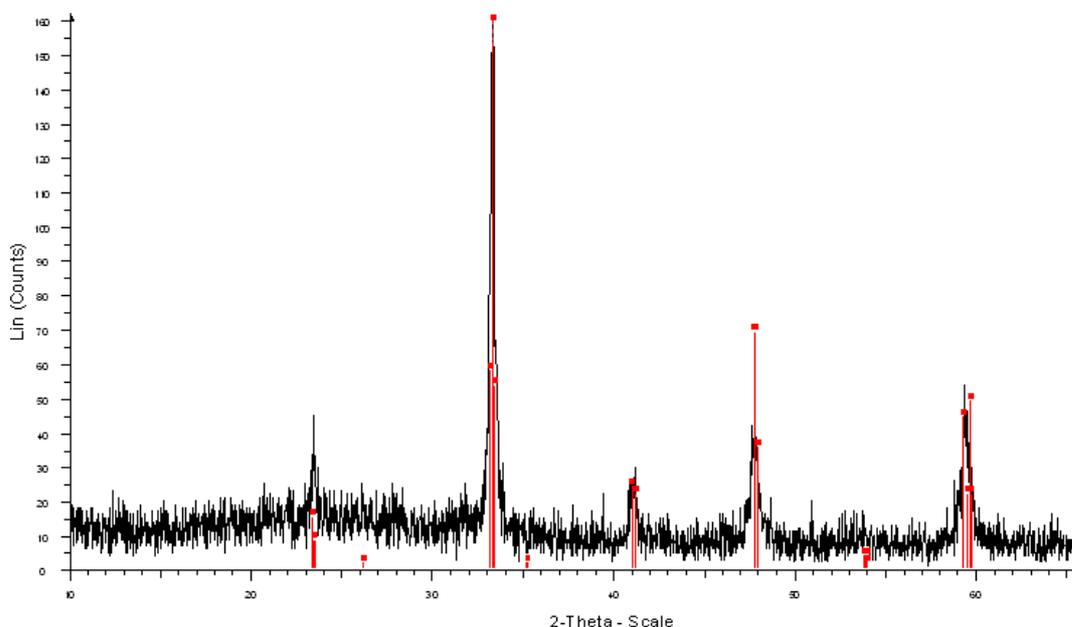


Figure II-27. Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre brute de SSC

E) Stabilité de la poudre de SSC sous air et sous atmosphère réductrice (analyse thermogravimétrique)

La poudre de SSC a été soumise à deux analyses thermogravimétriques. Ces dernières ont été réalisées sous air et sous flux d'hydrogène (5 % dans l'hélium) de 20 à 750°C avec une rampe de montée en température de $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. La Figure II-28 illustre la perte de masse de la poudre de SSC en fonction de la température pour les deux atmosphères considérées.

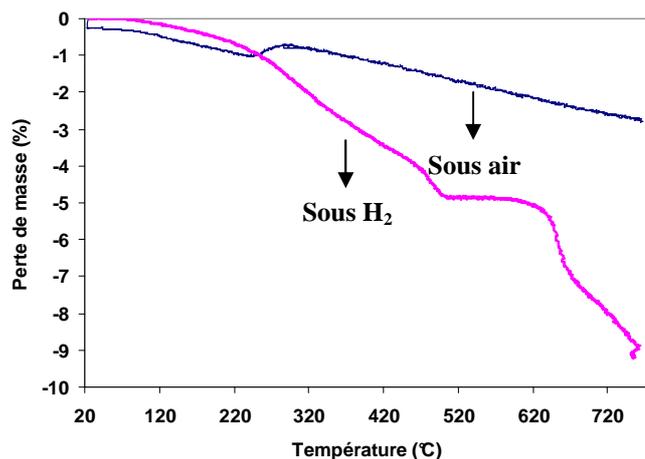


Figure II-28. Courbes thermogravimétriques de la poudre de SSC sous air et sous hydrogène (5 % dans l'hélium)

Lorsque l'air est le gaz vecteur, une perte de masse continue est enregistrée. Un prolongement de l'expérience, au-dessus de 750°C, aurait probablement conduit à une perte de masse plus importante. L'analyse par DRX, de l'échantillon après traitement, montre que la poudre de SSC (Figure II-29) n'a pas subi de modification, et l'état de cristallisation s'est amélioré en comparaison avec l'état initial (Figure II-27).

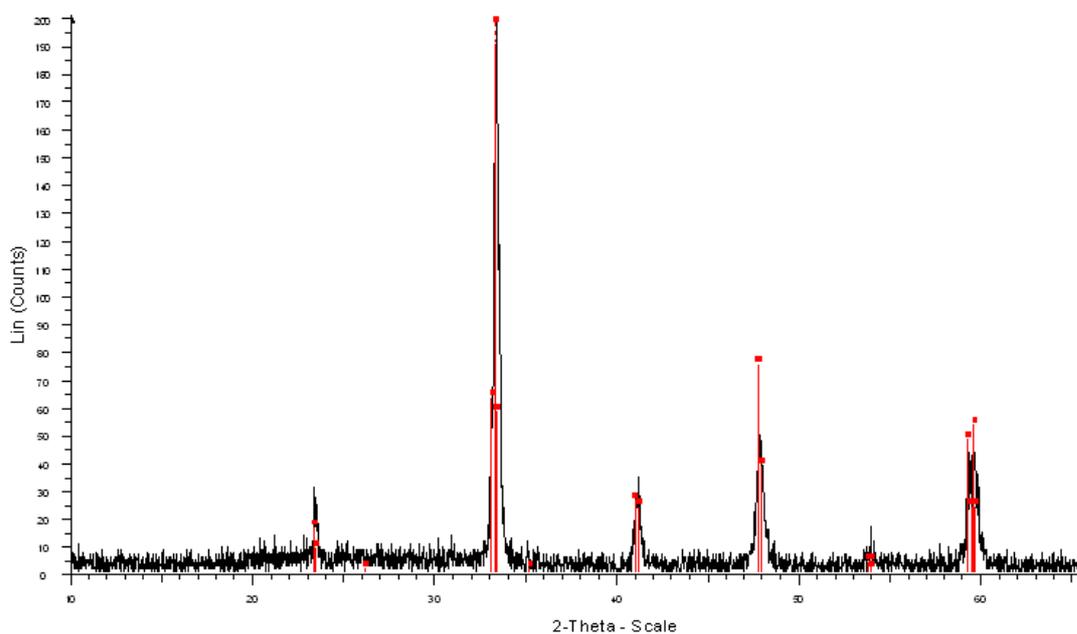


Figure II-29. Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de SSC après analyse thermogravimétrique sous air

Lorsque le gaz vecteur est l'hydrogène (5 % dans l'He) on observe la perte de masse en deux temps, avec un palier entre 500 et 650°C. La perte de masse mesurée en fin d'expérience, vers 750°C, est de 10 % et semble se poursuivre à plus haute température. Cette perte de masse importante s'explique par une dégradation de la poudre, confirmée par l'analyse aux rayons X.

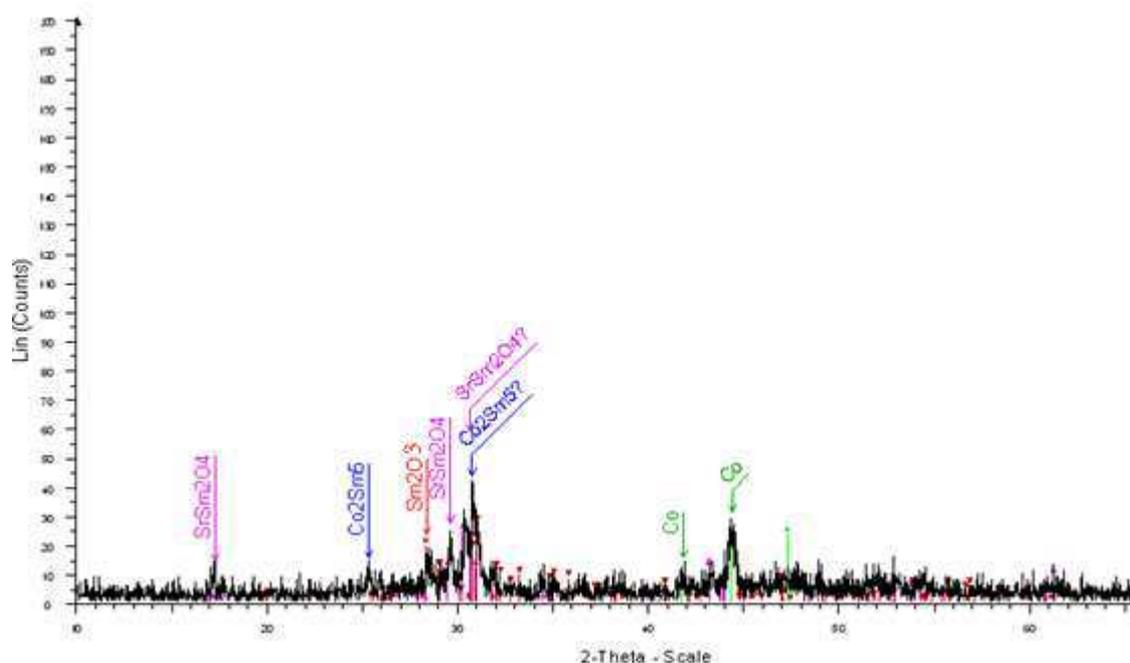


Figure II-30. Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de SSC après analyse thermogravimétrique sous hydrogène (5 % dans l'hélium)

Comme illustré sur la Figure II-30, la poudre de SSC se décompose en Co métallique, Sm_2O_3 , SrSm_2O_4 et une solution solide de Co_2Sm_5 après ce traitement.

La poudre de SSC est donc beaucoup moins stable que la poudre de LSM sous atmosphère réductrice.

II-3-2-1-3) Caractérisation de la poudre de composition $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF)

La dernière poudre utilisée pour la réalisation des cathodes est la poudre de composition $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) fournie par le laboratoire de IRCELYon.

A) Observation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les observations faites par microscopie électronique à balayage suggèrent que la poudre de BSCF est constituée de particules fortement agglomérées (voire agrégées), avec des agglomérats de l'ordre de 10 μm (Figure II-31).

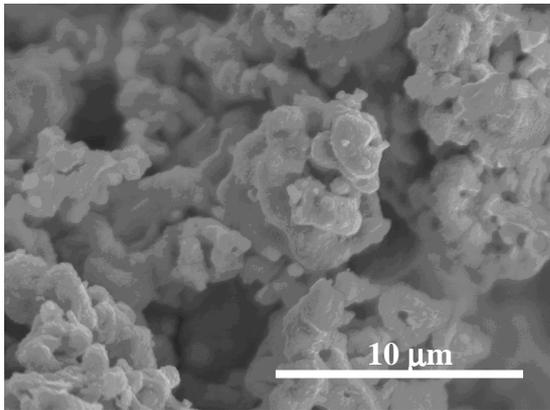


Figure II-31. Micrographie électronique de la poudre brute de BSCF

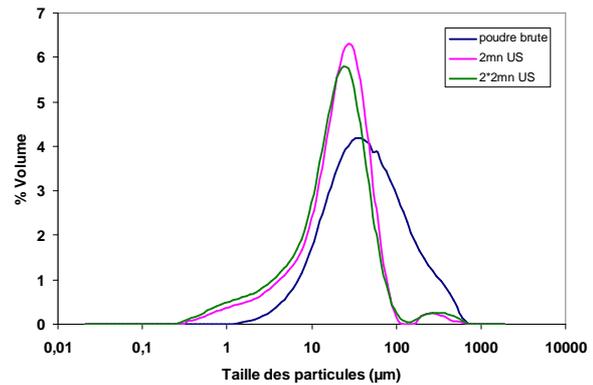


Figure II-32. Distribution granulométrique de la poudre brute de BSCF

B) Distribution granulométrique

Les analyses par granulométrie laser montrent des résultats en parfait accord avec les observations faites au microscope électronique. Celles-ci montrent que la poudre est très agglomérée, avec des agglomérats présentant des tailles allant jusqu'à 1 mm. Après 4 minutes de traitement aux ultrasons, la distribution se déplace vers les petites tailles de particule (entre 0,5 et 100 μm), mais quelques gros agglomérats subsistent (Figure II-32).

C) Mesure de surface spécifique

La surface spécifique mesurée est égale à 0,6 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Cette faible valeur confirme que la poudre de BSCF est constituée de grosses particules.

D) Analyse des phases par diffraction des rayons X (DRX)

La Figure II-33 représente le diffractogramme des rayons X de la poudre de BSCF brute. Cette poudre est bien cristallisée, mais il subsiste des traces de composés difficilement identifiables, vraisemblablement des précurseurs utilisés pour la synthèse de BSCF (par exemple BaCO_3).

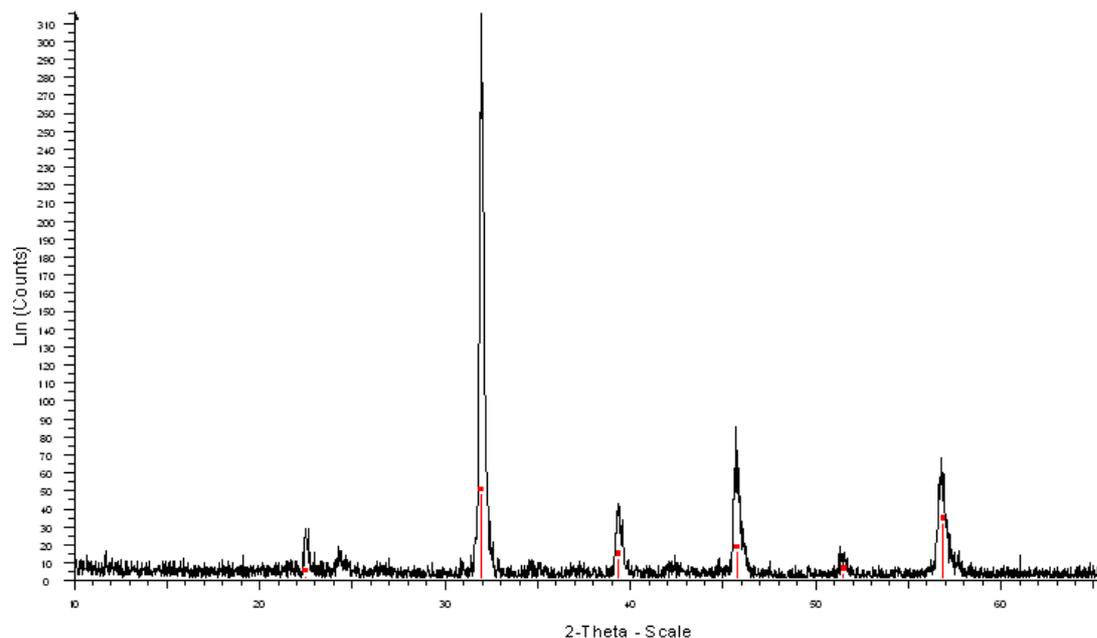


Figure II-33. Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre brute de BSCF

E) Stabilité de la poudre de BSCF sous air et sous atmosphère réductrice (analyse thermogravimétrique)

Nous nous sommes aussi intéressés au comportement de la poudre de BSCF sous deux atmosphères différentes. Les variations de masse de la poudre ont pu être enregistrées d'une part sous air, et d'autre part sous hydrogène (5 % dans l'hélium), jusqu'à une température de 700°C avec une vitesse de montée en température de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. La Figure II-34 illustre le comportement en fonction de la température de la poudre de BSCF sous ces deux atmosphères gazeuses.

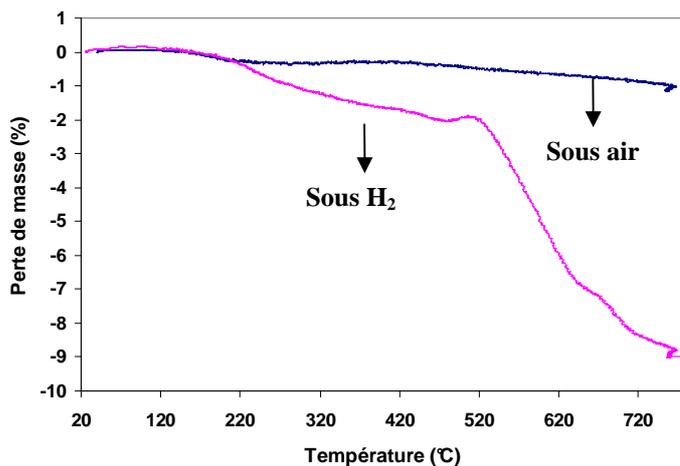


Figure II-34. Courbes thermogravimétriques de la poudre de BSCF sous air et sous hydrogène (5 % dans l'hélium)

Sous air, la poudre subit une perte de masse d'environ 1 %. Sous hydrogène, la perte de masse est beaucoup plus importante et atteint environ 9 %. Cette valeur est similaire à celle enregistrée sur la poudre de SSC. La Figure II-35 montre le diffractogramme des rayons X de la poudre de BSCF après analyse thermogravimétrique réalisée sous air. Comme nous pouvons le constater, aucun changement structural n'a été détecté.

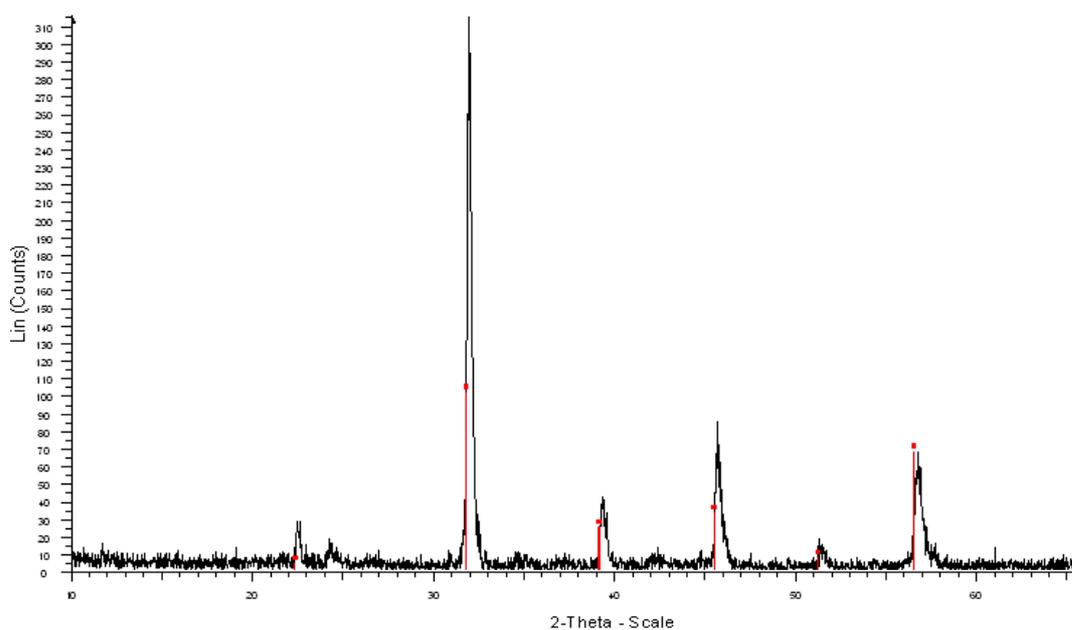


Figure II-35. Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de BSCF après analyse thermogravimétrique sous air

Dans le cas de la poudre de BSCF traitée sous hydrogène, l'analyse par diffraction des rayons X montre une dégradation de la poudre (Figure II-36). La présence de Co métallique comme dans le cas de la poudre de SSC, mais aussi de carbonate de baryum BaCO_3 , d'oxyde BaFe_2O_4 et d'hydroxyde $\text{Sr}_3\text{Fe}_2(\text{OH})_{12}$, a été détectée. Les phases BaCO_3 et $\text{Sr}_3\text{Fe}_2(\text{OH})_{12}$ peuvent correspondre à des précurseurs utilisés pour l'élaboration de la poudre de BSCF.

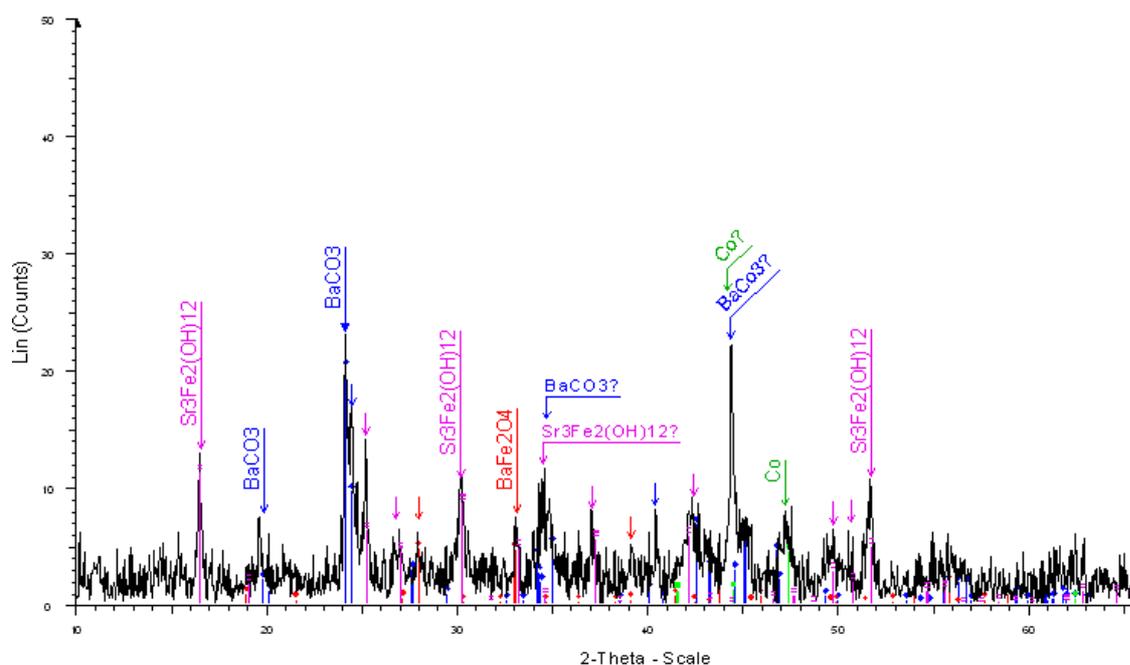


Figure II-36. Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de BSCF après analyse thermogravimétrique sous hydrogène (5 % dans l'hélium)

En conclusion, après ces premières caractérisations, nous pouvons retenir que les 3 matériaux de cathode se réduisent de façon significative sous hydrogène dès 500 - 600°C. La poudre de LSM est cependant plus résistante sous hydrogène (5 % dans l'hélium) car elle conserve une structure type perovskite.

II-3-2-2) Tests catalytiques des poudres utilisées pour la cathode

Des travaux ont été réalisés, au laboratoire, sur l'activité catalytique des poudres utilisées pour la cathode [Ba, 2006]. Les tests ont été effectués sous mélange air / méthane avec un débit total de $4,5 \text{ L.h}^{-1}$. La masse de poudre introduite est de 2 g. La Figure II-37 montre l'évolution du taux de conversion du méthane en fonction de la température.

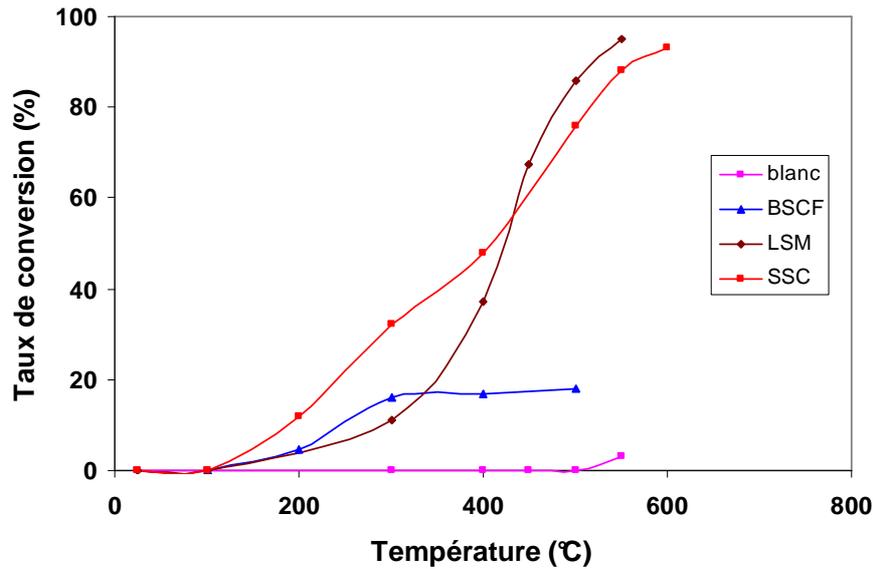


Figure II-37. Comparaison des taux de conversion des poudres utilisées pour la cathode sous mélange air / méthane d'après [Ba, 2006]

Un blanc a été effectué pour s'assurer qu'il n'y pas de conversion du méthane dans notre réacteur, dans les conditions d'étude. En présence des matériaux de cathode, d'une part, on observe que plus la température est élevée plus le méthane sera converti. D'autre part, on note que la poudre de LSM et de SSC ont un comportement similaire à savoir qu'à 400°C près de 50 % du méthane est converti. Ce taux avoisine les 95 % à la température de 600°C. Quant à la conversion avec la poudre de BSCF, elle semble se stabiliser à partir de 300°C. Elle ne dépasse pas les 20 %. Ce constat est en adéquation avec les résultats obtenus par Shao et *al* [Shao et *al.*, 2004]. La poudre de BSCF est donc la plus adéquate en tant que cathode puisque l'on recherche un matériau qui réagit plus sélectivement avec l'oxygène et pas avec l'hydrocarbure.

II-3-2-3) Couches cathodiques sérigraphiées

L'objectif est ici de préparer des encres pour réaliser le dépôt de la cathode et d'optimiser les paramètres de recuit après dépôt pour rechercher les performances électriques adéquates. Une première partie présente la réalisation des encres ainsi que les différents cycles de recuit appliqués à chacune d'elles. La deuxième et la troisième partie présenteront quant à elles les caractérisations physico-chimiques et les propriétés électriques des couches.

II-3-2-3-1) Conditions d'élaboration : préparations des encres, cycle de recuit

Des encres de diverses compositions ont été réalisées pour être utilisées comme matériaux de cathode de notre dispositif monochambre. Elles contiennent le matériau de cathode seul (SSC, BSCF ou LSM) ou bien en mélange avec le matériau d'électrolyte (GDC ou SDC respectivement) dans différentes proportions massiques. Un total de 8 encres, qui se différencient par leur composition ont été préparées :

1. encre SSC
2. encre 70 % SSC - 30 % SDC
3. encre BSCF
4. encre 70 % BSCF - 30 % GDC
5. encre 70 % BSCF - 30 % SDC
6. encre LSM Superconductive
7. encre LSM NexTech
8. encre LSM Praxair

Le mode opératoire de préparation de ces encres est relativement simple et consiste à mélanger à l'aide d'une spatule, la poudre (ou les poudres dans le cas d'un composite cathode / électrolyte) du (des) matériau(x) actif(s) avec un liant et un solvant organique. Cette étape a pour but d'obtenir une encre parfaitement homogène. Par ailleurs, il est bon de préciser que la granulométrie des poudres doit être suffisamment faible pour que les grains passent à travers les mailles de l'écran de sérigraphie. Pour cela, un tamisage à 100 μm permet de supprimer les plus gros agglomérats (ou agrégats). Pour la préparation de chaque encre, le protocole utilisé est le suivant :

- 2 g de poudre du matériau actif,
- 40 % massique d'un liant commercial (ESL, type V 400),
- quelques gouttes de solvant (ESL) (dosage en fonction de la rhéologie de l'encre désirée).

Les données de la littérature mentionnent que les piles réalisées à partir d'encres contenant du SSC ou du BSCF pure (du côté cathodique) ne sont pas très stables, sous certaines atmosphères gazeuses, et se dégradent donc rapidement au cours des cycles de

fonctionnement. C'est la raison pour laquelle les encres, constituées d'un mélange de 70 % en masse de SSC (ou BSCF) et 30 % en masse d'une poudre d'électrolyte [Shao *et al.*, 2004], [Shao *et al.*, 2006] et [Hao *et al.*, 2006], ont été privilégiées. En ce qui concerne le LSM, seules des encres contenant le matériau de cathode seul (sans mélange avec les poudres d'électrolyte) ont été utilisées.

Pour déterminer les températures de recuit adéquates pour chaque encre, des dépôts ont été réalisés sur des plaques d'alumine. Les couches ont ensuite été analysées par diffraction des rayons X.

D'après les résultats présentés par D. Rotureau [Rotureau, 2005] au cours de sa thèse, la température optimale, pour le recuit des couches sérigraphiées contenant du LSM, est de 1200°C pendant 2 heures. Par contre, dans le cas des couches constituées des poudres de SSC ou BSCF, cette température est trop élevée.

Pour le recuit des encres à base de SSC, un traitement thermique à 950°C pendant 2 heures a été retenu. Cette température est en accord avec celle mentionnée dans la littérature [Stefan *et al.*, 2004]. L'analyse par DRX de la couche recuite à 950°C pendant 2 heures (Figure II-38) indique que la cathode de SSC est mieux cristallisée que la poudre initiale (Figure II-27)

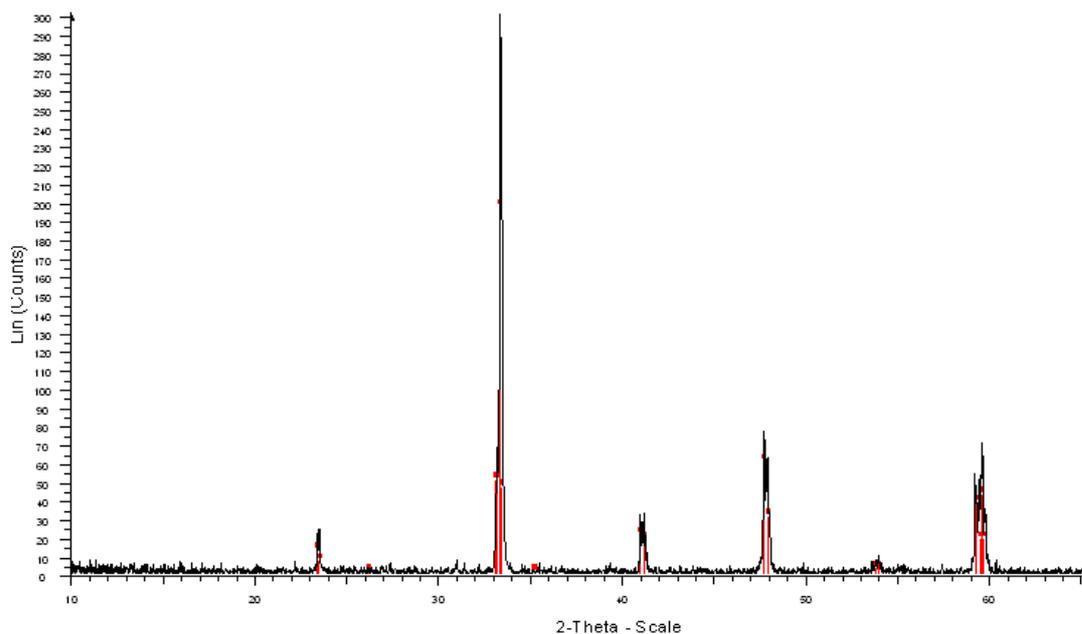


Figure II-38. Diagramme de diffraction des rayons X d'une couche sérigraphiée de SSC après recuit à 950°C pendant 2 heures

Pour les couches à base de BSCF et d'après les données bibliographiques [Zhou et *al.*, 2007], l'intervalle de température de recuit s'étend de 900 à 1050°C. D'après nos essais, un traitement thermique à 1000°C pendant 2 heures a finalement été retenu. La Figure II-39 illustre le diffractogramme des rayons X d'une couche de BSCF après recuit à 1000°C pendant 2 heures.

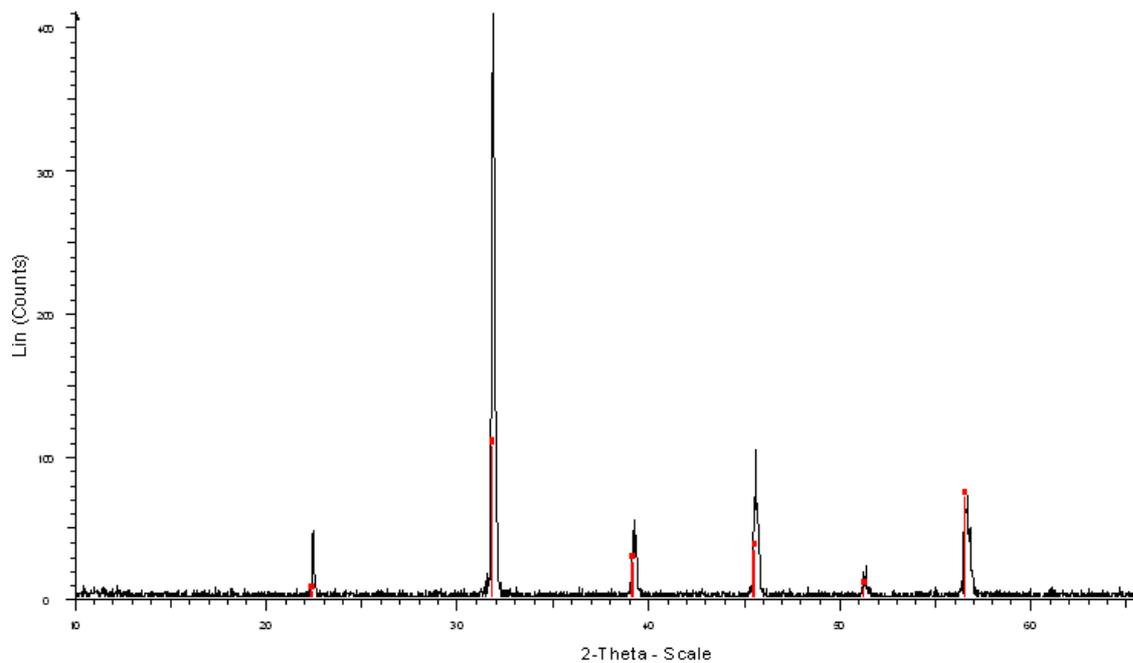


Figure II-39. Diagramme de diffraction des rayons X d'une couche sérigraphiée de BSCF après recuit à 1000°C pendant 2 heures

Le Tableau II-3 rassemble les températures de recuit pour chaque encre de cathode.

Composition encre	Température de recuit (durée : 2 heures)
encre SSC	950°C
encre 70 % SSC - 30 % SDC	950°C
encre BSCF	1000°C
encre 70 % BSCF - 30 % GDC	1000°C
encre 70 % BSCF - 30 % SDC	1000°C
encre LSM Superconductive	1200°C
encre LSM NexTech	1200°C
encre LSM Praxair	1200°C

Tableau II-3. Récapitulatif des températures de recuit des encres de sérigraphie utilisées pour la cathode

II-3-2-3-2) Caractérisations physico-chimiques des couches de cathode sérigraphiées

Pour approfondir l'étude de la caractérisation des couches sérigraphiées, des analyses de surface spécifique sous azote, des mesures de porosimétrie mercure et des observations au microscope électronique à balayage ont été effectuées. Des couches sans support ont été réalisées pour faciliter la caractérisation des couches par porosimètre mercure, et les mesures de surface spécifique. Pour cela, l'encre à sérigraphier a été déposée sur une plaque de téflon. Après un séchage à 200°C, il a été possible de décoller la couche sans trop la dégrader. Six dépôts successifs ont été effectués sur une plaque de téflon avec un étuvage à environ 130°C pendant 10 minutes entre chaque couche. Cet assemblage permet ainsi d'avoir une quantité de matière significative pour les analyses. Par contre, pour les observations au microscope électronique à balayage, seulement deux dépôts successifs ont été effectués sur une plaque d'alumine. Ensuite, une fois sérigraphiées, les couches ont subi un traitement thermique adapté à chaque type d'encre (Tableau II-3).

II-3-2-3-2-1) Caractérisation texturale des couches sérigraphiées

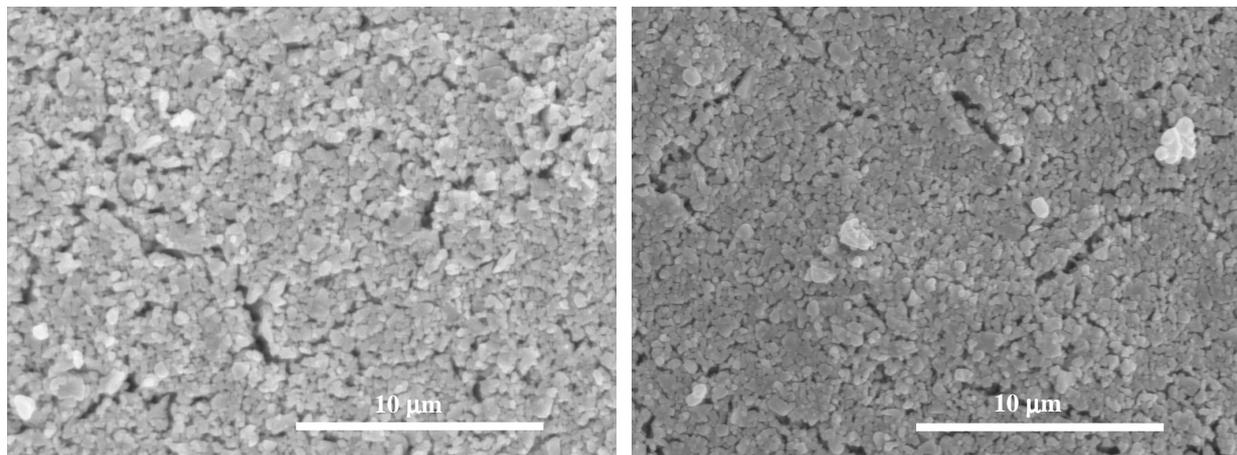
Les échantillons ont d'abord été analysés par une méthode non-destructive de mesure de surface spécifique. Ces mesures sous azote ont été réalisées à l'aide d'un appareil Micromeritics ASAP 2000. Les échantillons ont ensuite été analysés au porosimètre à mercure de type Micromeritics AutoPore IV. En raison d'une quantité insuffisante de matière au sein de la couche, les valeurs de porosité ainsi que certaines valeurs de surfaces spécifiques obtenues sont aberrantes. Nous avons reporté dans le tableau ci-dessous (Tableau II-4) les valeurs de surfaces spécifiques obtenues.

Température de recuit	Désignation	Surface spécifique
950°C	Poudre SSC	9,7 m ² .g ⁻¹
	Encre SSC	10,3 m ² .g ⁻¹
	Encre 70 %SSC - 30 % SDC	
1000°C	Poudre BSCF	0,6 m ² .g ⁻¹
	Encre BSCF	1,5 m ² .g ⁻¹
	Encre 70 % BSCF - 30 % GDC	2,8 m ² .g ⁻¹
	Encre 70 % BSCF - 30 % SDC	2,6 m ² .g ⁻¹
1200°C	Poudre Superconductive	4,2 m ² .g ⁻¹
	Encre LSM Superconductive	3,2 m ² .g ⁻¹
	Poudre LSM NexTech	5,8 m ² .g ⁻¹
	Encre LSM NexTech	
	Poudre LSM Praxair	8,3 m ² .g ⁻¹
	Encre LSM Praxair	2,7 m ² .g ⁻¹

Tableau II-4. Surfaces spécifiques des poudres et des couches sérigraphiées utilisées pour la cathode

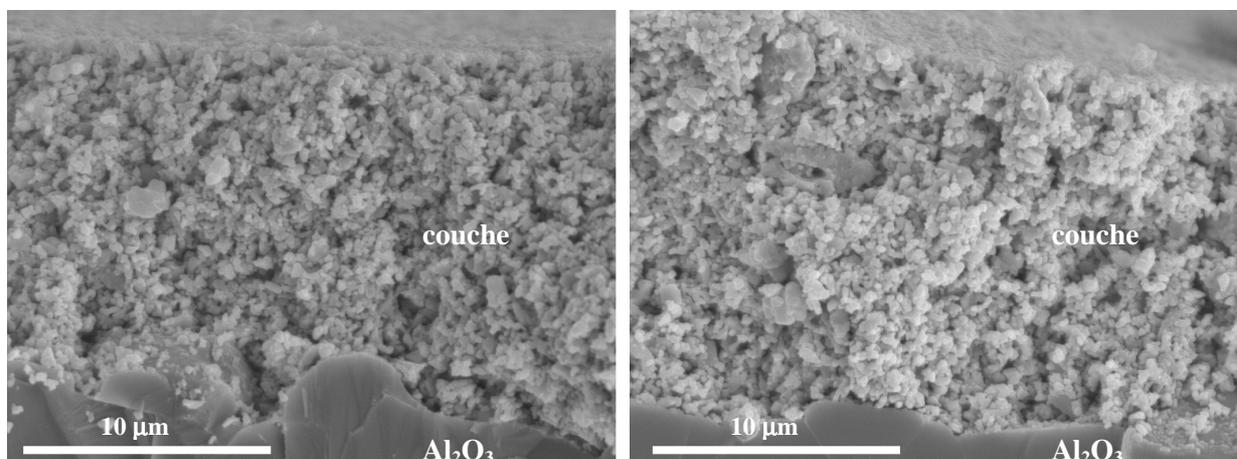
Pour les observations au microscope électronique, comme précisé précédemment, seulement deux couches ont été déposées par sérigraphie sur une plaque d'alumine. Les micrographies montrent que certaines couches présentent des fissures, dont l'origine est la différence de coefficient de dilatation thermique entre la couche et le substrat.

Sur les Figures II-40, II-41 et II-42 sont illustrées les micrographies électroniques des couches sérigraphiées à base de SSC, BSCF et LSM pur et en mélange poudre cathode / poudre électrolyte. Parmi toutes les couches analysées au cours de cette étude, seules deux compositions présentent une porosité importante (de l'ordre de 70 %) : celle à base de BSCF pur et celle en mélange avec la poudre pour l'électrolyte.



a) Couche de SSC pur - surface

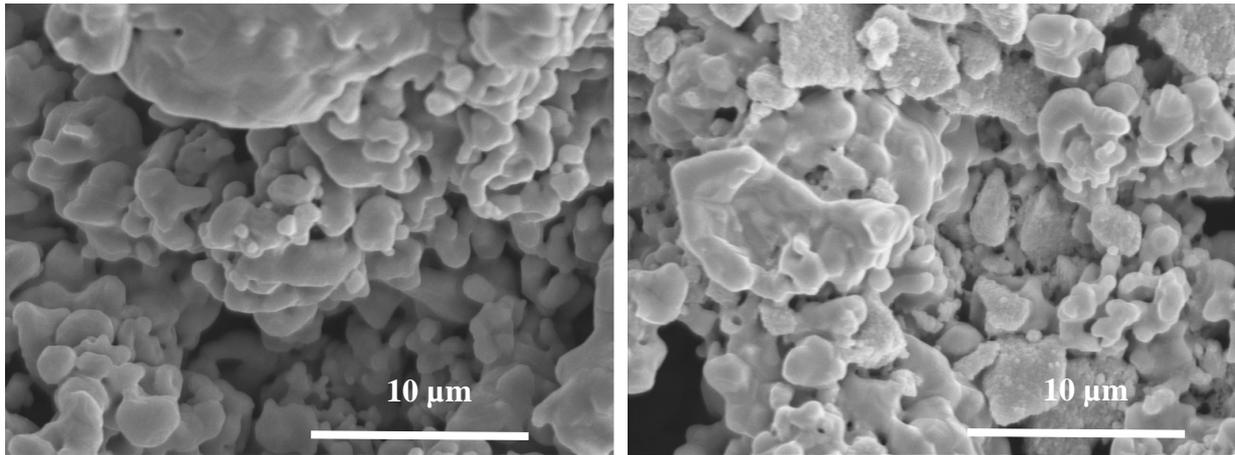
b) Couche de 70 % SSC - 30 % SDC - surface



c) Couche de SSC pur - section

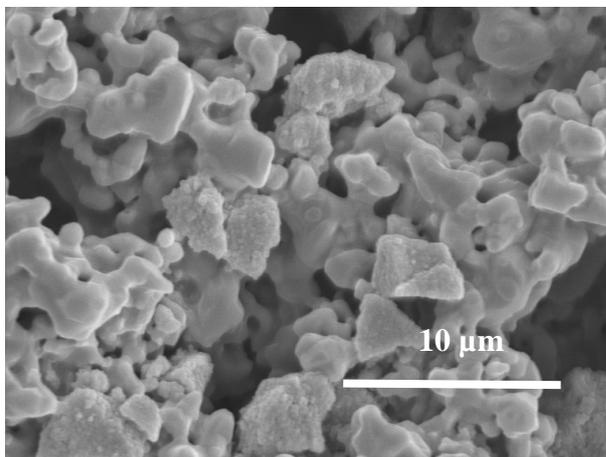
d) Couche de 70 % SSC - 30 % SDC - section

Figure II-40. Micrographies électroniques des couches sérigraphiées de SSC pur et en mélange avec l'électrolyte, déposées sur substrat d'alumine puis recuites à 950°C pendant 2 heures



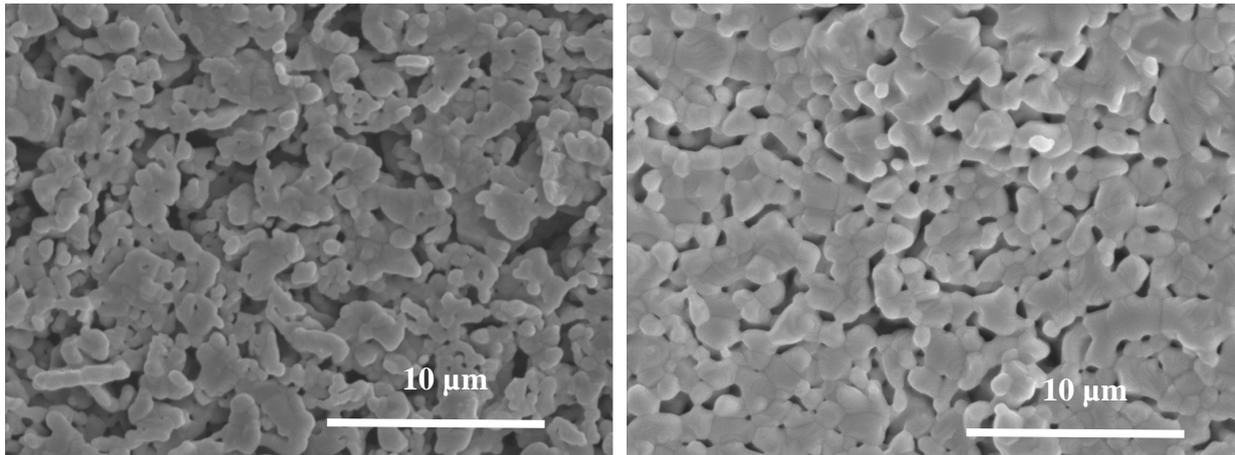
a) Couche de BSCF pur - surface

b) Couche de 70 % BSCF - 30 % GDC - surface



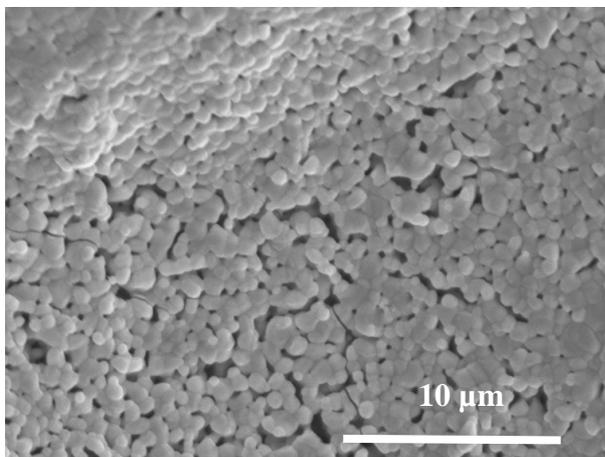
c) Couche de 70 % BSCF - 30 % SDC - surface

Figure II-41. Micrographies électroniques des couches sérigraphiées de BSCF pur et en mélange avec l'électrolyte, déposées sur substrat d'alumine puis recuites à 1000°C pendant 2 heures - vue de dessus



a) Couche de LSM Superconductive - surface

b) Couche de LSM NexTech - surface



c) Couche de LSM Praxair - surface

Figure II-42. Micrographies électroniques des couches sérigraphiées de LSM, déposées sur substrat d'alumine puis recuites à 1200°C pendant 2 heures - vue de dessus

II-3-2-3-3) Caractérisations électriques des couches sérigraphiées

Après caractérisation physico-chimique des couches sérigraphiées pour la partie cathodique, nous nous sommes intéressés à leurs propriétés électriques. Pour cela, des mesures 4 points par la méthode de Van der Pauw ont été réalisées sur des couches sérigraphiées déposées sur une plaque d'alumine. D'autre part, des mesures par spectroscopie d'impédance complexe ont été effectuées sur des couches sérigraphiées déposées sur des pastilles supports d'électrolyte en GDC ou SDC.

II-3-2-3-3-1) Caractérisation de la conductivité électronique des couches sérigraphiées sur alumine support : mesures 4 points

L'objectif de la présente étude a été de mesurer la conductivité électronique de nos matériaux de cathode, mis en forme de la même manière que dans les systèmes piles, c'est-à-dire sous forme de couches sérigraphiées. Pour ce faire, une mesure 4 points en courant continu par la méthode Van der Pauw a été mise en œuvre.

Dans le cas présent, les échantillons de cathode ont été réalisés par sérigraphie de couches épaisses d'environ 10 μm d'épaisseur sur des substrats en alumine. Les matériaux étant relativement conducteurs, la méthode 4 points permet de s'affranchir des résistances de contact. De plus, la disposition des contacts sur l'échantillon imposée par la méthode de Van der Pauw, permet de s'affranchir de son facteur géométrique. En effet, ce paramètre n'est pas toujours facile à définir avec précision.

A) Rappel de la méthode de Van Der Pauw :

Van der Pauw était un physicien hollandais qui, en 1957, mit au point une nouvelle technique de mesure de résistivité électronique. Sa méthode présente l'avantage de pouvoir déterminer la résistivité (ρ) d'échantillons de forme quelconque à partir du moment où son épaisseur soit connue et uniforme. Cette méthode permet donc de mesurer la conductivité électronique (σ) d'un échantillon donné via la relation :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (\text{II-3})$$

où σ et ρ sont respectivement la conductivité et la résistivité électronique.

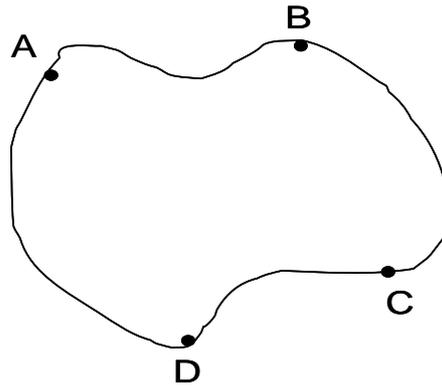


Figure II-43. Schéma de l'échantillon

Sur le pourtour de cet échantillon sont disposés arbitrairement quatre contacts A, B, C et D (Figure II-43). On définit la résistance $R_{AB,CD}$ comme étant la différence de potentiel $V_D - V_C$ mesurée entre les contacts D et C par unité de courant à travers les contacts A et B. On définit de façon similaire la résistance $R_{BC,DA}$. Sur la base de ces définitions, on peut démontrer l'équation Van der Pauw définie comme :

$$e^{-\pi \cdot R_{BD,AC} \cdot d \cdot \sigma} + e^{-\pi \cdot R_{AB,CD} \cdot d \cdot \sigma} = 1 \quad (\text{II-4})$$

où d est l'épaisseur de l'échantillon.

Cette formule est valable si les conditions suivantes sont respectées :

- les contacts doivent se trouver sur la tranche de l'échantillon ;
- les contacts doivent être les plus ponctuels possibles ;
- l'échantillon doit être d'épaisseur homogène ;
- l'échantillon doit être connexe.

La valeur de la conductivité σ est déterminée par résolution numérique de l'équation précédente (II-2).

On notera que, pour des échantillons de faible épaisseur (ceci est le cas des couches sérigraphiées), les contacts peuvent être aisément placés sur les bords, en surface de l'échantillon.

B) Protocole de mesure

Le protocole s'établit en deux étapes, la première étant destinée à la préparation de l'échantillon et la deuxième à l'acquisition des résultats.

Pour la préparation des échantillons, des plaques d'alumine prédécoupée de $35 \times 15 \text{ mm}^2$ ont été utilisées. Sur ces plaques, deux couches par sérigraphie pour chaque matériau de cathode ont été déposées. L'ensemble est ensuite recuit aux températures spécifiques définies précédemment (voir Tableau II-3). Pour les mesures par la méthode de Van der Pauw, 4 contacts ont été réalisés en collant des fils de platine (0,025 mm de diamètre) aux extrémités des échantillons. Cette opération s'effectue à l'aide d'une laque de platine. Une fois les contacts fixés, la laque est séchée à l'étuve jusqu'à évaporation du solvant (environ 30 minutes). Ensuite, l'échantillon est raccordé à la cellule de mesure en connectant les fils de platine à ceux de la cellule, à l'aide de la même laque de platine. On peut alors mesurer les résistances $R_{AB,CD}$ et $R_{BC,DA}$ définies précédemment grâce à un multimètre (Keithley) placé en amont.

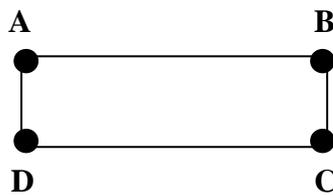


Figure II-44. Schéma de la disposition des contacts sur l'échantillon

La cellule est ensuite placée dans une enceinte hermétique en quartz adaptée à la taille d'un four tubulaire. Un thermocouple placé sous l'échantillon permet une mesure plus précise de sa température réelle (Figure II-45).

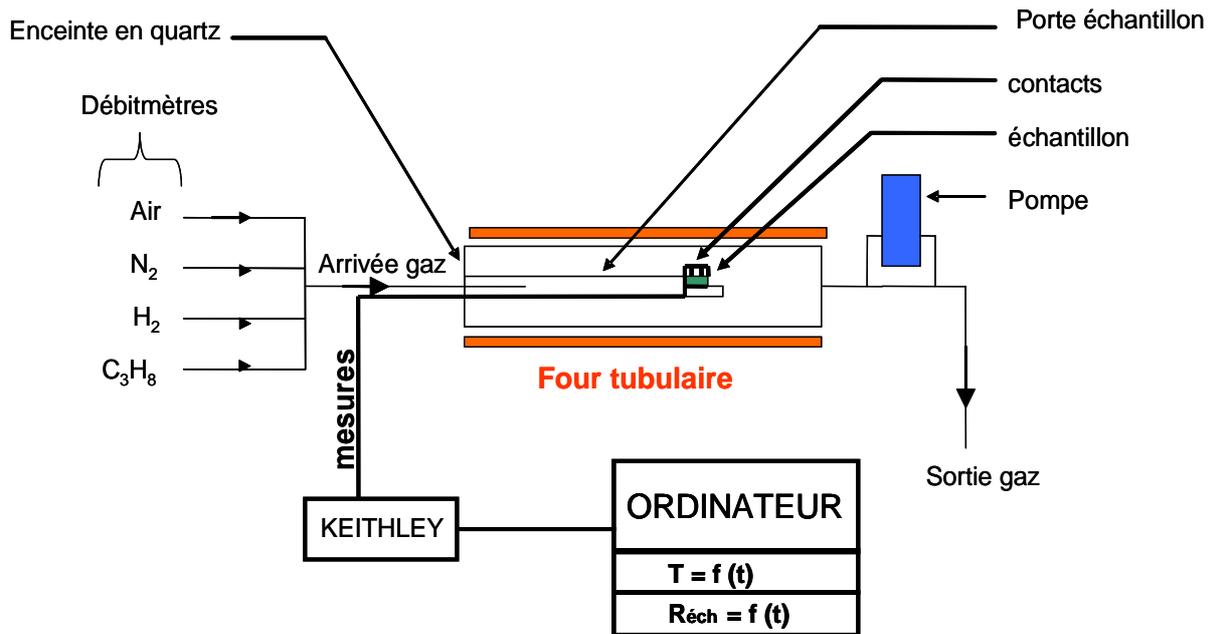


Figure II-45. Schéma du banc de mesure par la méthode de Van der Pauw

Il est alors possible de mesurer la conductivité électronique de nos échantillons en fonction de la température de travail et sous atmosphère contrôlée. La température a été augmentée de l'ambiante jusqu'à 600°C, par palier de 100°C, en effectuant une mesure de conductivité à chaque palier. Les mesures ont été effectuées uniquement sous flux d'air.

C) Résultats expérimentaux

La Figure II-46, rassemble les mesures obtenues pour les 3 familles de matériaux, et celle-ci montre des différences significatives. Les mesures montrent pour les cathodes élaborées à partir de poudre de BSCF (que ce soit avec GDC ou SDC) des valeurs de conductivité très faibles (environ 10 - 15 S.cm⁻¹ à 600°C) par rapport aux autres matériaux. Ces résultats proviennent certainement de la morphologie des couches. En effet, les observations MEB ont montré que les cathodes à base de BSCF sont très hétérogènes et poreuses (Figure II-41). Pour l'encre de BSCF pur, les mesures de conductivité électronique n'ont pas pu être réalisées à cause des problèmes d'accrochage des couches sur le support d'alumine.

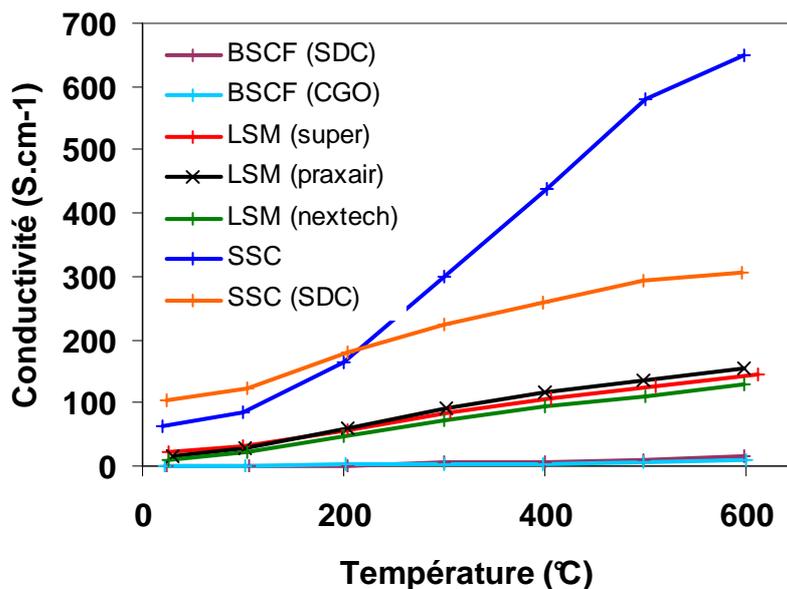


Figure II-46. Comparaison des conductivités électroniques des couches sérigraphiées utilisées pour la cathode

Pour les couches à base de LSM, les valeurs de conductivité sont semblables quelle que soit la nature de la poudre utilisée. Une valeur de conductivité de 130 - 150 S.cm⁻¹ à 600°C a été relevée, valeur qui est en accord avec les valeurs mentionnées dans la littérature [Kuo et *al.*, 1990].

Les couches à base de SSC sont celles qui présentent les meilleurs niveaux de conductivité électronique. Pour le SSC pur, une valeur de 650 S.cm⁻¹ est obtenue à 600°C. Cette valeur diminue à 300 S.cm⁻¹ lorsqu'on ajoute 30 % de SDC (poudre d'électrolyte). Dans ce cas, la très bonne conductivité de la couche à base de SSC est à mettre en relation avec la texture de la couche. Les couches de SSC sont en effet celles qui présentent la meilleure densité suite au frittage.

II-3-2-3-3-2) Caractérisation électrique par spectroscopie d'impédance complexe des couches sérigraphiées sur des pastilles électrolytes supports (cellules symétriques)

Pour caractériser les propriétés électrochimiques des interfaces cathode / électrolyte, des mesures ont été effectuées sur des cellules symétriques cathode / électrolyte / cathode. Les électrolytes supports sont denses et de forme cylindrique (pastilles) comme a été exposé précédemment (§ II-1-2). Deux couches d'encre, de géométrie carrée et de dimension 6x6 mm² ont été déposées sur chacune des deux faces opposées de la pastille. Les deux couches

sérigraphiées ont été déposées puis étuvée à 130°C pendant environ 10 minutes entre chaque dépôt. Ensuite, l'ensemble a été traité thermiquement aux températures de recuit spécifiques à chaque encre (voir Tableau II-3). La dernière étape consiste à déposer, toujours par sérigraphie, des grilles en or en guise de collecteurs de courant. Celles-ci ont ensuite été recuites à 900°C pendant 20 minutes pour assurer un bon accrochage. Le rôle et l'impact de la nature des collecteurs de courant seront développés dans le chapitre III. Des mesures par spectroscopie d'impédance complexe ont alors été effectuées sur ces cellules symétriques.

A) Cathode à base de SSC pur (mesures avec l'impédancemètre HP 192A)

Pour caractériser les propriétés électrochimiques à haute fréquence, l'impédancemètre HP4192A (5 Hz - 13 MHz) a été utilisé (§ II-1-3). La première cellule symétrique testée est celle avec la configuration suivante : Au / SSC / SDC / SSC / Au. Les mesures ont été réalisées sous air, de 200 à 500°C, par pas de 50°C. La Figure II-47 montre un spectre d'impédance complexe de cette cellule à la température de 250°C sous une tension de 100 mV. Ce spectre montre deux arcs de cercle. Compte tenu du domaine de fréquence, ces arcs de cercle peuvent être attribués à la contribution électrique (grains et joints de grains) de l'électrolyte. Le premier, à haute fréquence, est attribué aux grains de l'électrolyte (« bulk »), et le deuxième correspond aux facteurs de blocage (joints de grains). Les résultats sont en accord avec ceux obtenus sur l'électrolyte pur (§ II-1-3-1.)

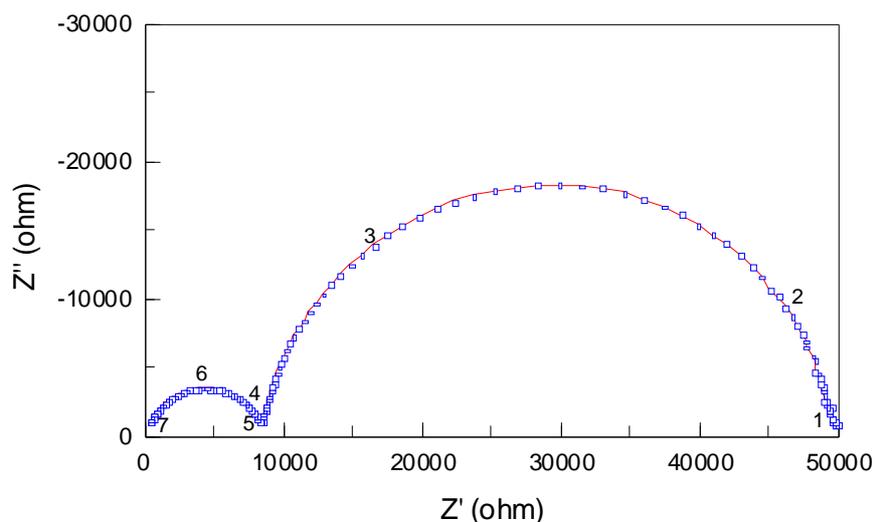


Figure II-47. Spectre d'impédance complexe d'une cellule symétrique Au / SSC / SDC / SSC / Au à T = 250°C sous air

Le même essai est réalisé à température plus importante $T = 350^{\circ}\text{C}$. La Figure II-48 montre une diminution de la contribution du bulk et l'apparition d'une troisième contribution, caractéristique des phénomènes de diffusion aux électrodes. Cette dernière ne peut pas être étudiée à l'aide de l'impédancemètre HP4192A qui est limité à une fréquence de 5 Hz. Ainsi, l'impédancemètre de type Solartron 1286, qui permet de réaliser des mesures à plus basses fréquences (dans la gamme comprise entre 0,01 Hz et 1 MHz), a été choisi.

Ces résultats à hautes fréquences ont simplement permis de caractériser notre pastille support.

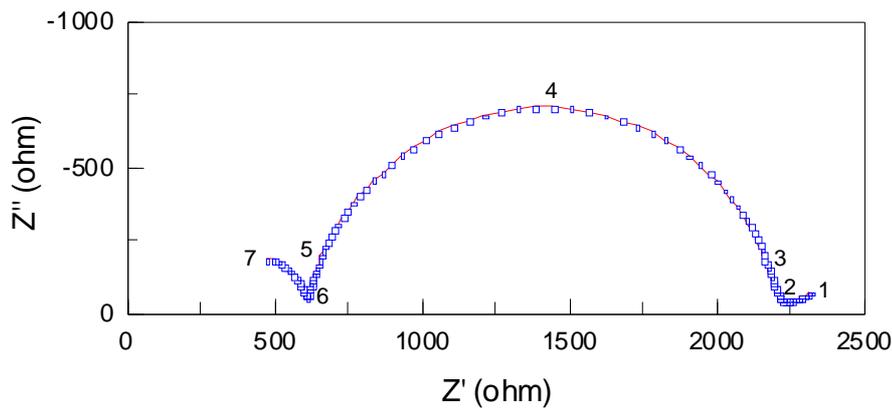


Figure II-48. Spectre d'impédance complexe d'une cellule symétrique Au / SSC / SDC / SSC / Au à $T = 350^{\circ}\text{C}$ sous air

B) Cathode à base de SSC pur (mesures avec l'impédancemètre Solartron 1286)

Dans un premier temps, les cellules ont été testées sous oxygène (20 % et 40 % en volume dans l'Ar) et, dans un deuxième temps elles ont été testées sous un mélange oxygène / propane dans les proportions volumiques suivantes : 4 % de C_3H_8 et 6 % d' O_2 . La Figure II-49 a) montre les spectres d'impédance complexe d'une cellule Au / SSC / SDC / SSC / Au enregistrés à $T = 500^{\circ}\text{C}$, sous 20 % O_2 / 80 % Ar et 40 % O_2 / 60 % Ar. Les mesures à basses fréquences permettent de visualiser la contribution relative de l'électrode, dont la résistance caractéristique est d'environ $10\ \Omega$ quel que soit le pourcentage d'oxygène dans le mélange de gaz. A plus haute température ($T = 630^{\circ}\text{C}$) une diminution de la résistance de polarisation aux électrodes, de $10\ \Omega$ à 500°C à $1\ \Omega$ à 630°C est observée (Figure II-49 b).

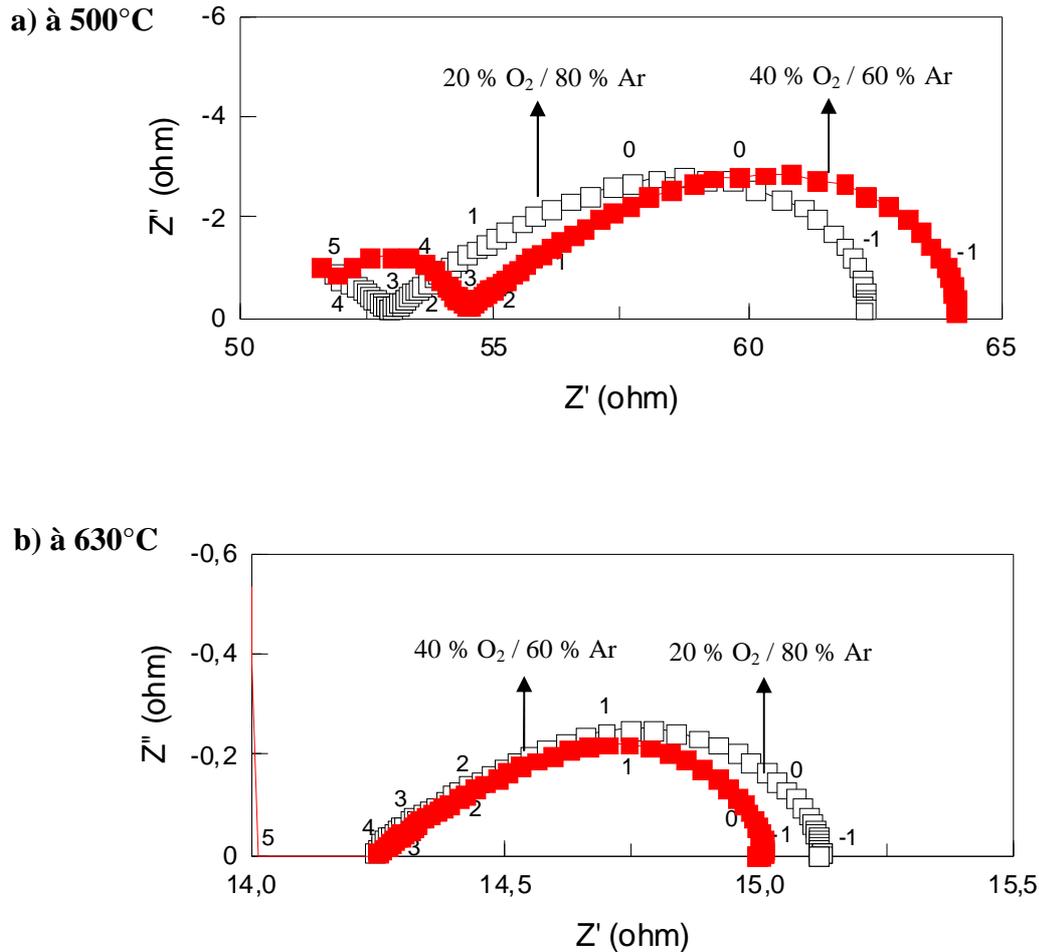


Figure II-49. Spectres d'impédance complexe d'une cellule symétrique Au / SSC / SDC / SSC / Au sous oxygène (20 % et 40 % en volume) à : a) T = 500°C et b) T = 630°C

Des mesures complémentaires, en utilisant un mélange oxygène / propane (4 % C_3H_8 / 6 % O_2 / 90 % Ar) ont été réalisées, et dans les mêmes conditions de températures que celle mises en œuvre précédemment. La mesure à 500°C montre une valeur de résistance de polarisation de 15 Ω , assez proche de la valeur mesurée sous O_2 (10 Ω) (Figure II-50 a). Malheureusement, pour une température T = 630°C il est difficile de mesurer une résistance de polarisation car le signal est très instable (Figure II-50 b).

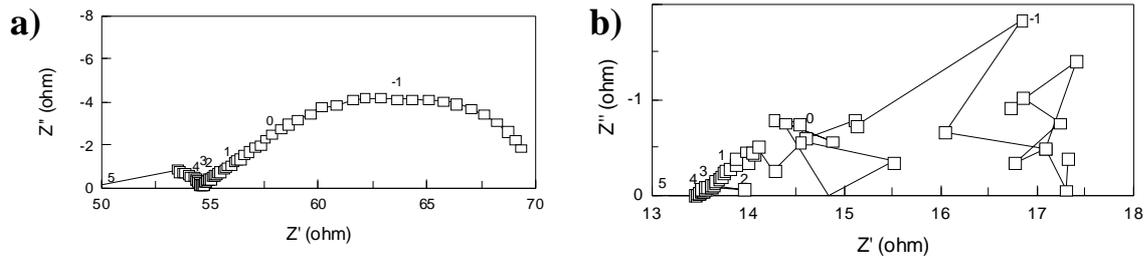


Figure II-50. Spectres d'impédance complexe d'une cellule symétrique Au / SSC / SDC / SSC / Au sous un mélange oxygène / propane 4 % C_3H_8 / 6 % O_2 / 90 % Ar à : a) $T = 500^\circ C$ et b) $T = 630^\circ C$

Pour évaluer l'influence de l'électrolyte support, des cellules supports à base de GDC ou SDC ont été caractérisées. La configuration des cellules est la même que précédemment : Au / SSC / GDC (ou SDC) / SSC / Au. Les résultats ont montré que quelle que soit la poudre utilisée pour la pastille support (GDC ou SDC), les valeurs de la résistance de polarisation sont presque identiques (voir Annexe 4).

C) Cathode à base de $SSC_{0,7}SDC_{0,3}$

Des mesures d'impédance complexe, de l'encre composite SSC (matériau de cathode) - SDC (poudre d'électrolyte), ont été réalisées. La configuration de la cellule symétrique est la suivante : Au / $SSC_{0,7}SDC_{0,3}$ / SDC / $SSC_{0,7}SDC_{0,3}$ / Au. À $500^\circ C$, la valeur de la résistance de polarisation est d'environ 5 - 6 Ω sous O_2 à 20 % et 40 % dans l'argon (Figure II-51), alors que pour la cellule avec encre de SSC pur, dans les mêmes conditions, la résistance de polarisation est légèrement supérieure (environ 10 Ω).

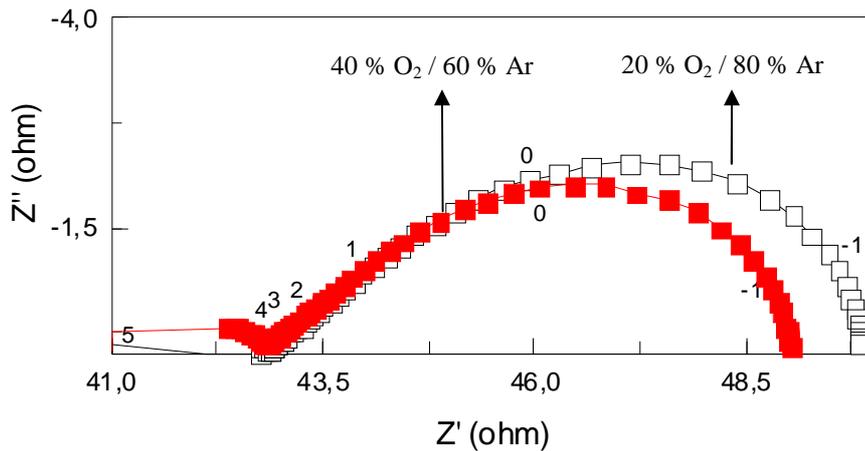


Figure II-51. Spectres d'impédance complexe d'une cellule symétrique Au / SSC_{0,7}SDC_{0,3} / SDC / SSC_{0,7}SDC_{0,3} / Au sous oxygène à T = 500°C

À T = 500°C, en utilisant un mélange oxygène / propane (4 % C₃H₈ / 6 % O₂ / 90 % Ar), la valeur de la résistance de polarisation à circuit ouvert est d'environ 10 Ω (Figure II-52). Donc, quel que soit le mélange gazeux imposé lors de la mesure, la valeur de la résistance de polarisation pour l'encre de composition SSC_{0,7}SDC_{0,3} est plus petite d'environ 4 – 5 Ω par rapport à celle mesurée sur l'encre de SSC pur.

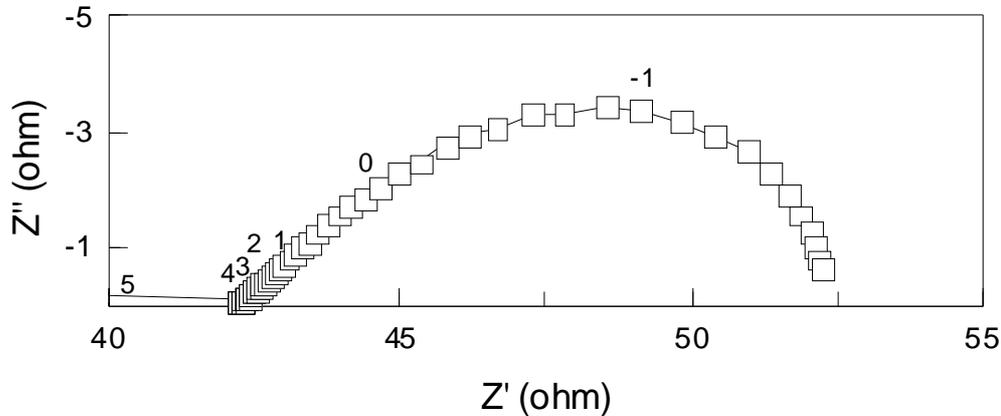


Figure II-52. Spectre d'impédance complexe d'une cellule symétrique Au / SSC_{0,7}SDC_{0,3} / SDC / SSC_{0,7}SDC_{0,3} / Au sous un mélange oxygène / propane à T = 500°C

Cependant, il est important de préciser que les tests de stabilité réalisés sur les encres à base de SSC, ont montré que le traitement sous un mélange air / propane pendant une longue durée engendrait une dégradation de la structure cristalline de ces encres. En raison de cette dégradation, aucune autre mesure n'a pu être réalisée sur les encres à base de SSC à la température de 630°C.

D) Cathode à base de LSM

Cette partie est consacrée à la caractérisation des encres élaborées à partir des deux poudres de LSM, Superconductive et NexTech. La mise en forme des cellules symétriques est identique à celle décrite précédemment. Les pastilles de GDC ont été utilisées en guise d'électrolyte support pour la réalisation de nos cellules symétrique dont la configuration des cellules testées est la suivante :

- Au / LSM Superconductive / GDC / LSM Superconductive / Au
- Au / LSM NexTech / GDC / LSM NexTech / Au

Les mesures ont été réalisées dans les mêmes conditions que celles définies pour l'encre à base de SSC : sous un mélange d'oxygène 20 et 40 %, puis sous un mélange oxygène / propane (4 % C₃H₈ / 6 % O₂ / 90 % Ar), aux températures de 500 et 630°C. La Figure II-53 illustre les spectres d'impédance complexe des couches de LSM Superconductive (en noir et rouge) et de LSM NexTech (en vert et bleu), collectés à 500°C, sous les deux pressions partielles d'oxygène choisis. Lorsqu'on utilise un flux 20 % O₂ / 80 % Ar, les résistances de polarisation sont voisines de 4000 Ω pour le LSM Superconductive et voisines de 4500 Ω pour le LSM NexTech. Par contre, si on augmente la pression partielle d'oxygène dans le mélange (40 % O₂ / 60 % Ar) la résistance de polarisation de ces deux encres diminue légèrement, de 4000 Ω à 3500 Ω et 4500 Ω à 4000 Ω pour le LSM Superconductive et le LSM NexTech respectivement. Donc, quelle que soit la concentration en oxygène, les encres à base de poudre de LSM Superconductive et NexTech présentent un comportement électrochimique très résistif.

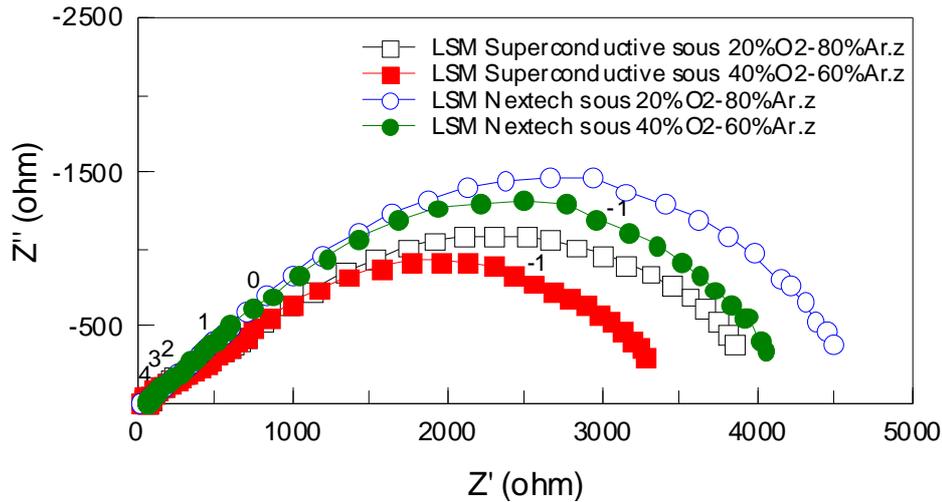


Figure II-53. Spectres d'impédance complexe à $T = 500^{\circ}\text{C}$, enregistrés sur deux cellules symétriques, sous différentes pressions partielles en oxygène :

- Au / LSM Superconductive / GDC / LSM Superconductive / Au (courbes rouge et noire)
- Au / LSM NexTech / GDC / LSM NexTech / Au (courbes verte et bleue)

D'autre part, une augmentation de la température de mesure induit une nette diminution de la résistance de polarisation quelle que soit la teneur en oxygène dans le mélange. À titre d'exemple, la Figure II-54 illustre l'allure des spectres d'impédance complexe enregistrés à 630°C . Sous 20 % de O_2 , la résistance de polarisation de LSM Superconductive (courbe noire) diminue de $\sim 4000 \Omega$ à 500°C à $\sim 350 \Omega$ à 630°C . Pour le LSM NexTech (courbe bleue), cette même grandeur diminue et l'on passe de $\sim 4500 \Omega$ à 500°C à $\sim 350 \Omega$ à 630°C . La diminution de la résistance de polarisation est plus importante lorsqu'on augmente la concentration en oxygène (40 %). La résistance de polarisation diminue et atteint environ 250Ω pour les deux encres de LSM Superconductive et NexTech.

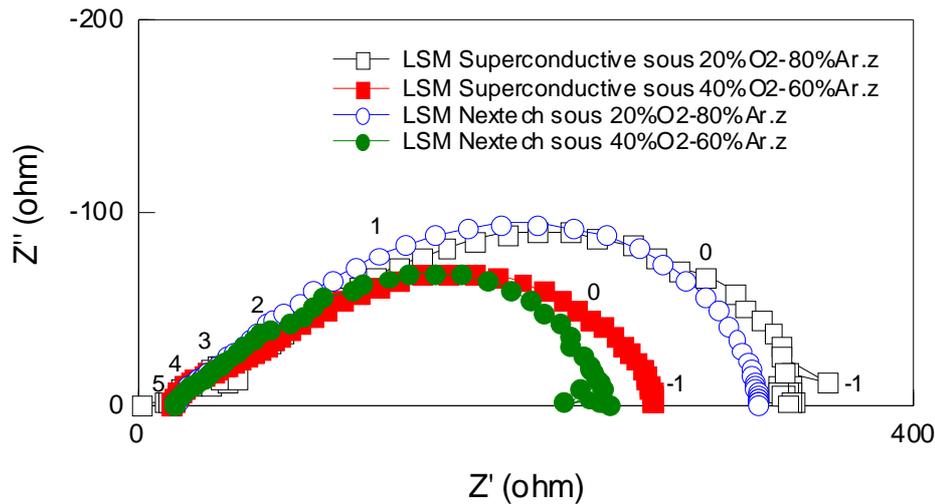


Figure II-54. Spectres d'impédance complexe enregistés à T = 630°C sur une cellule symétrique Au / LSM / GDC / LSM / Au sous différentes pressions partielles en oxygène

Pour caractériser le comportement électrique, sous propane, des cellules à base de LSM Superconductive et NexTech, des mesures d'impédance complexe ont été effectuées en considérant un mélange oxygène / propane (4 % C₃H₈ / 6 % O₂ / 90 % Ar). La Figure II-55 rassemble les résultats obtenus. Une valeur de résistance de polarisation a pu être mesurée uniquement sur la cellule élaborée avec LSM Superconductive : celle-ci est de 5000 Ω à la température de 500°C, sous un mélange oxygène / propane. Comme dans le cas des cellules à base de SSC, aucune valeur de résistance de polarisation n'a pu être mesurée sous mélange oxygène / propane à la température de 630°C.

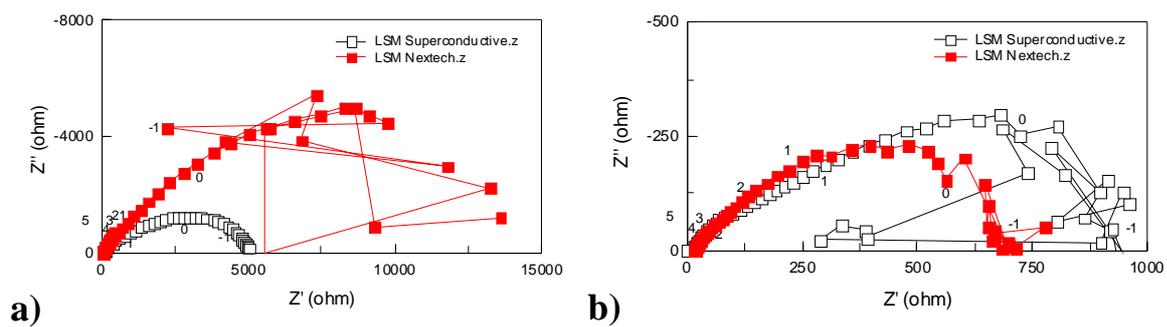


Figure II-55. Spectres d'impédance complexe d'une cellule symétrique Au / LSM / GDC / LSM / Au sous un mélange oxygène / propane à : a) T = 500°C et b) T = 630°C

E) Cathode à base de BSCF

Les mesures d'impédance complexe à basse fréquence ont été réalisées de façon similaire à celles mise en œuvre pour la caractérisation des cellules constituées d'un mélange BSCF - GDC (ou SDC). Les propriétés électriques des cathodes à base de BSCF pur n'ont pas pu être mesurées à cause de la délamination de celles-ci de l'électrolyte support. La cellule symétrique Au / BSCF_{0,7}GDC_{0,3} / GDC / BSCF_{0,7}GDC_{0,3} / Au présente, à la température de 500°C et sous une pression partielle de 20 % en O₂, une résistance de polarisation à circuit ouvert d'environ 4 Ω, contre environ 3 Ω sous 40 % de O₂ (Figure II-56 a). Cependant, la cellule Au / BSCF_{0,7}SDC_{0,3} / SDC / BSCF_{0,7}SDC_{0,3} / Au présente, sous 20 % O₂, une résistance de polarisation approximative de 10 Ω, contre ~ 7 Ω obtenu avec une teneur en oxygène de 40 % (Figure II-56 b).

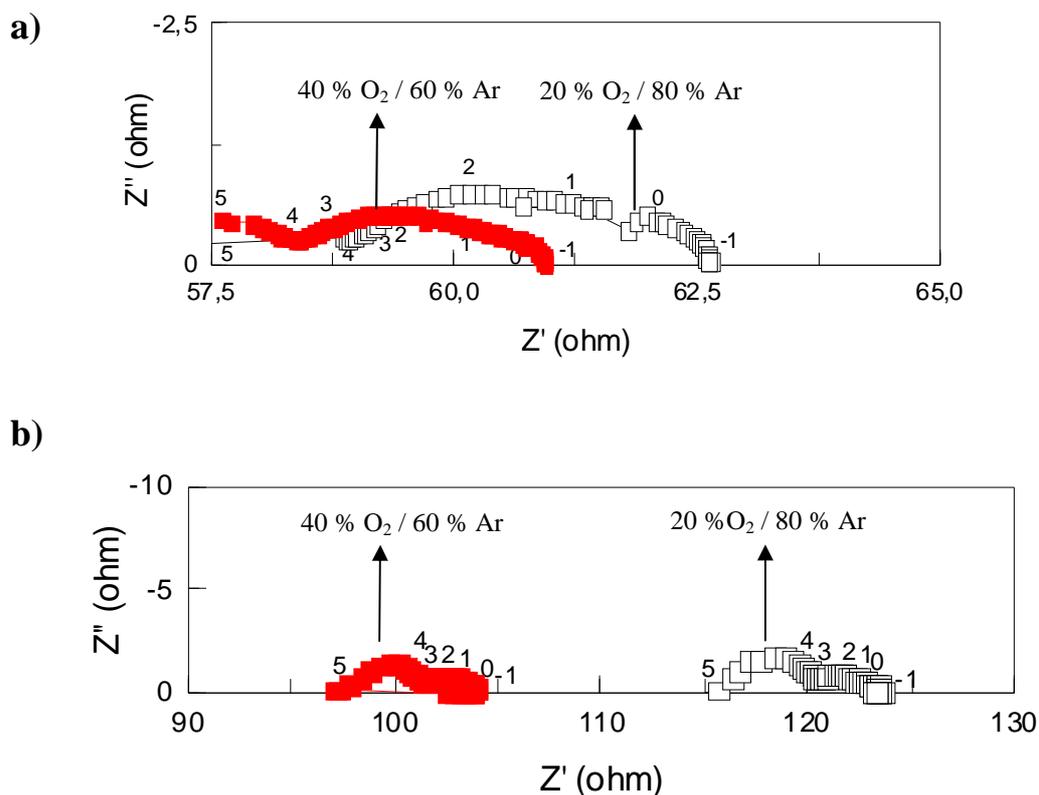


Figure II-56. Spectres d'impédance complexe enregistrés à $T = 500^{\circ}\text{C}$ sur deux cellules symétriques sous différentes pressions partielles en oxygène :

a) Au / BSCF_{0,7}GDC_{0,3} / GDC / BSCF_{0,7}GDC_{0,3} / Au

b) Au / BSCF_{0,7}SDC_{0,3} / SDC / BSCF_{0,7}SDC_{0,3} / Au

En ce qui concerne la cellule symétrique Au / BSCF_{0,7}SDC_{0,3} / SDC / BSCF_{0,7}SDC_{0,3} / Au, aucun spectre d'impédance n'a pu être enregistré à la température de 630°C, car le matériau devient instable à cette température, quelque soit le mélange gazeux utilisé.

La Figure II-57 représente les spectres d'impédance complexe de la cellule Au / BSCF_{0,7}GDC_{0,3} / GDC / BSCF_{0,7}GDC_{0,3} / Au. À 630°C, une diminution significative de la résistance de polarisation est observée. Elle est égale à ~ 4 Ω pour T = 500°C sous 20 % de O₂ et décroît jusqu'à environ 0,4 Ω pour T = 630°C. Toutefois, cette diminution est aussi observée avec une pression partielle en oxygène de 40 %. Elle est égale à ~ 3 Ω à T = 500°C et diminue jusqu'à environ 0,3 Ω pour T = 630°C.

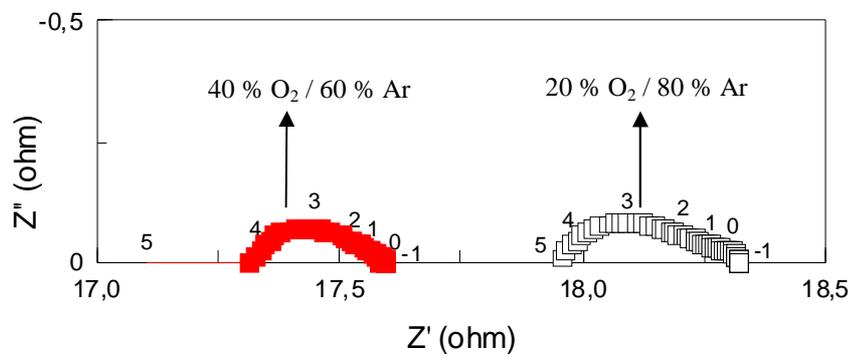
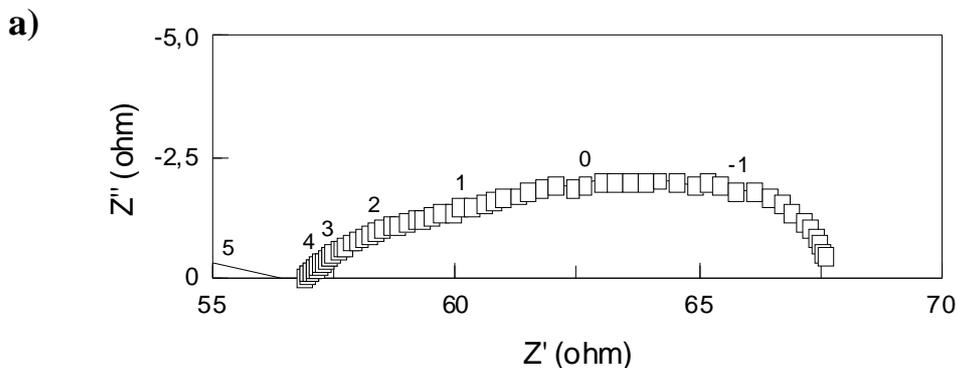


Figure II-57. Spectres d'impédance complexe enregistrés à T = 630°C sur cellule symétrique Au / BSCF_{0,7}GDC_{0,3} / GDC / BSCF_{0,7}GDC_{0,3} / Au sous différentes pressions partielles en oxygène

La cellule Au / BSCF_{0,7}GDC_{0,3} / GDC / BSCF_{0,7}GDC_{0,3} / Au a été testée aussi sous un mélange oxygène / propane. À 500°C, une résistance de polarisation d'environ 10 Ω a été mesurée, et cette valeur est proche de celle obtenue à la même température sous 20 % de O₂. À 630°C, la résistance de polarisation est d'approximative 3 Ω sous un mélange oxygène / propane contre 0,4 Ω sous 20 % de O₂.



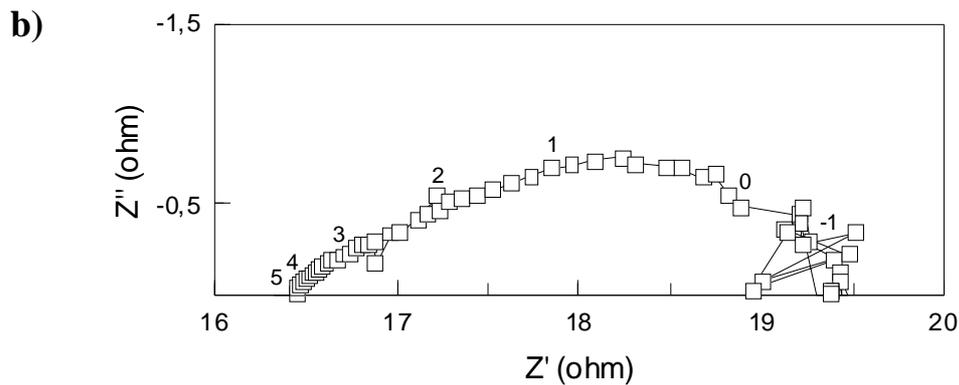


Figure II-58. Spectres d'impédance complexe enregistrés sur une cellule symétrique Au / BSCF_{0,7}GDC_{0,3} / GDC / BSCF_{0,7}GDC_{0,3} / Au sous un mélange oxygène / propane à : a) T = 500°C et b) T = 630°C

Par rapport aux cellules testées précédemment, les résistances de polarisation mesurées sur celles élaborées à partir des encres BSCF_{0,7}GDC_{0,3} et BSCF_{0,7}SDC_{0,3} présentent non seulement une dépendance vis-à-vis de la température, mais également de la pression partielle en oxygène. Par ailleurs, cette dernière tend à diminuer la résistance de polarisation lorsqu'on passe de 20 % à 40 % d'oxygène.

F) Résumé des mesures par impédance complexe réalisées sur les couches utilisées pour la cathode

Le Tableau II-5 rassemble les valeurs de résistance de polarisation obtenues après les mesures d'impédance complexe à basse fréquence. Les mesures ont été réalisées sur les encres des couches sérigraphiées utilisées pour la cathode sous deux atmosphères gazeuses différentes à la température de 500°C et 630°C respectivement. Sous air, les couches à base de LSM présentent une résistance de polarisation beaucoup plus importante que celles à base de SSC et BSCF quelle que soit la température de travail. Par contre, pour les mesures sous mélange oxygène / propane à la température de 500°C les valeurs de résistance de polarisation ont augmentées légèrement par rapport à celles mesurés sous air et sous atmosphère plus riche en oxygène. À la température de 630°C toujours sous mélange oxygène / propane, les mesures n'ont pas été possibles soit à cause du signal très bruité, soit à cause de la dégradation des cathodes sous le mélange imposé.

Température	Composition gazeuse	Encre SSC	Encre SSC _{0,7} SDC _{0,3}	Encre LSM Superconductive	Encre LSM Nextech	Encre BSCF _{0,7} GDC _{0,3}	Encre BSCF _{0,7} SDC _{0,3}
500°C	20 % O ₂ / 80 % Ar	10 Ω	6 Ω	4000 Ω	4500 Ω	4 Ω	10 Ω
	40 % O ₂ / 60 % Ar	10 Ω	6 Ω	3500 Ω	4000 Ω	3 Ω	7 Ω
	4 % C ₃ H ₈ / 6 % O ₂ / 90 % Ar	15 Ω	10 Ω	5000 Ω	-	10 Ω	-
630°C	20 % O ₂ / 80 % Ar	1 Ω	-	350 Ω	350 Ω	0,4 Ω	-
	40 % O ₂ / 60 % Ar	1 Ω	-	300 Ω	250 Ω	0,3 Ω	-
	4 % C ₃ H ₈ / 6 % O ₂ / 90 % Ar	-	-	-	-	3 Ω	-

Tableau II-5. Récapitulatif des valeurs de résistance de polarisation des couches sérigraphiées utilisées pour la cathode sous différentes atmosphères gazeuses et à différentes températures

II-3-3) Anode

Ce travail vise à développer un composite appelé cermet (céramique + métal) pour la partie anodique. Pour cela, un mélange intime d'une poudre d'oxyde de nickel NiO et d'une poudre d'électrolyte GDC (ou SDC) a été réalisé. L'oxyde de nickel sera par la suite réduit après l'élaboration du cermet. L'utilisation d'un cermet à base de composite nickel et GDC (ou SDC), plutôt que du nickel seul est liée à différentes raisons en lien direct avec les propriétés physico-chimiques de l'électrolyte :

- La différence entre les coefficients de dilatation thermique des poudres d'électrolyte et de nickel,
- Pour augmenter le nombre de sites réactionnels, les points de contact triple entre le conducteur électronique (nickel), le conducteur ionique (GDC ou SDC) et le gaz.

Dans un premier temps, une poudre commerciale d'oxyde de nickel sera caractérisée. Dans un second temps, les conditions de préparation et de recuit des encres ont été détaillées. Enfin une caractérisation physico-chimique et électrique de ces encres a été réalisée.

II-3-3-1) Caractérisation de la poudre initiale : NiO

La poudre d'oxyde de nickel utilisée est fournie par la société Sigma-Aldrich. Des caractérisations, par microscopie électronique à balayage, granulométrie laser et diffraction des rayons X ont été effectuées sur cette poudre.

A) Observation par microscopie électronique à balayage (MEB)

La Figure II-59 présente une micrographie électronique de la poudre de NiO utilisée pour la réalisation de nos cermets. L'image révèle que cette poudre est constituée de fines particules fortement agglomérées.

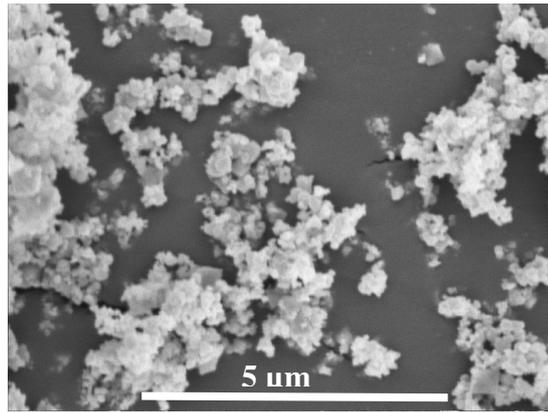


Figure II-59. Micrographie électronique de la poudre brute de NiO

B) Distribution granulométrique

L'analyse par granulométrie laser (Figure II-60) montre que la poudre présente une population importante d'agglomérats dont la taille est comprise entre 100 µm et 1 mm. Un traitement aux ultrasons ne semble pas modifier le nombre de population distinctes, par contre le pic maximal à 500 µm se déplace vers les petites tailles jusqu'à 4 µm. De plus, la population de particules de plus petites tailles augmente avec la durée du traitement aux ultrasons.

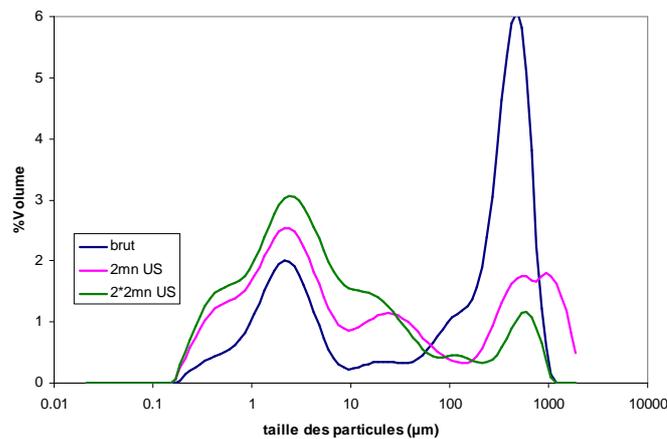


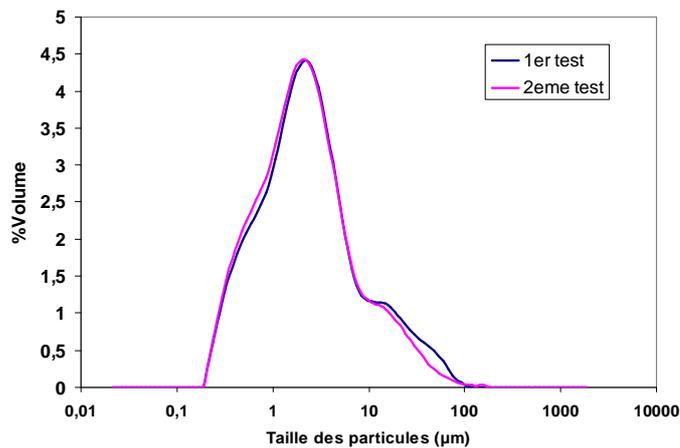
Figure II-60. Distribution granulométrique de la poudre brute de NiO

Pour améliorer la qualité du cermet, il est donc nécessaire d'effectuer un broyage de cet oxyde afin de réduire la taille des particules et ainsi assurer une meilleure percolation entre les particules de nickel et celles de la poudre d'électrolyte.

Plusieurs tests de broyage ont été réalisés à l'aide d'un broyeur planétaire. Il s'est avéré que l'utilisation de jarres et de billes en acier inoxydable était la manière la plus efficace pour effectuer un broyage sans « pollution » de la phase initiale (des tests en utilisant des jarres en alumine ont montré quant à eux une pollution très importante). Ainsi, un simple broyage dans l'éthanol à 180 rpm (rotations par minute) pendant 30 minutes, a permis de dissocier la plupart des agglomérats, comme en atteste l'allure de la courbe différentielle obtenue par granulométrie laser (Figure II-61).

Par ailleurs, afin de vérifier l'état de surface de la poudre, une analyse par la technique XPS d'une poudre avant, et après broyage a été effectuée, montrant une très faible pollution au carbone de la poudre (voir Annexe 5).

Des tests de reproductibilité ont en outre montré qu'il reste dans certains cas une faible quantité d'agglomérats. Un simple tamisage à 100 µm a permis de supprimer ces agglomérats.



**Figure II-61. Distribution granulométrique de la poudre de NiO après broyage et tamisage :
test de reproductibilité**

C) Mesure de surface spécifique

Les mesures par adsorption d'azote conduisent à une surface spécifique de la poudre non broyée de $2,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. À partir de cette valeur, et en considérant une masse volumique de $6,7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ [Pascal, 1963] pour l'oxyde de nickel, on calcule un diamètre équivalent moyen des grains à l'aide de la relation suivante :

$$S = \frac{6}{\rho D} \quad (\text{II-5})$$

Une valeur égale à $2,7 \mu\text{m}$ a été déterminée, en très bon accord avec la valeur (pic centré sur $2-3 \mu\text{m}$) obtenue par granulométrie laser (Figure II-59).

D) Analyse des phases par diffraction des rayons (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre (Figure II-62) montre que la poudre d'oxyde de nickel est relativement bien cristallisée et monophasée.

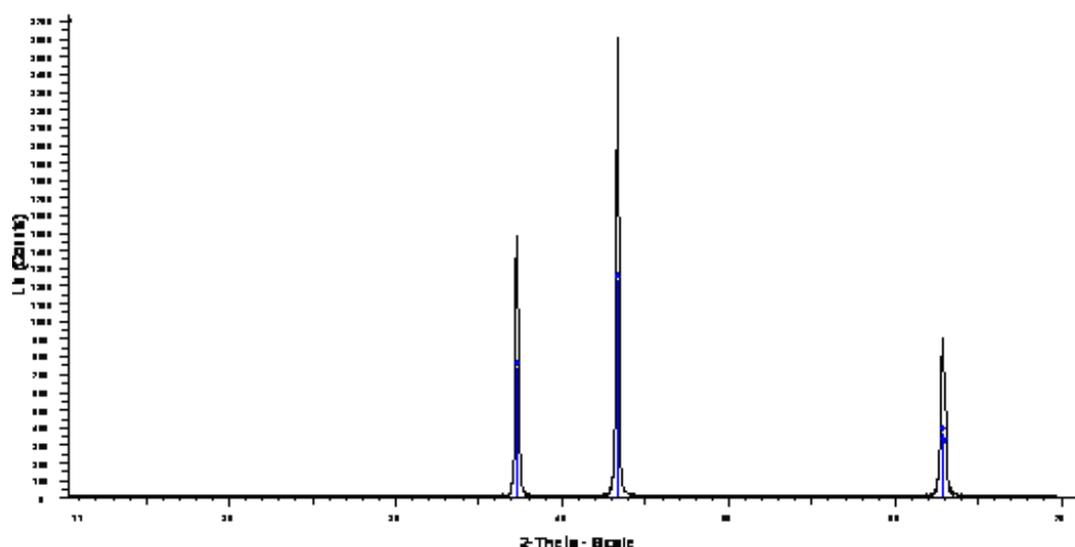


Figure II-62. Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre brute de NiO provenant de Sigma-Aldrich

II-3-3-2) Couches sérigraphiées

Dans cette partie, il s'agit d'étudier d'un part, les conditions de préparation des encres pour l'anode en considérant les différentes proportions de poudres entrant dans la composition du cermet, mais aussi les conditions de recuit des couches déposées. D'autre part, les caractérisations physico-chimiques et les propriétés électriques des différentes couches seront présentées.

II-3-3-2-1) Conditions d'élaboration : préparation des encres, cycle de recuit

Pour la préparation des encres utilisées pour le dépôt de l'anode, le protocole expérimental défini pour la réalisation de la cathode (§ II-2-2-2-1.) sera utilisé. Cette fois-ci, des encres possédant deux poudres non-agglomérées et dispersées de manière homogène seront privilégiées.

Cherchant à obtenir de préférence un rapport taille des particules de GDC (ou SDC) sur taille des particules de NiO élevé, l'oxyde de nickel préalablement broyé et tamisé sera utilisé. La préparation de la poudre de GDC (ou SDC) se limite à un simple tamisage à 100 µm de manière à supprimer les plus gros agglomérats. Les deux poudres sont tout d'abord mélangées à la spatule en introduisant les liants organiques, puis l'encre résultante est malaxée dans un mélangeur à vis sans fin (Turrax) afin de dissocier les agglomérats et de l'homogénéiser.

Deux mélanges contenant 60 % et 80 % en masse d'oxyde de nickel contre 40 % et 20 % de GDC (ou SDC) respectivement ont été réalisés. Des tests à plus faible teneur en nickel ont révélé que les couches d'anode résultantes après réduction ne présentaient pas de percolation électrique (notamment pour une proportion de 50 % en masse de NiO).

Pour la réalisation de l'anode, 4 encres ont été préparées et sont composées de :

1. 60 % NiO - 40 % GDC
2. 80 % NiO - 20 % GDC
3. 60 % NiO - 40 % SDC
4. 80 % NiO - 20 % SDC

Après préparation des encres, celles-ci sont déposées par sérigraphie sur des substrats puis recuites. D'après les résultats précédents [Rotureau, 2005] et en corrélation avec la littérature [Stefan et *al.*, 2004], la température optimale de recuit des anodes est de 1200°C pendant 2 heures. Enfin, la caractérisation physico-chimique des couches sérigraphiées sera présentée.

II-3-3-2-2) Caractérisations physico-chimiques des couches d'anode sérigraphiées

Dans ce paragraphe, les caractéristiques physico-chimiques des couches sérigraphiées, à partir des différentes encres, seront présentées. Comme dans le cas des encres utilisées pour la cathode, les analyses de surface spécifique et porosimétrie nécessitent des couches déposées

sur des plaques en téflon (§ II-2-2-2-2.). Ces deux techniques nécessitent une quantité importante de matière pour être efficaces. Pour cela, six dépôts successifs ont donc été sérigraphiés sur des plaques en téflon. Pour chaque composition d'encre, deux séries d'échantillons ont été préparées, une pour la caractérisation avant réduction et l'autre pour la caractérisation après réduction. Par contre, pour les observations au microscope électronique à balayage, seulement deux couches ont été déposées sur une plaque d'alumine. La dernière opération consiste à recuire les échantillons à 1200°C pendant 2 heures.

Avant de présenter les résultats de caractérisation obtenus, il convient de présenter l'étape de réduction de l'anode.

II-3-3-2-2-1) Réduction de l'anode

La réduction d'un cermet à base de GDC (ou SDC) est un paramètre primordial du fonctionnement de la pile. La conduction électronique apportée par la réduction de Ce^{4+} en Ce^{3+} peut en effet être néfaste au fonctionnement correct de la pile.

Les cermets à base de NiO - GDC et NiO - SDC, après élaboration, doivent être réduits en Ni - GDC et Ni - SDC sous atmosphère réductrice. Pour cette étape, une réduction sous hydrogène dilué (2 % dans l'azote) flux du gaz 5 L.h⁻¹ a été choisie.

D'après les résultats obtenus par Willy Porcher [Porcher, 2005], les conditions de réduction optimales étaient de 480°C pendant 3 heures pour une encre dont la composition est 60 % NiO - 40 % GDC. Cependant, nous nous sommes aperçus que ce traitement de 480°C durant 3 heures n'était pas suffisant pour réduire des cermets de composition 80 % NiO - 20 % GDC ou 80 % NiO - 20 % SDC. Pour disposer de conditions de réduction optimales, plusieurs tests ont été réalisés.

Dans un premier temps, pour déterminer la température de réduction de l'oxyde de nickel, des analyses thermogravimétriques ont été réalisées à l'aide d'une balance TAG 24 de la société SETARAM, sur la poudre brute et sur la poudre après traitement thermique (sous air à 1200°C pendant 2 heures, c'est-à-dire dans des conditions similaires à celles mises en œuvre du côté anodique) (Figure II-63).

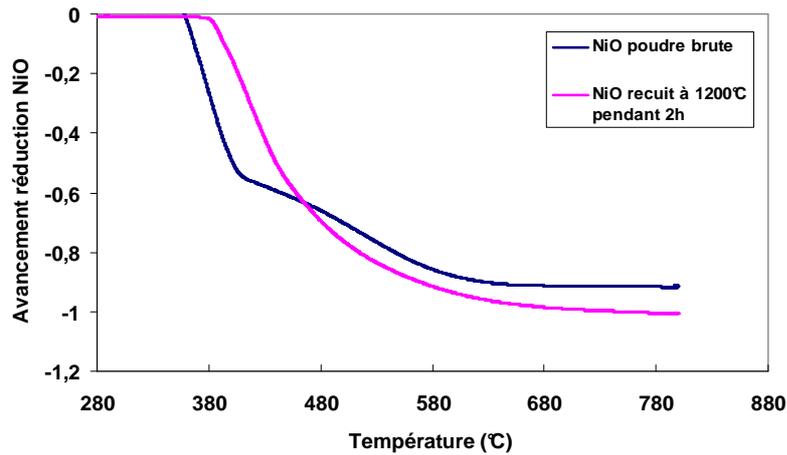


Figure II-63. Courbe de réduction de l'oxyde de nickel : analyse thermogravimétrique sous hydrogène (2 % dans l'hélium)

Les résultats obtenus sous H_2 (2 % dans l'hélium) avec un débit total de $4 L.h^{-1}$ montrent que l'oxyde de nickel présente deux régimes cinétiques. On observe que la température de début de réduction est plus importante pour l'échantillon recuit que la poudre initiale ($380^\circ C$ au lieu de $350^\circ C$). Néanmoins, dans les deux cas, cette réaction s'achève vers $680^\circ C$. La seconde partie du régime cinétique semble être similaire aux deux échantillons. Plusieurs masses d'oxyde de nickel, sous divers flux d'hydrogène ont été utilisées afin de vérifier que le second régime n'est pas lié à un phénomène de diffusion. Plusieurs auteurs ont également observé ce phénomène, et l'attribuent à une réduction d'une part de la surface des grains, et d'autre part du volume du grain recouvert de nickel métallique [Richardson et *al.*, 2003].

De la même façon, le comportement à la réduction des poudres de GDC et SDC respectivement a également été étudié. Les deux poudres de GDC et SDC ont le même comportement pendant le traitement sous hydrogène (2 % dans l'hélium). La Figure II-64 illustre le comportement de la poudre de GDC initiale et celui de la poudre après recuit sous air à $1200^\circ C$ pendant 2 heures en milieu réducteur. En effet, la réaction de réduction commence à $520^\circ C$ pour la poudre initiale, alors qu'elle ne débute qu'au-delà de $600^\circ C$ pour la poudre traitée thermique.

Les conditions de réduction totale pour les couches de cermet sérigraphiées sont dépendantes de leur texture / porosité.

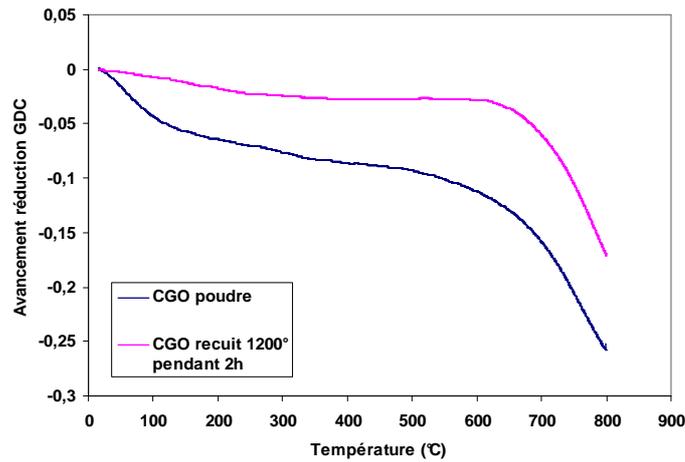


Figure II-64. Courbe de réduction de la poudre de GDC : analyse thermogravimétrique sous hydrogène (2 % dans l'hélium)

Le traitement réalisé sous hydrogène (5 % dans l'hélium) à l'aide de la balance MTB pour les poudres GDC et SDC respectivement, montre une perte de masse d'environ 0,5 % à la température de 750°C (Figure II-65).

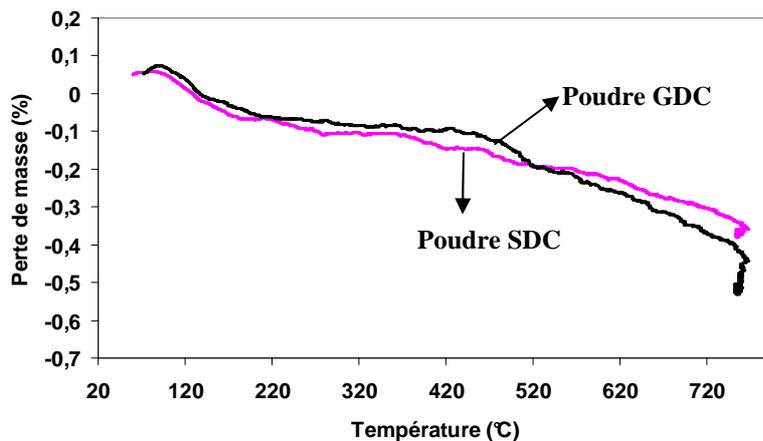


Figure II-65. Courbes thermogravimétriques des poudres de GDC et SDC sous hydrogène (5 % dans l'hélium)

Les premiers tests de réduction ont été effectués dans des conditions «données» (hydrogène dilué dans l'argon) afin de limiter l'intervalle de réduction de l'électrolyte à base de cérium. Les résultats obtenus sur des échantillons d'encre de composition 80 % NiO - 20 % GDC montrent (Tableau II-6) que ces conditions de réduction ne sont pas assez réductrices.

N°	Débit de H ₂ à 2 % dans l'argon (L.h ⁻¹)	Débit d'air (L.h ⁻¹)	Température de l'échantillon (°C)	Temps (h)	Observations
1.	2,50	2,50	480	3	Pas de réduction Anode toujours verte
2.	2,50	2,50	600	3	
3.	3,75	1,25	600	16	
4.	5,00	1,25	700	16	

Tableau II-6. Résumé des tests de réduction effectués sur des échantillons du cermet de composition 80 % NiO - 20 % GDC

L'anode reste verte après la réduction, cette couleur indique que la phase NiO est toujours présente. Ceci a été confirmé par diffraction des rayons X (Figure II-66).

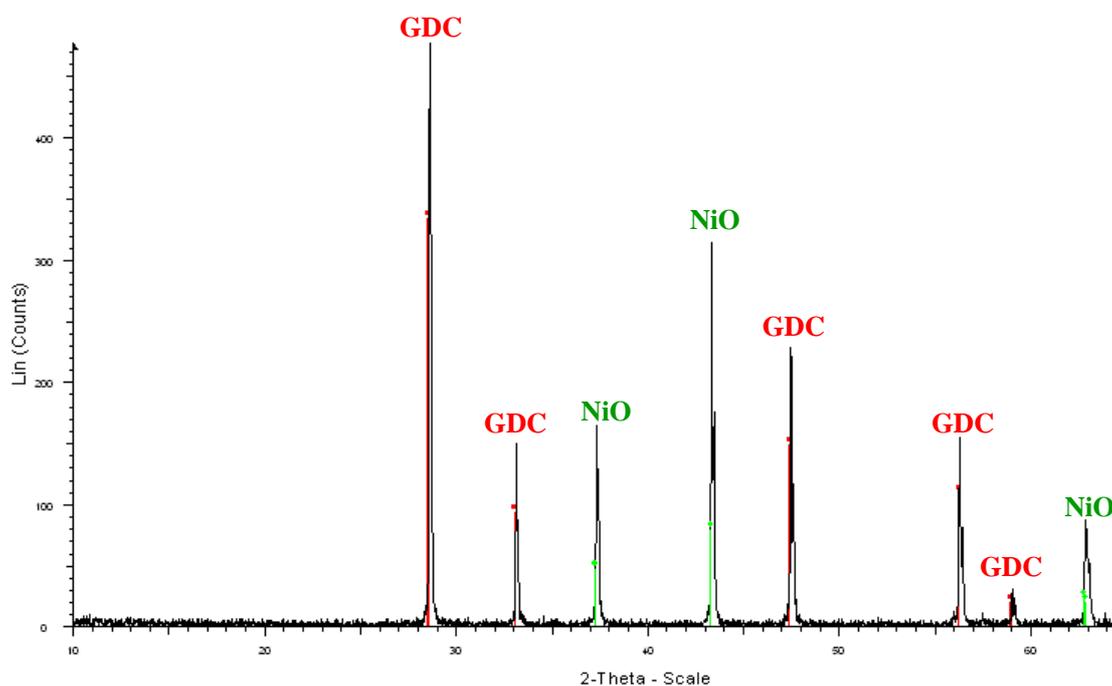


Figure II-66. Diagramme de diffraction des rayons X d'un cermet de composition 80 % NiO - 20 % GDC traité à 600°C pendant 16 heures sous hydrogène (2 % dans l'argon)

Des tests ont donc été reconduits sous hydrogène sans dilution dans air, avec un débit de 5 L.h⁻¹, mais cette fois-ci en modifiant la température. Dans le Tableau II-7, sont représentées les principales conditions expérimentales testées et, pour chacune d'elle, le résultat d'avancement de la réaction de réduction d'après les analyses par DRX est indiqué.

N°	Composition de l'encre	Température de l'échantillon (°C)	Temps	Observations
1.	80 % NiO - 20 % GDC	400	3 heures	Pas de réduction
		430	5 heures	Réduction partielle
		450	3 heures	Réduction totale
		600	30 minutes	Réduction totale
2.	60 % NiO - 40 % GDC	480	3 heures	Réduction totale
		600	30 minutes	Réduction totale
3.	80 % NiO - 20 % SDC	400	3 heures	Pas de réduction
		430	5 heures	Réduction partielle
		450	3 heures	Réduction partielle
		450	4 heures	Réduction partielle
		600	30 minutes	Réduction totale
4.	60 % NiO - 40 % SDC	600	30 minutes	Réduction totale
		600	40 minutes	Réduction totale

Tableau II-7. Récapitulatif des différentes conditions testées pour la réduction des cermets pour l'anode

Les diffractogrammes représentatifs de deux différentes encres, partiellement ou totalement réduites, ont été représentés sur les Figure II-67 et II-68 respectivement.

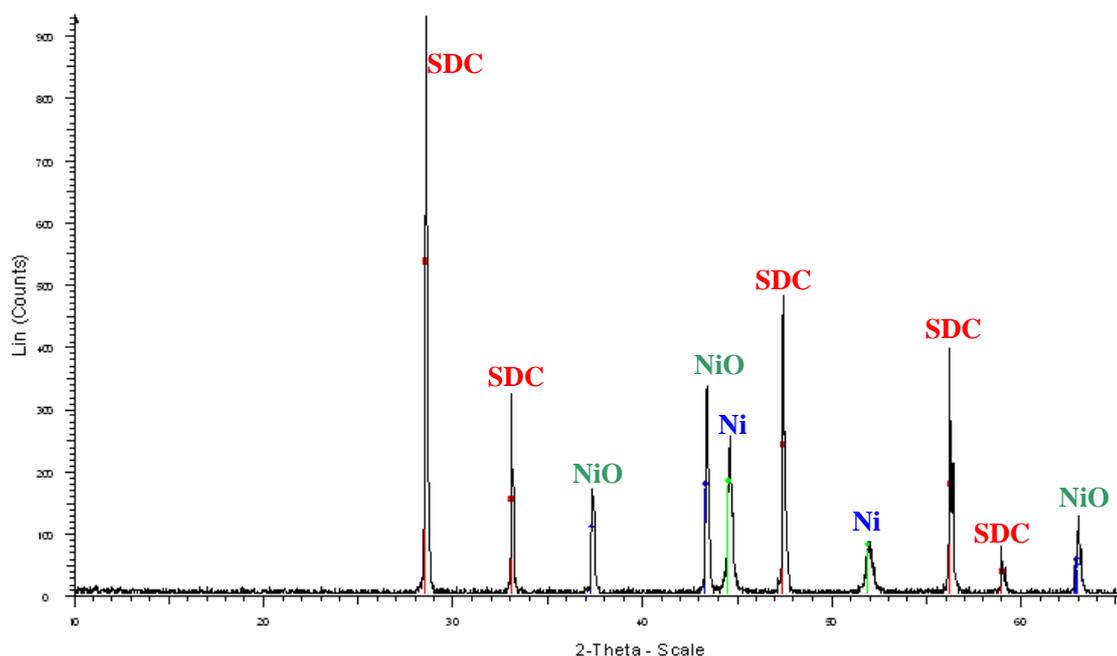


Figure II-67. Diagramme de diffraction des rayons X d'un cermet de composition 80 % NiO - 20 % SDC traité à 450°C pendant 3 heures sous hydrogène (2 % dans l'argon) avec un débit de 2 L.h⁻¹

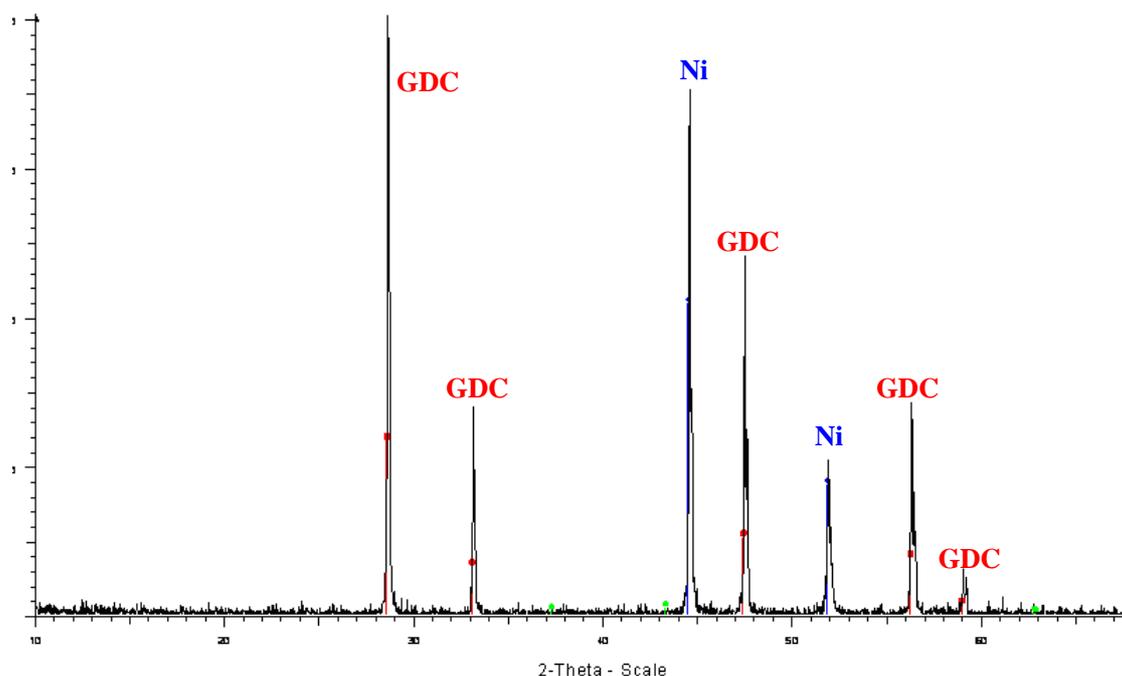


Figure II-68. Diagramme de diffraction des rayons X d'un cermet de composition 60 % NiO - 40 % GDC traité à 600°C pendant 30 minutes sous hydrogène (2 % dans l'argon) avec un débit de 2 L.h⁻¹

Suite à l'ensemble de ces tests, la condition expérimentale de réduction qui permet d'obtenir la réduction totale des encres est un traitement de 600°C pendant 30 minutes sous hydrogène (2 % dans l'argon) avec un débit de 2 L.h⁻¹.

II-3-3-2-2) Caractérisations texturales des couches d'anode sérigraphiées

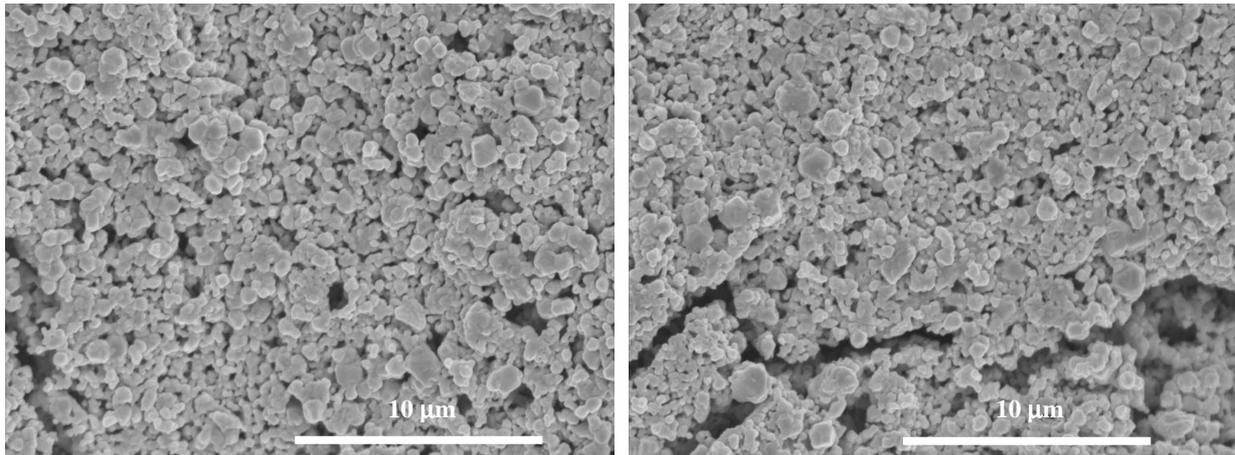
Comme dans le cas des couches cathodiques, les caractérisations texturales des couches anodiques ont consisté à effectuer des analyses de surface spécifique, de porosimétrie mercure et des observations au microscope électronique à balayage. Pour les mesures de surface spécifique et porosimétrie, les échantillons ont été préparés sur des plaques en téflon. Six couches successives ont été déposées, entrecoupées par un étuvage à environ 130°C entre chaque dépôt. Puis, l'ensemble a été séché à 200°C pendant 24 heures pour pouvoir décoller les couches du substrat en téflon. Une fois décollé, l'empilement est recuit à 1200°C pendant 2 heures. Par contre, pour les observations au MEB, les échantillons ont été préparés sur des plaques d'alumine et seulement 2 couches ont été déposées. Dans le Tableau II-8 sont reportées les valeurs de surfaces spécifiques pour les 4 compositions d'anode étudiées avant et après réduction (réduction réalisée à 600°C pendant 30 minutes sous hydrogène à 2 % dans l'argon avec un débit de 2 L.h⁻¹).

	Composition des encres	Surface spécifique
Avant réduction	80 % NiO - 20 % GDC	2,2 m ² .g ⁻¹
	80 % NiO - 20 % SDC	
Après réduction	80 % Ni - 20 % GDC	3,1 m ² .g ⁻¹
	80 % Ni - 20 % SDC	4,1 m ² .g ⁻¹
	Composition des encres	Surface spécifique
Avant réduction	60 % NiO - 40 % GDC	2,9 m ² .g ⁻¹
	60 % NiO - 40 % SDC	2,7 m ² .g ⁻¹
Après réduction	60 % Ni - 40 % GDC	3,1 m ² .g ⁻¹
	60 % Ni - 40 % SDC	2,2 m ² .g ⁻¹

Tableau II-8. Récapitulatif des surfaces spécifiques des cermets pour l'anode avant et après réduction

Comme dans le cas des couches cathodiques, les valeurs de porosimétrie ainsi que certaines valeurs de surface spécifique obtenues sont aberrantes à cause de la faible quantité de matière des échantillons. Ces résultats ne permettent pas de voir de différences significatives de surface spécifique avant et après réduction compte tenu des variations d'un échantillon à l'autre.

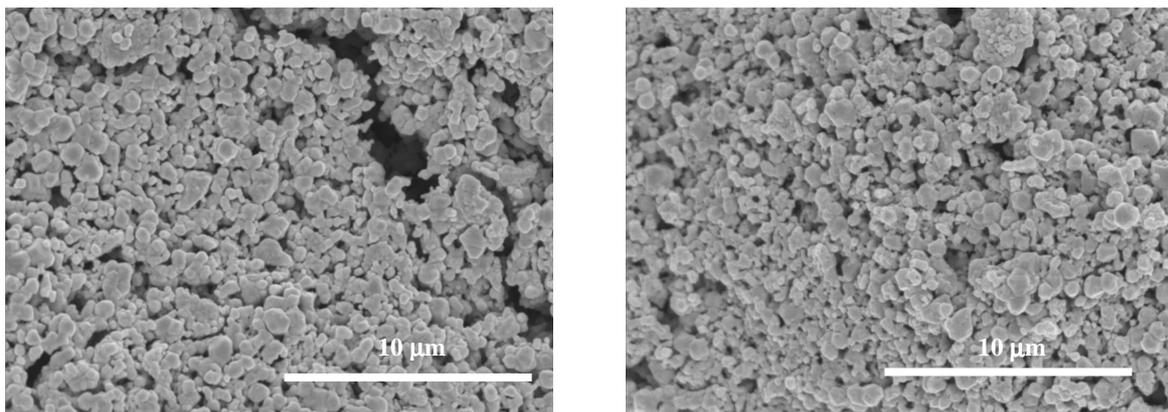
Les Figures II-69 - II-72 rassemblent les micrographies électroniques des quatre compositions des couches anodiques avant et après réduction respectivement. Comme dans le cas des couches cathodiques, la présence de fissures dans les couches est observée. Sachant que les échantillons ont été mis en forme sur des plaques d'alumine, ces fissures peuvent s'expliquer par la différence de coefficients de dilatation thermique entre le support et les couches. Dans tous les cas, nous constatons que les couches sont très poreuses.



a) Avant réduction - surface

b) Après réduction - surface

Figure II-69. Micrographies électroniques des couches sérigraphiées de composition 60 % NiO - 40 % SDC déposées sur support d'alumine



a) Avant réduction - surface

b) Après réduction - surface

Figure II-70. Micrographies électroniques des couches sérigraphiées de composition 80 % NiO - 20 % SDC déposées sur support d'alumine

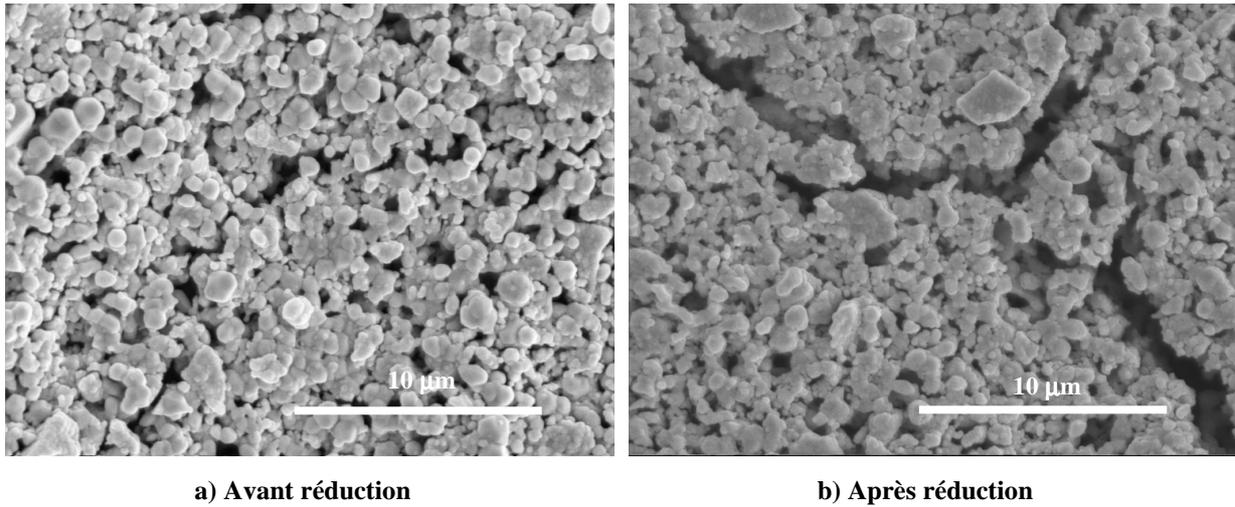


Figure II-71. Micrographie électronique des couches sérigraphiées de composition 60 % NiO - 40 % GDC déposées sur support d'alumine

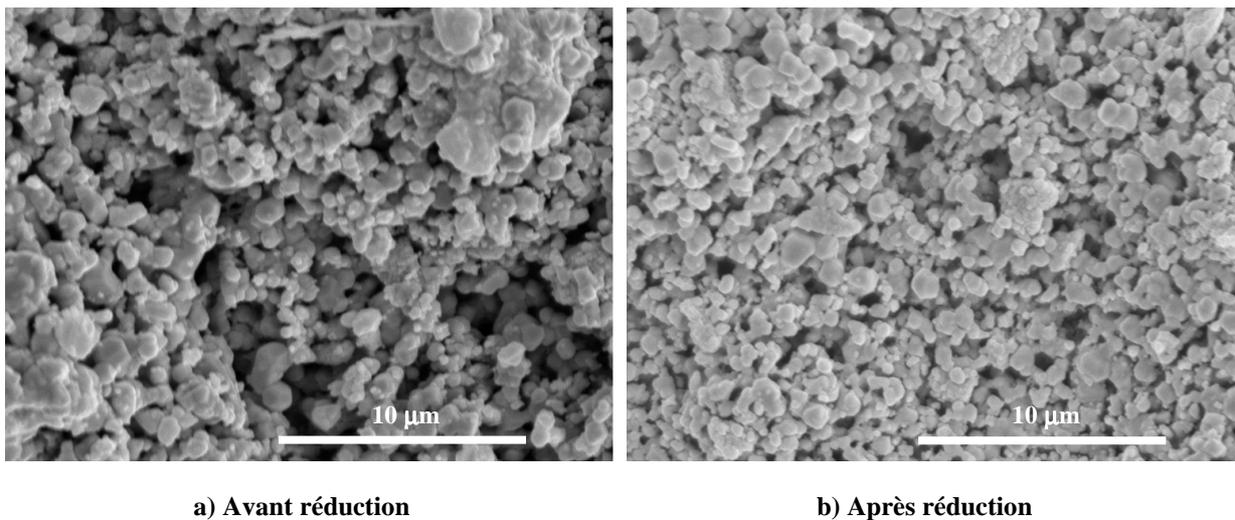


Figure II-72. Micrographies électroniques des couches sérigraphiées de composition 80 % NiO - 20 % GDC déposées sur support d'alumine

II-3-3-2-2-3) Caractérisations électriques

Dans cette partie, les propriétés électriques des cermets d'anode sérigraphiés, à partir des encres, ont été étudiées. Dans une première partie, les mesures de conductivité électrique, réalisées par la mesure 4 points de Van der Pauw, ont été présentées. Dans une deuxième partie, les mesures par spectroscopie d'impédance complexe sont décrites.

A) *Caractérisations électriques des couches d'anode sérigraphiées : mesure 4 points*

Comme dans le cas des encres pour la cathode, la caractérisation de la conductivité électrique a été réalisée par la méthode 4 points de Van der Pauw en courant continu (§ II-2-2-2-3-1)

- Protocole :

Dans le cas présent, les anodes ont pour support une pastille de GDC (dont leur coefficient de dilatation thermique est proche). La pastille de GDC a été mise en forme et recuite selon le protocole établi dans la partie II-1-2). Cinq couches d'encre du cermet NiO - GDC ont été déposées par sérigraphie sur chacune des faces du support électrolyte, avec un étuvage à 130°C pendant environ 10 minutes entre chaque couche. L'assemblage est ensuite recuit à 1200°C pendant 2 heures. La réduction du cermet NiO - GDC sera réalisée directement dans le banc de mesures. Enfin 4 contacts de manière symétrique et orthogonale ont été déposés, comme illustré sur la figure ci-dessous :

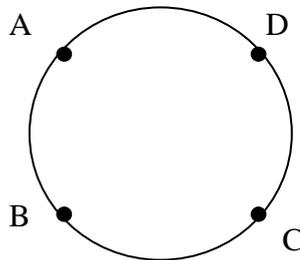


Figure II-73. Schéma de la disposition des contacts

Dans cette configuration symétrique particulière, on a $R_{AB, CD} = R_{BC, DA}$ et l'équation de Van der Pauw se simplifie de la manière suivante :

$$e^{-\pi \cdot R_{AB, CD} \cdot d \cdot \sigma} = \frac{1}{2} \quad (\text{II-6})$$

D'où la conductivité électronique :

$$\sigma = \frac{\text{Ln}2}{\pi \cdot d \cdot R} \quad (\text{II-7})$$

Comme pour la partie cathodique pour la méthode Van der Pauw les 4 contacts sont disposés aux extrémités de l'échantillon par collage des fils de platine (0,025 mm de diamètre) avec une laque de platine. Cette dernière est séchée à l'étuve jusqu'à évaporation complète du solvant (environ 30 minutes). Ensuite, l'échantillon est adapté à la cellule de mesure en raccordant les fils de platine aux contacts de la cellule (enroulement + laque) (Figure II-74). Après fixation de l'échantillon au porte-échantillon, l'ensemble est introduit dans le banc de mesure.

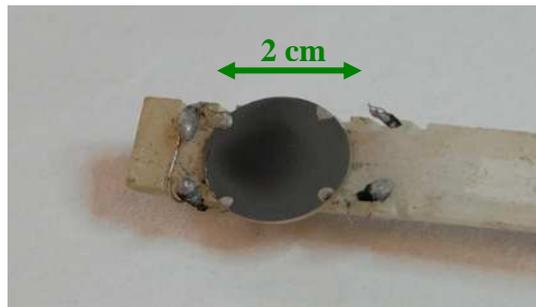


Figure II-74. Photographie d'un échantillon fixé sur le porte-échantillon

Bien que les mesures réalisées sur les cathodes permettent de déterminer la conductivité électrique rapidement, celles réalisées sur les anodes sont plus complexes et ne permettent pas d'accéder directement à cette grandeur physique. En effet, la conductivité du nickel (métal) n'est pas mise en cause, cependant on peut s'interroger à propos de sa stabilité dans les conditions d'utilisation (oxydation partielle en NiO). Il s'agira donc d'effectuer les mesures de conductivité électronique dans un mélange air / propane.

Ainsi, outre l'enceinte et le four utilisés pour les cathodes, le système de débitmètres placés en amont permettra de fixer ou modifier l'atmosphère de mesure à tout moment. Une pompe permet de réaliser un vide primaire avant d'initier une purge sous azote (N_2), pour éliminer l'air résiduel dans les volumes morts. Grâce à un ordinateur et un multimètre (Keithley), les mesures sont pilotées par un logiciel (LabVIEW) (§ Figure II-43).

L'atmosphère de mesure sera composée de :

- 90 % d'azote (N_2),
- 6 % d'oxygène (O_2),
- 4 % de propane (C_3H_8).

La conductivité du cermet de composition 60 % Ni - 40 % GDC a été mesurée à des températures comprises entre 520 et 580°C avec des incréments de 10°C.

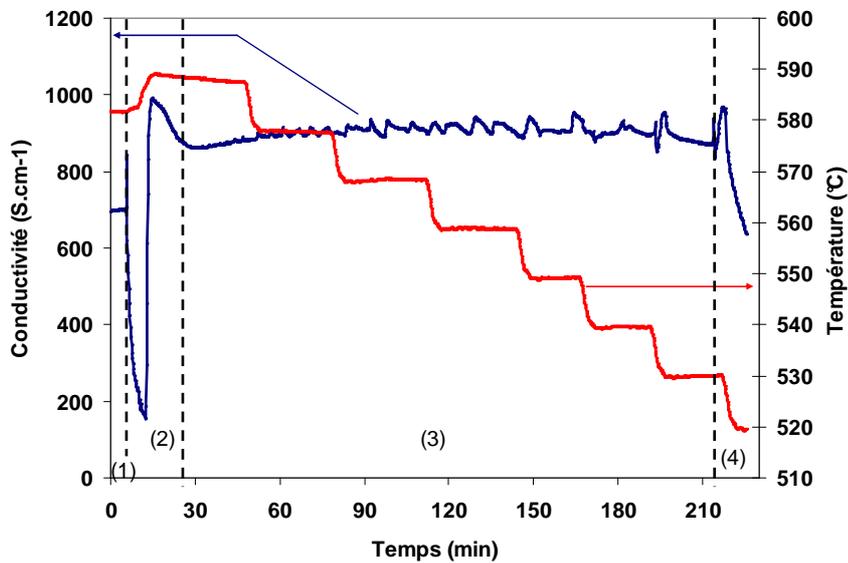


Figure II-75. Test de stabilité du cermet de composition 60 % NiO - 40 % GDC par mesure de conductivité électrique

La Figure II-75 illustre 4 zones distinctes dans l'évolution de la conductivité électronique avec la température. La première (1) correspond au début de la mesure, et permet de mesurer la conductivité du cermet sous azote (qui est inerte à l'azote), juste après l'étape de réduction. Après une période transitoire (2), liée à un effet exothermique lors du passage de l'azote (1) au mélange air / propane (2), la conductivité se stabilise à une valeur voisine de 900 S.cm^{-1} dans l'intervalle de température de 580 - 530°C (3). Cependant, dès que la température évolue de 530 à 520°C, une chute de la valeur de conductivité électronique est observée, correspondant à une ré-oxydation partielle du cermet. Si l'on ré-augmente la température à une valeur supérieure ou égale à 520°C, la conductivité est rétablie à une valeur d'environ 900 S.cm^{-1} .

Par ailleurs, l'analyse par DRX sur l'échantillon en fin du test a montré que l'élément nickel est présent sous sa forme métallique (§ Annexe 6).

B) Caractérisations électriques des couches d'anode sérigraphiées sur des pastilles (cellules symétriques) : spectroscopie d'impédance complexe

Des mesures d'impédance complexe sur les anodes ont été effectuées, permettant de mettre en évidence plusieurs phénomènes. Tout d'abord, la stabilité des cermets semble fortement dépendante des gaz vecteur. Il est bon de noter que dans un banc vertical, la face posée sur l'alumine du porte-échantillon semble rester stable tandis que celle «exposée» au gaz se ré-oxyde.

Par ailleurs, il a été mis en évidence que les cermets présentent une activité catalytique très forte vis-à-vis du mélange air / propane. Cette forte réactivité pose de nombreux problèmes pour la stabilisation des échantillons, tant au niveau gazeux (présence de nombreuses espèces comme CO, CO₂, H₂), qu'au niveau solide (ré-oxydation du nickel). Ainsi, le comportement des cellules se caractérise par des fortes variations de la FEM des cellules symétriques, rendant les essais de mesure d'impédance complexe inexploitable.

Actuellement, au sein du laboratoire du département MICC, une thèse en collaboration avec le département ProcESS, vise à mettre en évidence les phénomènes de ré-oxydation [Gadacz, Thèse en cours].

II-4) Conclusion du chapitre

Ce chapitre a été consacré aux caractérisations physico-chimiques et électriques des électrodes et électrolytes qui seront utilisés par la suite pour la mise en forme des piles à combustible.

Dans un premier temps, les poudres commerciales de GDC et SDC utilisées pour la préparation des électrolytes supports de nos piles, ont été caractérisées du point de vue textural (MEB, granulométrie laser, surface spécifique et DRX). Les conditions de pressage uniaxial et de traitement de recuit des pastilles support, ont été déterminées pour les deux poudres, afin de satisfaire une bonne densité et une bonne tenue mécanique de la cellule finale. Enfin, une caractérisation électrique par spectroscopie d'impédance complexe a été réalisée.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à la caractérisation structurale des poudres commerciales de cathode (LSM, SSC et BSCF) et d'anode cermet NiO - GDC ou NiO - SDC qui entrent dans la composition des électrodes d'une pile. Nous avons montré qu'il est possible de réaliser des dépôts par sérigraphie d'encres, de différentes compositions à base de ces poudres mélangées avec des composés organiques.

Les caractérisations électriques réalisées sur les couches cathodiques ont montré que l'encre à base de BSCF ($\text{BSCF}_{0,7}\text{GDC}_{0,3}$ et $\text{BSCF}_{0,7}\text{SDC}_{0,3}$) présente le meilleur comportement électrochimique, mais la plus faible conductivité électrique.

De point de vue de l'activité catalytique testée sous mélange air / méthane, le matériau BSCF est le moins actif, donc le plus adéquat en tant que matériau de cathode. Cependant, en considérant les critères conductivité électrique et stabilité chimique, les deux autres matériaux testés (SSC pour la conductivité et LSM pour la stabilité) peuvent être intéressants. Les tests ont été donc continués en parallèles avec ces trois matériaux.

Pour le cermet d'anode NiO - GDC (ou NiO - SDC), la température de recuit retenue est de 1200°C pendant 2 heures, et les conditions de réduction d'un cermet de composition 60 % Ni - 40 % GDC (ou 60 % Ni - 40 % SDC) sont à 600°C durant 30 minutes sous hydrogène (2 % dans l'argon) avec un débit total de 2 L.h⁻¹. Une ré-oxydation possible a été observé lors des mesures de conductivité à une température de 530°C. Les tests de piles devront donc être effectuées à une température supérieure à cette valeur.

Ces caractérisations 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.

CHAPITRE III

Élaboration et tests de piles

SOMMAIRE DU CHAPITRE

III-1) Introduction	130
III-2.) Élaboration des piles	130
<i>A) Dépôt des électrodes par sérigraphie</i>	<i>130</i>
<i>B). Dépôt des collecteurs de courant par sérigraphie</i>	<i>132</i>
III-3) Banc et conditions de test	134
III-3-1) Description du banc de test	134
III-3-2) Concentration des gaz, conditions d'explosivité	136
III-3-2-1) Rappels généraux sur les conditions d'explosivité	136
III-3-2-2) Choix des conditions de travail dans des mélanges air / méthane et air / propane	137
III-3-3) Protocole des tests	141
III-4) Tests de piles	142
III-4-1) Piles avec cathode à base de $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ (SSC)	142
<i>A) Tests de piles avec cathode à base de SSC pur</i>	<i>142</i>
<i>B) Tests de piles avec cathode à base de $\text{SSC}_{0,7}\text{SDC}_{0,3}$</i>	<i>144</i>
III-4-1-1) Tests de stabilité des cathodes à base de SSC	146
III-4-1-2) Nouvelles séries de tests avec cathode à base de SSC	151
<i>A) Stabilité des couches SSC et $\text{SSC}_{0,7}\text{SDC}_{0,3}$ dans les nouvelles conditions de test</i>	<i>152</i>
<i>B) Tests de piles avec cathode à base de SSC dans les nouvelles conditions de test</i>	<i>154</i>

III-4-1-3) Conclusions sur les piles avec cathode à base de SSC	159
III-4-2) Piles avec cathode à base de $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-x}$ (BSCF)	159
III-4-2-1) Tests de stabilité des cathodes à base de BSCF	160
<i>A) Réduction sous hydrogène des couches à base de BSCF</i>	<i>162</i>
<i>B) Réduction sous hydrogène plus traitement sous mélange air / propane des couches à base de BSCF</i>	<i>164</i>
<i>C) Traitement sous mélange air / propane sans prétraitement sous hydrogène des couches à base de BSCF</i>	<i>166</i>
III-4-2-2) Tests de piles avec cathode à base de BSCF	168
III-4-2-3) Conclusions sur les tests avec cathode à base de BSCF	173
III-4-3) Piles avec cathode à base de $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$ (LSM)	173
III-4-3-1) Tests de stabilité des cathodes à base de LSM	174
III-4-3-2) Tests de piles avec cathode à base de LSM	175
<i>A) Premier test sous mélange air / propane ($C_3H_8 / O_2 = 0,56$) dilué dans l'azote</i>	<i>176</i>
<i>B) Deuxième test sous mélange air / propane ($C_3H_8 / O_2 = 0,67$) avec et sans dilution dans l'azote</i>	<i>177</i>
<i>C) Troisième test sous mélange air / propane ($C_3H_8 / O_2 = 0,83$) avec et sans dilution dans l'azote</i>	<i>178</i>
<i>D) Quatrième test sous mélange air / propane ($C_3H_8 / O_2 = 0,96$) avec et sans dilution dans l'azote</i>	<i>179</i>
III-4-3-3) Effet exothermique	182
III-4-3-4) Caractérisation de la pile après fonctionnement	185
III-5) Conclusion du chapitre	186

III-1) Introduction

Comme nous l'avons précisé dans l'introduction générale de ce mémoire, l'objectif principal de ce travail a été de développer et d'évaluer les performances de dispositifs SOFC en configuration monochambre.

Ce chapitre est divisé en trois grandes parties. La première décrit la réalisation des cellules testées en précisant leur mise en forme et les deux géométries différentes de piles étudiées. La deuxième partie est consacrée à la description du banc de test des piles et aux mélanges gazeux utilisés pour ces tests. Finalement, la dernière partie regroupe les tests de stabilité des cathodes et les tests de performance des piles réalisées sous différentes atmosphères gazeuses.

III-2) Élaboration des piles

Cette partie a pour objectif d'exposer la réalisation pratique des cellules monochambres. Pour cela, les deux électrodes de la pile, l'anode et la cathode, ont été déposées par sérigraphie sur les électrolytes support (GDC et SDC), sous la forme de pastilles. Après recuit des électrodes, deux grilles métalliques en guise de collecteur de courant, seront déposées sur chacune des électrodes en utilisant la même technique de dépôt. Puis les cellules ainsi réalisées seront testées en température, sous un mélange gazeux air / propane pour différentes concentrations.

A) Dépôt des électrodes par sérigraphie

Le support utilisé pour le dépôt est une pastille d'électrolyte de composition GDC ou SDC. Pour réaliser ce support, 1,3 g de chacune des deux poudres d'électrolyte a été compacté à l'aide d'une presse uniaxiale sous 60 MPa pour le GDC et 100 MPa pour le SDC. Ces pastilles ont ensuite été frittées selon le protocole développé au chapitre II (§ II-2-2.). Les deux d'électrolytes support sont denses, et offrent ainsi la possibilité de réaliser le dépôt des électrodes par sérigraphie.

Comme nous l'avons déjà précisé dans le chapitre II, 8 encres de composition différente ont été préparées pour le dépôt de la cathode. Celles-ci sont composées soit du matériau de cathode pur ou bien en mélange avec la poudre du matériau d'électrolyte (§ II-3-2-3-1).

Le protocole mis en œuvre pour la préparation des encres consiste en un mélange à la spatule de la poudre (ou mélange de poudres pour celles constituées des deux matériaux, cathode et électrolyte) avec un liant et un solvant organique, tous deux provenant de la société ESL.

Cette étape vise à obtenir une encre homogène. Par ailleurs, la granularité des poudres utilisées doit être suffisamment faible pour que les grains passent à travers les mailles de l'écran de sérigraphie. Pour cela, un simple tamisage à 100 μm a permis de supprimer les plus gros agglomérats. Pour chaque encre, la proportion de chaque constituant est de :

- 2 g de poudre du matériau actif,
- 40 % en masse d'un liant commercial (ESL, type V 400),
- quelques gouttes de solvant (ESL) dosées en fonction de la rhéologie désirée de chaque encre.

Pour le dépôt de l'anode, deux encres, constituées d'un mélange de 60 % et 80% de NiO et 40 % et 20 % en masse de GDC (ou SDC) respectivement, ont été préparées. Pour cette étude, la première composition a été utilisée. Les proportions utilisées pour la préparation de ces encres sont les mêmes que celles mises en œuvre pour les encres de la cathode. Les poudres sont tout d'abord mélangées à la spatule, en y ajoutant le liant et le solvant organique. Les encres ainsi préparées sont ensuite malaxées à l'aide d'un mélangeur à vis sans fin (Turrax) afin de casser les agglomérats et d'homogénéiser la préparation.

Pour le dépôt des électrodes, deux couches successives sont déposées, avec un étuvage de 10 minutes à 130°C réalisé entre chaque couche. Les électrodes sont de forme géométrique carrée de dimension 6x6 mm², et ont été déposées selon deux configurations distinctes :

- coplanaire : les électrodes sont déposées l'une à côté de l'autre sur la même face de l'électrolyte support avec un espacement d'environ 1 mm (Figure III-1)

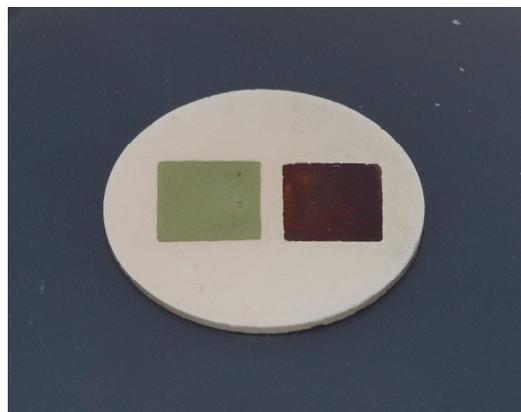


Figure III-1. Photographie d'une pile de type SOFC mono-chambre après l'étape de mise en forme des électrodes en configuration coplanaire

- sur faces opposées (dessus / dessous) : les électrodes sont déposées sur chacune des deux faces de l'électrolyte support (Figure III-2).

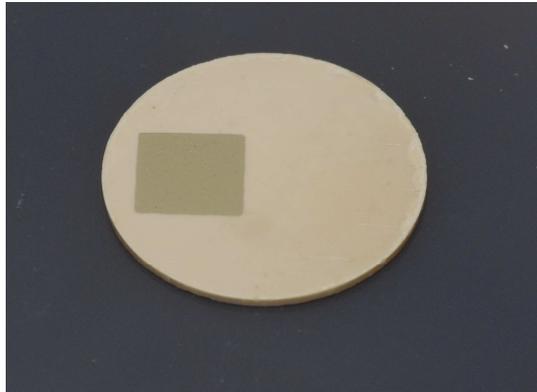


Figure III-2. Photographie d'une pile de type SOFC mono-chambre après l'étape de mise en forme des électrodes en configuration dessous / dessus

Les électrodes sont ensuite recuites, premièrement l'anode à 1200°C, et ensuite la cathode à la température spécifique à chaque composition d'encre utilisée (§ Tableau II-3).

B) Dépôt des collecteurs de courant par sérigraphie

Après recuit des électrodes, une maille collectrice de courant est déposée sur chaque électrode. La surface de contact entre l'électrode et le collecteur de courant jouera un rôle significatif sur les performances de la pile. Sur ce point, une étude a été réalisée par S.P. Jiang et *al.* en 2003, à partir d'une pile de type SOFC en configuration anode support [Jiang et *al.*, 2003]. Pour cela, différents types de grilles (platine, argent et des feuilles d'argent structurées selon différents motifs) ont été maintenues en appliquant une masse de 2 kg sur chacune des électrodes. Ces travaux ont permis de montrer que les effets de constriction des lignes de champs observés à l'interface électrode / électrolyte se produisent aussi à l'interface électrode / collecteur de courant. Par ailleurs, Sasaki et *al.* ont observé l'influence du collectage à travers des grilles de platine d'espacements différents incorporées dans l'électrode de LSM [Sasaki et *al.*, 1996]. Quant à Föger et *al.* ils préconisent l'ajout d'une couche de contact supplémentaire entre l'électrode et le collecteur de courant pour assurer une bonne connexion par liaisons chimiques (sans donner plus de précision) [Föger et *al.*, 1999].

Dans le cas des piles mono-chambres, la nature des collecteurs de courant joue aussi un rôle très important. Au cours de sa thèse, D. Rotureau [Rotureau, 2005] a étudié l'impact de la nature des collecteurs de courant sur les performances électrochimiques de la pile. Les tests

ont été réalisés sur des cellules de type SCFC, dans un premier cas avec deux collecteurs de courant en or, et dans l'autre, avec un collecteur de courant en or sur la cathode et en platine sur l'anode. Les essais ont été réalisés dans les deux cas à une température de 710°C et sous un mélange air / méthane avec un rapport $\text{CH}_4 / \text{O}_2 = 2$. Les électrodes en LSM et Ni - YSZ, sous la forme de carré de 6 mm de côté, ont été déposées selon la même géométrie pour les deux essais. Les densités de puissance et de courant ont été calculées en divisant les résultats bruts par la surface des électrodes c'est-à-dire $0,36 \text{ cm}^2$ (Figure III-3).

Les deux cellules testées sont donc similaires mise à part les collecteurs de courant. On remarque qu'en utilisant un collecteur de courant en platine du côté anodique et un collecteur en or du côté cathodique, les performances de la pile ont été multipliées par un facteur 10.

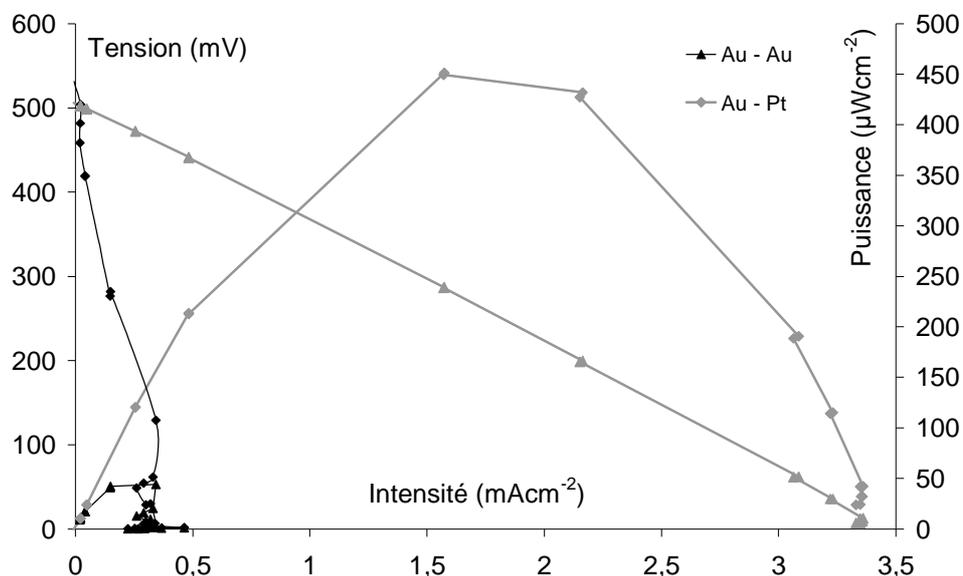


Figure III-3. Influence de la nature des collecteurs de courant à 710°C sous un mélange de composition $\text{CH}_4 / \text{O}_2 = 2$ d'une pile Ni-YSZ / YSZ / LSM d'après [Rotureau, 2005]

Cette influence significative de la grille en platine signifie que celle-ci ne joue 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 de la nature des collecteurs ne soit pas clairement explicité dans la littérature, on peut toutefois noter que les piles de type SCFC, étudiées par T. Hibino [Hibino et al., 2002] intègrent des anodes à base de cermet Ni - $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ dopées par des ajouts de 0 à 10 % en masse des métaux tels que le platine, le palladium, le rhodium ou le ruthénium. L'anode et la cathode, quant à elles, sont recouvertes d'une fine couche d'or servant de collecteur de courant. Cet auteur signale que, suivant la nature de l'oxyde

métallique utilisé, les performances de la pile sont plus ou moins améliorées. Ce phénomène est plus marqué dans notre cas car la proportion de métal présente est plus importante en utilisant un collecteur de courant qu'avec des ajouts d'oxydes métalliques dans l'anode.

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.

Les masques de sérigraphie, réalisés spécialement pour les collecteurs de courant, sont des grilles de surface équivalente à celle de l'électrode, conçues de telle sorte que environ 50 % de la surface de l'électrode soit accessible aux gaz. Par contre, la géométrie n'a pas été spécialement optimisée. Il peut en effet être intéressant de chercher à optimiser l'espacement et la taille des fils du maillage.

L'encre utilisée est une pâte commerciale d'or (encre ESL 8880H) pour la cathode et de platine (encre ESL 5545) pour l'anode.

Un seul dépôt suffit pour disposer d'un maillage conducteur. Après dépôt, un séchage à l'étuve à ~ 130°C est réalisé pendant environ 10 minutes, pour éliminer le solvant, suivi d'un recuit à 900°C pendant 20 minutes.

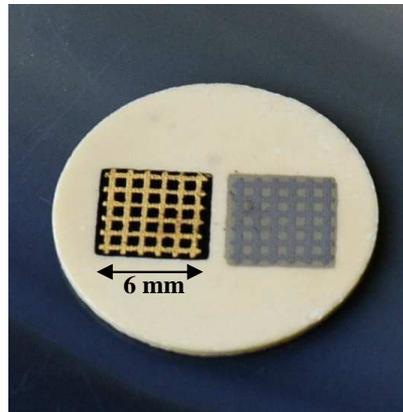


Figure III-4. Forme finale d'une pile de type SOFC monochambre après toutes les étapes de mise en forme en configuration coplanaire

III-3) Banc et conditions de test

III-3-1) Description du banc de test

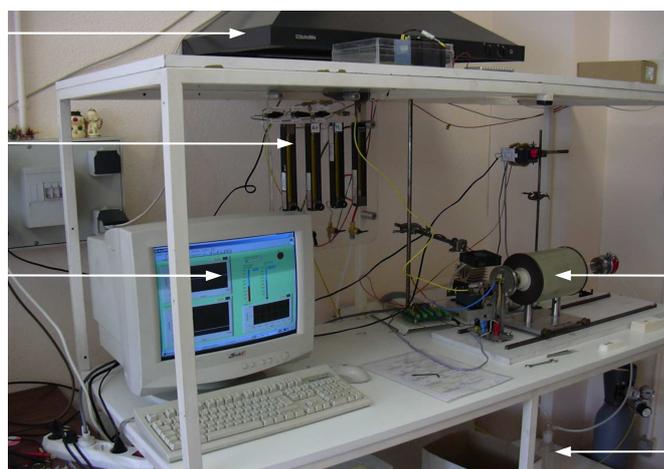
Le banc de test de piles en configuration monochambre, présenté sur la Figure III-5 a été développé au cours du master de W. Porcher [Porcher, 2005]. Il est constitué simplement d'un

four tubulaire horizontal dans lequel sera insérée la pile, et d'un circuit gazeux. Le contrôle du flux des gaz s'effectue à l'aide de débitmètres à flotteur. Le circuit réalisé permet ainsi de réduire *in situ* l'anode sous hydrogène (2 % dans l'argon) et de basculer directement sous le mélange réactionnel air / propane choisi, avec ou sans dilution par l'azote (Figure III-6). Un condenseur placé en sortie du banc permet de recueillir l'eau formée.

Hotte aspirante

Rotamètre
air, N₂, ou H₂ et C₃H₈

Enregistrement via le
logiciel Labview™
T_{four}, T_{échantillon}, U, I



Four

Condenseur

Figure III-5. Banc de test de piles en configuration monochambre

La pile insérée dans le four, est maintenue sur un porte-échantillon sur lequel viennent s'appuyer mécaniquement 2 pointes en inox recouvertes par des sabots en or. Ces pointes en contact avec chacune des électrodes de la pile, permettent d'assurer le collectage de courant électrique (Figure III-7). L'ensemble est situé à l'intérieur d'un tube en quartz. Il est important de noter que l'ensemble du porte-échantillon est en inox, ce qui a pu être fortement préjudiciable pour les performances des piles, comme nous le verrons par la suite.

Le contrôle de la température est effectué à l'aide de 2 thermocouples : un thermocouple assurant la régulation du four, et un thermocouple situé sous l'échantillon.

La mesure des performances électrochimiques de la pile (caractéristique courant - tension) est réalisée à l'aide d'un multimètre de type Keithley. Le pilotage de la température et l'acquisition des données ont été réalisés à l'aide d'un programme développé sous LabView™, via une carte d'acquisition National Instruments PCI6024E.



Figure III-6. Tableau des gaz pour les tests de piles de type SOFC mono-chambres

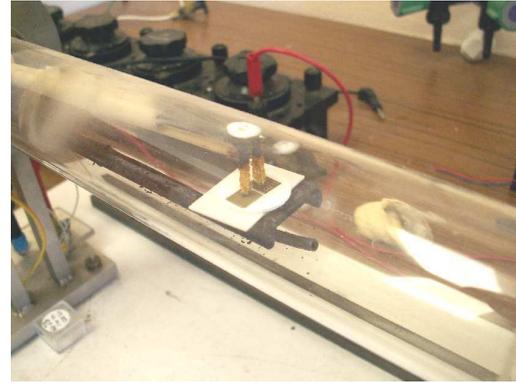


Figure III-7. Montage de la pile de type SOFC mono-chambre sur le banc de test

III-3-2) Concentration des gaz, conditions d'explosivité

III-3-2-1) Rappels généraux sur les conditions d'explosivité

Dans un mélange gazeux, constitué d'un carburant et d'un comburant, la limite inférieure d'explosivité (LIE) est la concentration minimale en gaz carburant susceptible d'être enflammée (en anglais LFL). Au-dessous de la LIE, la concentration en gaz carburant est trop faible pour permettre la propagation de la flamme.

Similairement, la limite supérieure d'explosivité (LSE) est la concentration maximale en gaz carburant susceptible d'être enflammée (en anglais UFL). Au-dessus de la LSE, la concentration en gaz comburant est insuffisante pour permettre la propagation de la flamme.

Si le mélange gazeux contient également un gaz diluant inerte, il existe une concentration minimale en gaz oxydant (CMO) au-dessous de laquelle le mélange gazeux n'est plus inflammable.

La zone inflammable d'un mélange gazeux peut être représentée dans un diagramme triangulaire (Figure III-8) [Fiche INRS].

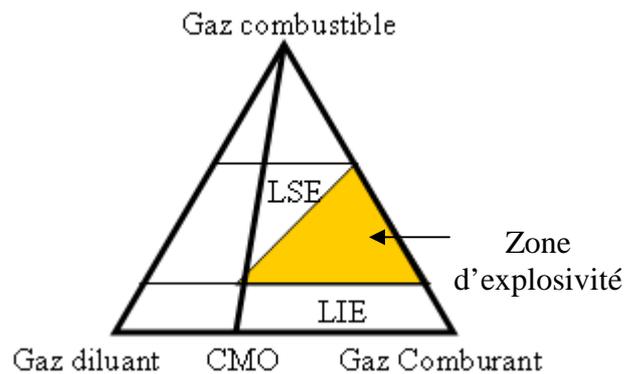


Figure III-8. Limites d'explosivité d'un mélange de gaz à pression et température fixées d'après [Fiches INRS]

III-3-2-2) Choix des conditions de travail dans des mélanges air / méthane et air / propane

Pour des raisons de sécurité évidentes, l'utilisation d'un mélange de gaz en dehors de la zone d'explosivité a été préconisée.

Pour des mélanges air / méthane, le domaine d'explosivité se situe entre 5 et 15 % volumique en CH_4 , soit des rapports CH_4 / O_2 entre 0,26 et 0,88.

Avec une dilution par l'azote, le domaine d'explosivité disparaît dès que la concentration en oxygène est inférieure à environ 13 % (Figure III-9).

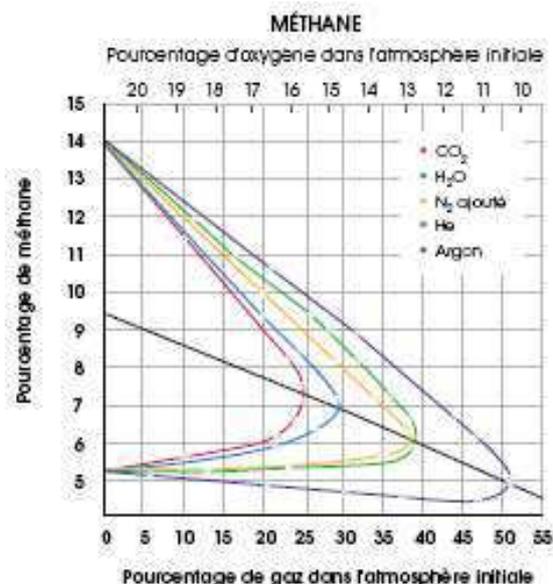


Figure III-9. Limites d'inflammabilité du méthane dans un mélange d'air avec les gaz suivants : CO_2 , vapeur d'eau, He et Ar [Fiche INRS]

De la même façon, pour un mélange air / propane, le domaine d'explosivité se situe entre 2 et 10 % volumique en propane, soit des rapports C_3H_8 / O_2 compris entre 0,10 et 0,55. Ce domaine disparaît pour une teneur en oxygène inférieure à 12 % (Figure III-10).

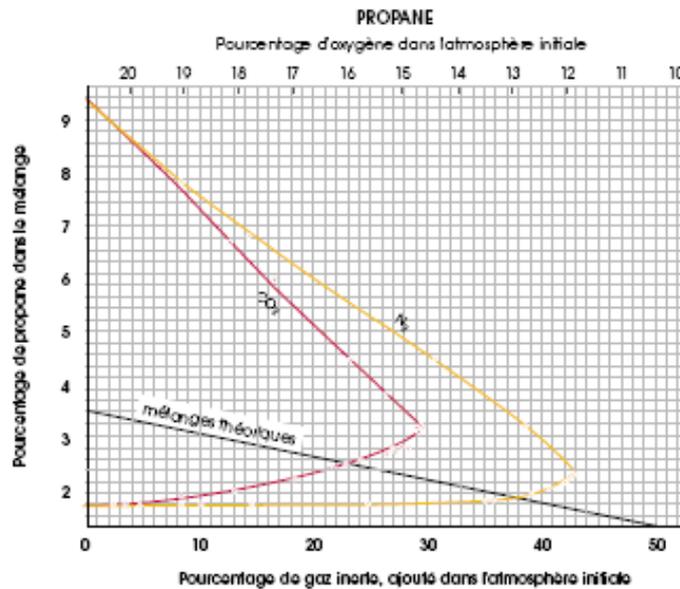
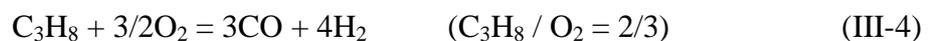
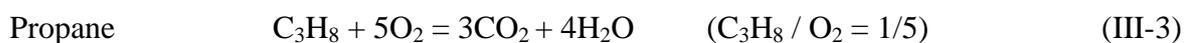


Figure III-10. Limites d'inflammabilité du propane dans des mélanges d'air et d'azote, ou d'air et de CO_2
[Fiche INRS]

Le choix du domaine de travail pour les tests de piles est réalisé en considérant les principales réactions (combustion partielle ou totale) du méthane et du propane :



Si l'on veut privilégier la réaction de combustion partielle avec production d'hydrogène, il est donc préférable de travailler un excès d'hydrocarbure, dans le domaine au-dessus de la limite supérieure d'explosivité (LSE).

Concernant le méthane, le mélange stœchiométrique pour cette réaction correspond au ratio $CH_4 / O_2 = 2$ soit environ 28,6 % de méthane (LSE = 15 %). Pour le propane, le ratio $C_3H_8 / O_2 = 2/3$ correspond à environ 11,8 % (LSE = 10 %). Dans le cas du mélange air / méthane, et pour l'électrolyte YSZ, tous les auteurs s'accordent à dire que les performances

électrochimiques maximales sont obtenues pour un ratio voisin de $\text{CH}_4 / \text{O}_2 = 2$ (Figure III-11), soit le ratio correspondant à la stœchiométrie de la réaction de combustion partielle.

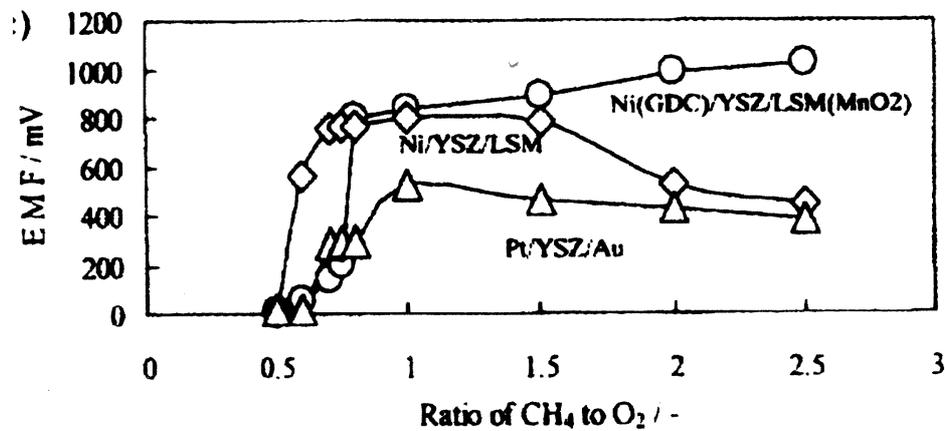


Figure III-11. Tension en circuit ouvert de trois systèmes de piles en configuration mono-chambre à 950°C suivant les ratios CH_4 / O_2 d'après [Hibino et al., 2000]

Cependant, des résultats quelque peu différents ont été observés avec des piles à base de GDC puisque les meilleures performances de piles (Figure III-12) (maximum de différence de potentiel en circuit ouvert et de densité de puissance) ont été atteintes pour un ratio $\text{CH}_4 / \text{O}_2 = 4$ [Porcher, 2005]. W. Porcher a montré qu'aucune performance électrochimique n'a été observée avec les piles à base de GDC pour un ratio $\text{CH}_4 / \text{O}_2 = 2$; ce comportement n'est pas expliqué.

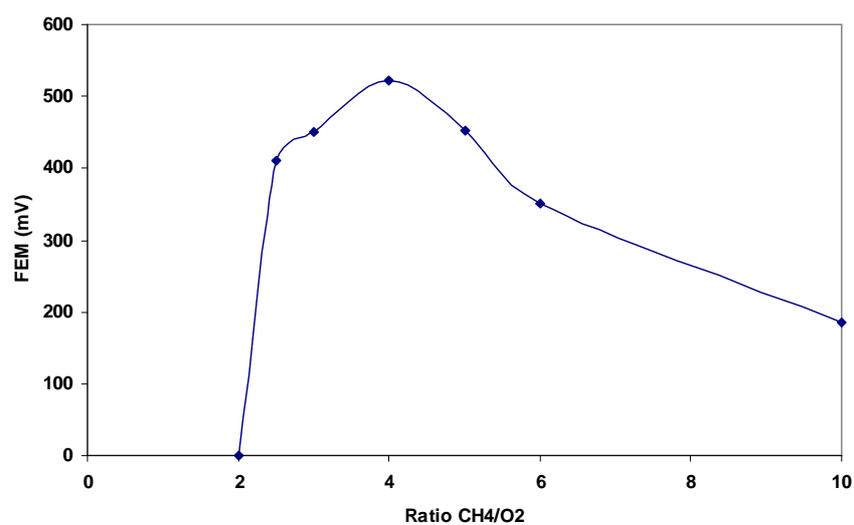


Figure III-12. Influence du ratio CH_4 / O_2 sur la FEM d'une pile $\text{Ni}_{0,6}\text{GDC}_{0,4} / \text{GDC} (1550^\circ\text{C}) / \text{LSM}$ d'après [Porcher, 2005]

Hibino et *al.* ont travaillé en utilisant d'autres mélanges gazeux [Hibino et *al.*, 2000] [Hibino et *al.*, 2001]. En particulier, de bonnes performances ont été obtenues avec des mélanges air / propane. Pour ces mélanges, les meilleures performances ont été acquises pour environ 10 % de propane, soit un ratio de $C_3H_8 / O_2 = 0,56$; ce résultat a également été confirmé par [Stefan et *al.*, 2004].

Dans le cadre de ce travail, des mélanges air / propane ont essentiellement été utilisés. Pour les premiers tests, le domaine de composition correspondant à 10 - 16 % volumique en propane a été choisi, soit une composition au-dessus de la LSE de 10 % et au voisinage de la concentration relative à la réaction de combustion partielle (11,8 %). Le débit total a été fixé à 15 L.h^{-1} (Tableau III-1).

Débit total (L.h^{-1})	Débit C_3H_8 (L.h^{-1})	Débit air (L.h^{-1})	Concentration C_3H_8 (%)	Concentration O_2 (%)	Ratio C_3H_8 / O_2
15	1,5	13,5	10	18,0	0,55
15	1,8	13,2	12	17,6	0,68
15	2,1	12,9	14	17,2	0,81
15	2,4	12,6	16	16,8	0,95

Tableau III-1. Débits et concentrations utilisés au cours des tests de piles de type SOFC monochambres (sans dilution dans l'azote)

Dans un souci de sécurité pour nos expériences et pour une analyse plus approfondie des conditions expérimentales citées dans la littérature, les conditions de test ont été modifiées au cours de ce travail. En effet, en ce qui concerne l'aspect sécurité, il n'est pas exclu de se retrouver dans la zone d'explosivité pendant la phase de test si une consommation de propane se produit. Pour éviter ce risque, la solution a été de diluer le mélange dans l'azote pour faire chuter la proportion en oxygène au voisinage de 12 %, valeur à partir de laquelle le domaine d'explosivité disparaît (Figure III-10).

Sur l'aspect comparatif, les résultats présentés par T. Hibino [Hibino et *al.*, 2002], ont été obtenus en travaillant avec un débit total de 18 L.h^{-1} mais pour un diamètre de réacteur (four tubulaire) de 15 mm. Pour disposer de vitesses d'apport de gaz similaires avec notre tube de diamètre 28 mm, le débit total équivalent serait de l'ordre de 63 L.h^{-1} . L'ensemble de nos débits gazeux a donc été augmenté jusqu'à la limite supérieure possible compte tenu de nos

débitmètres, soit environ 48 L.h⁻¹. Le Tableau III-2 résume les nouvelles conditions expérimentales (nature des gaz et débits) utilisées pour nos tests.

Débit total (L.h ⁻¹)	Débit N ₂ (L.h ⁻¹)	Débit C ₃ H ₈ (L.h ⁻¹)	Débit air (L.h ⁻¹)	Concentration C ₃ H ₈ (%)	Concentration O ₂ (%)	Ratio C ₃ H ₈ / O ₂
48,6	15	3,4	30,2	7,0	12,4	0,56
48,6	15	4,0	29,6	8,2	12,2	0,67
48,6	15	4,7	28,9	9,9	11,9	0,83
48,6	15	5,4	28,2	11,1	11,8	0,96

Tableau III-2. Débits et concentrations utilisés au cours des tests de piles de type SOFC mono-chambres (avec dilution dans l'azote)

III-3-3) Protocole des tests

Pour accéder aux tests proprement dits des piles (mesure de la densité de puissance), plusieurs étapes doivent être suivies. Le protocole établi pour les tests de piles est le suivant :

Prétraitement :

1. inertage de la chambre sous azote 5 L.h⁻¹ avant la réduction de l'anode,
2. réduction de l'anode sous hydrogène (2 % dans l'argon) avec un débit de 2 L.h⁻¹ à 600°C pendant 30 minutes (§ II.2.3.2.2.1.),
3. purge de la ligne d'hydrogène et inertage sous azote sous un débit de 5 L.h⁻¹, au moins 30 minutes pour évacuer l'hydrogène résiduel après la réduction de l'anode,

Tests :

1. exploitation sous mélange gazeux air / propane,
2. inertage sous azote avec un débit de 5 L.h⁻¹.

Pendant l'exploitation de la pile sous un mélange air / propane, des mesures de puissance en fonction de la tension et de l'intensité seront effectuées. Ces mesures ont été effectuées pour

20 valeurs imposées de résistance de charge ce qui a permis de tracer les courbes de polarisation $U = f(I)$ et $P = f(I)$.

III-4) Tests de piles

Cette partie est consacrée aux tests de piles de différentes configurations en termes de matériaux et de géométrie, réalisés sous différents mélanges gazeux. La stabilité de la cathode, dans un premier temps pendant le traitement sous H_2 (pour la réduction de l'anode) et ensuite pendant le test de la pile sous mélange gazeux air / propane, a spécifiquement été étudiée.

Étant donné le nombre important de configurations de piles réalisées, les résultats concernant les tests seront présentés selon les différents matériaux de cathode :

- ✓ piles avec cathode de SSC pur et en mélange avec l'électrolyte SDC,
- ✓ piles avec cathode de BSCF pur et en mélange avec l'électrolyte GDC (ou SDC),
- ✓ piles avec cathode de LSM (les trois poudres issues des trois fournisseurs).

III-4-1) Piles avec cathode à base de $Sm_{0,5}Sr_{0,5}CoO_3$ (SSC)

A) Tests de piles avec cathode à base de SSC pur

La Figure III-13 illustre les résultats bruts (FEM : tension en circuit ouvert) d'une des piles de configuration Pt / $Ni_{0,6}GDC_{0,4}$ / GDC / SSC / Au, testée sous un mélange air / propane. Les électrodes de la pile ont une géométrie coplanaire.

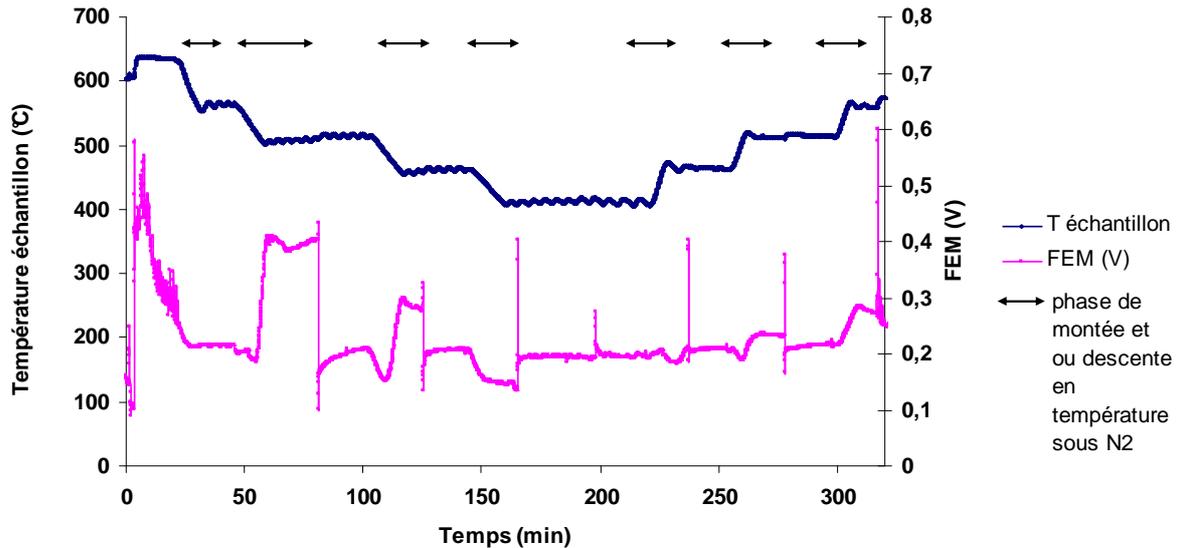


Figure III-13. Test d'une pile Pt / Ni_{0,6}GDC_{0,4} / GDC / SSC / Au de géométrie coplanaire sous un mélange air / propane à débit total de 15 L.h⁻¹

La réduction de l'anode a été réalisée à 600°C pendant 30 minutes sous un débit de H₂ à 2 % dans l'Ar de 2 L.h⁻¹. Après réduction, la pile a été testée sous un mélange air / propane avec un débit total de 15 L.h⁻¹. L'enregistrement des données a démarré au moment de l'introduction du mélange air / propane. Les mesures ont été réalisées de 650°C (température de l'échantillon) jusqu'à 400°C, avec des incréments de 50°C, sous mélange 12 % C₃H₈ / air (C₃H₈ / O₂ = 0,68). Les montées et descentes en température ont été effectuées sous N₂. À 400°C, la concentration en propane a été augmentée à 16 % (C₃H₈ / O₂ = 0,95) et les mesures ont alors été réalisées en montée de température jusqu'à 550°C.

La valeur de la tension en circuit ouvert (FEM) mesurée la plus élevée est d'environ 500 mV à 650°C, cependant celle-ci n'est pas stable. Au fur et à mesure du temps et lors de la descente en température, la FEM diminue jusqu'à 250 mV. Étrangement, une augmentation de la FEM mesurée (environ 400 mV et 300 mV) est observée pendant les phases de transition en température effectuées sous azote. Ce phénomène n'est pas expliqué, mais correspondrait plus à un effet de type capteur (différence de potentiel liée à la teneur en oxygène). Sous un mélange de 16 % C₃H₈ (C₃H₈ / O₂ = 0,95), la tension reste stable au voisinage de 250 mV sur tout le domaine de température 400 - 550°C. À partir de cette température, la tension chute brutalement. L'expérience a été arrêtée en passant sous azote (débit de 5 L.h⁻¹) pendant le refroidissement du four. En sortant la pile du four, nous nous sommes aperçus que la cathode s'est décollée de l'électrolyte, ce qui permet d'expliquer la chute de la tension à partir de

550°C. Enfin, l'anode a été analysée par diffraction des rayons X pour contrôler son état. Malheureusement, après le test de la pile, l'anode est réoxydée (Figure III-14).

Ce résultat concernant la réoxydation de l'anode en fin d'expérience est cohérent avec celui observé pendant les mesures de conductivité de l'anode (§ II-3-3-2-2-3) (qui ont été réalisées après test de pile). En effet, nous avons vu qu'une température minimale de 520 - 530°C est nécessaire pour maintenir l'état réduit du nickel. Or, ce test a été réalisé à des températures inférieures à cette limite. Ceci n'explique cependant pas la chute de la FEM en début d'expérience à 650°C.

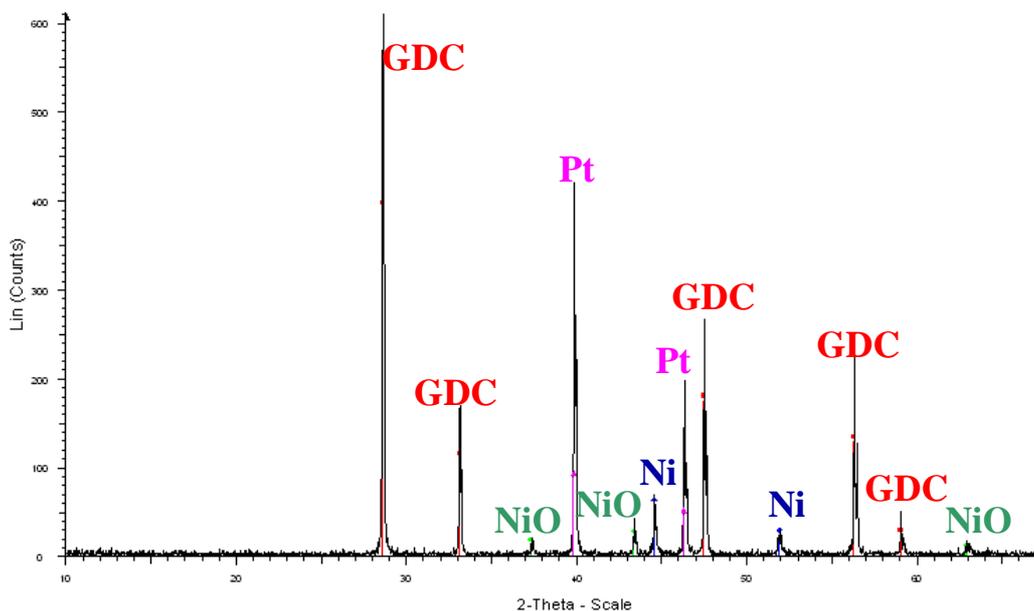


Figure III-14. Diagramme de diffraction des rayons X de l'anode d'une pile Pt / Ni_{0,6}GDC_{0,4} / GDC / SSC / Au après test sous un mélange air / propane à débit total de 15 L.h⁻¹

B) Test de piles avec cathode à base de SSC_{0,7}SDC_{0,3}

L'autre cathode à base de SSC qui a été utilisée est celle de composition SSC_{0,7}SDC_{0,3}. Le test suivant présenté sera sur une pile de configuration Pt / Ni_{0,6}SDC_{0,4} / SDC / SSC_{0,7}SDC_{0,3} / Au (Figure III-15). Les électrodes de cette pile sont disposées en configuration dessus-dessous. La réduction de l'anode a été réalisée à une température de 600°C pendant 30 minutes sous H₂ (2 % dans l'argon) avec un débit de 2 L.h⁻¹.

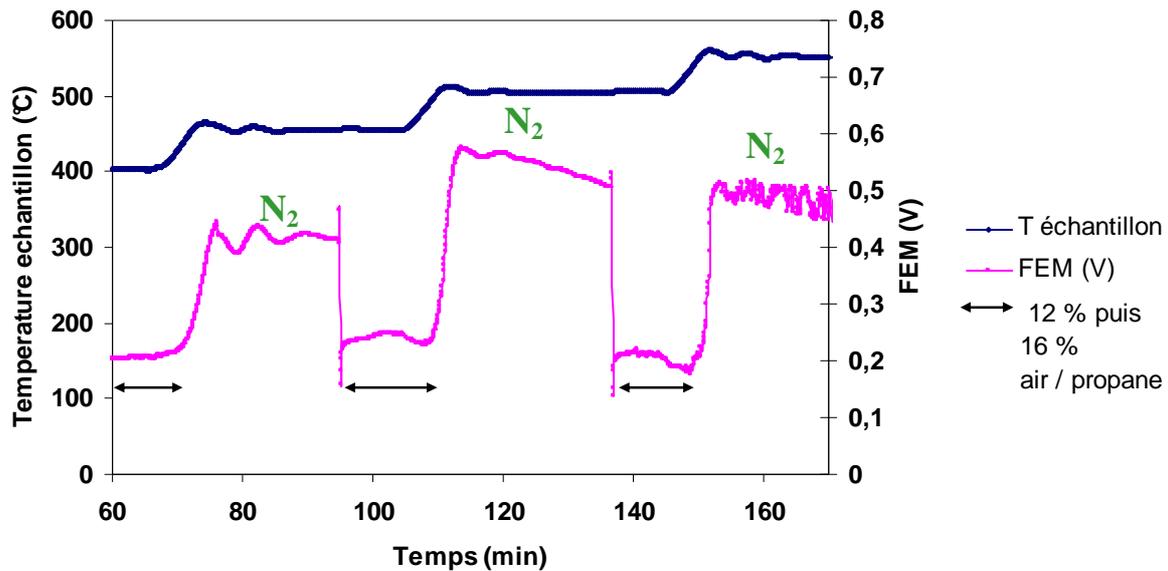


Figure III-15. Test d'une pile Pt / Ni_{0,6}SDC_{0,4} / SDC / SSC_{0,7}SDC_{0,3} / Au en configuration anode / cathode sur faces opposées, sous un mélange air / propane avec un débit total de 15 L.h⁻¹

L'acquisition des données commence au moment de l'introduction du mélange gazeux C₃H₈ / air. À 400°C, on introduit le mélange 12 % C₃H₈ / air (C₃H₈ / O₂ = 0,68), la valeur de la FEM est alors d'environ 200 mV. On reste à cette concentration pendant 15 minutes, et ensuite, sans modification de la température, on change la concentration et on passe à 16 % C₃H₈ / air (C₃H₈ / O₂ = 0,95) toujours pendant 15 minutes. La valeur de la FEM n'évolue pas en modifiant la concentration du mélange. Nous passons après sous N₂ avec un débit de 5 L.h⁻¹ et on augmente la température jusqu'à 450°C. Comme dans le cas de la pile Pt / Ni_{0,6}GDC_{0,4} / GDC / SSC / Au présentée précédemment, on observe que la valeur de la FEM sous N₂ est beaucoup plus grande (400 mV) que celle mesurée sous un mélange gazeux (200 mV), ce qui normalement devait être à l'inverse. Une fois la température stabilisée, nous repassons sous un mélange 12 puis 16 % C₃H₈ / air. La montée en température n'apporte aucune modification à la valeur de la FEM quelle que soit la concentration des gaz utilisés. De la même façon, nous continuons à augmenter la température jusqu'à 550°C. Ici aussi, aucune modification de la valeur maximale de la tension n'a été observée. Pendant la montée en température sous N₂ à 550°C, la tension se met à osciller, et dès l'introduction du mélange C₃H₈ / air, cette dernière chute. Cette évolution a également été observée dans le cas de la pile précédente. À la fin de l'expérimentation, le four est refroidi jusqu'à la température ambiante sous azote avec un débit de 5 L.h⁻¹. Après le test, à la sortie de la pile du four, aucun décollement de la

cathode n'a été observé comme dans le cas de la pile précédente. Mais en analysant l'anode par DRX (Figure III-16) nous nous sommes aperçus que cette fois aussi, elle est réoxydée. Ce résultat est aussi cohérent avec le précédent et la même remarque concernant la trop faible température de test pour stabiliser le nickel peut être formulée.

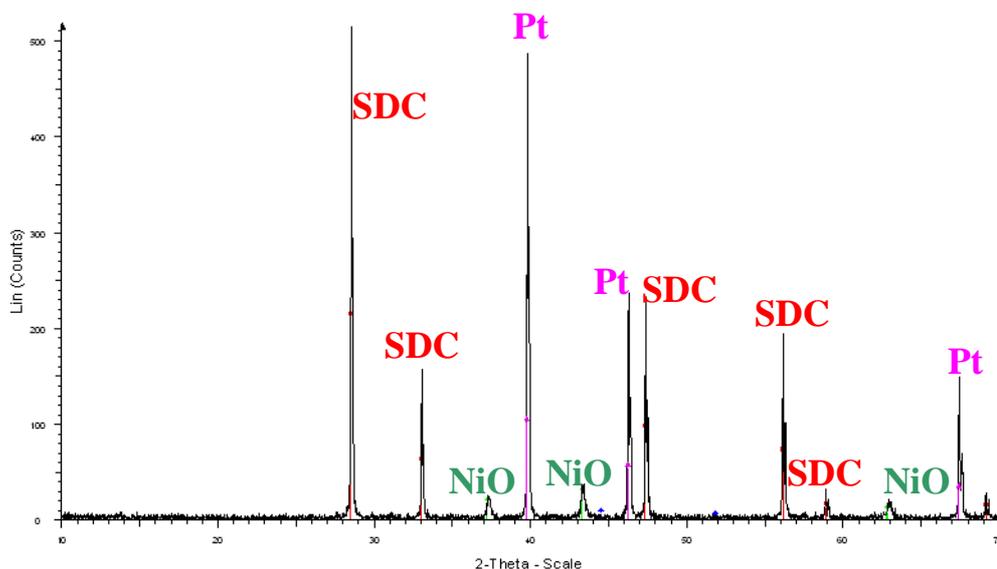


Figure III-16. Diagramme de diffraction des rayons X de l'anode d'une pile Pt / Ni_{0,6}SDC_{0,4} / SDC / SSC_{0,7}SDC_{0,3} / Au après test sous un mélange air / propane avec un débit total de 15 L.h⁻¹

III-4-1-1) Tests de stabilité des cathodes à base de SSC

Étant donné les résultats obtenus ci-dessus, mais aussi l'évolution de la poudre SSC sous hydrogène pendant les analyses thermogravimétriques (§ II-3-2-1-2), nous nous sommes également intéressés à l'évolution des encres à base de poudre de SSC sous différents mélanges gazeux. Pour cela, nous avons étudié la stabilité des matériaux de cathode sous conditions similaires à celles des tests de piles, donc après la réduction sous H₂, et après test sous mélange C₃H₈ / air.

Pour la préparation des échantillons, nous avons déposé deux couches de chaque encre par sérigraphie sur des plaques en alumine. Entre chaque couche, un étuvage à 130°C pendant 10 minutes a été réalisé, et ensuite, les couches ont été recuites à la température de 950°C pendant 2 heures. Après recuit, la couche constituée de l'encre à base de SSC (Figure III-17), mais aussi celle composée de l'encre de SSC_{0,7}SDC_{0,3} (Figure III-18) ont été analysées par

diffraction des rayons X. Nous retrouvons bien la position des pics de diffraction caractéristiques de notre matériau de cathode.

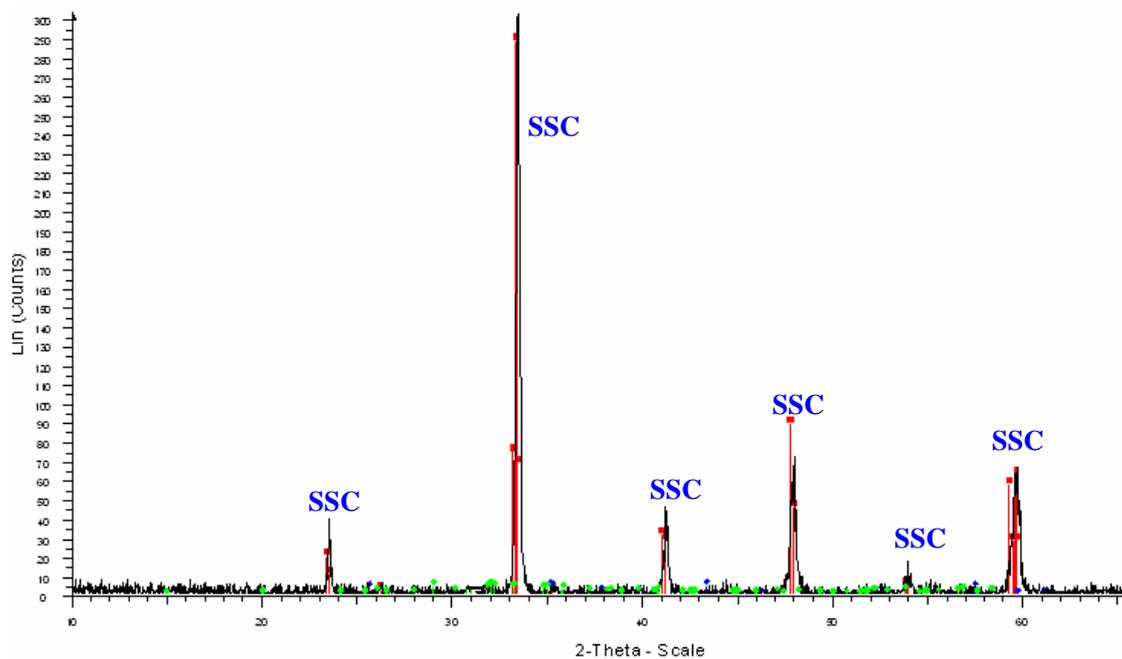


Figure III-17. Diagramme de diffraction des rayons X d'une couche de SSC après recuit à 950°C pendant 2 heures

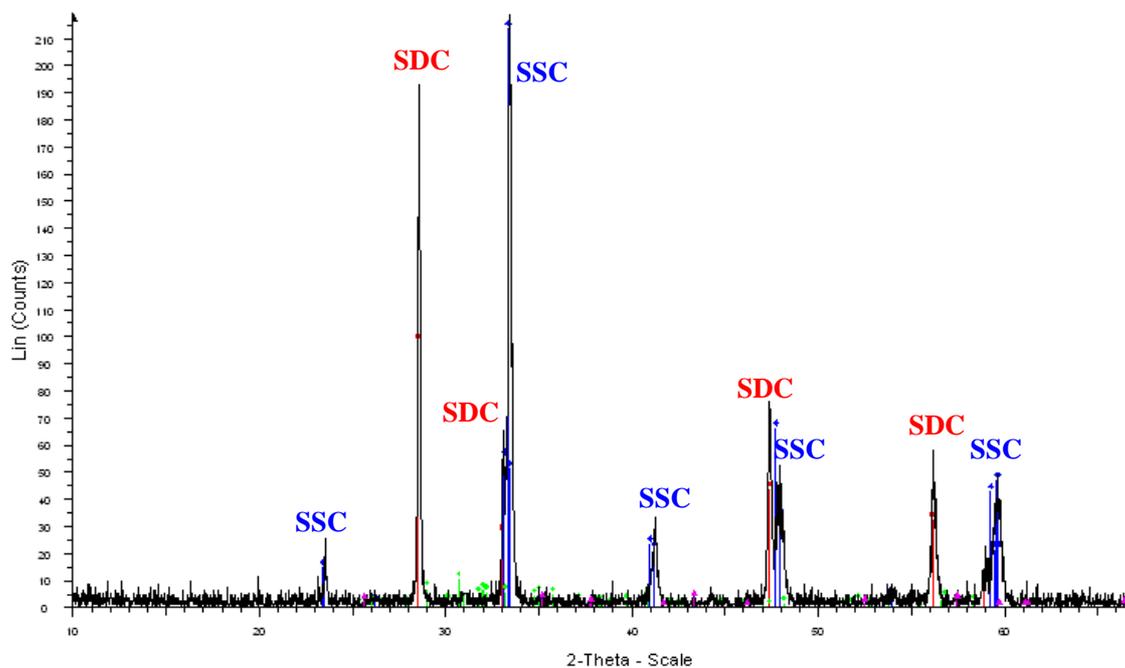


Figure III-18. Diagramme de diffraction des rayons X d'une couche de $\text{SSC}_{0.7}\text{SDC}_{0.3}$ après recuit à 950°C pendant 2 heures

Dans un premier temps, nos échantillons SSC et $\text{SSC}_{0,7}\text{SDC}_{0,3}$ ont été traités à 600°C pendant 30 minutes sous H_2 (2 % dans l'argon) avec un débit de 2 L.h^{-1} , donc dans les conditions habituelles à celles utilisées pour la réduction de l'anode. La Figure III-19 illustre la diffractogramme des rayons X de la cathode de SSC après traitement sous H_2 . On observe une dégradation importante de la structure cristalline de l'encre à base de SSC après ce traitement sous H_2 par rapport à celle après recuit à 950°C pendant 2 heures (Figure III-17), mais aussi l'apparition d'un nouveau pic de diffraction correspondant vraisemblablement à la phase Co_2Sm_5 .

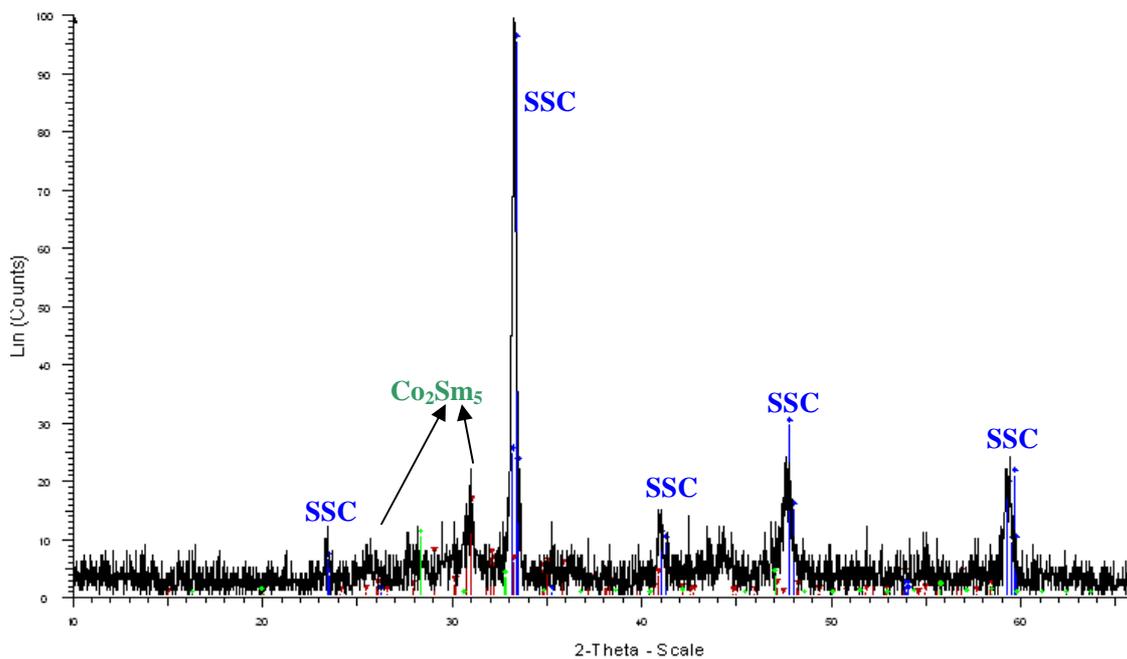


Figure III-19. Diagramme de diffraction des rayons X d'une couche de SSC traitée à 600°C pendant 30 minutes sous hydrogène (2 % dans l'argon) avec un débit de 2 L.h^{-1}

Dans le cas des couches $\text{SSC}_{0,7}\text{SDC}_{0,3}$ le même protocole a été suivi. Après traitement sous H_2 (2 L.h^{-1} , 2 % dans Ar), l'échantillon a été analysé par diffraction des rayons X. Comme dans le cas de l'encre à base de SSC, la même évolution est observée : l'apparition du composé Co_2Sm_5 , mais aussi une dégradation de la structure cristalline de la phase SSC, ce qui confirme l'instabilité du SSC sous hydrogène (Figure III-20).

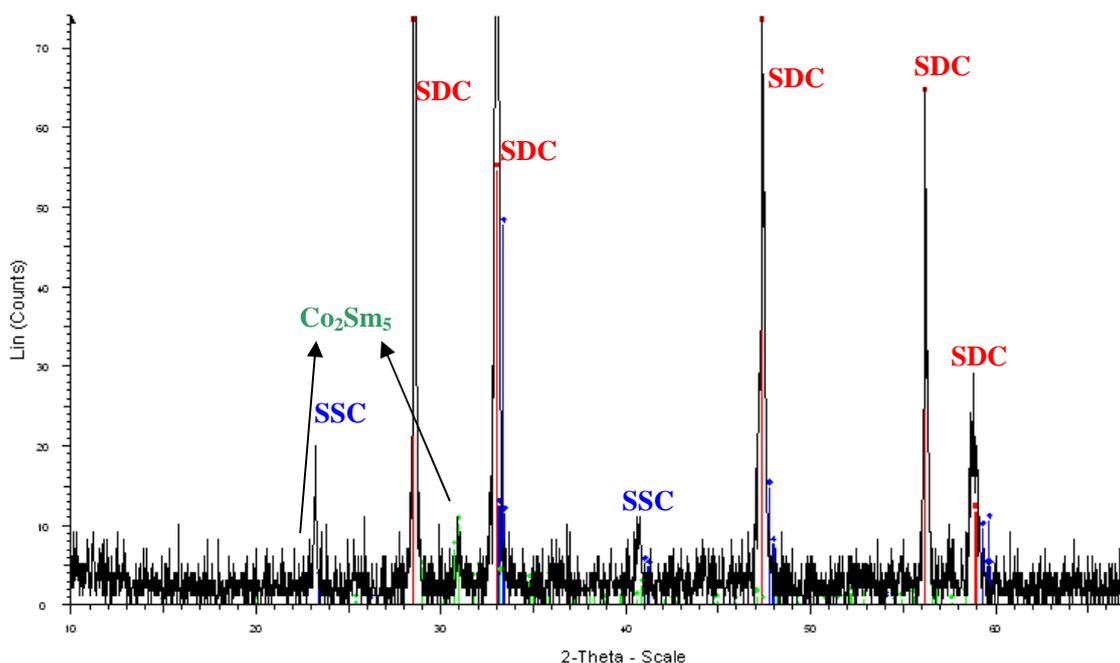


Figure III-20. Diagramme de diffraction des rayons X d'une couche de SSC_{0,7}SDC_{0,3} traitée à 600°C pendant 30 minutes sous hydrogène (2 % dans l'argon) avec un débit de 2 L.h⁻¹

Ensuite, les mêmes échantillons de SSC et SSC_{0,7}SDC_{0,3}, après passage sous H₂ (2 % dans l'argon), ont été traités sous un mélange 10 % C₃H₈ / air (C₃H₈ / O₂ = 0,55) à 640°C pendant 2 heures et 30 minutes.

Après ce traitement, comme l'indique la Figure III-21, aucune évolution significative n'est observée par rapport au test précédent (Figure III-19).

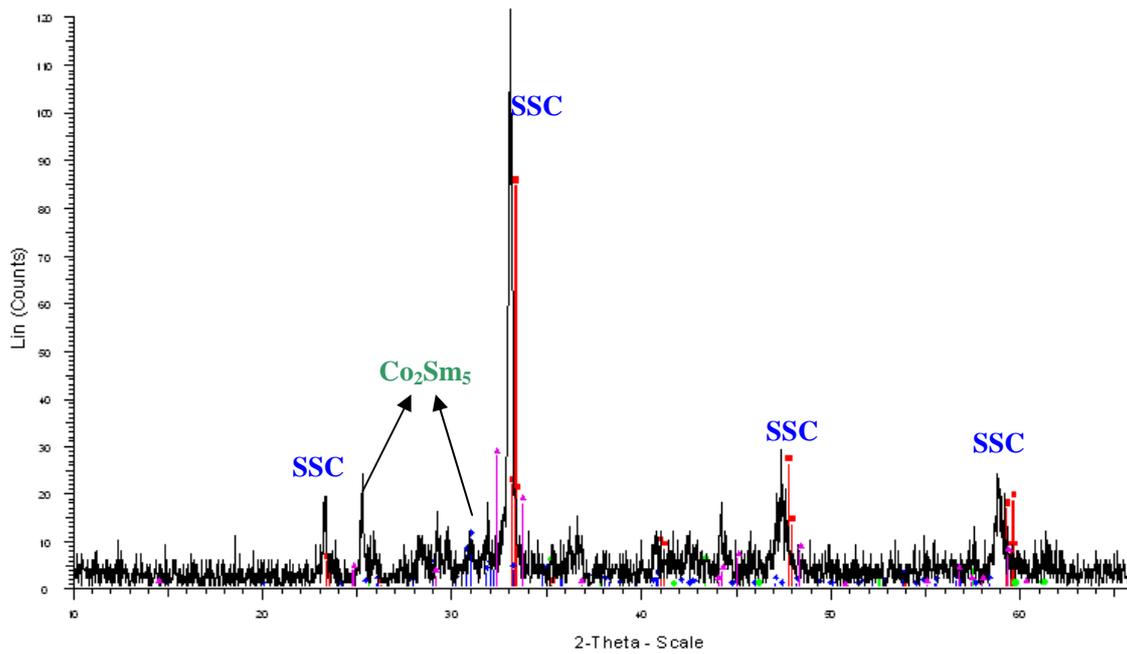


Figure III-21. Diagramme de diffraction des rayons X d'une couche de SSC traitée sous hydrogène (600°C pendant 30 minutes), puis sous un mélange air / propane ($C_3H_8 / O_2 = 0,55$) à 640°C pendant 2 heures et 30 minutes

De la même façon, dans le cas de la couche de $SSC_{0,7}SDC_{0,3}$ après traitement sous un mélange 10 % C_3H_8 / air ($C_3H_8 / O_2 = 0,55$) à 640°C pendant 2 heures et 30 minutes (Figure III-22), aucun changement significatif n'est observé.

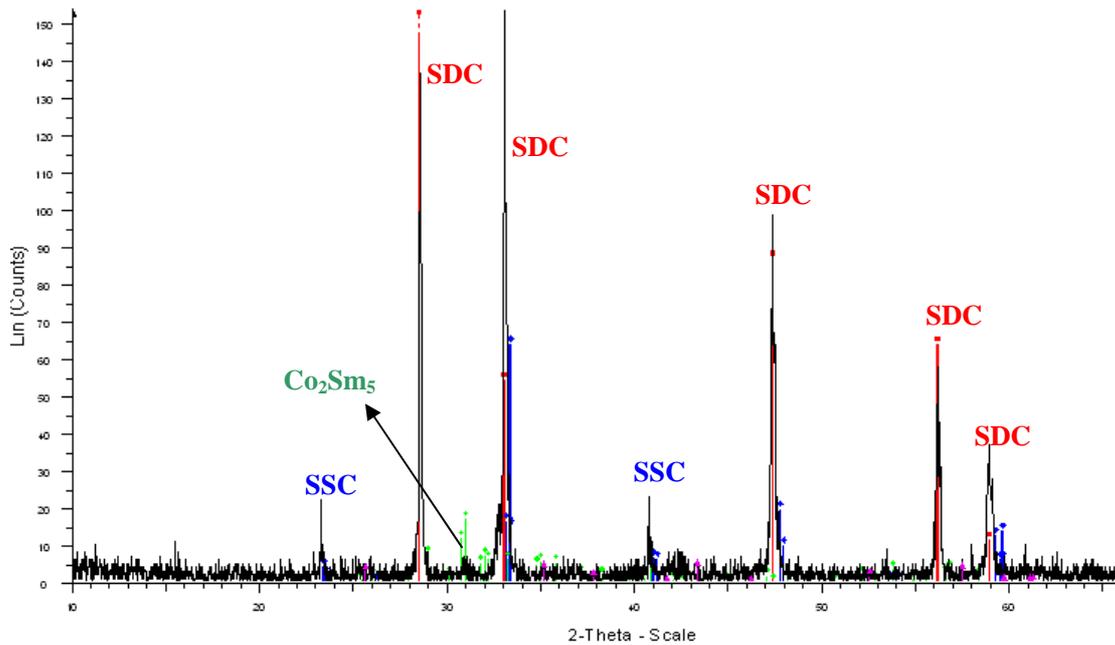


Figure III-22. Diagramme de diffraction des rayons X d'une couche de SSC_{0,7}SDC_{0,3} traitée sous hydrogène (600°C pendant 30 minutes), puis sous un mélange air / propane (C₃H₈ / O₂ = 0,55) à 640°C pendant 2 heures et 30 minutes

La dégradation des cathodes de SSC et SSC_{0,7}SDC_{0,3} pendant l'étape de réduction de l'anode (rajoutée à la réoxydation des anodes) explique également les mauvaises performances des piles testées précédemment.

III-4-1-2) Nouvelles séries de tests avec matériaux de cathode à base de SSC

Dans la littérature, des résultats assez intéressants sont répertoriés concernant ces deux types d'encre [Hibino et *al.*, 2001], [Hibino et *al.*, 2002], [Shao et *al.*, 2004] et [Stefan et *al.*, 2004]. Dans la mesure où l'étape de réduction de l'anode sous hydrogène est critique pour notre matériau de cathode, des nouvelles conditions ont été recherchées dans la littérature. En effet, à l'exception de I.C. Stefan [Stefan et *al.*, 2004], qui indique des conditions similaires aux nôtres (600°C pendant 30 minutes sous H₂), peu de précisions concernant ce point, pourtant crucial, ont été trouvées. Une publication plus récente, parue en 2008 à la fin de ce travail, s'est intéressée à l'initialisation des piles monochambres, c'est-à-dire à la réduction *in-situ* de l'anode au cours du test de piles [Zhang et *al.*, 2008]. Ces auteurs ont aussi observé des problèmes liés à la stabilité de leur cathode à base de BSCF. C'est la raison pour laquelle ils ont étudié différents protocoles d'initialisation des piles. En particulier, l'un d'entre eux

consiste à s'affranchir de l'étape de la réduction de l'anode par un prétraitement sous hydrogène, mais de se limiter à une réduction *in situ* sous le mélange air / hydrocarbure utilisé pour le test.

Aussi, à la vue de ces résultats, une nouvelle série de tests de piles a été entreprise avec les matériaux cathodiques SSC et SSC_{0,7}SDC_{0,3} en modifiant les conditions expérimentales.

Comme indiqué précédemment (§ III-3-2-2.), les débits de gaz ont été augmentés (Tableau III-2) tout en s'éloignant des conditions d'explosivité et en restant proche du rapport C₃H₈ / O₂ = 2 / 3, favorable à une oxydation partielle du propane.

De plus, l'étape de réduction de l'anode (à 600°C pendant 30 minutes sous H₂ à 2 % dans l'argon) a été remplacée par une réduction réalisée directement sous le mélange air / propane. Après plusieurs essais sur des échantillons d'anode, les conditions retenues pour la réduction de l'anode sont un traitement à 630°C pendant 3 heures sous un mélange C₃H₈ / air avec le rapport C₃H₈ / O₂ = 0,56 avec un débit total de 48,6 L.h⁻¹.

A) Stabilité des matériaux SSC et SSC_{0,7}SDC_{0,3} dans les nouvelles conditions de test

Avant de passer aux tests de piles en utilisant ces nouvelles conditions pour la réduction l'anode, des tests de stabilité sur des matériaux de cathode à base de SSC et SSC_{0,7}SDC_{0,3} ont été préalablement réalisés.

Pour cela, de nouveaux échantillons de SSC et SSC_{0,7}SDC_{0,3} ont été réalisés suivant le même protocole de mise en forme que précédemment. Après recuit à 950°C pendant 2 heures, les couches ont été traitées sous un mélange C₃H₈ / air à 630°C pendant 3 heures. Nous pouvons toujours constater une dégradation du matériau de SSC après ce traitement (Figure III-23), mais celle-ci semble un peu moins importante (compte tenu du temps de traitement plus long), que la dégradation observée après le traitement sous H₂ (2 % dans l'argon) à 600°C pendant 30 minutes (Figure III-19).

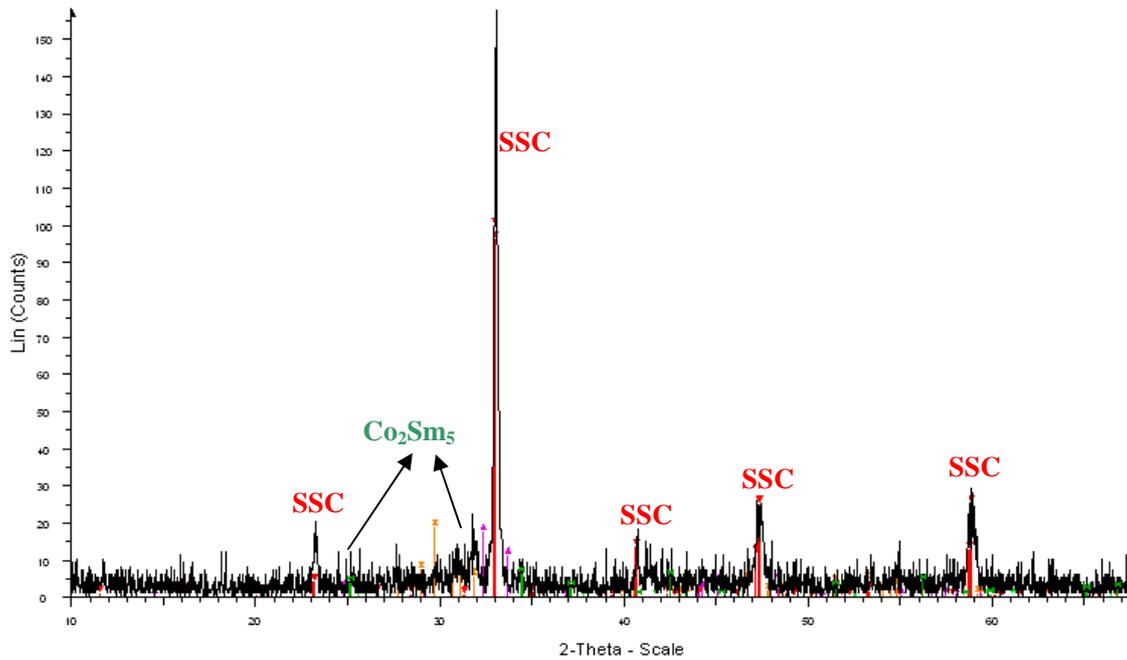


Figure III-23. Diagramme de diffraction des rayons X d'une couche de SSC traitée directement à 630°C pendant 3 heures sous un mélange air / propane ($C_3H_8 / O_2 = 0,56$) dilué dans l'azote

De façon analogue, la dégradation des couches de $SSC_{0,7}SDC_{0,3}$ (Figure III-24) se produit aussi sous mélange air / propane, de façon plus ou moins comparable à celle observée après le traitement sous H_2 (2 % dans l'argon) à 600°C pendant 30 minutes (Figure III-22).

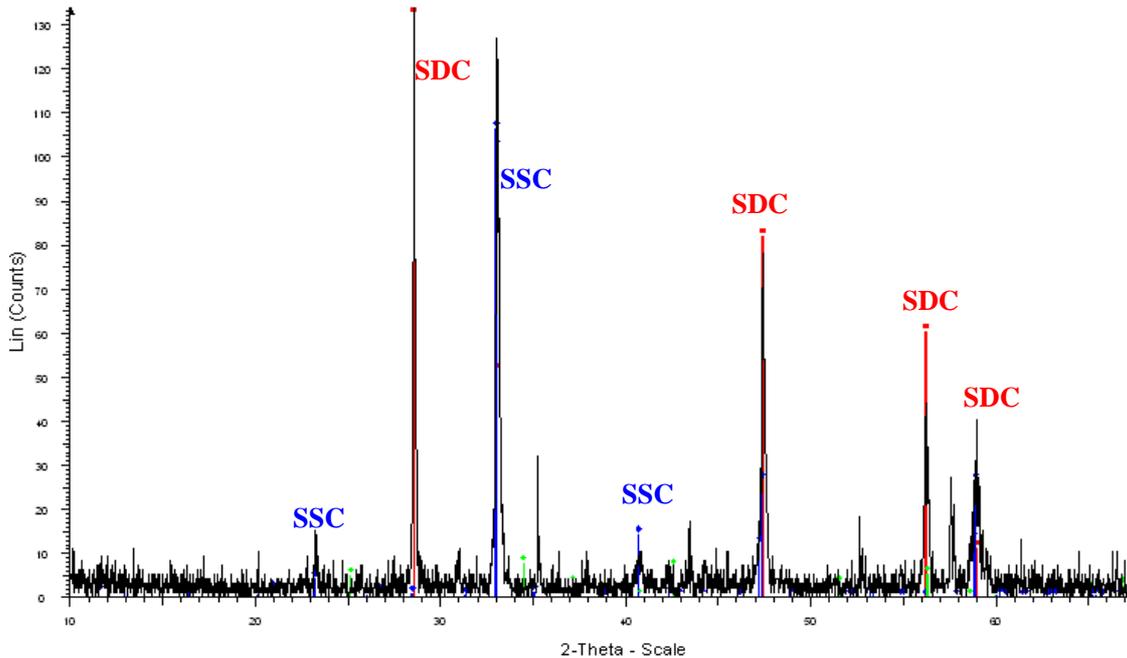


Figure III-24. Diagramme de diffraction des rayons X d'une couche de $SSC_{0,7}SDC_{0,3}$ traitée directement à 630°C pendant 3 heures sous un mélange air / propane ($C_3H_8 / O_2 = 0,56$) dilué dans l'azote

En conclusion de cette partie, la suppression de l'étape de réduction sous hydrogène et son remplacement par une réduction *in situ* sous air / propane semblent ne pas résoudre complètement le problème de la stabilité des cathodes à base de SSC, dans nos conditions de test.

B) Tests de piles avec cathode à base de SSC dans les nouvelles conditions de test

Pour vérifier la conclusion précédente, des tests de piles intégrant SSC et SSC_{0,7}SDC_{0,3} du côté cathodique ont été réalisés suivant les nouvelles conditions concernant l'étape de réduction de l'anode.

Sur la Figure III-25, les résultats d'une pile de configuration Pt / Ni_{0,6}GDC_{0,4} / GDC / SSC / Au en géométrie coplanaire ont été rapportés. Une fois la pile montée sur le banc de test, le four est chauffé à 630°C sous N₂ avec un débit de 5 L.h⁻¹. L'acquisition des données commence dès lors que la température est stabilisée, et ce après introduction du mélange C₃H₈ / air (C₃H₈ / O₂ = 0,56) dilué dans l'azote. Au bout de trois heures à 630°C, sous le mélange air / propane, (l'étape de réduction de l'anode) la FEM reste stable autour de 160 mV. Aucune augmentation, indiquant la réduction de l'anode et l'établissement de la tension en circuit ouvert de notre pile, n'a été observée.

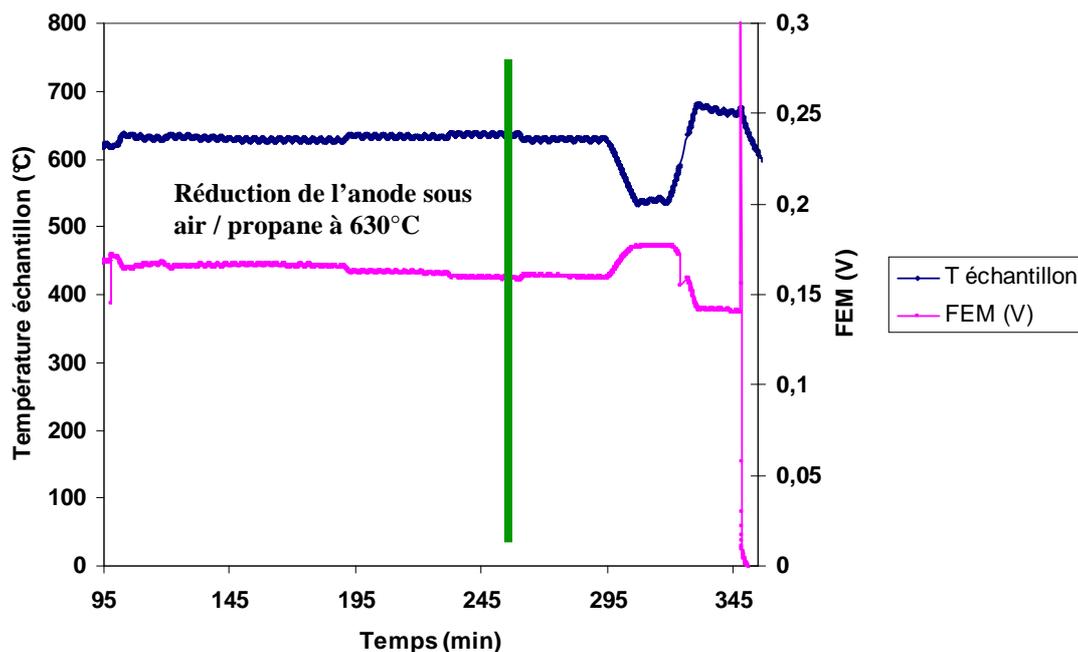


Figure III-25. Test d'une pile Pt / Ni_{0,6}GDC_{0,4} / GDC / SSC / Au sous un mélange air / propane (C₃H₈ / O₂ = 0,56) dilué dans l'azote, sans prétraitement de réduction sous hydrogène

La température a été modifiée pour des valeurs entre 550 et 700°C. Vu que la valeur de la FEM n'a pas évolué de manière significative par rapport au début du test de la pile, l'expérience a été arrêtée.

Après refroidissement du four, l'anode et la cathode de la pile ont été analysées par diffraction des rayons X. Comme observé pour les autres piles présentées précédemment, l'anode est partiellement réoxydée, malgré que sa couleur soit toujours grise (Figure III-26).

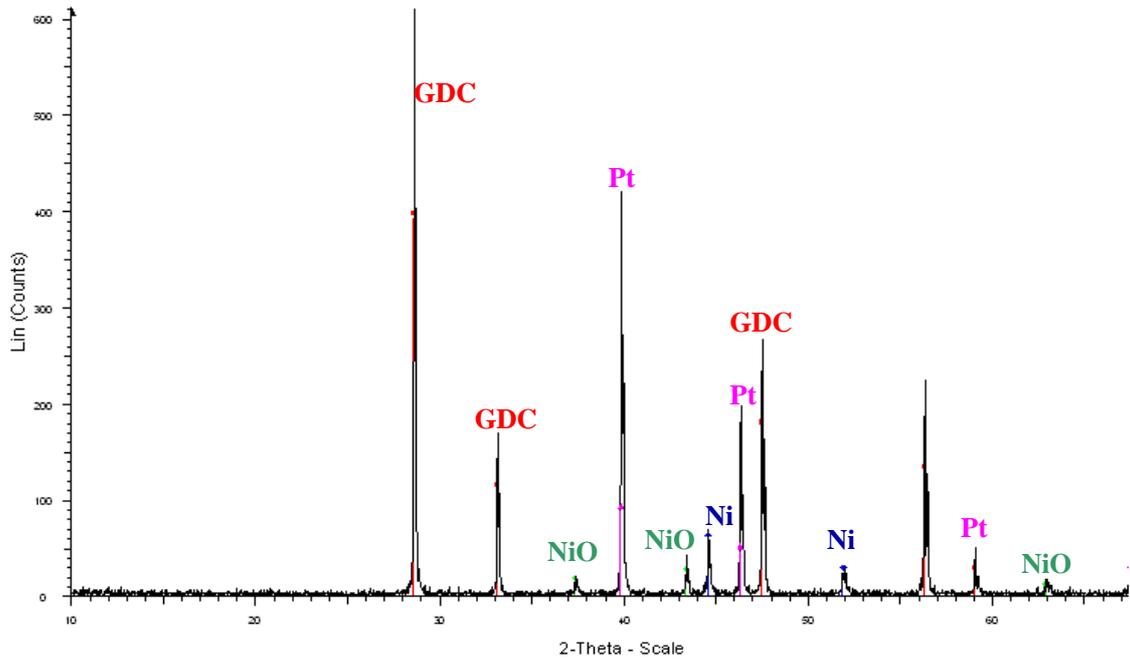


Figure III-26. Diagramme de diffraction des rayons X de l'anode d'une pile Pt / Ni_{0,6}GDC_{0,4} / GDC / SSC / Au après test sous un mélange air / propane (C₃H₈ / O₂ = 0,56) dilué dans l'azote, sans prétraitement de réduction sous hydrogène

De plus, la cathode s'est complètement dégradée et aucun pic de diffraction caractéristique de la phase SSC n'est observé (Figure III-27).

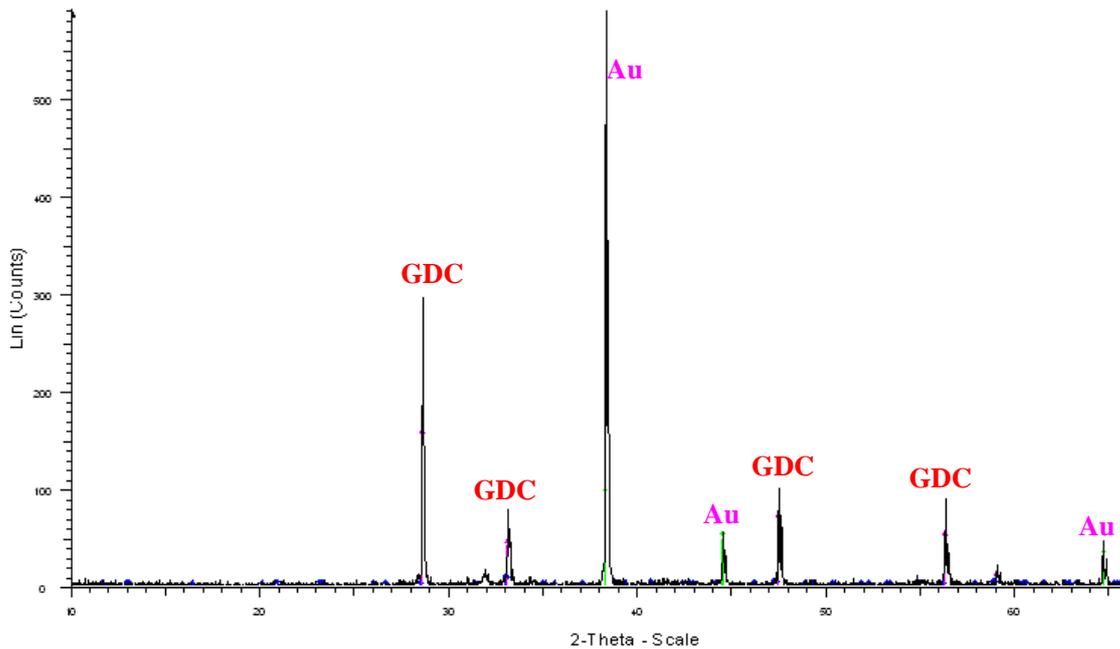


Figure III-27. Diagramme de diffraction des rayons X de la cathode d'une pile Pt / Ni_{0,6}GDC_{0,4} / GDC / SSC / Au après test sous un mélange air / propane (C₃H₈ / O₂ = 0,56) dilué dans l'azote, sans prétraitement de réduction sous hydrogène

Le même type de test a été réalisé sur une pile de configuration Pt / Ni_{0,6}SDC_{0,4} / SDC / SSC_{0,7}SDC_{0,3} / Au (Figure III-28). Les électrodes sont toujours disposées en géométrie coplanaire. Le comportement est similaire à celui observé précédemment avec la cathode à base de SSC pur. Pendant les 3 heures à 630°C sous le mélange air / propane (C₃H₈ / O₂ = 0,56) dilué dans l'azote, pour la réduction de l'anode, la FEM reste stable à une valeur de l'ordre de 100 mV. Des variations de température entre 550 et 700°C ne permettent pas d'obtenir une tension en circuit ouvert acceptable.

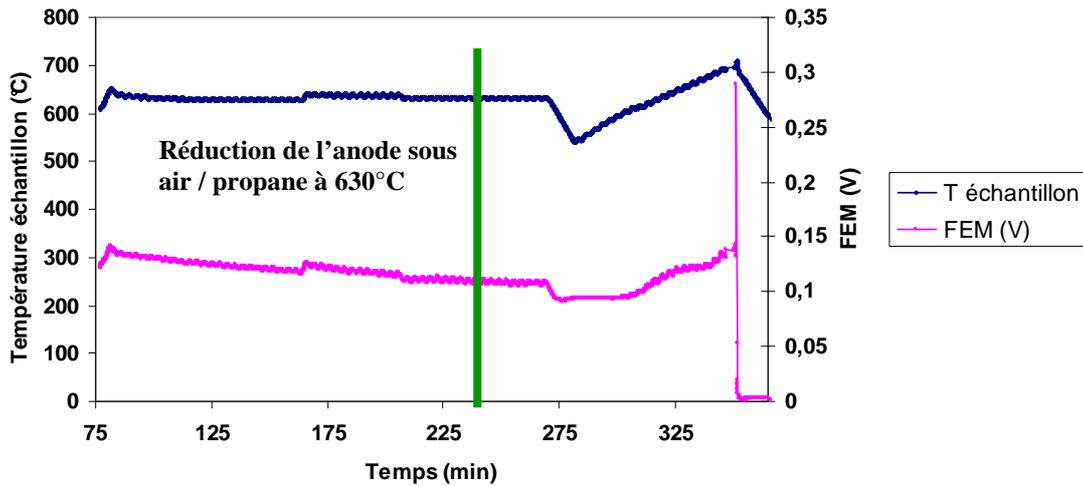


Figure III-28. Test d'une pile Pt / Ni_{0,6}SDC_{0,4} / SDC / SSC_{0,7}SDC_{0,3} / Au sous un mélange air / propane (C₃H₈ / O₂ = 0,56) dilué dans l'azote, sans prétraitement de réduction sous hydrogène

Après refroidissement du four, les électrodes ont été analysées par diffraction des rayons X. Contrairement aux tests réalisés précédemment, l'anode est toujours restée sous sa forme réduite (Figure III-29).

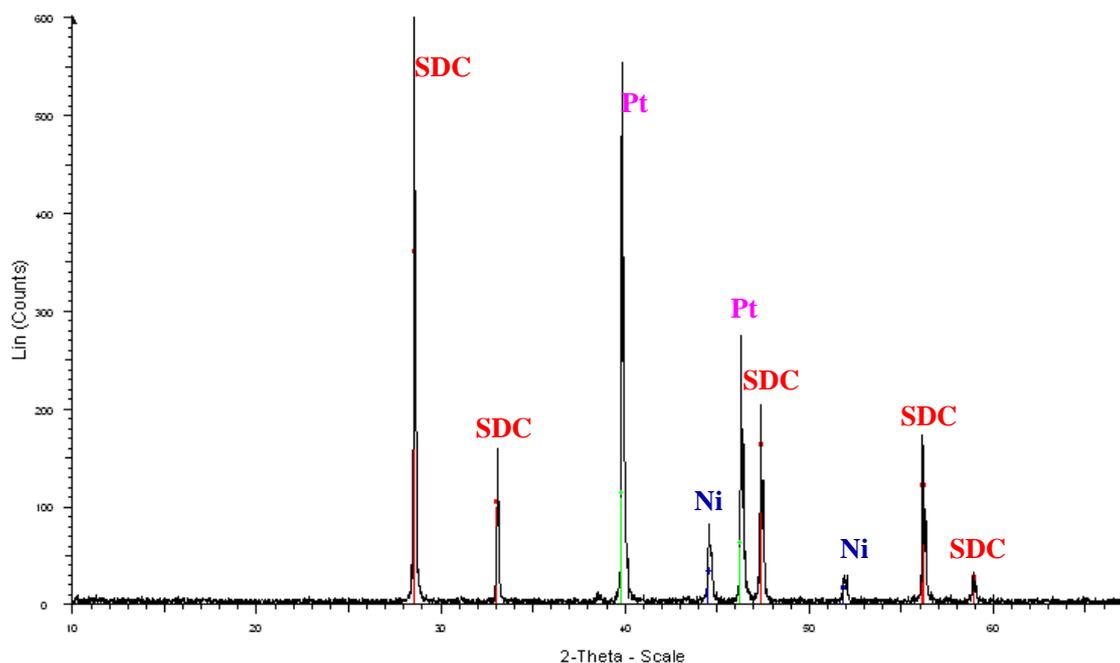


Figure III-29. Diagramme de diffraction des rayons X de l'anode d'une pile Pt / Ni_{0,6}SDC_{0,4} / SDC / SSC_{0,7}SDC_{0,3} / Au après test sous un mélange air / propane (C₃H₈ / O₂ = 0,56) dilué dans l'azote, sans prétraitement de réduction sous hydrogène

Par contre du côté cathodique, le même phénomène que dans le cas de la pile précédente est observé, les pics de diffraction relatifs à la phase SSC ne sont plus détectés (Figure III-30).

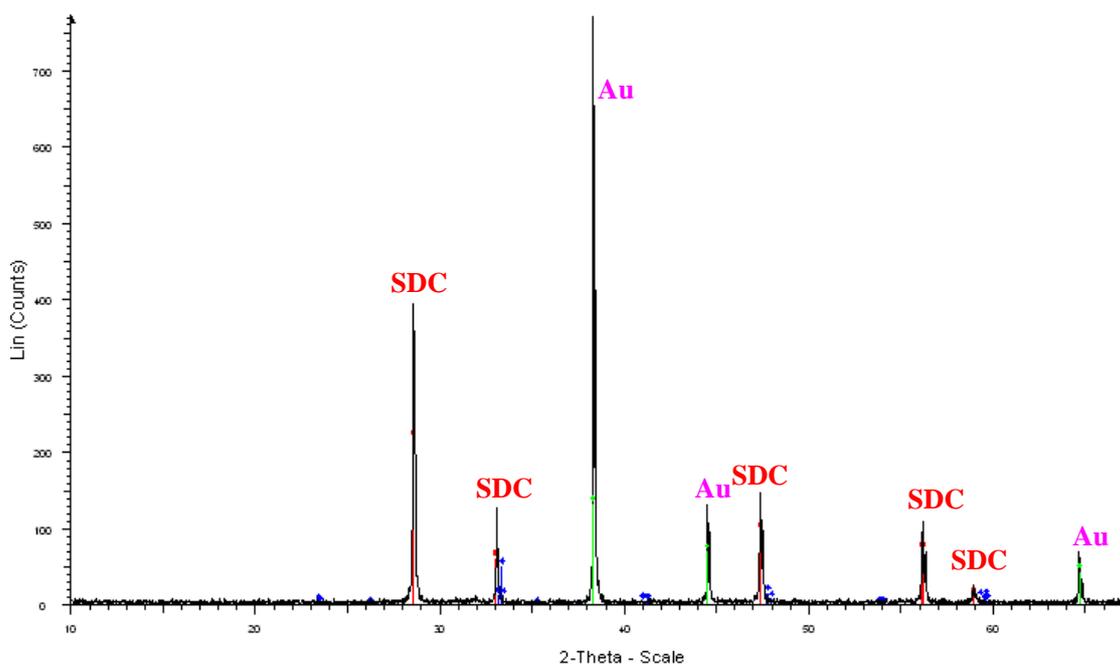


Figure III-30. Diagramme de diffraction des rayons X de la cathode d'une pile Pt / Ni_{0,6}SDC_{0,4} / SDC / SSC_{0,7}SDC_{0,3} / Au après test sous un mélange air / propane (C₃H₈ / O₂ = 0,55) dilué dans l'azote, sans prétraitement de réduction sous hydrogène

III-4-1-3) Conclusions sur les piles avec cathode à base de SSC

Les tests de piles et de stabilité ont permis de montrer l'évolution des matériaux de cathode à base de SSC sous les différentes atmosphères gazeuses imposées. Les premiers tests de piles ont révélé que le traitement sous H₂ (2 % dans l'argon), pour l'étape de réduction de l'anode, entraîne une importante dégradation du matériau de cathode. Le remplacement de cette réduction sous H₂ par une réduction sous air / propane n'a pas permis de résoudre le problème de stabilité des cathodes à base de SSC.

Dans nos conditions de test, ce type de cathode n'est donc pas utilisable. Nous n'avons pas réussi à mettre clairement en évidence les paramètres expérimentaux qui permettraient d'expliquer la différence entre ces comportements et les résultats reportés dans la littérature [Hibino et *al.*, 2001], [Hibino et *al.*, 2002], [Shao et *al.*, 2004] et [Stefan et *al.*, 2004]. L'explication la plus probable repose sur une différence de géométrie et conception du dispositif de test, car les paramètres « matériaux » sont similaires.

III-4-2) Piles avec cathode à base de Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-δ} (BSCF)

Tout d'abord, il faut préciser que pour le matériau BSCF pur, nous n'avons pas pu faire de tests de piles à cause du problème lié à l'accrochage des couches sur le support d'électrolyte. Nous avons donc uniquement testé des piles avec un matériau de cathode à base de BSCF en mélange avec le matériau d'électrolyte dans les proportions suivantes :

- 70 % BSCF - 30 % GDC
- 70 % BSCF - 30 % SDC

Par contre, pour les tests de stabilité, nous avons réalisé des couches à base de BSCF pur pour comparaison.

III-4-2-1) Test de stabilité des cathodes à base de BSCF

Sur des plaques d'alumine prédécoupées, 2 couches de chaque encre à base de BSCF ont été déposées par sérigraphie. Entre chaque couche, un étuvage à 130°C pendant 10 minutes a été réalisé, puis les couches sont recuites à 1000°C pendant 2 heures. Après ce traitement, les couches ont été analysées par diffraction des rayons X (Figures III-31, III-32 et III-33). Ces clichés de diffraction sont conformes aux résultats attendus et serviront de référence pour voir une éventuelle évolution des cathodes lors des traitements ultérieurs.

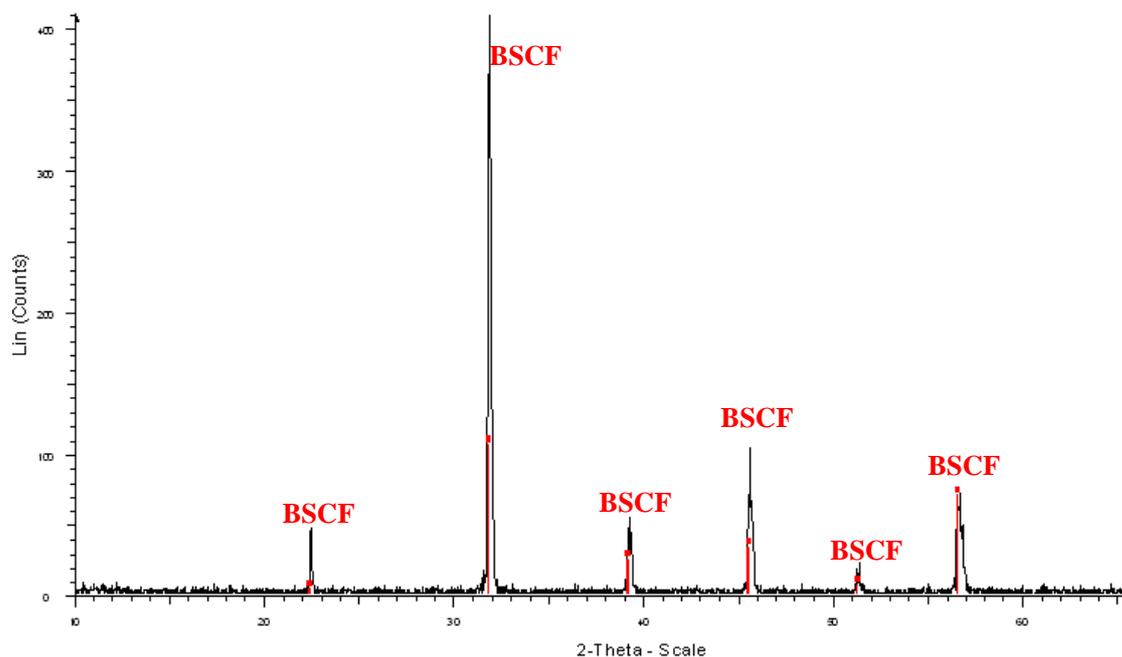


Figure III-31. Diagramme de diffraction des rayons X d'une couche de BSCF après recuit à 1000°C pendant 2 heures

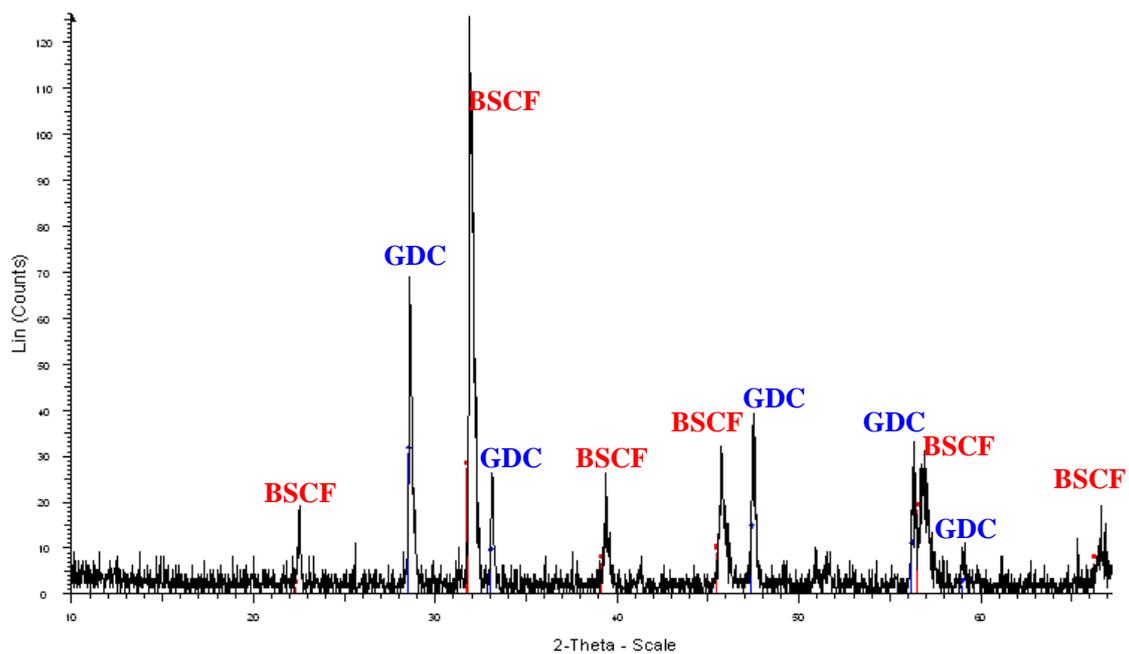


Figure III-32. Diagramme de diffraction des rayons X d'une couche de BSCF_{0.7}GDC_{0.3} après recuit à 1000°C pendant 2 heures

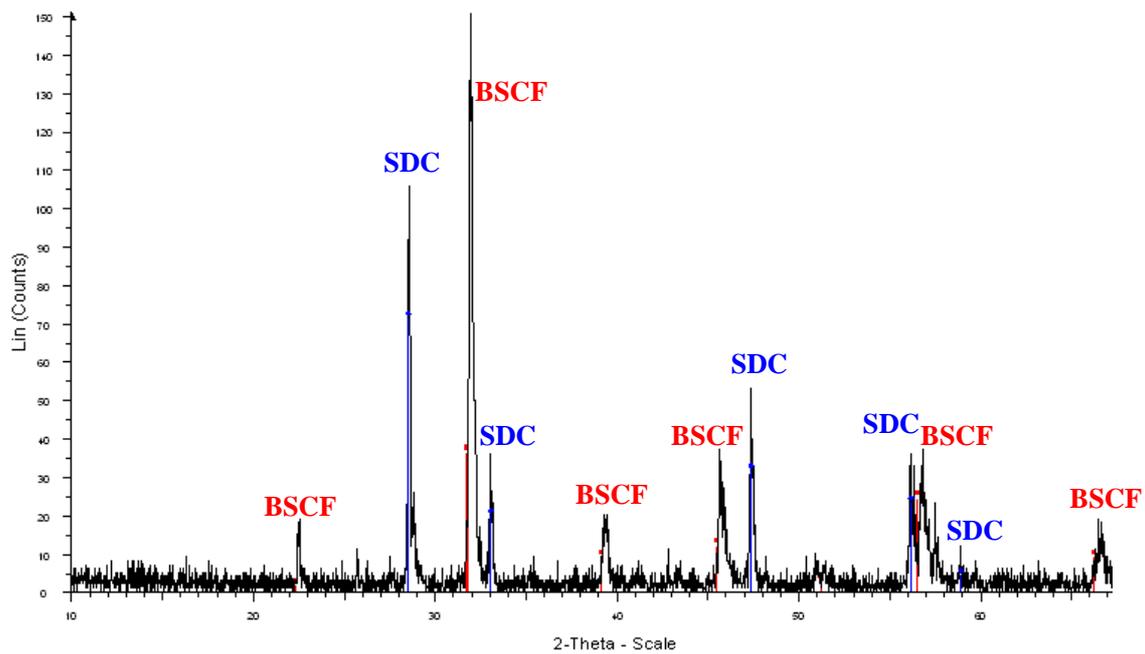


Figure III-33. Diagramme de diffraction des rayons X d'une couche de BSCF_{0.7}SDC_{0.3} après recuit à 1000°C pendant 2 heures

A) Réduction sous hydrogène des couches à base de BSCF

Après recuit, les couches à base de BSFC pur, ou en mélange avec le GDC ou le SDC sont traitées sous atmosphère réductrice. Les échantillons sont mis en place dans le four et traités à 600°C pendant 30 minutes sous 2 L.h⁻¹ de H₂ (2 % dans l'argon). À la fin du traitement, le four est refroidi jusqu'à température ambiante sous azote, et les échantillons sont analysés par DRX pour observer l'évolution de ces trois encres après traitement sous hydrogène.

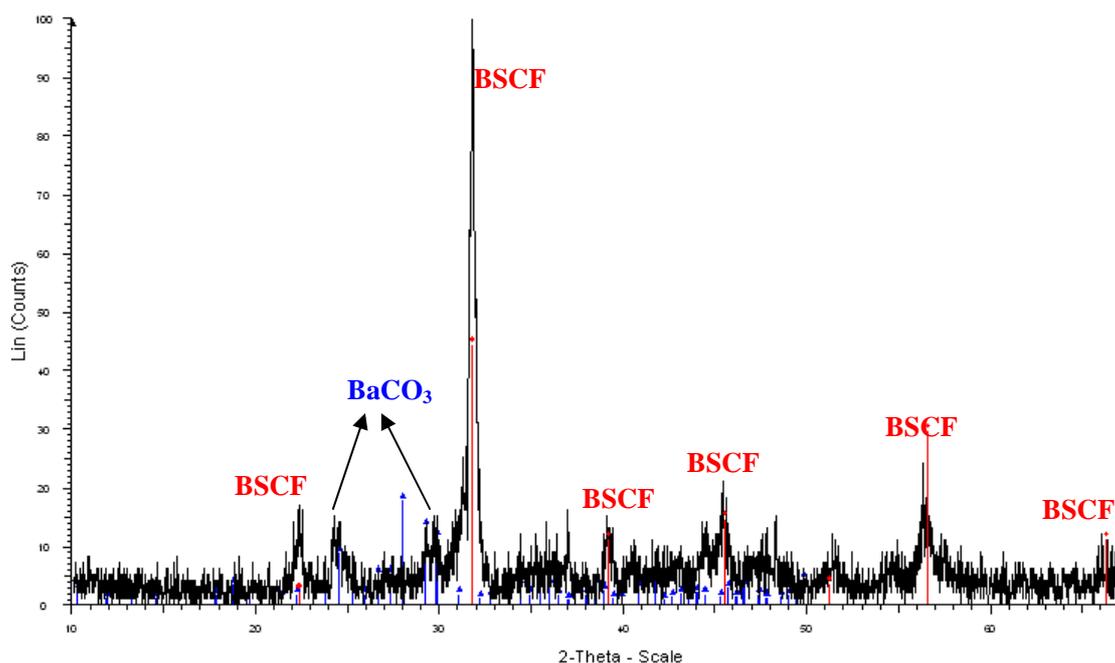


Figure III-34. Diagramme de diffraction des rayons X d'une couche de BSCF traitée à 600°C pendant 30 minutes sous hydrogène (2 % dans l'argon) avec un débit de 2 L.h⁻¹

Dans le cas de BSCF pur, le traitement sous H₂ provoque une dégradation importante de la structure cristalline qui s'accompagne de l'apparition de pics de diffraction supplémentaires caractéristiques de la phase BaCO₃. Pour les matériaux BSCF_{0,7}GDC_{0,3} et BSCF_{0,7}SDC_{0,3} le traitement sous H₂ (2 % dans l'argon) avec un débit de 2 L.h⁻¹ de à 600°C pendant 30 minutes entraîne une dégradation plus importante parce que la phase BSCF disparaît complètement de la structure du composant (Figures III-35 et III-36).

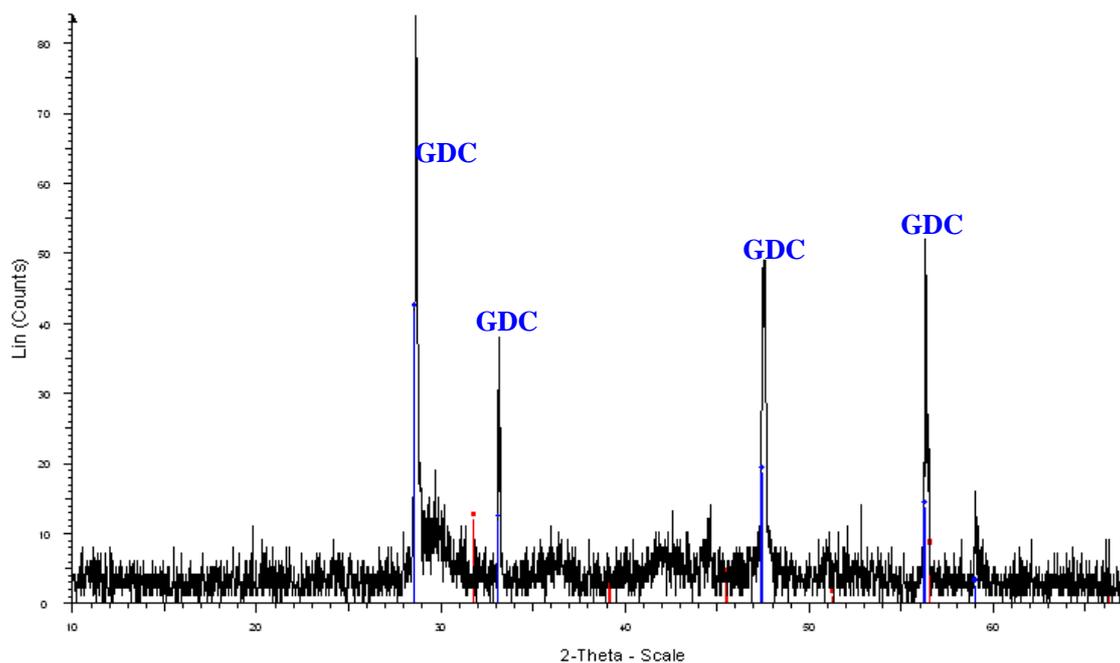


Figure III-35. Diagramme de diffraction des rayons X d'une couche de BSCF_{0.7}GDC_{0.3} traitée à 600°C pendant 30 minutes sous hydrogène (2 % dans l'argon) avec un débit de 2 L.h⁻¹

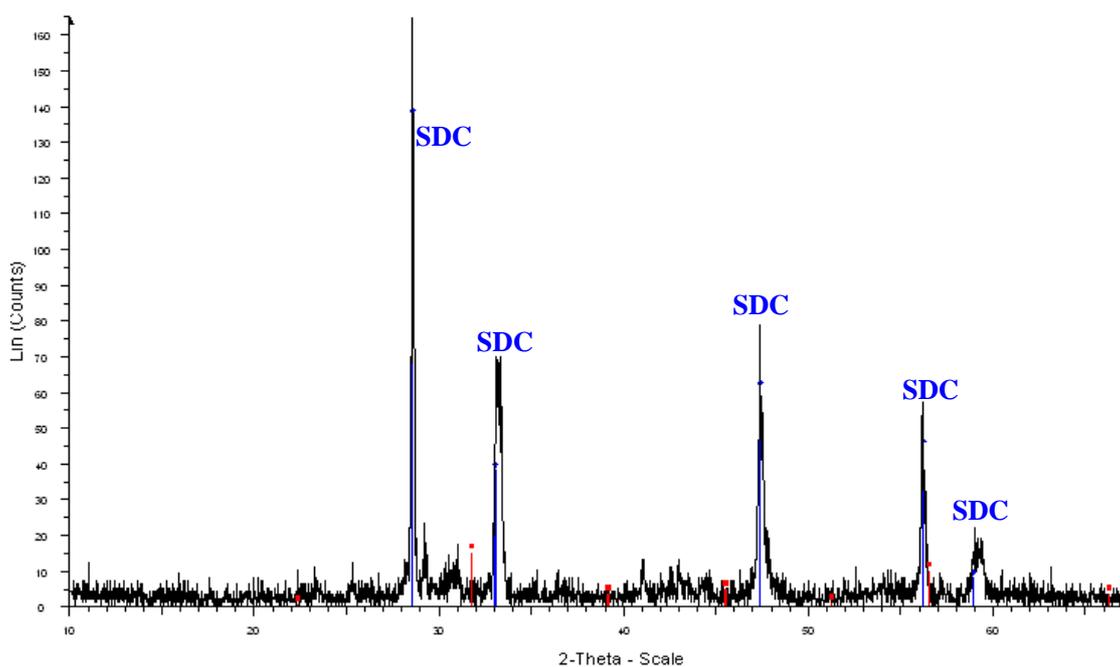


Figure III-36. Diagramme de diffraction des rayons X d'une couche de BSCF_{0.7}SDC_{0.3} traitée à 600°C pendant 30 minutes sous hydrogène (2 % dans l'argon) avec un débit de 2 L.h⁻¹

B) Réduction sous hydrogène plus traitement sous mélange air / propane des couches à base de BSCF

Après la réduction sous hydrogène (2 % dans l'argon) avec un débit de 2 L.h^{-1} à 600°C pendant 30 minutes, ces mêmes échantillons ont été traités sous un mélange air / propane ($\text{C}_3\text{H}_8 / \text{O}_2 = 0,56$) à une température de 640°C pendant 2 heures et 30 minutes.

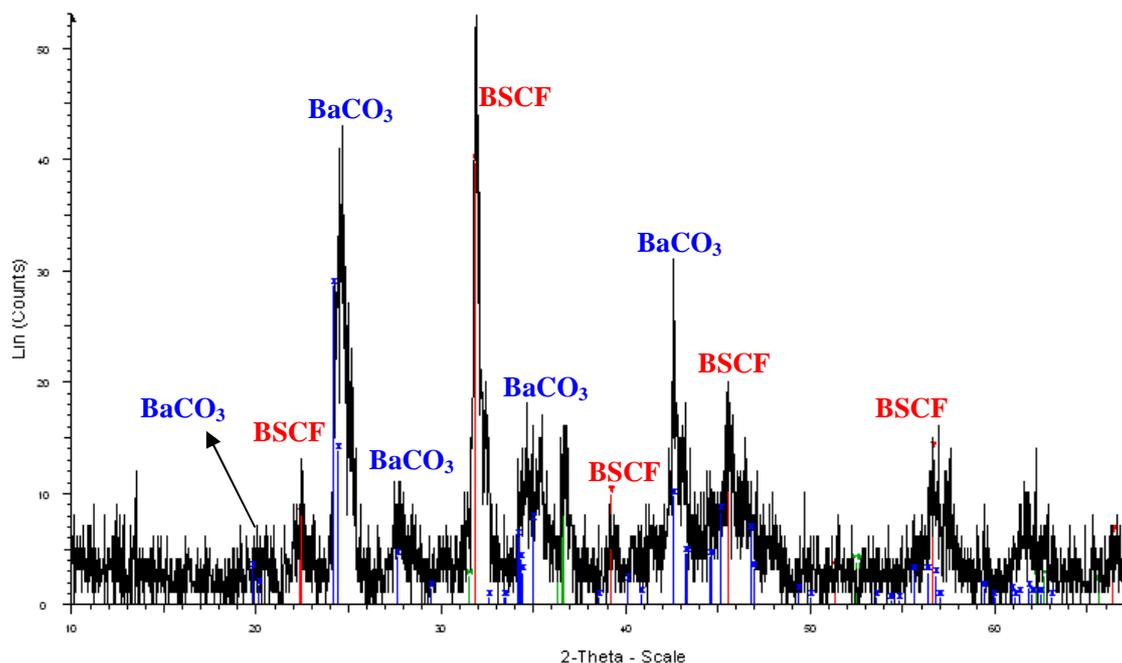


Figure III-37. Diagramme de diffraction des rayons X d'une couche de BSCF traitée sous hydrogène (600°C pendant 30 minutes), puis sous un mélange air / propane ($\text{C}_3\text{H}_8 / \text{O}_2 = 0,56$) dilué dans l'azote à 640°C pendant 2 heures et 30 minutes

Le diffractogramme des rayons X de la couche de BSCF pur montre la présence, en quantité assez importante, de carbonate de baryum BaCO_3 (Figure III-37). La formation de ce carbonate, suite au traitement sous un mélange air / propane peut s'expliquer par la réactivité entre le matériau de cathode dégradé sous H_2 et l'hydrocarbure ou directement par le dioxyde de carbone produit par combustion de celui-ci. Dans le cas des couches de $\text{BSCF}_{0,7}\text{GDC}_{0,3}$ et $\text{BSCF}_{0,7}\text{SDC}_{0,3}$, il n'est pas aisé de mettre en évidence la présence d'autres phases (autres que celle de l'électrolyte) (Figures III-38 et III-39).

Le traitement sous hydrogène pour la réduction de l'anode est donc à proscrire pour les tests de piles avec cathode à base de BSCF.

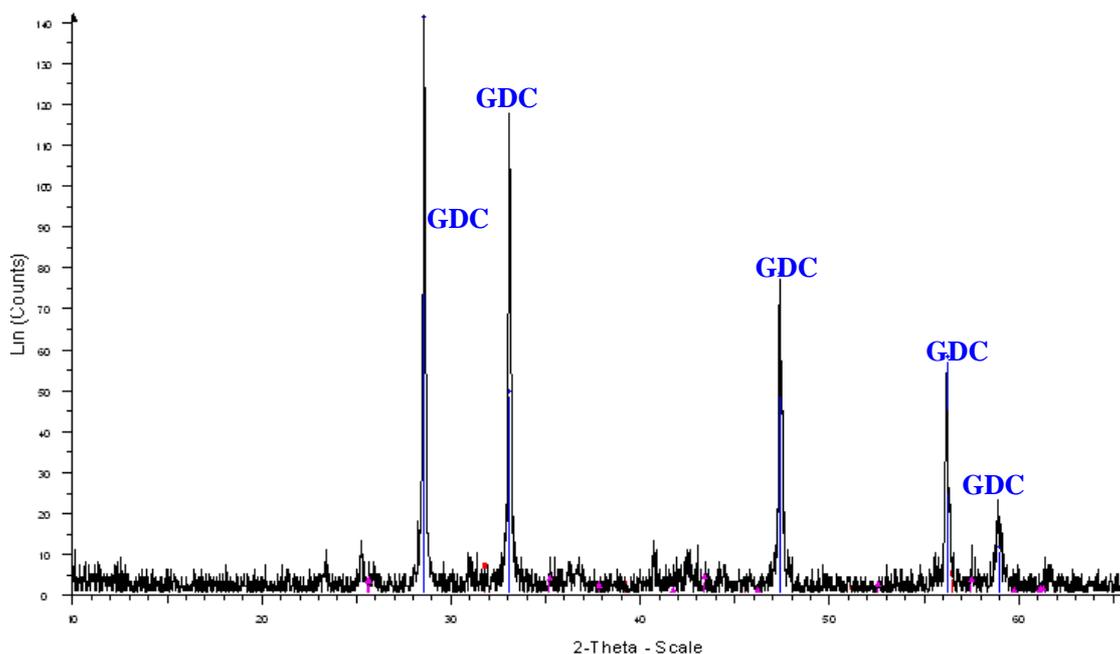


Figure III-38. Diagramme de diffraction des rayons X d'une couche de BSCF_{0.7}GDC_{0.3} traitée sous hydrogène (600°C pendant 30 minutes), puis sous un mélange air / propane (C₃H₈ / O₂ = 0,56) dilué dans l'azote à 640°C pendant 2 heures et 30 minutes

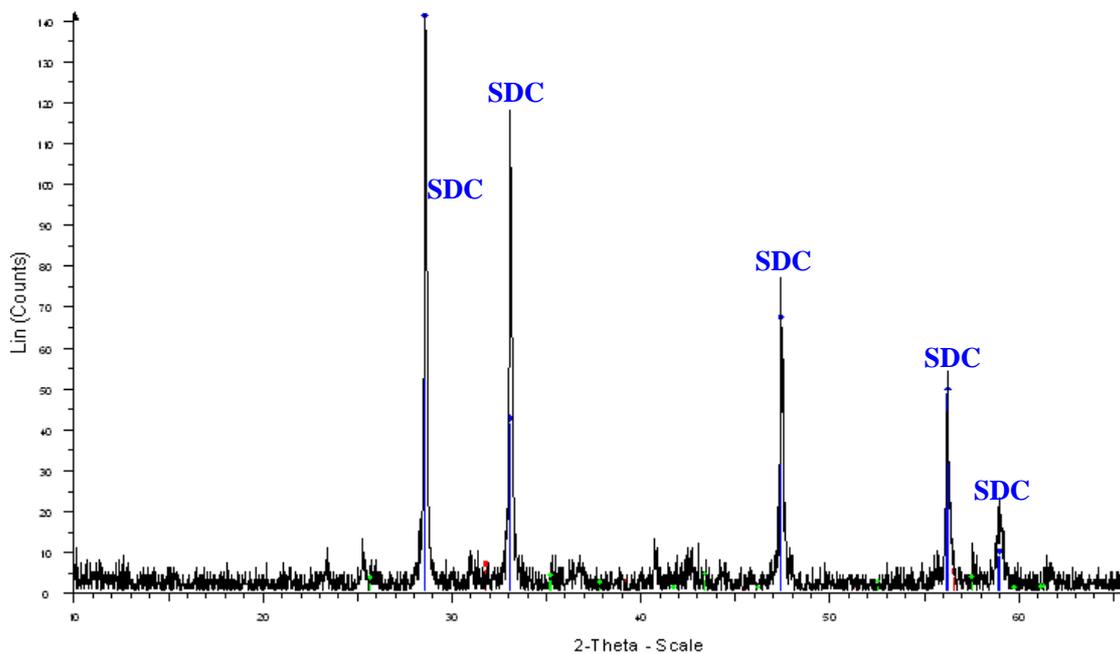


Figure III-39. Diagramme de diffraction des rayons X d'une couche de BSCF_{0.7}SDC_{0.3} traitée sous hydrogène (600°C pendant 30 minutes), puis sous un mélange air / propane (C₃H₈ / O₂ = 0,56) dilué dans l'azote à 640°C pendant 2 heures et 30 minutes

C) Traitement sous air / propane sans prétraitement sous hydrogène des couches à base de BSCF

Comme dans le cas des cathodes à base de SSC, un traitement direct sous mélange air / propane des couches à base de BSCF a aussi été réalisé. Nous avons donc suivi le même protocole que précédemment. Les couches sont recuites à 1000°C pendant 2 heures et ensuite traitées à 630°C pendant 3 heures sous un mélange air / propane ($C_3H_8 / O_2 = 0,55$) dilué dans l'azote, donc sous un débit total de $48,6 L.h^{-1}$.

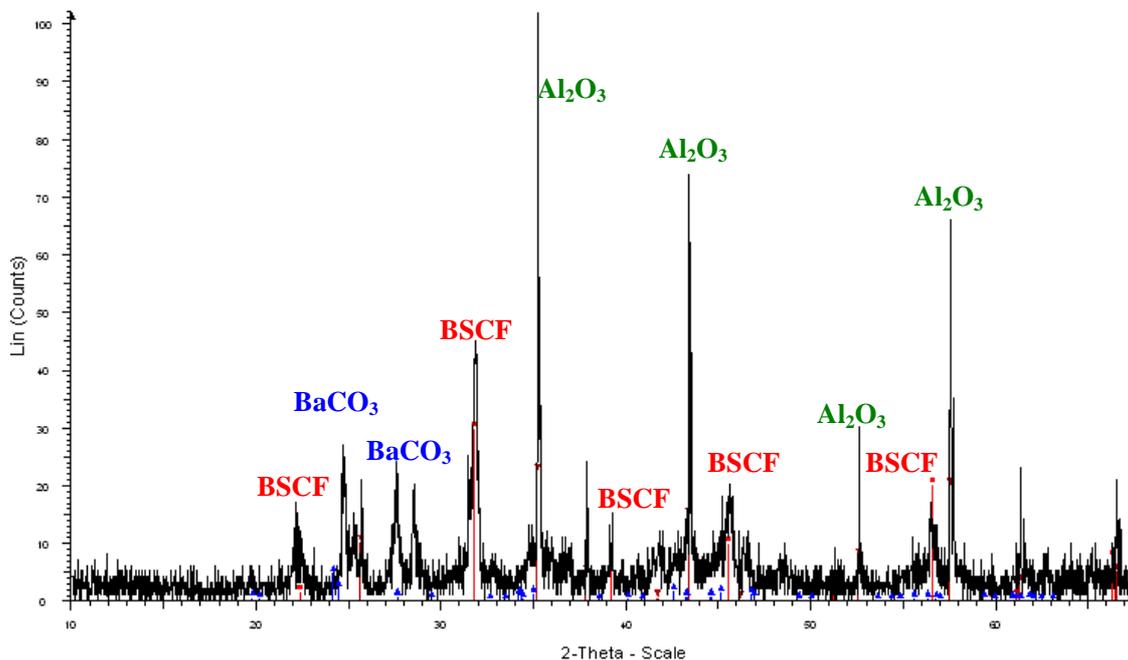


Figure III-40. Diagramme de diffraction des rayons X d'une couche de BSCF traitée directement sous un mélange air / propane ($C_3H_8 / O_2 = 0,56$) dilué dans l'azote à 630°C pendant 3 heures, sans prétraitement de réduction sous hydrogène

Nous pouvons constater, d'après l'analyse par DRX, que dans le cas de la couche de BSCF pur (Figure III-40), la dégradation est toujours présente. On observe toujours la dégradation de la structure cristalline du matériau constituant l'encre, mais aussi, comme dans le cas des couches traitées sous air / propane après le traitement sous hydrogène, l'apparition de la phase $BaCO_3$. On observe aussi la présence d'alumine, utilisé comme support, car la couche est très endommagée et peu adhérente sur le support.

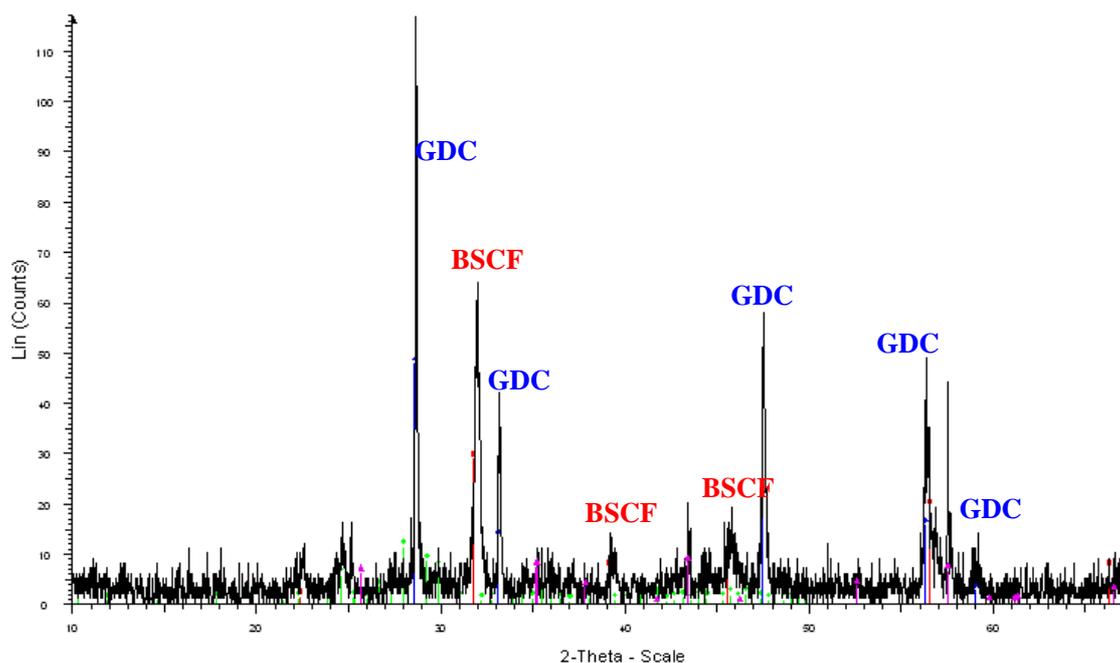


Figure III-41. Diagramme de diffraction des rayons X d'une couche de BSCF_{0.7}GDC_{0.3} traitée directement sous un mélange air / propane ($C_3H_8 / O_2 = 0,56$) dilué dans l'azote à 630°C pendant 3 heures, sans prétraitement de réduction sous hydrogène

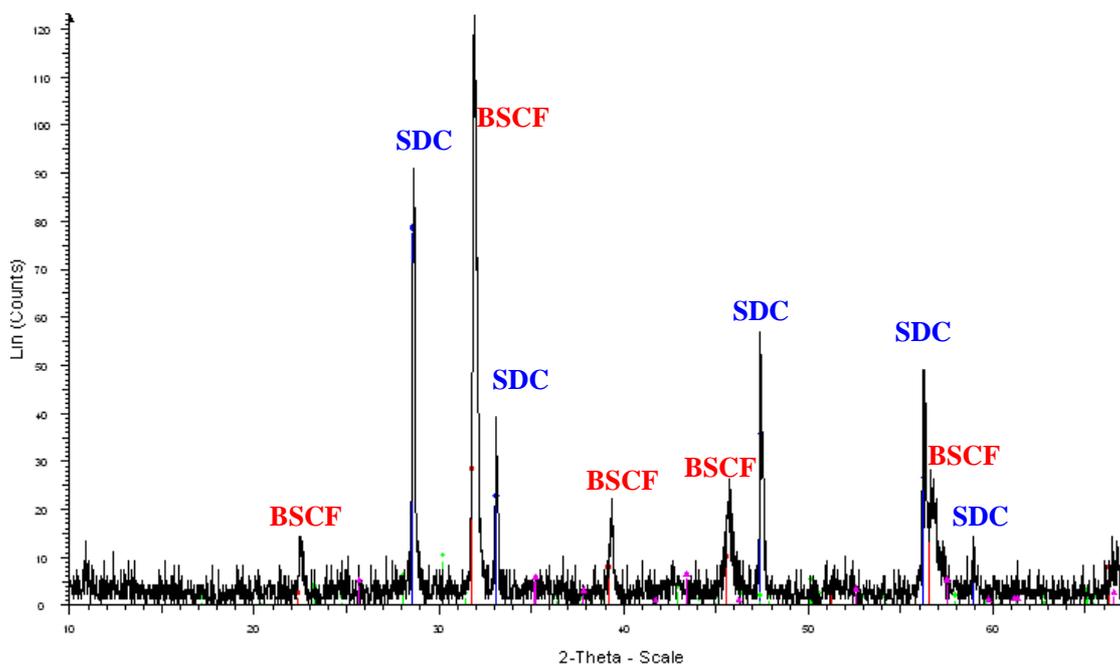


Figure III-42. Diagramme de diffraction des rayons X d'une couche de BSCF_{0.7}SDC_{0.3} traitée directement sous un mélange air / propane ($C_3H_8 / O_2 = 0,56$) dilué dans l'azote à 630°C pendant 3 heures, sans prétraitement de réduction sous hydrogène

Par contre, pour les couches à base de $\text{BSCF}_{0,7}\text{GDC}_{0,3}$ (Figure III-41) et $\text{BSCF}_{0,7}\text{SDC}_{0,3}$ (Figure III-42), contrairement aux résultats observés après traitement sous H_2 (Figures III-35 et III-36), on constate que la structure cristalline de BSCF est conservée. Une légère perte d'intensité des pics de diffraction apparaît cependant pour l'échantillon $\text{BSCF}_{0,7}\text{GDC}_{0,3}$ (Figure III-41) par rapport à la couche non traitée, après recuit à 1000°C pendant 2 heures (Figure III-32).

En conclusion, suite aux tests de stabilité présentés pour les couches à base de BSCF, comme dans le cas des couches à base de SSC, le traitement sous atmosphère réductrice conduit à une dégradation assez importante de ces matériaux. En revanche, il semble que les matériaux de cathode à base de BSCF mélangé avec l'électrolyte aient une résistance plus grande sous mélange air / propane sans prétraitement sous hydrogène.

III-4-2-2) Tests de piles avec cathode à base de BSCF

Comme nous l'avons précisé tout au début des tests de stabilité pour l'encre à base de BSCF pur, des tests de piles n'ont pu être réalisés à cause des problèmes d'accrochage de cette encre sur le support d'électrolyte. Les tests de piles présentés par la suite sont donc des tests avec les matériaux de cathode $\text{BSCF}_{0,7}\text{GDC}_{0,3}$ et $\text{BSCF}_{0,7}\text{SDC}_{0,3}$.

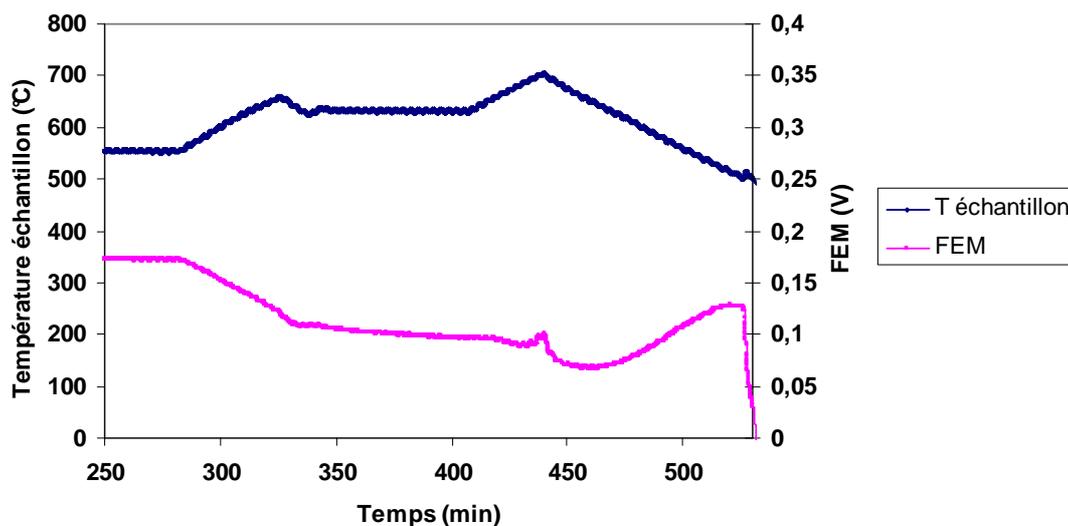


Figure III-43. Test d'une pile $\text{Pt} / \text{Ni}_{0,6}\text{GDC}_{0,4} / \text{GDC} / \text{BSCF}_{0,7}\text{GDC}_{0,3} / \text{Au}$ sous un mélange air / propane ($\text{C}_3\text{H}_8 / \text{O}_2 = 0,56$) dilué dans l'azote, sans prétraitement de réduction sous hydrogène

Sur la Figure III-43 les résultats d'une pile Pt / Ni_{0,6}GDC_{0,4} / GDC / BSCF_{0,7}GDC_{0,3} / Au, en configuration coplanaire, ont été rapportés. Une fois la pile montée sur le banc de test, le four est chauffé à 630°C sous N₂ avec un débit de 5 L.h⁻¹ avec une rampe de montée en température de 10°C.min⁻¹. La réduction de l'anode est réalisée à la température de 630°C pendant 3 heures sous un mélange C₃H₈ / air (C₃H₈ / O₂=0,56) dilué dans l'azote, avec un débit total de 48,6 L.h⁻¹. Après la réduction, le four est refroidi jusqu'à 550°C et l'enregistrement des données et les mesures de la FEM de la pile sont lancés. À 550°C, la FEM est stable à environ 160 mV. La valeur diminue progressivement jusqu'à 100 mV avec l'augmentation de la température du four à 650°C (rampe de montée en température de 2°C.min⁻¹). On continue de chauffer le four jusqu'à 750°C, après un palier à 650°C et la FEM continue toujours à descendre (~ 60 mV).

Compte tenu de la diminution de la FEM avec la montée en température, nous essayons d'observer maintenant l'évolution de cette dernière lors d'une diminution de la température. Pour cela, une programmation du four à 500°C avec une descente à 2°C.min⁻¹ a été réalisée. La FEM atteint 120 mV à 500°C. Donc, étant données les valeurs si faibles de la tension, on arrête le mélange gazeux et on refroidit le four jusqu'à température ambiante sous azote.

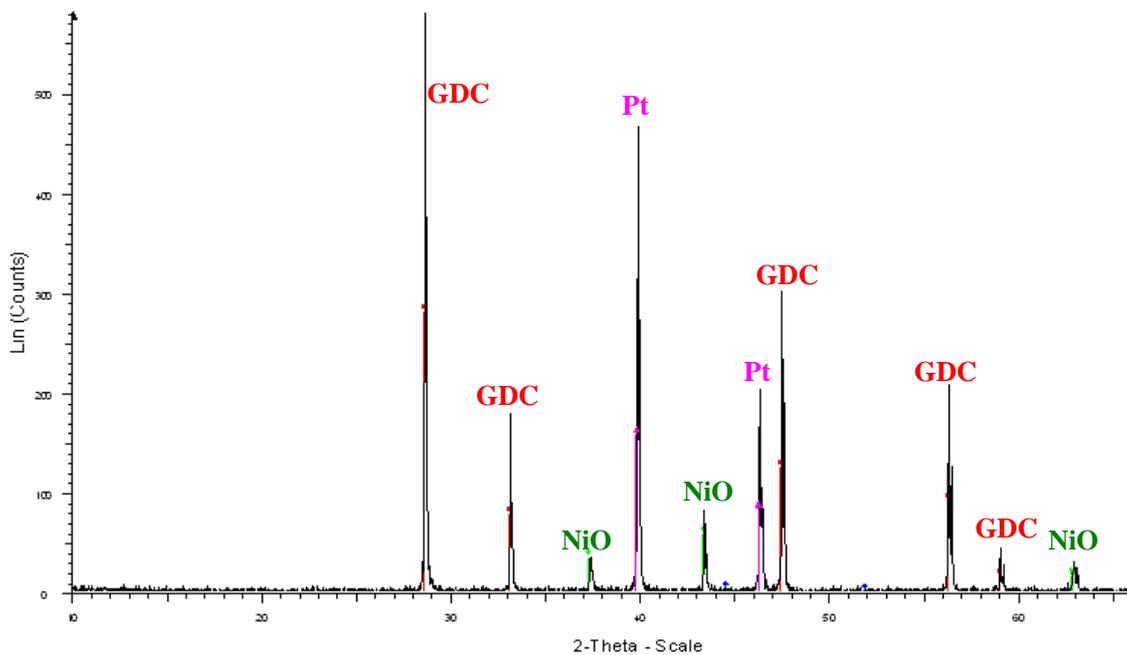


Figure III-44. Diagramme de diffraction des rayons X de l'anode d'une pile

Pt / Ni_{0,6}GDC_{0,4} / GDC / BSCF_{0,7}GDC_{0,3} / Au après test sous mélange air / propane (C₃H₈ / O₂ = 0,56) dilué dans l'azote, sans prétraitement de réduction sous hydrogène

L'analyse de l'anode par diffraction des rayons X montre, qu'après le test, le nickel est complètement réoxydé en NiO (Figure III-44). Du côté cathodique, comme nous l'avons vu pendant les tests de stabilité de la couche de BSCF_{0,7}GDC_{0,3} traitée directement sous un mélange C₃H₈ / air (C₃H₈ / O₂ = 0,56) dilué dans l'azote à 630°C pendant 3 heures, aucune modification de la structure cristalline n'a été identifiée après le test de la pile (Figure III-45).

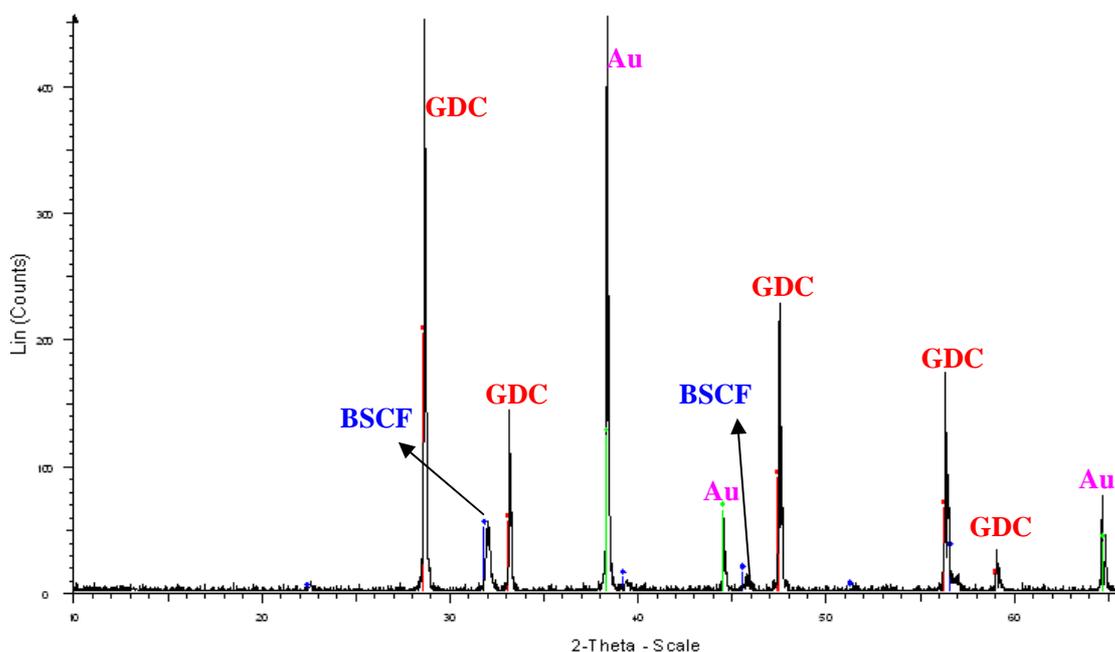


Figure III-45. Diagramme de diffraction des rayons X de l'anode d'une pile

Pt / Ni_{0,6}GDC_{0,4} / GDC / BSCF_{0,7}GDC_{0,3} / Au après test sous un mélange air / propane (C₃H₈ / O₂ = 0,56) dilué dans l'azote, sans prétraitement de réduction sous hydrogène

Des tests analogues ont été réalisés avec le matériau de cathode BSCF_{0,7}SDC_{0,3}. La Figure III-46 illustre les résultats à une pile Pt / Ni_{0,6}SDC_{0,4} / SDC / BSCF_{0,7}SDC_{0,3} / Au où les électrodes sont disposées en géométrie coplanaire. À la température de 550°C, sous un mélange C₃H₈ / air (C₃H₈ / O₂ = 0,55) dilué dans l'azote (Q_{total} = 48,6 L.h⁻¹), la valeur de la FEM est d'environ 100 mV. Sous le même mélange, la pile est chauffée à 700°C avec une rampe de 2°C.min⁻¹, et une diminution de la tension avec la montée en température est observée. Un phénomène inverse se produit si la température est diminuée à nouveau jusqu'à 550°C, mais la valeur de la FEM ne dépasse pas 150 mV.

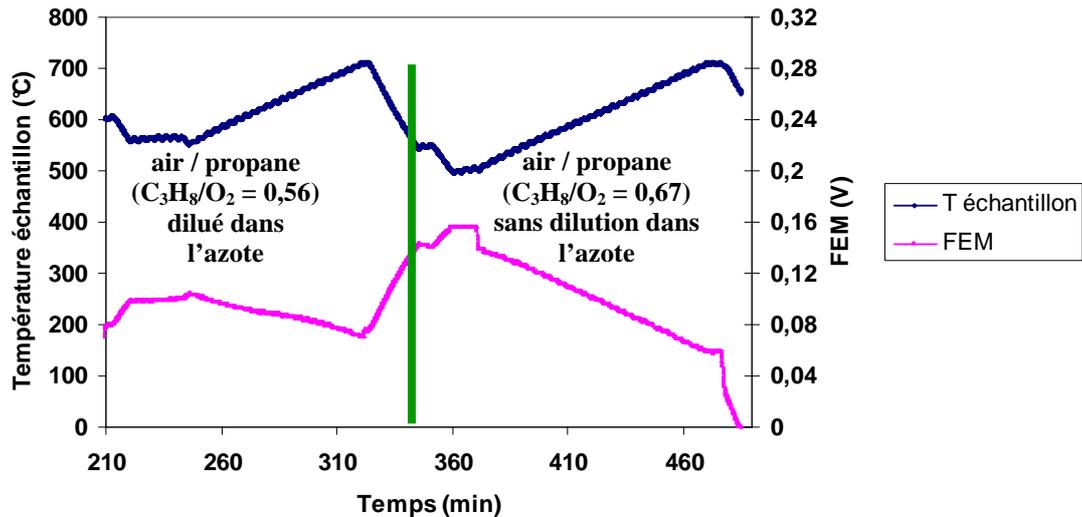


Figure III-46. Test d'une pile Pt / Ni_{0,6}SDC_{0,4} / SDC / BSCF_{0,7}SDC_{0,3} / Au sous un mélange air / propane ($C_3H_8 / O_2 = 0,55$) dilué dans l'azote, puis sous ($C_3H_8 / O_2 = 0,67$) sans dilution dans l'azote

Pour la suite du test, la concentration du mélange air / propane a été changée ($C_3H_8 / O_2 = 0,67$) mais sans dilution dans l'azote ($Q_{total} = 33,6 \text{ L.h}^{-1}$). Un nouveau cycle thermique jusqu'à 700°C est lancé. Les résultats sont analogues aux précédents avec le ratio $C_3H_8 / O_2 = 0,56$. La valeur de la FEM reste très faible.

Après analyse par diffraction des rayons X, comme nous pouvons le constater (Figure III-47), l'anode de la pile reste toujours réduite après le test. Par contre, du côté cathodique nous pouvons constater que cette fois le BSCF n'apparaît plus (Figure III-48). Les résultats concernant la stabilité de l'anode et de la cathode sont donc opposées à ceux obtenus avec le matériau BSCF_{0,7}GDC_{0,3}. Le test dans une atmosphère plus riche en propane $C_3H_8 / O_2 = 0,67$ pour la deuxième partie, pourrait expliquer cette différence.

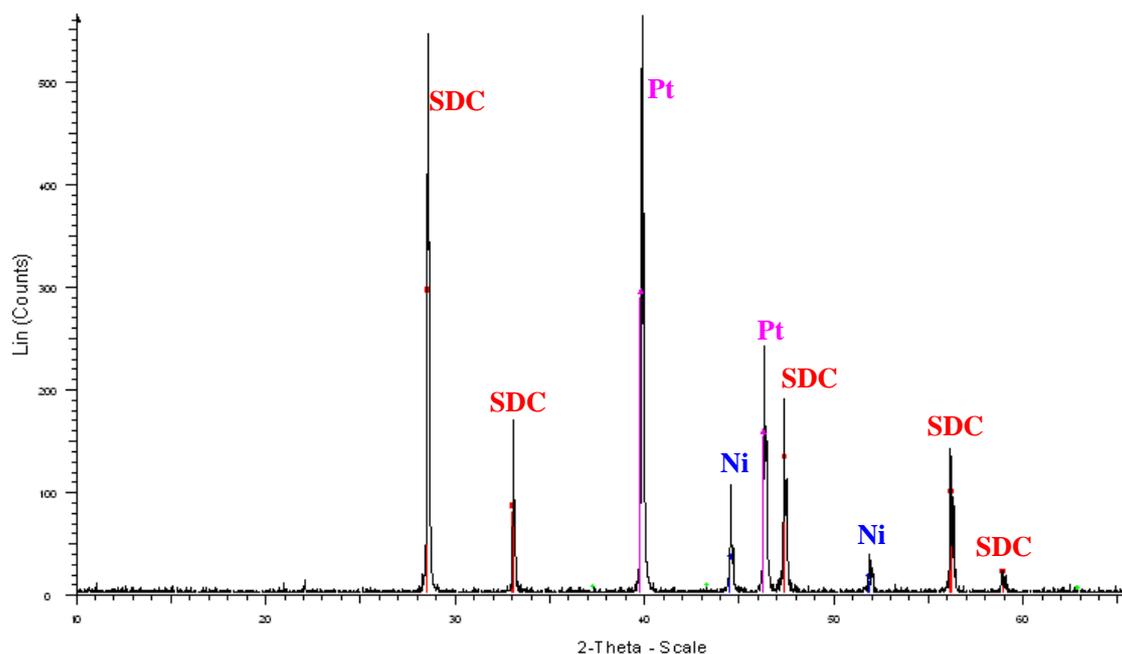


Figure III-47. Diagramme de diffraction des rayons X de l'anode d'une pile Pt / Ni_{0,6}SDC_{0,4} / SDC / BSCF_{0,7}SDC_{0,3} / Au après test sous un mélange air / propane ($C_3H_8 / O_2 = 0,56$) dilué dans l'azote, puis sous ($C_3H_8 / O_2 = 0,67$) sans dilution dans l'azote

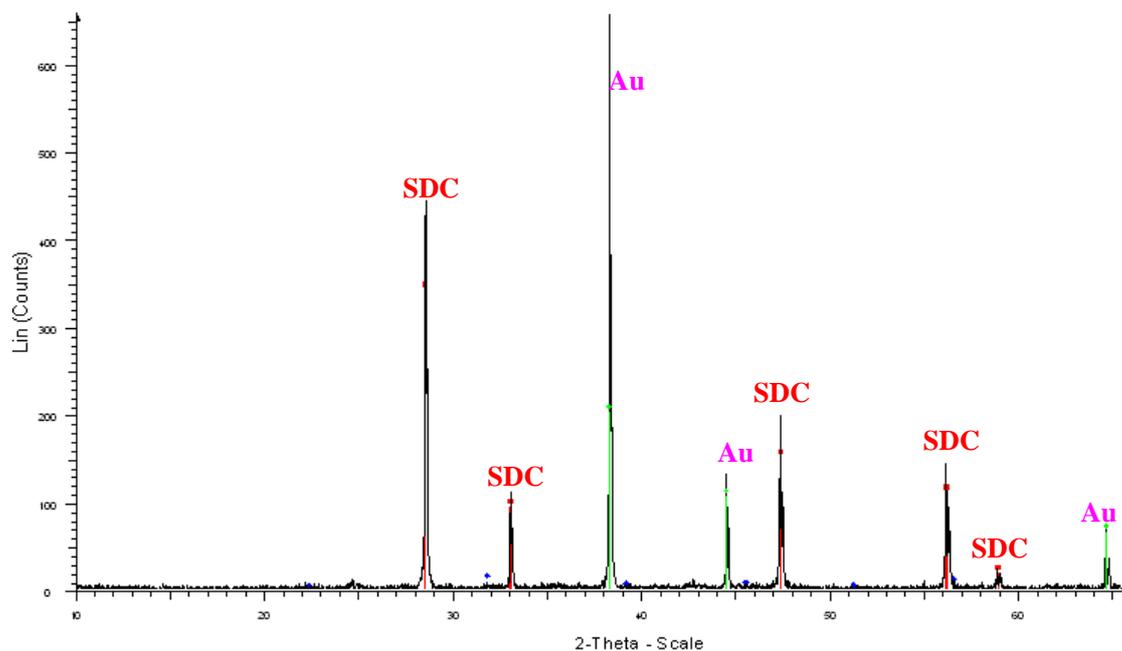


Figure III-48. Diagramme de diffraction des rayons X de l'anode d'une pile Pt / Ni_{0,6}SDC_{0,4} / SDC / BSCF_{0,7}SDC_{0,3} / Au après test sous un mélange air / propane ($C_3H_8 / O_2 = 0,56$) dilué dans l'azote, puis sous ($C_3H_8 / O_2 = 0,67$) sans dilution dans l'azote

III-4-2-3) Conclusions sur les tests avec cathode à base de BSCF

En conclusion, nos tests montrent des problèmes de stabilité avec le matériau à base de BSCF identiques à ceux rencontrés avec le matériau SSC, mais aussi des problèmes de réoxydation de l'anode. Ces problèmes ont été étudiés très récemment par Zhang et *al.* qui ont publié un article mentionnant les divers protocoles testés pour la réduction de l'anode sans détruire la cathode à base de BSCF [Zhang et *al.*, 2008]. Sur une pile de configuration Ni - SDC / SDC / BSCF, une réduction de l'anode a été directement réalisée sous un mélange air / méthane (ratio 90 : 380) à la température de 800°C. Cette première méthode ne s'est pas avérée très concluante, car le mélange air / méthane n'a pas apporté une énergie suffisante pour la réduction de l'oxyde de nickel. Suite à cela, une réduction a été entreprise en utilisant du méthane pur. Cette étape a effectivement montré une réduction de l'oxyde de nickel, mais avec en contrepartie un dépôt important de carbone, suffisamment important pour couper l'accès à la porosité. Une troisième méthode de réduction a donc été testée, en utilisant l'hydrogène à 600°C. Cette pré-étape a permis d'observer une FEM aux bornes de la pile (anode réduite sans dépôt de carbone) de l'ordre de 700 mV, ainsi que des puissances de l'ordre de 350 mW.cm⁻². Seulement, il a été observé que la réduction dégrade de façon importante la cathode de BSCF, qui semble également se « reformer » lorsque l'on passe sous un mélange air / méthane. Ainsi, une dernière étape de préparation de l'anode a été testée, qui consiste à la réduire sous hydrogène, et à déposer par la suite la cathode correspondante, pour éviter de mettre cette dernière au contact de l'hydrogène. Les recuits pour la préparation de la cathode ont donc été effectués sous atmosphère inerte, afin d'éviter la ré-oxydation de l'anode. Cette ultime préparation a permis de réaliser des mesures de piles, avec des puissances allant jusqu'à 550 mW.cm⁻² pour des FEM de 700 mV.

III-4-3) Piles avec cathode à base de La_{0,8}Sr_{0,2}MnO₃ (LSM)

La dernière poudre utilisée pour l'élaboration de la cathode est LSM. Ce paragraphe a pour objectif de présenter les tests de piles et de stabilité des couches à base de poudre LSM provenant de trois fournisseurs : Superconductive, NexTech et Praxair.

Les tests de stabilité (§ II-3-2-1-1) ont montré que la poudre de LSM est la plus stable parmi celles utilisées quelle que soit l'atmosphère gazeuse imposée lors du traitement. Pour les tests de stabilité, des couches (2 dépôts), sur des plaques d'alumine prédécoupées, ont été réalisées

avec un étuvage d'environ 10 minutes à 130°C entre chaque couche. Ensuite, les couches sont recuites à 1200°C pendant 2 heures et analysées par diffraction des rayons X. Pendant les tests de stabilité, aucune différence entre les trois poudres issues des trois fournisseurs, n'a été observée, et donc par la suite, seuls les tests de stabilité de l'encre à base de LSM Superconductive seront présentés.

III-4-3-1) Tests de stabilité des cathodes à base de LSM

Après recuit des couches, l'échantillon a été soumis à un traitement sous H₂ (2 % dans l'argon) à 600°C pendant 30 minutes avec un débit de 2 L.h⁻¹. L'analyse par DRX, réalisée après cette étape, ne montre aucun changement de la structure de l'encre de LSM Superconductive (Figure III-49 ii). Ensuite, ce même échantillon, a été traité sous un mélange air / propane (C₃H₈ / O₂ = 0,56) à 640°C pendant 2 heures et 30 minutes après l'étape de traitement sous hydrogène. Aucune modification de la structure de l'encre n'a été observée après analyse par diffraction des rayons X (Figure III-49 iii). Ces résultats confirment ceux obtenus avec les poudres, notamment une meilleure stabilité de LSM. Comme dans le cas des autres matériaux de cathode, les performances ont été étudiées en fonction de la température, de la composition et des débits gazeux.

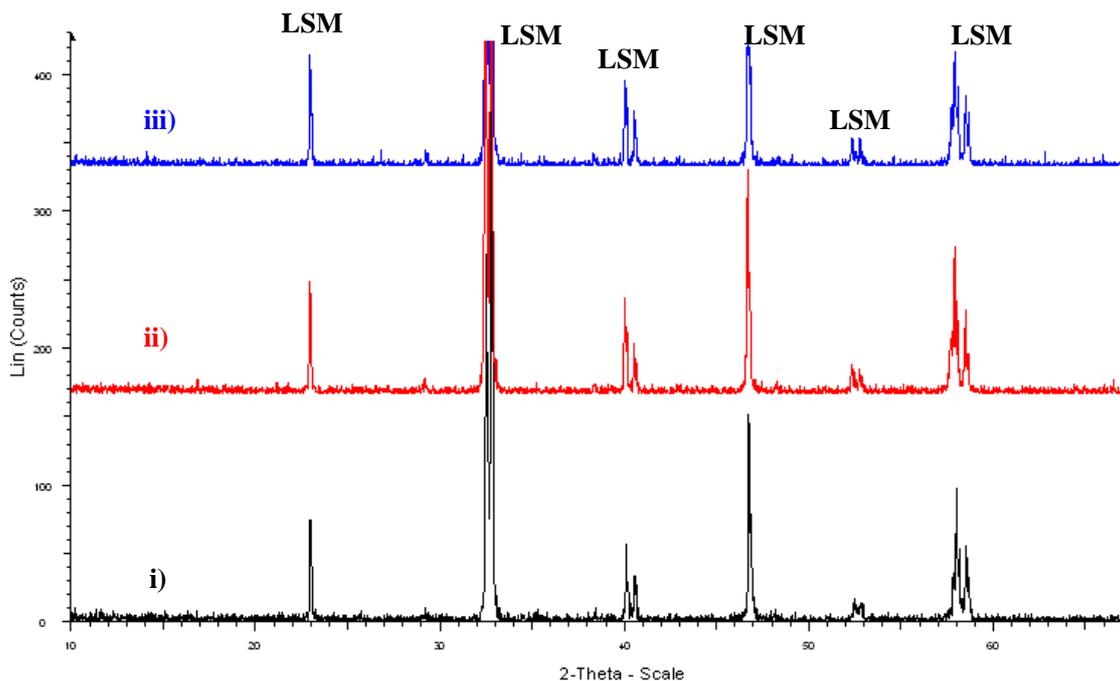


Figure III-49. Diagramme de diffraction des rayons X d'une couche de LSM Superconductive :
 i) après recuit à 1200°C pendant 2 heures ; ii) traitée à 600°C pendant 30 minutes sous hydrogène (2 % dans l'argon) avec un débit 2 L.h⁻¹ ; iii) traitée sous un mélange air / propane (C₃H₈ / O₂ = 0,56) dilué dans l'azote à 640°C pendant 2 heures et 30 minutes

III-4-3-2) Tests de piles avec cathode à base de LSM

Les nombreux tests de piles qui ont été effectués, avec les trois poudres de LSM comme matériaux de cathode (Superconductive, NexTech et Praxair), n'ont montré aucune différence significative. Ainsi, seulement les tests de piles avec LSM Superconductive du côté cathodique seront présentés.

Des piles ont été réalisées sur un électrolyte support (GDC), préparé selon le protocole décrit précédemment. Deux couches de NiO - GDC ont été déposées par sérigraphie pour réaliser l'anode. Pour la cathode, deux couches de LSM Superconductive ont été déposées en géométrie coplanaire avec un séchage à l'étuve durant 10 minutes entre chaque couche. Les électrodes ont été chacune recuites à 1200°C pendant 2 heures. Des collecteurs de courant, en or pour la cathode, et en platine pour l'anode, ont ensuite été déposés par sérigraphie puis recuits à 900°C pendant 20 minutes. La réduction de l'anode est réalisée sous H₂ (2 % dans l'argon) à 600°C pendant 30 minutes dans notre banc de test.

Les cellules de configuration Pt / Ni_{0,6}GDC_{0,4} / GDC / LSM / Au ainsi réalisées sont testées en température et sous atmosphère gazeuse.

Les quatre compositions de gaz air / propane, utilisant des proportions volumiques allant de 10 à 16 % en propane sans (Tableau III-1) ou avec (Tableau III-2) dilution dans l'azote, ont été testées.

A) Premier test sous mélange air / propane ($C_3H_8 / O_2 = 0,56$) dilué dans l'azote

Après la réduction de l'anode à 600°C pendant 30 minutes, le four a été refroidi jusqu'à 550°C, puis le mélange air / propane a été introduit. La Figure III-50 illustre les résultats de la FEM de cette pile sous un mélange C_3H_8 / air ($C_3H_8 / O_2 = 0,56$) dilué dans l'azote avec un débit total de 48,6 L.h⁻¹. Après introduction du mélange gazeux, un important dégagement de chaleur est observé et ce dernier est caractérisé par une augmentation de la température de la pile d'environ 15°C. La FEM est alors d'environ 120 mV. Le four est ensuite chauffé avec une rampe de 10°C.min⁻¹ jusqu'à 700°C sous mélange, pour pouvoir suivre l'évolution de la tension en circuit ouvert en fonction de la température. À partir de 650°C, cette dernière augmente brutalement jusqu'à 500 mV, le signal étant relativement bruité. Néanmoins, comme nous le verrons plus clairement sur les tests suivants, les oscillations en température peuvent aussi expliquer ce signal bruiteux. Les oscillations de la FEM sont en partie liées aux grandes variations de la température, dont les oscillations sont dues aux réactions exothermiques (oxydation du propane) (§ III-4-3-3).

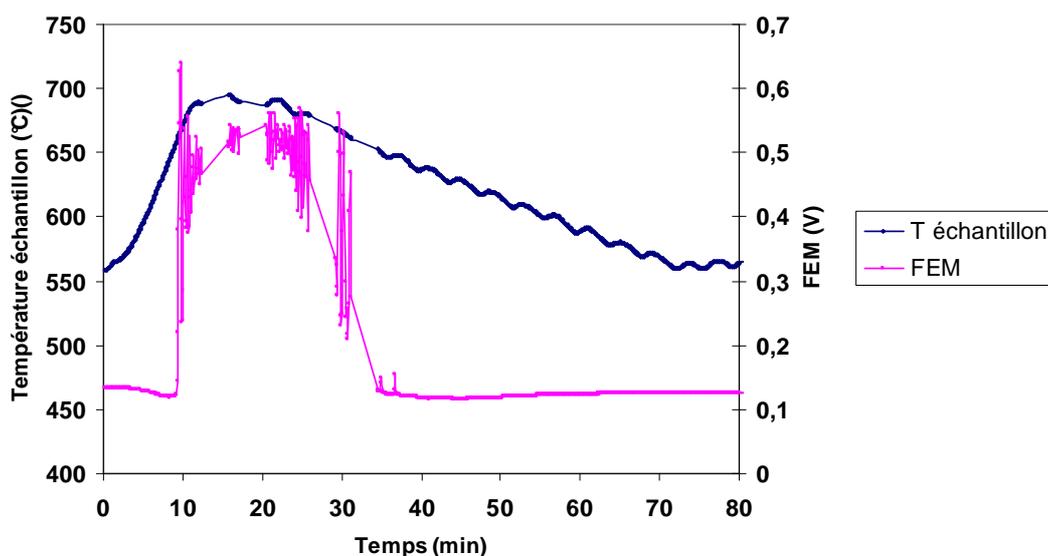


Figure III-50. FEM d'une pile Pt / Ni_{0,6}GDC_{0,4} / GDC / LSM / Au sous un mélange air / propane ($C_3H_8 / O_2 = 0,56$) dilué dans l'azote

Après un palier d'environ 10 minutes à 700°C pendant lequel la FEM se stabilise à une valeur maximale de 550 mV, le four est refroidi jusqu'à 550°C avec une rampe de 2°C.min⁻¹ sous le même mélange gazeux. Dès que la température atteinte 690°C, la FEM commence à rechuter très rapidement, et à 650°C, on retrouve la valeur initiale d'environ 120 mV. Ce résultat indique donc que la température de fonctionnement optimale de notre pile, dans ces conditions, doit être d'environ 700°C.

B) Deuxième test sous mélange air / propane ($C_3H_8 / O_2 = 0,67$) avec et sans dilution dans l'azote

Dans le paragraphe suivant, les mesures de la tension de la pile, sous un mélange de 12 % en C_3H_8 dans l'air ($C_3H_8 / O_2 = 0,67$), sont présentées.

Dans un premier temps, le test est effectué sous mélange 12 % air / propane dilué dans l'azote avec un débit total du mélange de $Q_{total} = 48,6 \text{ L.h}^{-1}$ (§ Tableau III-2). À la température de 550°C, la FEM est d'environ 50 mV (Figure III- 51). Le four est ensuite chauffé avec une rampe de 2°C.min⁻¹ jusqu'à 700°C. À partir de 600°C, la tension augmente et atteint environ 500 mV à la température de 700°C. Comme dans le cas du test sous une concentration de 10 % de propane dans l'air ($C_3H_8 / O_2 = 0,56$) un signal bruité est enregistré.

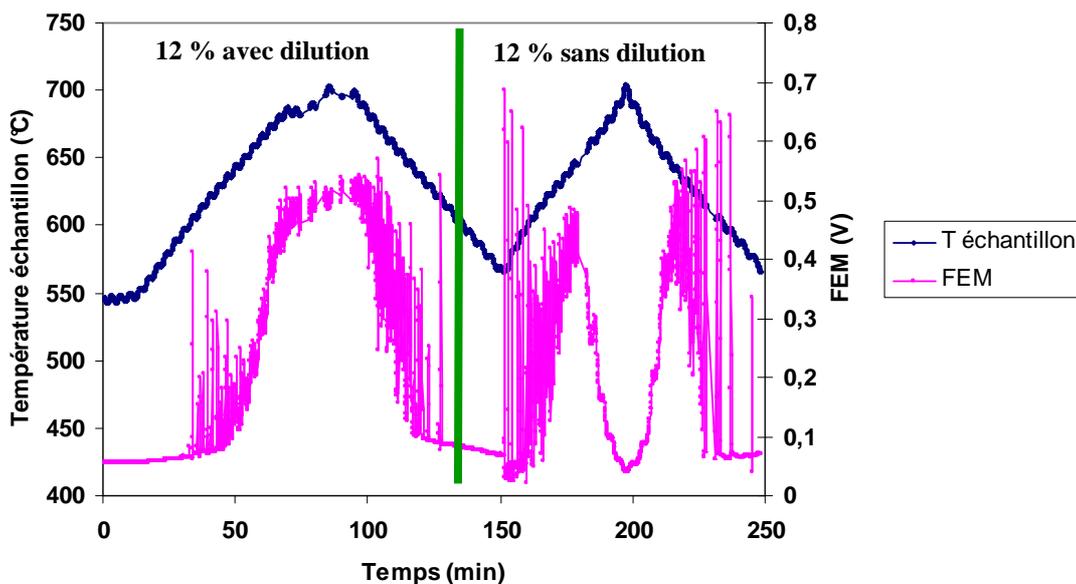


Figure III-51. FEM d'une pile Pt / Ni_{0,6}GDC_{0,4} / GDC / LSM / Au sous mélange air / propane ($C_3H_8 / O_2 = 0,67$) avec et sans dilution dans l'azote

Dans une seconde partie, après refroidissement du four jusqu'à 550°C, les conditions de débit ont été modifiées, toujours à même ratio C_3H_8 / O_2 fixé à 0,67. Ce test a été réalisé pour voir l'influence éventuelle de la dilution par l'azote. Pour cela, le débit d'azote a été coupé. Le débit total est alors de 33,6 L.h⁻¹ au lieu de 48,6 L.h⁻¹. Le même cycle de température a été programmé avec une montée en température jusqu'à 700°C, puis redescende à 2°C.min⁻¹.

On remarque l'intensité, beaucoup plus importante, des oscillations de la tension avec des valeurs de maxima à 700 mV. De 550°C à 650°C, l'intensité de ces oscillations diminue et la force électromotrice augmente progressivement avec la montée en température du four. Cependant, contrairement à la première partie de l'expérience avec dilution dans l'azote, à partir de 650°C la tension se met à chuter brutalement jusqu'à environ 30 mV à 700°C (Figure III-51). Le comportement est réversible avec la température. La tension augmente à nouveau entre 700°C et 650°C jusqu'à environ 400 mV, puis chute ensuite lorsque la température continue de décroître.

Donc, en comparaison avec le test réalisé précédemment sous 10 % de propane avec dilution dans l'azote, aucune différence significative n'est observée : une FEM maximale d'environ 500 mV est mesurée à 700°C. Par contre, on note un effet très important de la dilution par l'azote à débit constant de propane et d'oxygène.

C) Troisième test sous mélange air / propane ($C_3H_8 / O_2 = 0,83$) avec et sans dilution dans l'azote

Un test similaire a été réalisé sur cette même pile sous un mélange de 14 % C_3H_8 / air ($C_3H_8 / O_2 = 0,83$) avec et sans dilution dans l'azote. Dès l'introduction du mélange gazeux, une rampe de montée en température du four jusqu'à 700°C à 2°C.min⁻¹ est programmée (Figure III-52).

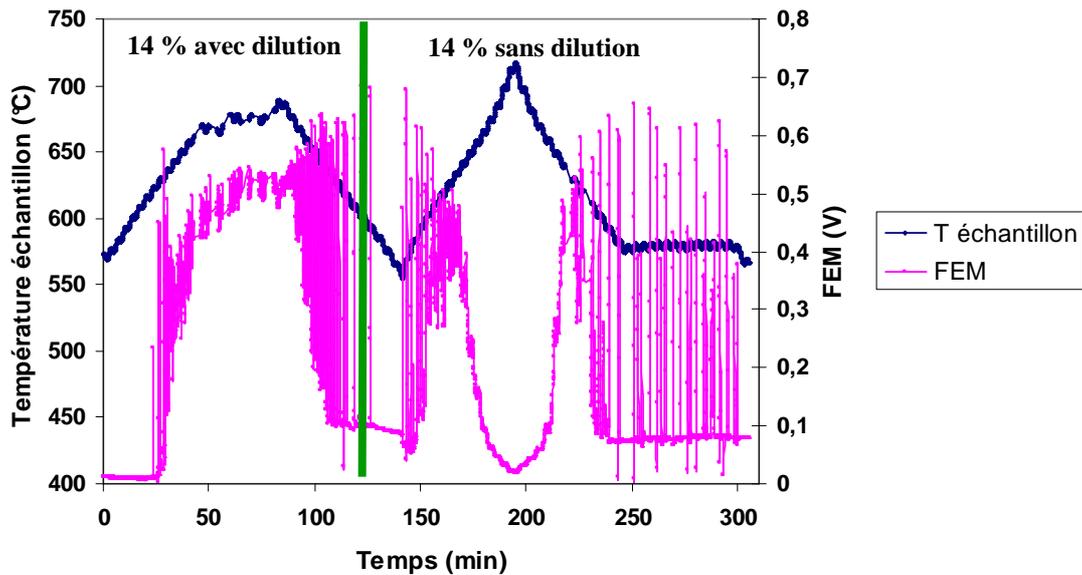


Figure III-52. FEM d'une pile Pt / Ni_{0,6}GDC_{0,4} / GDC / LSM / Au sous un mélange air / propane (C₃H₈ / O₂ = 0,83) avec et sans dilution dans l'azote

Jusqu'à la température de 630°C, la tension reste négligeable (~ 0 mV), puis cette dernière augmente rapidement pour atteindre 530 mV à 700°C. Le résultat est donc semblable à celui obtenu à 10 % et 12 % de propane dans l'air.

En conservant le même protocole, le test a été poursuivi sous 14 % de C₃H₈ dans l'air, mais cette fois-ci sans dilution dans N₂ avec un débit total de 33,6 L.h⁻¹. Dès l'introduction du mélange, une oscillation de la FEM est observée, beaucoup plus prononcée que dans le cas du test sous mélange avec la dilution. Comme dans les cas précédents, sous 12 % de C₃H₈ dans l'air et sans dilution, la FEM augmente pour atteindre 400 mV à 650°C, puis celle-ci chute brutalement et devient quasi nulle à 700°C. Le même phénomène se produit lors de la descente en température.

D) Quatrième test sous mélange air / propane (C₃H₈ / O₂ = 0,96) avec et sans dilution dans l'azote

La dernière concentration gazeuse mise en œuvre pour réaliser le test de cette pile est de 16 % de C₃H₈ dans l'air (C₃H₈ / O₂ = 0,96) toujours avec et sans dilution dans N₂ (Figure III-53). De la même manière que précédemment, la tension augmente à partir de 600°C. Par contre, même si nous sommes sous mélange C₃H₈ / air avec dilution (Q_{total} = 48,6 L.h⁻¹), des

oscillations de la tension sont enregistrées comme dans le cas sans dilution. De plus, contrairement aux tests précédents avec dilution dans l'azote, la tension ne continue pas d'augmenter jusqu'à 700°C. À partir de 660°C, une chute de la tension en circuit ouvert est observée jusqu'à la température de 700°C. Cet effet est qualitativement semblable à celui de l'effet de la dilution, mais il se limite à un domaine de température plus étroit.

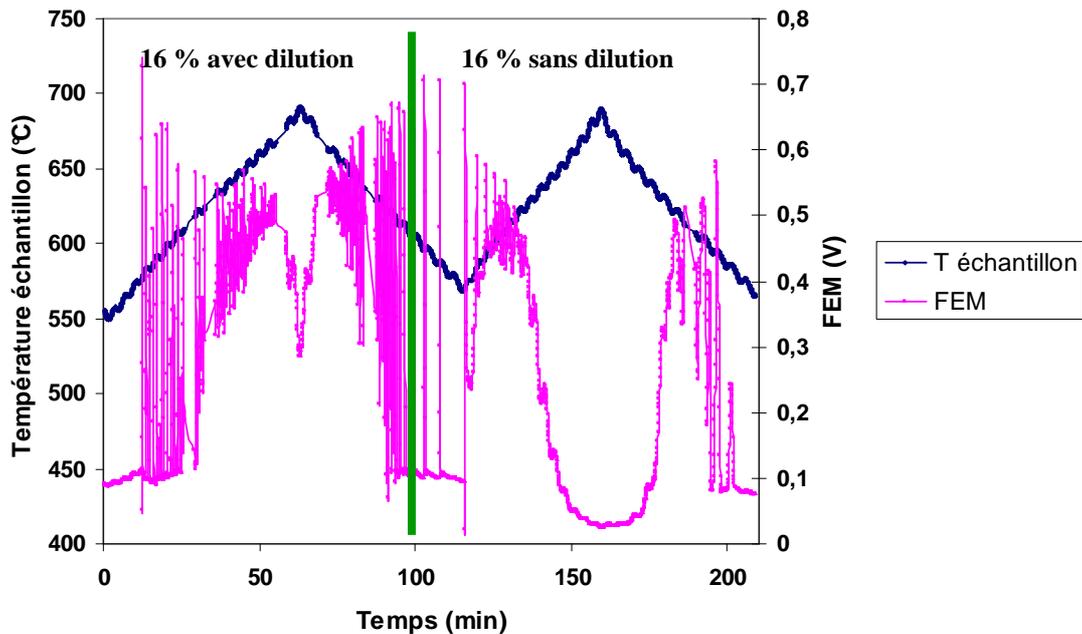


Figure III-53. FEM d'une pile Pt / Ni_{0,6}GDC_{0,4} / GDC / LSM / Au sous mélange air / propane (C₃H₈ / O₂ = 0,96) avec et sans dilution dans l'azote

Le test a été poursuivi sans la dilution d'azote (Figure III-53). Comme dans les cas précédents, on retrouve la chute importante de FEM, cette fois-ci, entre 620°C et 700°C. Si on compare plus finement les résultats sans dilution avec 12, 14 et 16 % de propane (Figure III-54), on s'aperçoit que le domaine de température pour lequel la FEM chute s'élargit dès que la quantité de propane augmente. Cet effet est cohérent avec le phénomène observé à 16 % de propane dans l'air avec dilution. C'est seulement pour cet essai, à plus forte concentration d'hydrocarbure, que la chute de FEM se produit.

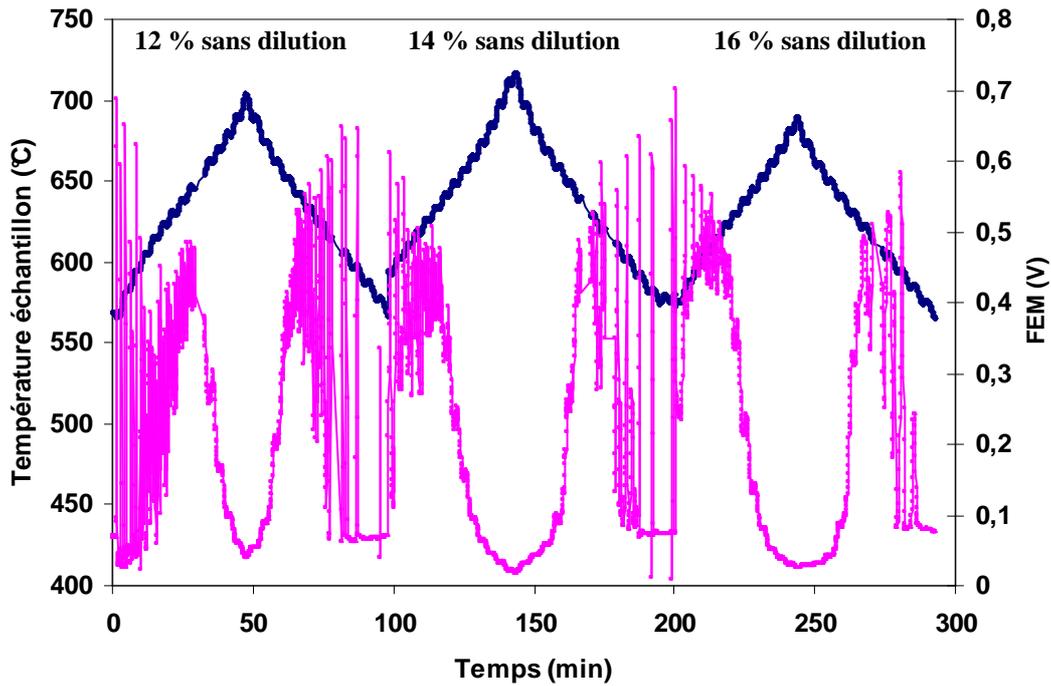


Figure III-54. Comparaison de la FEM d'une pile Pt / Ni_{0,6}GDC_{0,4} / GDC / LSM / Au sous un mélange air / propane (C₃H₈ / O₂ = 0,67 - 0,96) sans dilution dans l'azote

Pendant le test de la pile sous 16 % de propane (Figure III-53), plusieurs mesures de la densité de courant ont été réalisées. La Figure III-55 illustre les caractéristiques obtenues sous mélange avec dilution, à $t = 68$ minutes correspondant à une température de 680°C. Même si les valeurs de la tension ne sont pas très élevées (environ 520 mV en circuit ouvert) nous pouvons constater que la chute ohmique reste linéaire. La puissance maximale obtenue est de 13 mW.cm⁻².

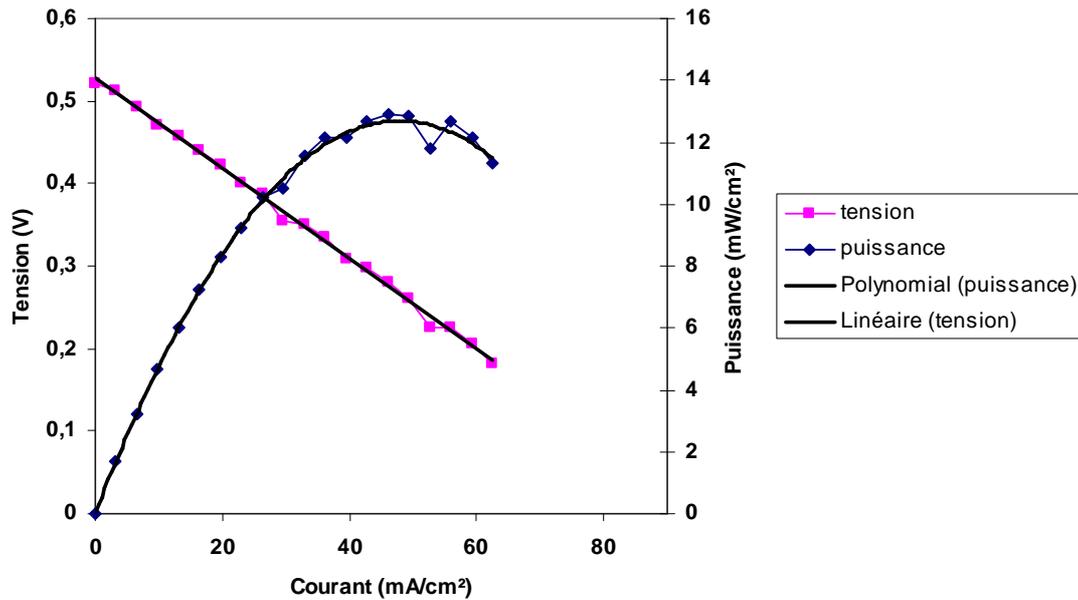


Figure III-55. Caractéristiques d'une pile Pt / Ni_{0,6}GDC_{0,4} / GDC / LSM / Au sous un mélange air / propane (C₃H₈ / O₂ = 0,83) avec dilution dans l'azote à T = 680°C

Dans les Annexes 7 et 8, l'évolution des tests de pile à base de LSM Praxair et Nextech ont été reportés sous un mélange de 10 % avec dilution dans l'azote et 12 %, 14 % et 16 % de propane dans l'air avec et sans dilution dans l'azote.

III-4-3-3) Effet exothermique

Nous avons évoqué pendant la description de tests de la pile, qu'après l'introduction du mélange gazeux air / propane, un important dégagement de chaleur caractérisé par une augmentation de la température a été observé.

Un blanc réalisé en absence de pile montre effectivement un effet exothermique significatif (Figure III-56). La température mesurée à l'intérieur du tube en quartz ($T_{\text{éch}}$) augmente brutalement d'environ 50°C lors de l'introduction du mélange air / propane à la température de 600°C. Cet effet exothermique indique qu'à cette température, la réaction d'oxydation du propane se produit en phase gazeuse.

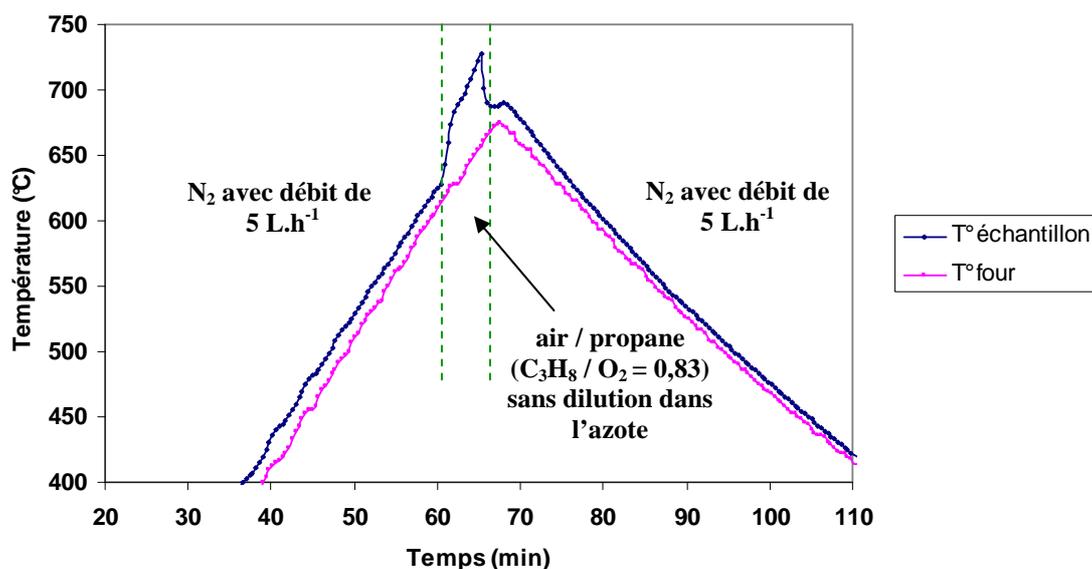


Figure III-56. Test blanc (sans pile) du banc de mesure en fonction de la température : effet exothermique observé lors d'une programmation de montée et descente en température jusqu'à 650°C (rampé de montée de 10°C.min⁻¹) lors de l'introduction d'un mélange air / propane (C₃H₈ / O₂ = 0,83) sans dilution dans l'azote

Cet effet est observé également en présence d'une pile (Figure III-57). Lors de ce test, une programmation en température jusqu'à 600°C avec une rampe de montée de 10°C.min⁻¹ a été effectué, suivi d'un palier à 600°C. Le mélange air / propane est introduit dès le début du palier. A cette température de consigne, une sur-température d'environ 30°C est initialement observée, puis elle se stabilise à environ 15°C.

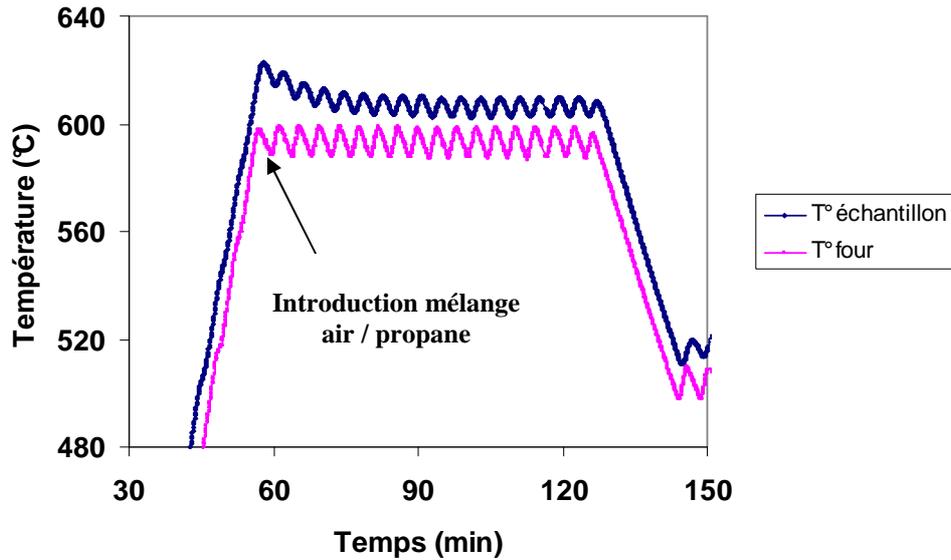


Figure III-57. Évolution de la température du four et de la pile pendant le test sous un mélange air / propane

Un autre résultat témoignant de forts effets exothermiques est la fracture subite de certaines piles pendant le test. Par exemple la Figure III-58 montre une fracture typique observée lorsque ce phénomène se produit. Cette fracture est assez violente et les deux morceaux de pastille sont projetés de part et d'autre dans le tube en quartz. On peut penser que cette fracture qui se produit entre l'anode et la cathode résulte d'un gradient de température significatif entre les deux électrodes, en raison de l'exothermicité des réactions sur l'anode.

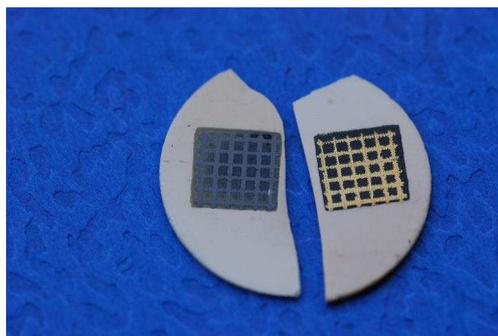


Figure III-58. Photographie d'une pile Pt / Ni_{0,6}GDC_{0,4} / GDC / LSM / Au fracturée pendant le test sous un mélange air / propane (C₃H₈ / O₂ = 0,67) avec dilution dans l'azote

III-4-3-4) Caractérisation de la pile après fonctionnement

À la fin du test, comme dans le cas des autres piles testées, les électrodes de la pile ont été analysées par diffraction des rayons X. Comme nous pouvons le constater (Figure III-59), l'anode est toujours réduite après le test de la pile.

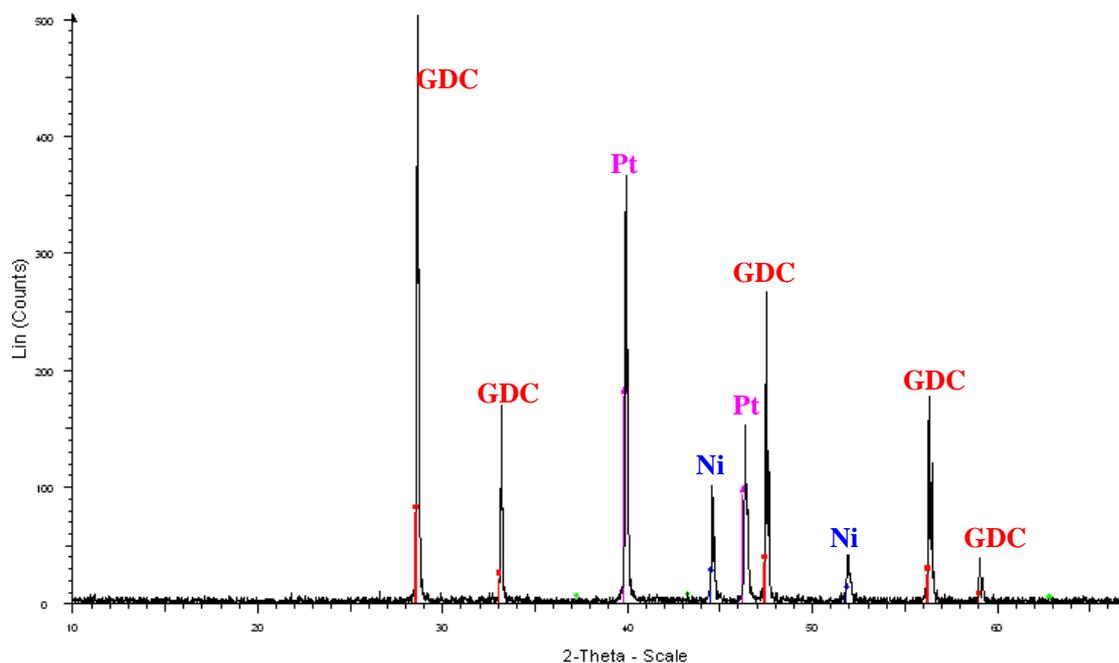


Figure III-59. Diagramme de diffraction des rayons X de l'anode de la pile Pt / Ni_{0,6}GDC_{0,4} / GDC / LSM / Au testée précédemment sous un mélange air / propane (C₃H₈ / O₂ = 0,56 - 0,96)

Dans le cas du matériau de cathode, le diffractogramme de rayons X (Figure III-60) ne montre aucun changement de la structure. Ce résultat est en accord avec les caractérisations effectuées sur les poudres et sur les couches sérigraphiées avant test de la pile.

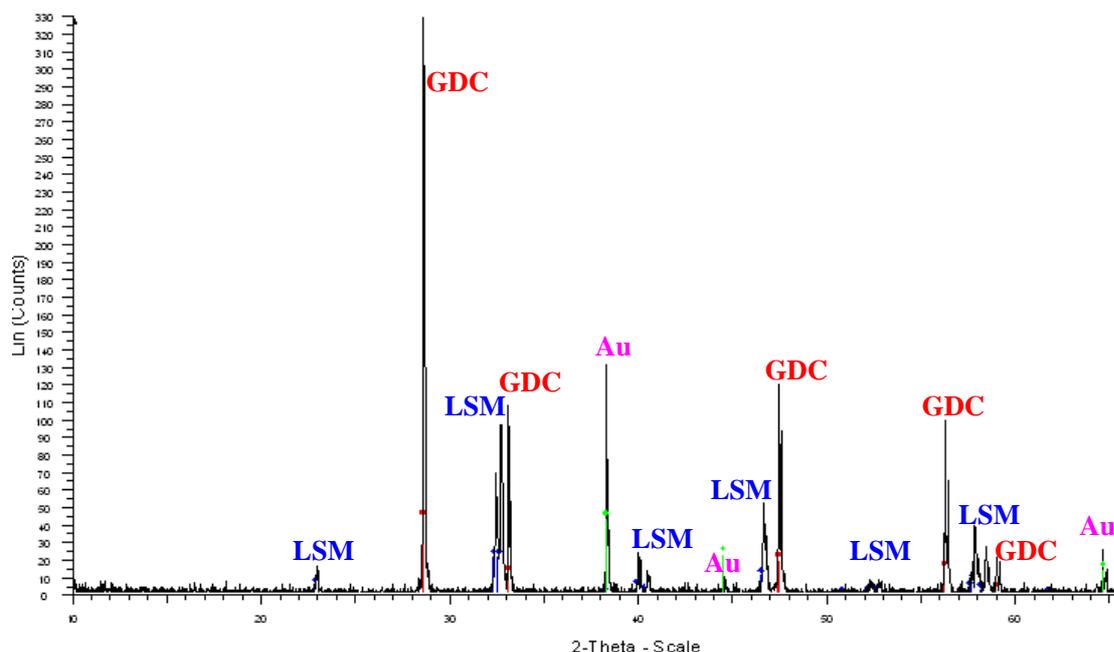


Figure III-60. Diagramme de diffraction des rayons X de la cathode de la pile Pt / Ni_{0,6}GDC_{0,4} / GDC / LSM / Au testée précédemment sous un mélange air / propane (C₃H₈ / O₂ = 0,56 - 0,96)

Les nombreux tests de piles qui ont été effectués avec les trois poudres de LSM pour la cathode (Superconductive, NexTech et Praxair), n'ont montré aucune différence significative.

III-5) Conclusion du chapitre

Ce chapitre nous a permis de mesurer la stabilité des couches des matériaux de cathode à base de SSC, BSCF et LSM pendant l'utilisation des piles (traitement sous atmosphère réductrice et sous mélange air / propane), mais aussi de montrer l'évolution de la tension en circuit ouvert en fonction de la température de nos piles.

L'évolution de la tension en circuit ouvert, en fonction de la température, a été observée sur des piles en configuration coplanaire (les électrodes ont été déposées sur la même face du support d'électrolyte), mais aussi en configuration dessus-dessous. Pour la mise en forme de ces piles, les matériaux suivants ont été utilisés :

- Électrolyte : GDC ou SDC,
- Anode : Ni_{0,6}GDC_{0,4} ou Ni_{0,6}SDC_{0,4},
- Cathode SSC, BSCF ou LSM.

Dans un premier temps, un traitement sous hydrogène (2 % dans l'argon) à 600°C pendant 30 minutes a été mis en œuvre pour l'étape de réduction de l'anode. Ensuite, pour cette étape de réduction, l'hydrogène a été remplacé par un mélange air / propane ($C_3H_8 / O_2 = 0,55$) à 630°C pendant 3 heures.

La dégradation des couches de SSC et BSCF pur et en mélange avec l'électrolyte, observée pendant les différents tests de stabilité réalisés sous diverses atmosphères gazeuses, explique les résultats peu convaincants obtenus pendant les tests de piles. Parmi les trois matériaux de cathode utilisés au cours de cette étude, seul le LSM présente une bonne stabilité vis-à-vis des différentes atmosphères gazeuses imposées pendant les tests.

Cette stabilité du matériau LSM a permis de réaliser des tests de piles en configuration monochambre sous un mélange C_3H_8 / air à des concentrations qui varient de 10 % à 16 % en propane dans l'air avec et sans dilution dans l'azote. Dans cette configuration de pile, les performances optimales atteintes sont une tension maximale en circuit ouvert d'environ 550 mV à la température de 700°C et une densité de puissance de 13 mW.cm^{-2} . Au cours de ces tests, un effet important de la dilution du mélange gazeux dans l'azote, et donc de la concentration en réactif a été observé. À rapport C_3H_8 / O_2 fixé, la dilution est favorable pour obtenir des valeurs de tension en circuit ouvert significatives en augmentant les températures. Sans dilution, la FEM chute fortement aux températures élevées de test (600°C - 700°C). De plus il semble que l'augmentation du taux d'hydrocarbure élargit le domaine de faible tension.

Les valeurs de tension en circuit ouvert et de densité de courant de piles obtenues restent relativement faibles, mais montrent néanmoins la faisabilité de nos systèmes en configuration monochambre.

En particulier, ces tests mettent en évidence la complexité du contrôle de l'atmosphère gazeuse qui conditionne fortement la stabilité des matériaux et donc les performances de la pile. Nous avons vu notamment, que de très faibles variations de température et de débit peuvent entraîner la réoxydation partielle, voire totale de l'anode.

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Notre projet initial, ciblé sur le développement de piles à combustible de type SOFC applicable au dispositif monochambre a été atteint. Cette étude a permis de démontrer notre aptitude à élaborer et tester des piles à combustible à électrolyte solide (SOFC) en configuration monochambre.

Des poudres d'oxyde de cérium enrichie au gadolinium $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$ (GDC) et au samarium $Sm_{0,15}Ce_{0,85}O_{1,925}$ (SDC), fournies par Fuel Cell Materials - division NexTech, ont été utilisées pour la fabrication de supports d'électrolytes. Les électrolytes à base de cérium ont été privilégiés par rapport à la zircone yttriée (YSZ) afin de diminuer la température de fonctionnement de la pile à combustible, tout en maintenant une conductivité anionique acceptable pour l'application.

La caractérisation physico-chimique des poudres commerciales et l'étude des propriétés électriques sur des frittés ont été réalisées pour permettre d'élaborer des électrolytes supports adéquates pour la réalisation des piles monochambres.

Du côté cathodique trois poudres commerciales de SSC, BSCF et LSM ont été utilisées. Du côté anodique des cermets de Ni - GDC et Ni - SDC ont été sélectionnés.

Dans un premier temps, une caractérisation physico-chimique des poudres brutes et des couches sérigraphiées a été réalisée. Cette caractérisation a permis de choisir les compositions et les températures de recuit les mieux adaptées dans notre cas pour la réalisation des piles.

Pour la cathode les mesures électriques des couches sérigraphiées ont montré que les couches à base de SSC et $SSC_{0,7}GDC_{0,3}$ présentent la meilleure conductivité électronique, mais elles présentent une activité catalytique non négligeable vis-à-vis d'un hydrocarbure. Les cathodes à base de BSCF sont plus intéressantes du point de vue de la catalyse et des résistances de polarisation, mais la conductivité électrique semble très faible. Le matériau LSM a un comportement intermédiaire.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ensuite, notre étude s'est intéressée aux conditions d'élaboration des encres des cermets anodiques, et en particulier aux conditions de réduction pour l'anode. Après de nombreux essais à différentes températures et sous atmosphère réductrice, le traitement retenu pour la réduction d'un cermet de composition massique 60 % de NiO et 40 % du matériau d'électrolyte (GDC ou SDC), a été de 600°C pendant 30 minutes sous hydrogène (2% dans l'argon) avec un débit total de 2 L.h⁻¹.

Pour mieux comprendre l'évolution des couches cathodiques lors de leur utilisation pendant le fonctionnement des piles, des tests de stabilité sous atmosphère réductrice et sous mélange air / propane ont été menés. Ces tests ont montré que les couches à base de SSC et BSCF se dégradent, surtout lors du traitement sous hydrogène. Pour limiter cette dégradation, un prétraitement sous un mélange air / propane a été privilégié mais les résultats sont peu convaincants. Le seul matériau de cathode qui présente une bonne stabilité vis-à-vis de ces différentes atmosphères gazeuses, imposées pendant les tests, est le LSM.

Enfin, et pour atteindre l'objectif de cette étude, des tests de piles à combustible en configuration monochambre ont été réalisés. L'évolution de la FEM en fonction de la température a été étudiée sur des piles en configuration coplanaire, mais aussi en configuration dessus-dessous. Sur le support électrolyte, les deux électrodes de la pile, puis une maille collectrice de courant (en platine sur l'anode et en or sur la cathode) ont été déposées par la technique de la sérigraphie. Pour la mise en forme de ces piles, les matériaux suivants ont été utilisés :

- Électrolyte : GDC ou SDC
- Cathode : SSC, BSCF ou SDC
- Anode : NiO_{0,6}GDC_{0,4} ou NiO_{0,6}SDC_{0,4}

Les tests de piles, effectués sur des cellules à base de SSC et BSCF du côté cathodique, ont révélé des résultats peu satisfaisants. Il a été impossible d'obtenir des valeurs de tension en circuit ouvert significative, et une dégradation systématique des cathodes a été observée.

Grâce à la bonne stabilité du LSM dans nos conditions de travail, des tests de piles en configuration monochambre ont pu être réalisés avec ce type de cathode. Les cellules ont été testées sous des mélanges air / propane à des concentrations qui varient de 10 % à 16 % en propane dans l'air, avec et sans dilution dans l'azote. Dans cette configuration de pile, les

performances optimales obtenues sont une tension maximale en circuit ouvert d'environ 550 mV à la température de 700°C et une puissance de 13 mW.cm⁻². Pendant ces tests, un effet important de la dilution du mélange gazeux dans l'azote, et donc de la concentration en réactif (oxygène et propane) a été observé. Plus la concentration en réactif augmente, plus la FEM diminue pour les hautes températures.

Ainsi, même si la faisabilité du concept monochambre a été redémontrée dans notre laboratoire, nous n'avons pas réussi à obtenir des performances réellement satisfaisantes.

Ces faibles performances sont d'avantage liées à la géométrie de notre banc de test, à la conception du porte-échantillon (en inox) et aux conditions gazeuses qu'aux matériaux eux-mêmes.

En effet, les matériaux retenus pour cette étude ont été validés par d'autres auteurs pour l'application pile de type SOFC monochambre et les nombreuses caractérisations effectuées dans ce travail ont montré que leurs propriétés (et donc la mise en forme) étaient correctes.

Le problème de stabilité de l'anode et de la cathode est donc à corrélérer avec les conditions de test, en particulier, l'architecture du réacteur et les débits gazeux.

Ainsi, pour de futures études, les principales voies d'amélioration, sur la base des mêmes matériaux de pile, sont les suivantes :

- Optimisation de la géométrie du réacteur : porte-échantillon céramique inerte (de point de vue catalytique), amenée des gaz,
- Mise en place d'un système d'analyse de gaz pour contrôler l'atmosphère de test et ainsi optimiser les conditions de débits,
- Optimiser la géométrie des piles : la configuration coplanaire semble n'être pas la plus favorable, ni pour la stabilité des électrodes en regard de leur exposition au gaz, ni pour les performances de la pile en regard des surfaces actives des électrodes qui sont moindres par rapport à une configuration face opposée.

RÉFÉRENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Aruna et al., 1999.** S.T. Aruna, M. Muthuraman, K.C. Patil, *Studies on strontium substituted rare earth manganites*, Solid State Ionics, **120** (1-4), p: 275-280.
- Asano et al., 1995.** K. Asano, T. Hibino, H. Iwahara, *A Novel Solid Oxide Fuel Cell System Using the Partial Oxidation of Methane*, Journal of the Electrochemical Society, **142** (10), p: 3241-3245.
- Asahara et al., 2005.** S. Asahara, D. Michiba, M. Hibino, T. Yao, *Single Chamber SOFC Using BaLaIn₂O_{5,5} Solid Electrolyte*, Electrochemical and Solid Status Letters, **8** (9), p: A449-A451.
- Audinot et al., 1999.** J.N. Audinot, J.M. Bassat, A. Wattiaux, J.C. Grenier, M. Pouchard, *Investigations of the LaGa_{1-x}Ni_xO_{3-δ} (x < 0,5) system in the scope of SOFCs: synthesis and physical characterisations*, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC – Chemistry, **2** (2), p: 69-73.
- Ba, 2006.** P.S. Ba, *Activité catalytique des matériaux de cathode des piles à combustibles de type SOFC monochambre*, in SPIN/MICC, Master École des Mines de Saint-Étienne.
- Basu et al., 2004.** R.N. Basu, F. Tietz, E. Wessel, H.P. Buchkremer, D. Stover, *Microstructure and electrical conductivity of LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O₃ prepared by combustion synthesis routes*, Materials Research Bulletin, **39** (9), p: 1335-1345.
- Bauerle, 1969.** J. E. Bauerle, *Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method*, J. Phys. Chem. Solids, 1969, **30**, p: 2657.
- Baur, 1937.** E. Baur, H.Z. Preiss, *Z. Elektrochem.*, 1937, **43**, p: 727.
- Bay et al., 1998.** L. Bay, T. Horita, N. Sakai, M. Ishikawa, K. Yamaji, H. Yokokawa, *Hydrogen solubility in Pr-doped and un-doped YSZ for a chamber fuel cell*, Solid State Ionics, **113-115**, p: 363-367.

- Brisse, 2005.** A. Brisse, A.L. Sauvet, N. Pin, S. Beaudet, C. Barthet, J. Fouletier, Proc. 6th Eur. SOFC Forum, ISBN : 3-905592-15-0, **3**, p: 1434-1443.
- Buergler et al., 2005.** B.E. Buergler, M.E. Siegrist, L.J. Gauckler, *Single chamber solid oxide fuel cells with integrated current-collectors*, Solid State Ionics, **176** (19-22), p: 1717-1722.
- Caillol, 2006.** N. Caillol, *Élaboration, caractérisation et modélisation de cathode sérigraphiée, $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$, pour pile à combustible SOFC*, in SPIN/ProCESS, Thèse École des Mines de Saint-Étienne.
- Celerier et al., 2005.** S. Celerier, C. Laberty-Robert, C. Ansart, F. Calmet, P. Stevens, *Synthesis by sol-gel route of oxyapatite powders for dense ceramics : Applications as electrolyte for solid oxide fuel cells*, Journal of the European Ceramic Society, **25**, p: 2665-2668.
- Chen et al., 2003.** W. Chen, T. Wen, H. Nie, R. Zheng, *Study of $Ln_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Mn_{0.2}O_{3-\delta}$ ($Ln = La, Gd, Sm, or Nd$) as the cathode materials for intermediate temperature SOFC*, Materials Research Bulletin, **38** (8), p: 1319-1328.
- Chiba et al., 1999.** R. Chiba, F. Yoshimura, Y. Sakurai, *An investigation of $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$ as a cathode material for solid oxide fuel cells*, Solid States Ionics, **124** (3-4), p: 281-288.
- Chiba et al., 2002.** R. Chiba, F. Yoshimura, Y. Sakurai, *Properties of $La_{1-y}Sr_yNi_{1-x}Fe_xO_3$ as a cathode material a low-temperature operating SOFC*, Solid State Ionics, **152-153**, p: 575-582.
- Dasgupta et al., 2002.** N. Dasgupta, R. Krishnamoorthy, T. Jacob, *Crystal structure thermal expansion and electrical conductivity of $Nd_{0.7}Sr_{0.3}Fe_{1-x}Co_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0,8$)*, Materials Science and Engineering B, **90** (3), p: 278-286.
- De Souza et al., 1998.** R. A. De Souza, J.A. Kilner, *Oxygen transport in $La_{1-x}Sr_xMn_{1-y}Co_yO_{3\pm\delta}$ perovskites Part I. Oxygen tracer diffusion*, Solid State Ionics, **106**, p: 175-187.

- Doshi et al., 1999.** R. Doshi, V. L. Rivhards, J. D. Carter, X. Wang, M. Krumpelt, *Development of Solid Oxide Fuel Cells That Operate at 500°C*, Journal of Electrochemical Society, **146** (4), p: 1273-1278.
- Dyer, 1990.** C.K. Dyer, *A novel thin-film electrochemical device for energy conversion*, Nature, **343**, p: 547.
- Eyraud et al., 1961.** C. Eyraud, J. Lenoir, M. Géry, *Piles à combustibles utilisant les propriétés électrochimiques des adsorbats*, C.R. Acad. Sci. Paris, **252**, p: 1599.
- Fiche INRS.** Cahiers des notes documentaires - Hygiène et sécurité de travail, **167** deuxième trimestre.
- Föger et al., 1999.** K.Föger, R. Donelson, R. Ratnataj, *Demonstration of anode supported cell technology in kW class stack*, Proceedings of the 6th International Symposium on SOFCs, **95**, p: 17-22.
- Fung et al., 1993.** K.Z. Fung, J. Chen, A.V. Virkar, *Journal of American Ceramic Society*, **76**, p: 2403.
- Gauckler et al., 2004.** L.J. Gauckler, D. Beckel, B.E. Brandon, E. Jud, U.P. Muecke, P. Ulrich, M. Prestat, L.M. Rupp, J. Richter, *Solid Oxide Fuel cells :Systems and Materials*, CHIMIA International Journal for Chemistry, **58** (12), p : 837-850.
- Gauckler et al., 2007.** L.J. Gauckler, B.E. Buegler, M. Ochsner, S. Vuillemin, *From macro- to micro- single chamber solid oxide fuel cells*, Journal of Power Sources, **171**, p: 310-320.
- Gadacz, Thèse en cours.** G. Gadacz, Thèse en cours, 2006-2009, *Développement d'anodes pour pile à combustible en technologie monochambre*, Ecole des Mines de Saint Etienne.
- Grove, 1839.** W.R. Grove, Philosophical Magazine and Journal of Science, **15** (96).

- Hao et al., 2006.** Y. Hao, Z. Shao, J.Mederos, W. Lai, D.G. Goodwin, S. Haile, *Recent advances in single-chamber fuel-cells: Experiment and Modeling*, Solid State Ionics, **177**, p: 2013-2021.
- Hibino et al., 1993.** T. Hibino, H. Iwahara, *Simplification of Solid Oxide Fuel Cell System Using Partial Oxidation of Methane*, Chemistry Letters, **22** (7), p: 1131-1334.
- Hibino et al., 1994.** T. Hibino , K. Asano, H. Iwahara, *Improvement of CAPCIUS Cell Using SrCe_{0,95}Yb_{0,05}O_{3-α} as a Solid Electrolyte*, Chemistry Letters, **23** (3), p: 485-488.
- Hibino et al., 1999.** T. Hibino, S. Wang, S. Kakimoto, M. Sano, *Single Chamber Solid Oxide Fuel Cell Constructed from an Ytria-Stabilized Zirconio Electrolyte*, Electrochemical and Solid State Letters, **2** (7), p: 317-319.
- Hibino et al., 2000.** T. Hibino, S. Wang, S. Kakimoto, M. Sano, *One-chamber solid oxide fuel cell constructed from YSZ electrolyte with a Ni anode and LSM cathode*, Solid State Ionics, **127**, p: 89-98.
- Hibino et al., 2000.** T. Hibino, A. Hashimoto, T. Inoue, J. Tokuno, S.I. Yoshida, M. Sano, *Single Chamber Solid Oxide Fuel Cells at Intermediate Temperatures with Various Hydrocarbons-Air Mixtures*, Journal of Electrochemical Society, **147**(8), p: 2888-2892.
- Hibino et al., 2000.** T. Hibino , A. Hashimoto, T. Inoue, J. Tokuno, S. Yoshida, M. Sano, *A Low-Operating-Temperature Solid Oxide Fuel Cell in Hydrocarbon-Air Mixtures*, Science, **288**, p: 2031-2033.
- Hibino et al., 2001.** T. Hibino, A. Hashimoto, T. Inoue, J. Tokuno, S. Yoshida, M. Sano, *A Solid Oxide Fuel Cell Using an Exothermic Reaction as the Heat Source*, Journal of The Electrochemical Society, **148** (6), p: A544-A549.
- Hibino et al., 2002.** T. Hibino, A. Hashimoto, M. Suzuki, M. Yaho, S.I. Yoshida, M. Sano, *A solid oxide fuel cell with a novel geometry that eliminates the need for preparing a thin electrolyte film*, Journal of the Electrochemical Society, **149** (2), p: A195-A200.

- Hibino et al., 2003.** T. Hibino, A Hashimoto, M. Yano, M. Suzuki, M. Sano, *Ru-catalyzed anode materials for direct hydrocarbon SOFCs*, *Electrochimica Acta*, **48** (17), p: 2531-2537.
- Hibino et al., 2005.** T. Hibino, A. Tomita, D. Hirabayashi, M. Nagao, *Single-Chamber SOFCs with a $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$ Electrolyte Film for Low-Temperature Operation*, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **8** (1), p: A63-A65.
- Hibino et al., 2006.** T. Hibino, A. Tomita, S. Teranishi, M. Nagao, M. Sano, *Comparative Performance of Anode-Supported SOFCs Using a Thin $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$ Electrolyte with an Incorporated $BaCe_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\alpha}$ Layer in Hydrogen and Methane*, *Journal of Electrochemical Society*, **153** (6), p: A956-A960.
- Hibino et al., 2007.** M. Yano, A. Tomita, M. Sano, T. Hibino, *Recent advances in single-chamber solid oxide fuel cells: A review*, *Solid State Ionics*, **177**, p: 3351-3359.
- Holtappels et al., 2001.** P. Holtappels, J. Bradley, J.T.S. Irvine, A. Kaiser, M. Mogensen, *Electrochemical characterisation of Ceramic SOFC Anodes*, *Journal of Electrochemical Society*, **148** (8), p: A923-A929.
- Hrovat et al., 1996.** M. Hrovat, N. Katsarakis, K. Reichmann, S. Bernik, D. Kuscer, J. Holoc, *Characterisation of $LaNi_{1-x}Co_xO_3$ as a possible SOFC cathode material*, *Solid State Ionics*, **83** (1-2), p: 99-105.
- Huang et al., 2002.** X. Huang, L. Pei, Z. Liu, Z. Lu, Y. Sui, Z. Qian, W. Su, *A study on $PrMnO_3$ -based perovskite oxides used in SOFC cathodes*, *Journal of Alloys and Compounds*, **345** (1-2), p: 265-270.
- Huang et al., 2007.** X. Huang, H. Zhao, W. Qiu, W. Wu, X. Li, *Performances of planar solid oxide fuel cells with doped strontium titanate as anode materials*, *Energy Conversion and Management*, **48** (5), p: 1678-1682.

- Jiang et al., 2003.** S.P. Jiang, J.G. Love, L. Apateanu, *Observation of structural change induced by cathodic polarisation on LSM electrodes of SOFCs*, Solid State Ionics, **158**, p: 45-53.
- Kaus et al., 2000.** I. Kaus, H.U. Anderson, *Electrical and thermal properties of $La_{0,2}Sr_{0,8}Cu_{0,1}Fe_{0,9}O_{3-\delta}$ and $La_{0,2}Sr_{0,8}Cu_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$* , Solid State Ionics, **129** (1-4), p: 189-200.
- Kharton et al., 2004.** V. V. Kharton, F.M.B. Marques, A. Atkinson, *Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review*, Solid State Ionics, **174** (1-4), p: 135-149.
- Kilner et al., 1997.** J.A Kilner, S.J Benson, D. Waller, *Industrial Chemistry: Ceramic ion conducting membranes for oxygen separation*, Chemistry and Industry, **22**, p: 907.
- Kuo et al., 1990.** 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*, Journal Solid State Chemical, **87** (1), p: 55-63.
- Kuscer et al., 2001.** D. Kuscer, J. Holc, M. Hrovat, D. Kolar, *Correlation between the defect structure conductivity and chemical stability of $La_{1-y}Sr_yFe_{1-x}Al_xO_{3-\delta}$ cathodes of SOFC*, Journal of the European Ceramic Society, **21** (10-11), p: 1817-1820.
- Lacorre et al., 2004** P. Lacorre, S. Georges, F. Goutenoire, M.C. Steil, S.J. Skinner, H.D. Wiemhöfer, *The LAMOX Family of Fast Oxide-Ion Conductors: Overview and Recent Results*, Journal of New Materials for Electrochemical Systems, **7**, p: 51-57.
- Lalanne, 2005.** C. Lalanne, *Synthèse et mise en forme de nouveaux matériaux de cathode pour piles ITSOFC : réalisation et tests de cellules*, Thèse à l'Université Bordeaux 1.
- Lee et al., 2002.** J.H. Lee, H. Moon, H.W. Lee, J. Kim, K.H. Yoon, *Quantitative analysis of microstructure and its related electrical property of SOFC anode, Ni/YSZ cermet*, Solid State Ionics, **148** (1-2), p: 15-26.

- Lee, 2003.** H.K. Lee, *Electrochemical characteristics of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ for solid oxide fuel cell*, Materials chemistry and Physics, **77** (3), p: 639-646.
- Leng et al., 2004.** Y.J. Leng, S.H. Chan, S.P. Jiang, K.A. Khor, *Low-temperature SOFC with thin film GDC electrolyte prepared in situ by solid state reaction*, Solid State Ionics, **170** (1-2), p: 9-15.
- Maffei et al., 1998.** N. Maffei, A.K. Kuriakose, *Performance of planar single cell lanthanum gallate based solid oxide fuel cells*, Journal of Power Sources, **75** (1), p: 162-166.
- Minh et al., 1995.** N.Q. Minh, T. Takahashi, *Science and technology of ceramic fuel cells*, Elsevier Science B.V. ISBN 0 444 98568.
- Monneraye, 1978.** M. Monneraye, *Les encres sérigraphiables en microélectronique hybride : les matériaux et leur comportement*, Acta Electronica, **21** (4), p: 263-281.
- Mosely et al., 1990.** P. Mosely, D. Williams, *The recent report of a novel thin-film electrochemical cell for energy conversion*, Nature, **346**, p: 23.
- Murray et al., 1999.** E.P. Murray, T. Tsai, S.A. Barnett, *A direct-methane fuel cell with a ceria-based anode*, Nature, **400**, p: 649-651.
- Napporn et al., 2004.** T.W. Napporn, F. Morin, M. Meunier, *Evaluation of the Actual Working Temperature of A Single-Chamber SOFC*, Electrochemical and Solid-State Letters, **7** (3), p: A60-A62.
- Napporn et al., 2004.** T.W. Napporn, X. Jacques-Bédard, F. Morin, M. Meunier, *Operating Conditions of a Single-Chamber SOFC*, Journal of The Electrochemical Society, **151** (12), p: A2088-A2094.
- Olga et al., 1999.** A.M. Olga, C. Bagger, S. Primdahl, M. Mogensen, *A solid oxide fuel cell with a gadolinia-doped ceria anode: preparation and performance*, Solid State Ionics, **123** (1-4), p: 199-208.

- Ostergard et al., 1995.** M.J.L. Ostergard, C. Clausen, C. Bagger, M. Mogensen, *Manganite-zirconia composite cathodes for SOFC. Influence of structure and composition*, *Electrochimica acta*, **40** (20), p: 1971-1981.
- Ovalle et al., 2006.** A. Ovalle, J.C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vazquez, D. Morrero-Lopez, J. T.S. Irving, *Mn-substituted titanates as efficient anodes for direct methane SOFCs*, *Solid State ionics*, **177** (19-25), p: 1997-2003.
- Park et al., 2000.** S. Park, J.M. Vohs, R.J. Gorte, *Direct oxidation of hydrocarbons in a solid oxide fuel cell*, *Nature*, **404**, p: 265-267.
- Pascal, 1963.** P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, TOME XVII, deuxième édition, MASSON et C^{ie} Editions, p: 731.
- Phillipps et al., 1999.** M.B. Phillipps, N.M. Sammes, O. Yamamoto, *Gd_{1-x}A_xCo_{1-y}Mn_yO₃ (A = Sr, Ca) as a cathode for the SOFC*, *Solid State Ionics*, **123** (1-4), p: 131-138.
- Pirovano et al., 2005.** C. Pirovano, M.C. Steil, E. Capoen, G. Nowogrocki, R.N. Vannier, *Impedance study of the microstructure dependence of the electrical properties of BIMEVOXes*, *Solid State Ionics*, **176** (25-28), p: 2079-2083.
- Porcher, 2005.** W. Porcher, *Etude et développement de piles à combustible de type SOFC en configuration 1 atmosphère et en technologie planaire*, in SPIN/MICC, Master École des Mines de Saint-Étienne.
- Priestnall et al., 2001.** M.A. Priestnall, M.J. Evans, M.S.P. Shaffer, Patent PCT No.WO 01/73881, A1.
- Priestnall et al., 2002.** M.A. Priestnall, V.P. Kotzeva, D.J. Fish, E.M. Nilsson, *Compact mixed-reactant fuel cells*, *Journal of Power Sources*, **106** (1-2), p: 21-30.
- Pudmich et al., 2000.** G. Pudmich, B.A. Boukamp, M. Gonzalez-Cuenca, W. Jungen, W. Pipprich, F. Tietz, *Chromite/titanate based perovskites for application as anodes in solid oxide fuel cells*, *Solid State Ionics*, **135** (1-4), p: 433-438.

- Qiu et al., 2003.** L. Qiu, T. Ichikawa, A. Hirano, Y. Takeda, $Ln_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ ($Ln = Pr, Nd, Gd; x = 0,2;0,3$) for the electrodes of solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, **158** (1-2), p: 55-65.
- Richardson et al., 2003.** J.T. Richardson, R. Scates and M.V. Twigg, *X-ray diffraction study of nickel oxide reduction by hydrogen*, *Applied Catalysis A: General*, **246** (1), p: 137-150.
- Riess et al., 1995.** I. Riess, P.J. van der Put, J. Schoonman, *Solid oxide fuel cells operating on uniform mixtures of fuel and air*, *Solid State Ionics*, **82** (1-2), p: 1-4.
- Riess, 2005.** I. Riess, *The significance of impeded reactions in solid state electrochemistry*, **176** (19-22), p: 1667-1674.
- Riess et al., 2008.** I. Riess, *On the single chamber solid oxide fuel cells*, *Journal of Power Sources*, **175**, p: 325-327.
- Rossignol et al., 2004.** C. Rossignol, J.M. Ralph, J.M. Bae, J.T. Vaughey, $Ln_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($Ln = Gd, Pr$) as a cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, **175** (1-4), p: 59-61.
- Rotureau, 2005.** D. Rotureau, *Développement de piles à combustible de type SOFC, conventionnelles et monochambres, en technologie planaire par sérigraphie*, in SPIN/MICC, Thèse École des Mines de Saint-Étienne.
- Sakaki et al., 1999.** Y. Sakaki, Y. Takeda, A. Kato, N. Imanishi, O. Yamamoto, M. Hattori, M. Iio, Y. Esaki, $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($Ln=Pr, Nd, Sm$ and Gd) as the cathode material for solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, **118** (3-4), p: 187-194.
- Sasaki et al., 1996.** K. Sasaki, J.-P. Wurth, R. Gschwend, M. Gödickemeier and L.J. Gauckler, *Microstructure-property relations of SOFC cathodes and current collectors*, *Journal of the Electrochemical Society*, **143** (2), p: 530-543.

Scholten et al., 1993. M.J. Scholten, J. Schoonman, J.C. Van Miltenburg, H.A.J. Oonk, *Synthesis of strontium and barium cerate and their reaction with carbon dioxide*, Solid State Ionics, **61** (1-3), p: 83-91.

Sfeir et al., 2001. J. Sfeir, P.A. Buffat, P. Mockli, N.Xanthopoulos, R. Vasquez, H.J. Mathieu, J. Van Herle, K.R. Thampi, *Lanthanum Chromite Based Catalysts for Oxidation of Methane Directly on SOFC Anodes*, **202** (2), p: 229-244.

Sfeir, 2003. J. Sfeir, *LaCrO₃-based anodes: stability considerations*, Journal of Powder Sources, **118** (1-2), p: 276-285.

Shao et al., 2004. Z. Shao, C. Kwak, S. M. Haile, *Anode-supported thin-film fuel cells operated in a single chamber configuration 2T-I-12*, Solid State Ionics, **175**, p: 39-46.

Shao et al., 2004. Z. Shao, S. Haile, *A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells*, Nature, **431**, p: 170-173.

Shao et al., 2006. Z. Shao, J. Mederos, W. C. Chueh, S. M. Haile, *High power-density single-chamber fuel cells operated on methane*, Journal of Power Sources, **162**, p: 589-596.

Shemilt et al., 2000. J.E. Shemilt, C.L. Stanway, H.M. Williams, *Effect of plastic forming on the conductivity of a samaria-doped ceria electrolyte*, Solid State Ionics, **134**, p: 111-117.

[s.i.] <http://www.annso.freesurf.fr>

Simner et al., 2003. S.P. Simner, J.P. Shelton, M.D. Anderson, J.W. Stevenson, *Interaction between La(Sr) FeO₃ SOFC cathode and YSZ electrolyte*, Solid State Ionics, **161** (1-2), p: 11-18.

Simner et al., 2004. S.P. Simner, M.D. Anderson, J. Bonnett, J.W. Stevenson, *Enhanced low temperature sintering of (Sr, Cu)-doped lanthanum ferrite SOFC cathodes*, Solid State Ionics, **175** (1-4), p: 79-81.

- Singhal et al., 1993.** S.C. Singhal, H. Iwahara, *SOFC III*, The Electrochemical Society Inc, **93** (4), p: 984.
- Srdic et al., 2005.** V.V. Srdic, R. P. Omorjan, J. Seydel, *Electrochemical performances of (La, Sr)CoO₃ cathode for zirconia based solid oxide fuel cells*, Materials Science and Engineering B, **116** (2), p: 119-124.
- Steele et al., 1994.** B.C.H. Steele, N.M. Sammes, *The catalytic oxidation in a ceramic electrochemical reactor, using oxide electrodes*, Journal of Catalysis, 1994, **145** (1), p: 187-193.
- Steele et al., 1996.** B.C.H. Steele, J.M. Bae, *Survey of materials selection for ceramic fuel cells II*, Solid State Ionics, **86-88**, p: 1223-1234.
- Steele, 1998.** B.C.H. Steele, *Ceramic ion conducting membranes and their technological applications*, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences – Series IIC – Chemistry, **1** (9), p: 533-543.
- Steele, 2000.** B.C.H. Steele, *Appraisal of Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2} electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C*, Solid State Ionics, **129** (1-4), p: 95-110.
- Steele et al., 2001.** B.C.H. Steele, A. Heinzl, *Materials for fuel-cell technologies*, Nature, **414**, p: 345-352.
- Stefan et al., 2004.** I.C. Stefan, C.P. Jacobson, S.J. Visco, Lutgard C. de Jonghe, *Single Chamber Fuel Cells: Flow Geometry, Rate and Composition Considerations*, Electrochemical and Solid-State Letters, **7** (7), p: A198-A200.
- Sundeen et al., 1997.** J. E. Sundeen, R.C. Buchanan, *Electrical properties of nickel-zirconia cermet films for temperature and flow-sensor applications*, Sensors and Actuators, **63** (1), p: 33-40.
- Suzuki et al., 2004.** T. Suzuki, P. Jasinski, H.U. Anderson, F. Dogan, *Role of Composite Cathodes in Single Chamber SOFC*, Journal of Electrochemical Society, **151** (10), p: A1678-A1682.

- Suzuki et al., 2005.** T. Suzuki, P. Jasinski, V. Petrovsky, H.U. Anderson, F. Dogan, *Anode Supported Single Chamber Oxide Fuel Cell in CH₄ Air-Mixture*, Journal of Electrochemical Society, **151** (9), p: A1473-A1476.
- Suzuki et al., 2005.** T. Suzuki, P. Jasinski, V. Petrovsky, H.U. Anderson, F. Dogan, *Performance of a Porous Electrolyte in Single-Chamber SOFCs*, Journal of Electrochemical Society, **152** (3), p: A527-A531.
- Swider et al., 1996.** K.E. Swider, W.L. Worrell, *Electronic Conduction Mechanism in Ytria-Stabilized Zirconia-Titania under Reducing Atmospheres*, Journal of Electrochemical Society, **113** (11), p: 3706-3711.
- Takeda et al., 1996.** Y. Takeda, H. Ueno, N. Imanishi, O. Yamamoto, N.M. Sammes, M.B. Phillipps, *Gd_{1-x}Sr_xCoO₃ for the electrode of solide oxide fuel cells*, Solid State Ionics, **86-88** (Part 2), p: 1187-1190.
- Tamburini et al., 1998.** U.A. Tamburini, G. Chiodelli, M. Arimondi, F. Maglia, G. Spinolo, Z. A. Munir, *Electrical properties of Ni/YSZ cermets obtained through combustion synthesis*, Solid State Ionics, **110** (1-2), p: 35-43.
- Trémillon, 1993.** B. Trémillon, *Electrochimie analytique et réactions en solution*, Ed. Masson, ISBN: 2-225-84177-2.
- Tu et al., 1997.** H.Y. Tu, Y. Takeda, N. Imanishi, O. Yamamoto, *Ln_{1-x}Sr_xCoO₃ (Ln = Sm, Dy) for the electrode of solid oxide fuel cells*, Solid State Ionics, **100** (3-4), p: 283-288.
- Uhlenbruck et al., 2004.** S. Uhlenbruck, F. Tietz, *High-temperature thermal expansion and conductivity of cobaltites potentials for adaptation of the thermal expansion to the demands for solid oxide fuel cells*, Solid State Ionics, **107** (3), p: 277-282.
- Van Doorn et al., 1997.** R.H.E. Van Doorn, I.C. Fullarton, R.A. de Souza, J.A. Kilner, H. J.M. Bouwmeester, A.J. Burggraaf, *Surface oxygen exchange of La_{0,3}Sr_{0,7}CoO_{3-δ}*, Solid State Ionics, **96** (1-2), p: 1-7.

- Van Herle et al., 1996.** J. Van Herle, J. Horita, T. Kawada, T. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, *Low temperature fabrication of (Y, Gd, Sm,) doped ceria electrolyte*, Solid State Ionics, **86-88** (2), p: 1255-1258.
- Wang et al., 2004.** S. Wang, R. Zheng, A. Suzuki, T. Hashimoto, *Preparation, thermal expansion and electrical conductivity of $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{1-x}Ga_xO_{3-\delta}$ ($x = 0 - 0,4$) as a new cathode material of SOFC*, **174** (1-4), p: 157-162.
- Xia et al., 2002.** C. Xia, W. Rauch, F. Chen, M. Liu, *$Sm_{0,5}Sr_{0,5}CoO_3$ cathodes for low temperature SOFCs*, Solid State Ionics, 2002, **149** (1-2), p: 11-19.
- Xia et al., 2001.** C. Xia, F. Chen, M. Liu, *Reduced-Temperature Solid Oxide Fuel Cells Fabricated by Screen Printing*, Electrochemical Solid-State Letters, **4** (5), p: A52-A54.
- Xie et al., 2006.** Z. Xie, W. Zhu, B. Zhu, C. Xia, *$Fe_xCo_{0,5-x}Ni_{0,5-x}SDC$ anodes for low-temperature solid oxide fuel cells*, Electrochimica Acta, **51** (15), p: 3052-3057.
- Yamamoto et al., 1987.** O. Yamamoto, Y. Taheda, R. Kanno, M. Noda, *Perovskite-type oxides as oxygen electrodes for high temperature oxide fuel cells*, Solid State Ionics, **22**, p: 241-246.
- Yano et al., 2007.** M. Yano, A. Tomita, M. Sano, T. Hibino, *Recent advances in single-chamber solid oxide fuel cell: A review*, Solid State Ionics, **177**, p: 3351-3359.
- Yasumoto et al., 2002.** K. Yasumoto, Y. Inagaki, M. Shiono, M. Dokiya, *An (La, Sr)(Co, Cu) $O_{3-\delta}$ cathode for reduced temperature SOFCs*, Solid State Ionics, **148** (3-4), p: 545-549.
- Yu et al., 2004.** H.C. Yu, K.Z. Fung, *Electrode properties of $La_{1-x}Sr_xCuO_{2,5-\delta}$ as new cathode materials for intermediate-temperature SOFCs*, Journal of Power Sources, **133** (2), p: 162-168.

- Zhang et al., 2008.** C. Zhang, Y. Zheng, R. Ran, Z. Shao, W. Jin, N. Xu, J. Ahn, *Initialization of a methane-fueled single-chamber solid-oxide fuel cell with NiO-SDC anode and BSCF+SDC cathode*, Journal of Power Sources, **179** (2), p: 640-648.
- Zhou et al., 2007.** W. Zhou, Z. Shao, R. Ran, P. Zeng, H. Gu, W. Jin, N. Xu, *Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-δ}+LaCoO₃ composite cathode for Sm_{0,2}Ce_{0,8}O_{1,9} electrolyte based intermediate-temperature solid-oxide fuel cells*, Journal of Power Sources, **168**, p: 330-337.
- Zhu et al., 1999.** B. Zhu, G. Meng, B.E. Mellander, *Non-conventional fuel cell systems: new concepts and development*, Journal of Power Sources, **79**, p: 30-36.
- Zhu et al., 2005.** G. Zhu, X. Fang, C. Xia, X. Liu, *Preparation and electrical properties of La_{0,4}Sr_{0,6}Ni_{0,2}Fe_{0,4}O₃ using a glycine nitrate process*, Ceramics International, **31** (1), p: 115-119.

ANNEXES

Annexe 1) Fiches JCPDS* des composés identifiés

N° fiche	Formules développées	Système cristallin
00-004-0850	Ni	Cubique
00-004-0802	Pt	Cubique
00-001-1172	Au	Cubique
04-001-3273	Co	Hexagonal
00-044-1159	NiO	Rhomboédrique
01-071-1684	Al ₂ O ₃	Rhomboédrique
00-015-0813	Sm ₂ O ₃	Cubique
00-041-0373	BaCo ₃	Orthorhombique
00-030-0457	Co ₂ Sm ₅	Monoclinique
00-032-1254	SrSm ₂ O ₄	Orthorhombique
00-027-1030	BaFe ₂ O ₄	Hexagonal
01-072-2246	Sr ₃ Fe ₂ (OH) ₁₂	Cubique
00-053-0112	<i>Sm_{0,5}Sr_{0,5}CoO₃</i> (SSC)	Orthorhombique
01-070-4009	<i>La_{0,8}Sr_{0,2}MnO₃</i> (LSM)	Rhomboédrique
01-075-0161	Ce _{0,90} Gd _{0,10} O _{1,95} (GDC)	Cubique
01-075-0157	Sm _{0,150} Ce _{0,850} O _{1,925} (SDC)	Cubique
00-055-0563	<i>Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-δ}</i> (BSCF)	Cubique

Annexe 1-1. Fiches JCPDS* des composés identifiés avec leurs systèmes cristallins

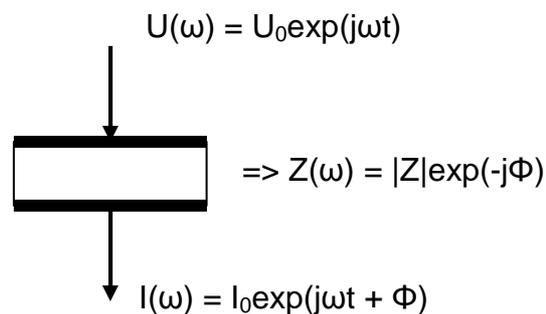
* JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)

Annexe 2) Principe de mesure par spectroscopie d'impédance complexe

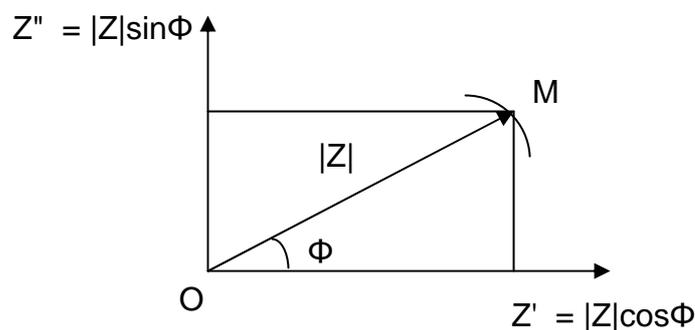
Cette technique largement utilisée en électrochimie des liquides, a été adaptée à l'étude des solides par [Bauerle, 1969]. L'obtention des caractéristiques électriques du système est basée sur l'analyse point par point de la réponse du courant alternatif en fonction de la fréquence du signal d'excitation [Trémillon, 1993].

L'impédance électrique $Z(\omega)$ d'un élément de circuit est le rapport de la tension sinusoïdale appliquée $U(\omega) = U_0 \exp(j\omega t)$ au courant résultant $I(\omega) = I_0 \exp(j\omega t + \Phi)$. $Z(\omega)$ est un nombre complexe que l'on peut représenter en coordonnées polaires par son module $|Z|$ et sa phase Φ ou en coordonnées cartésiennes par : $Z(\omega) = \text{Re}(Z) + j\text{Im}(Z) = Z' + jZ''$. L'impédance est généralement représentée dans le plan complexe de Nyquist $-\text{Im}(Z) = f[\text{Re}(Z)]$. Si la pulsation ω varie, l'extrémité du vecteur ($O\vec{M}$) de l'impédance Z décrit dans le plan complexe une courbe caractéristique du système étudié (Annexe 2-1).

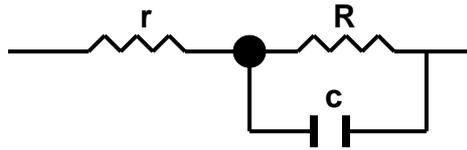
i)



ii)



Annexe 2-1. i) principe de la spectroscopie d'impédance complexe : (V : tension appliqué ;
I : réponse en courant ; **Z :** impédance ; ω : pulsation = $2\pi f$ (f : fréquence ; Φ : déphasage ;
ii) composantes réelle Z' et imaginaire Z'' du vecteur impédance dans le plan complexe

Annexe 2-2. Exemple de circuit électrique : $r + (R//C)$

Le circuit simple, composé d'une résistance r et d'un circuit parallèle RC (Annexe 2-2) en série possède l'impédance suivante :

$$Z(\omega) = \left[r + \frac{R}{1 + (\omega\tau)^2} \right] - j \left[\frac{R^2\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \right] \text{ où } \tau = RC \text{ constante de temps du circuit RC.}$$

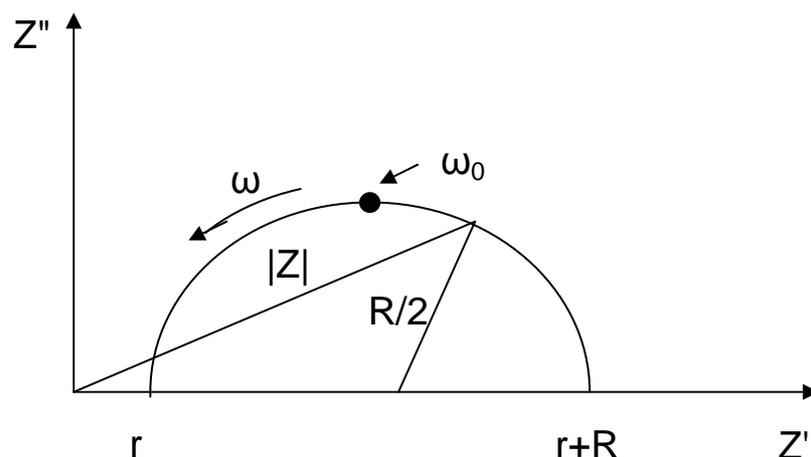
Cette relation peut aussi s'écrire sous la forme : $\left[(Z' - r) - \frac{R}{2} \right]^2 + (Z'')^2 = \left(\frac{R}{2} \right)^2$.

Elle correspond à l'équation d'un cercle de rayon $R/2$ centré en $(r + R/2)$ sur l'axe réel. Ce demi-cercle coupe l'axe réel à r lorsque $\omega \rightarrow \infty$ et à $(r + R)$ lorsque $\omega \rightarrow 0$ (Annexe 2-3).

La détermination de la pulsation caractéristique ω_0 au sommet du demi-cercle permet de

calculer la capacité C_0 du circuit : $C_0 = \frac{1}{\omega_0 R} = \frac{1}{2\pi f_0 R}$ avec $\omega_0 = 2\pi f_0$.

L'impédance de ce circuit est représentée dans le plan complexe de Nyquist paramétré en fréquence (Annexe 2-3).

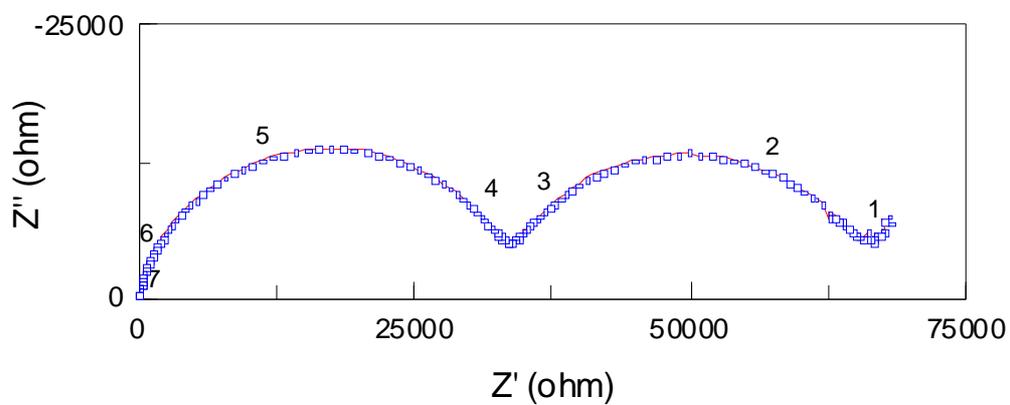
Annexe 2-3. Diagramme d'impédance complexe correspondant au circuit électrique avec $Z' = \text{Re}(Z)$ et $Z'' = -\text{Im}(Z)$

Annexe 3) Spectres d'impédance complexe des poudres d'électrolyte

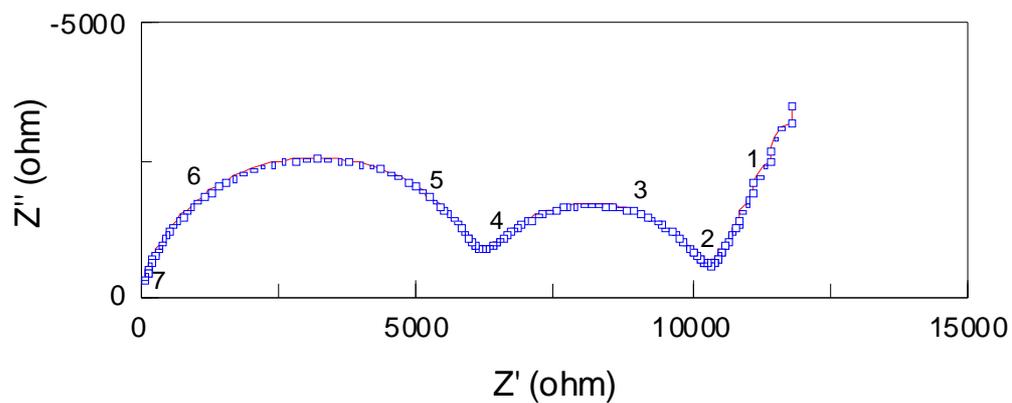
A) Spectres d'impédance complexe de la poudre de GDC

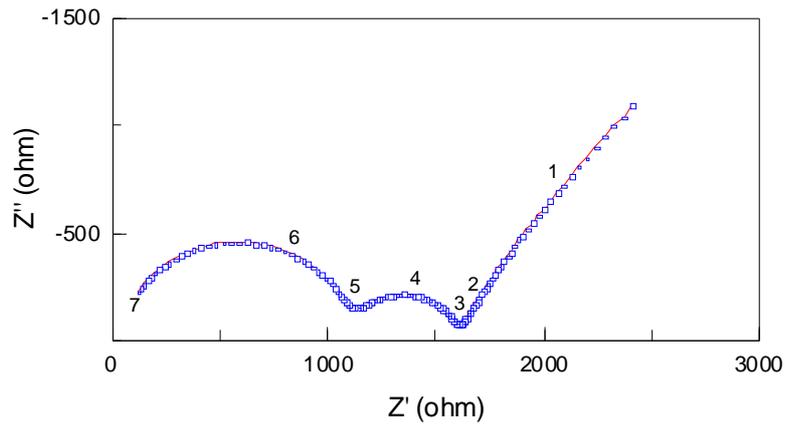
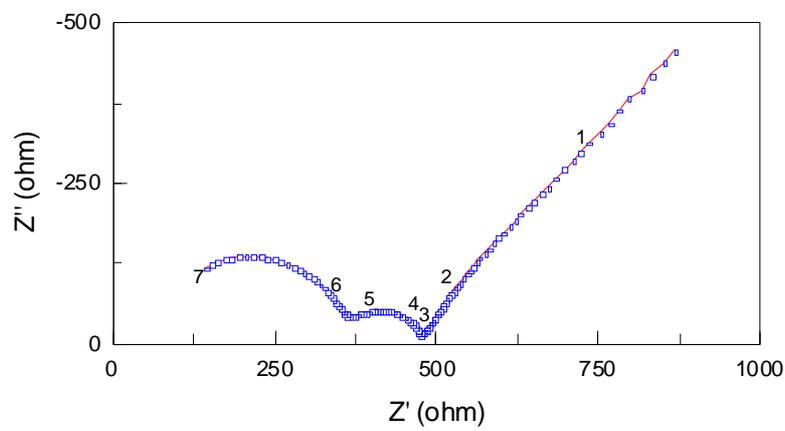
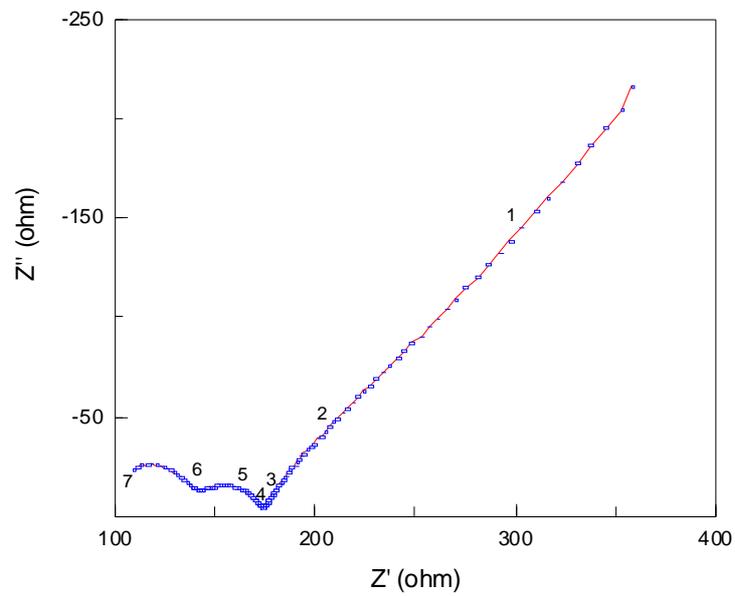
Nous avons représenté sur la Figure Annexe 3-1 et Annexe 3-2 les spectres d'impédance complexe à haute fréquence, réalisés avec l'impédancemètre HP4192A (5 Hz - 13 Hz) des poudres pour l'électrolyte GDC et SDC.

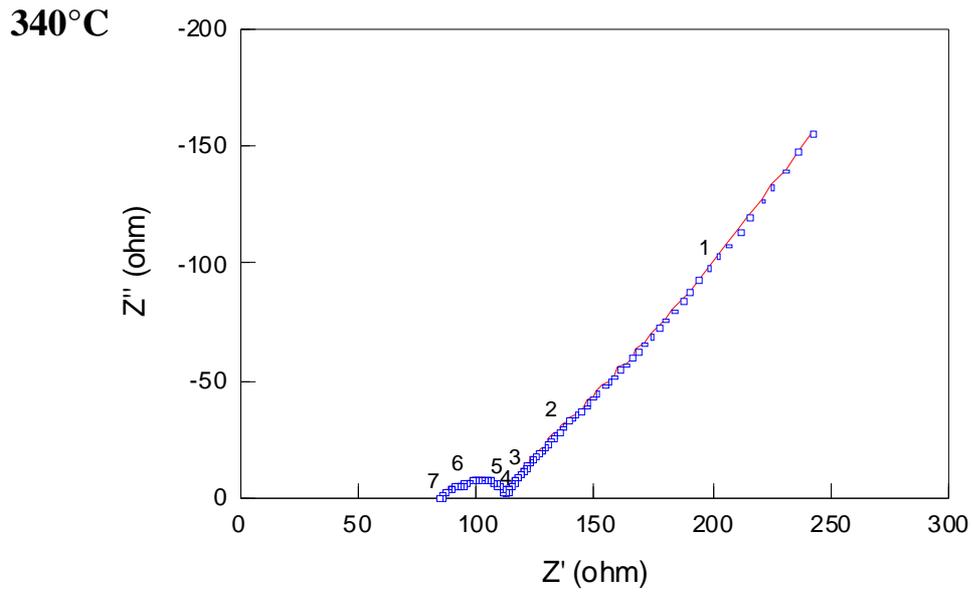
160°C



200°C

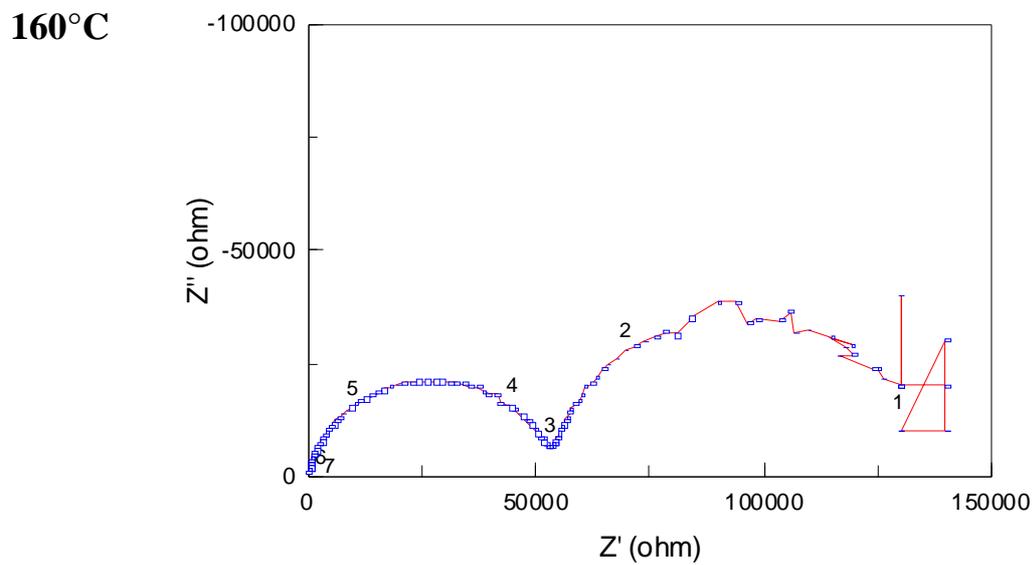


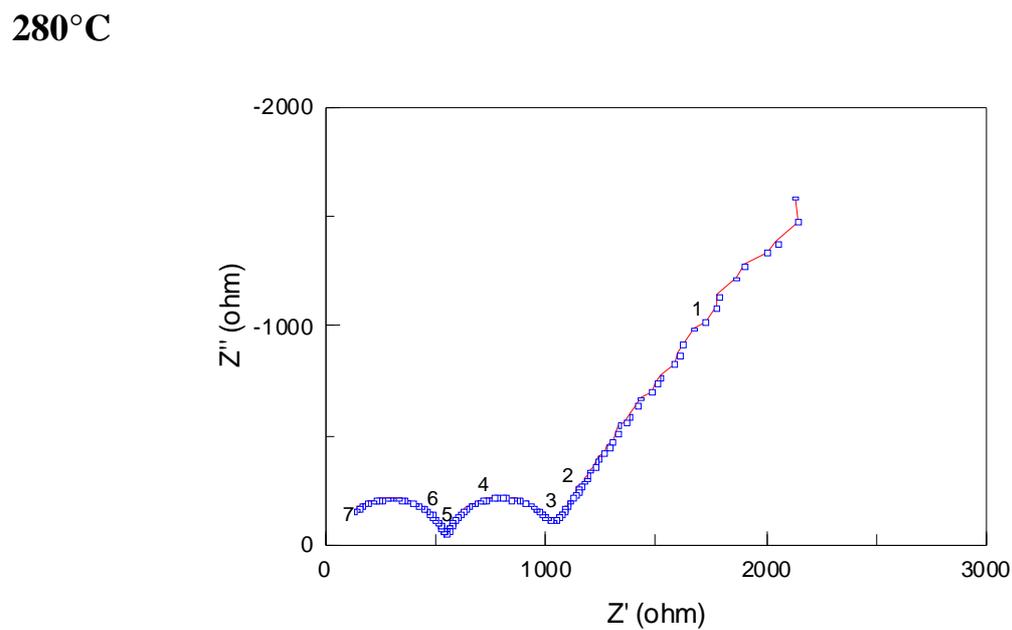
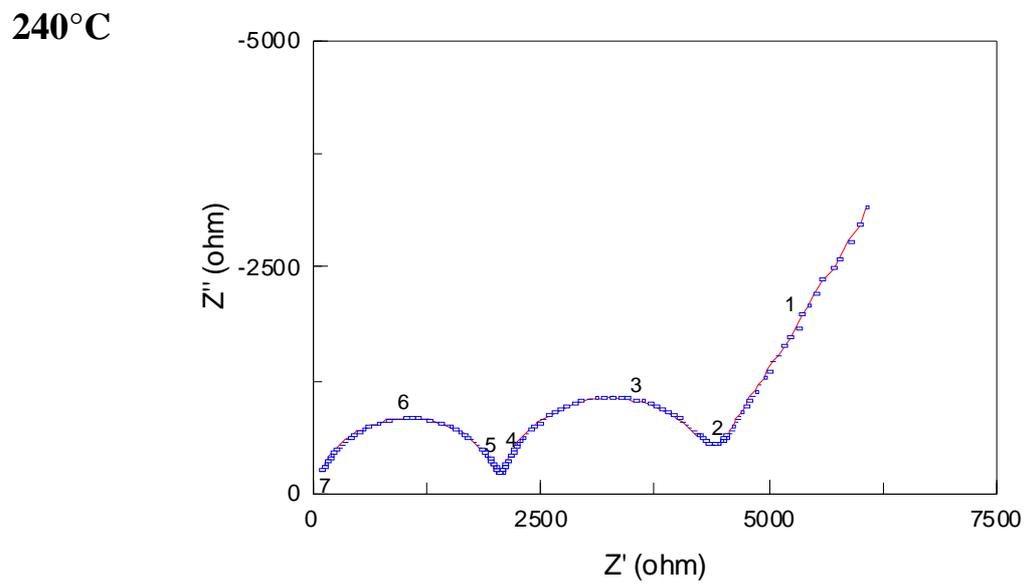
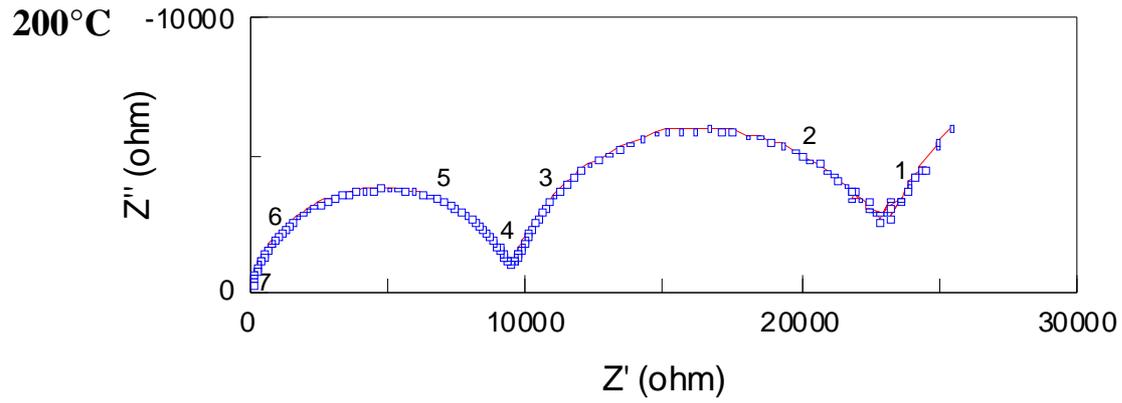
240°C**280°C****320°C**



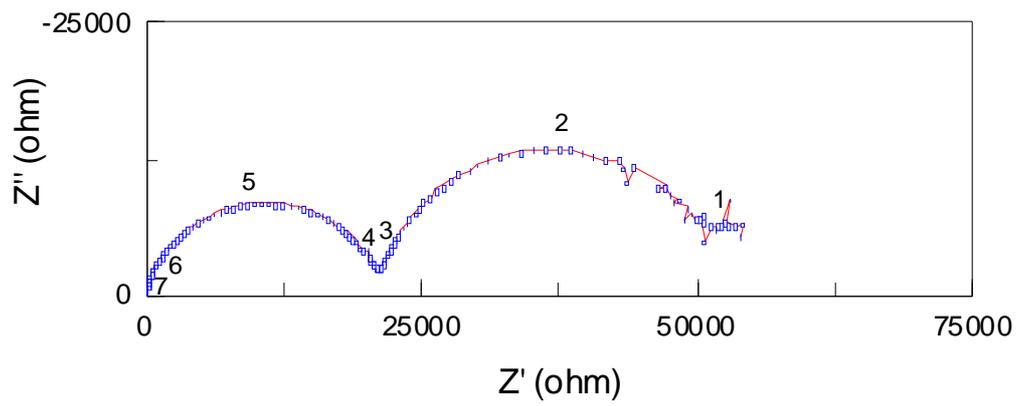
Annexe 3-1. Spectres d'impédance complexe de la poudre de GDC à différentes températures

B) Spectres d'impédance complexe de la poudre de SDC

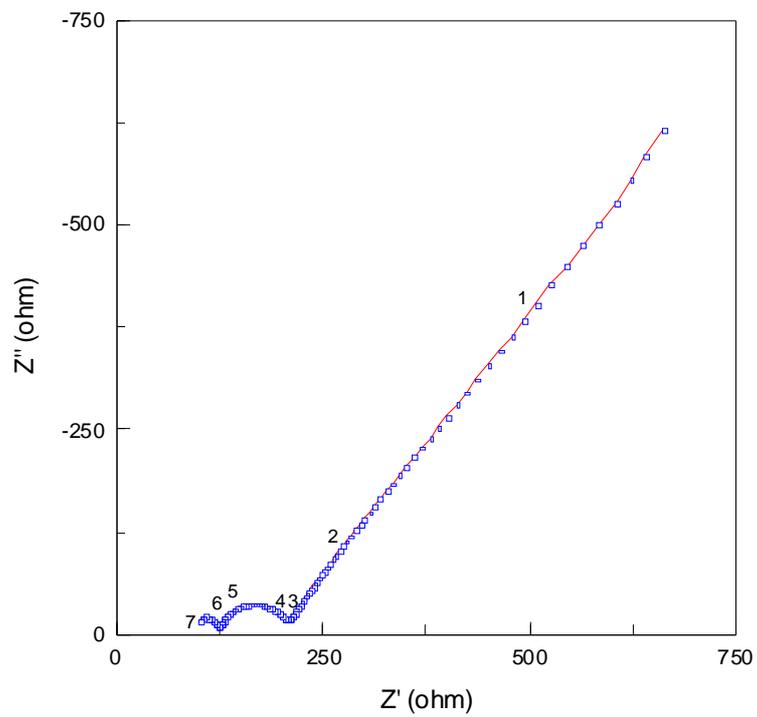




320°C

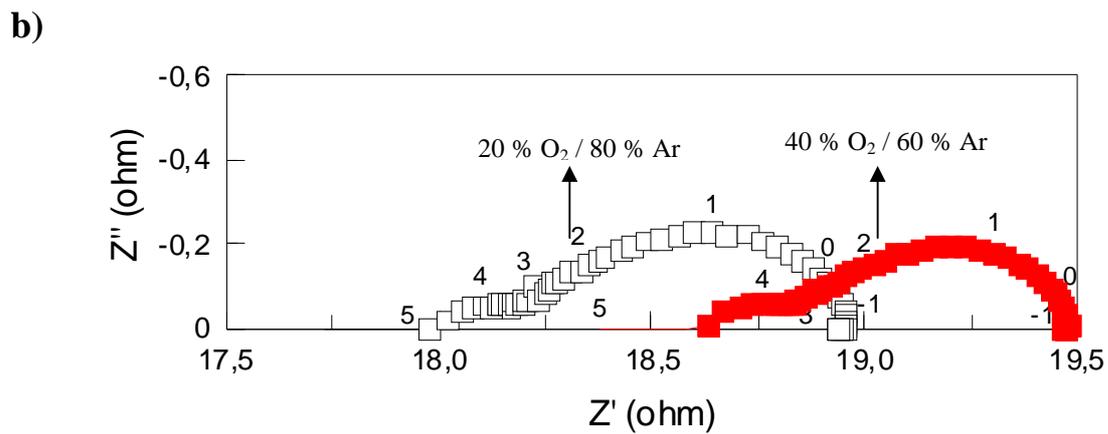
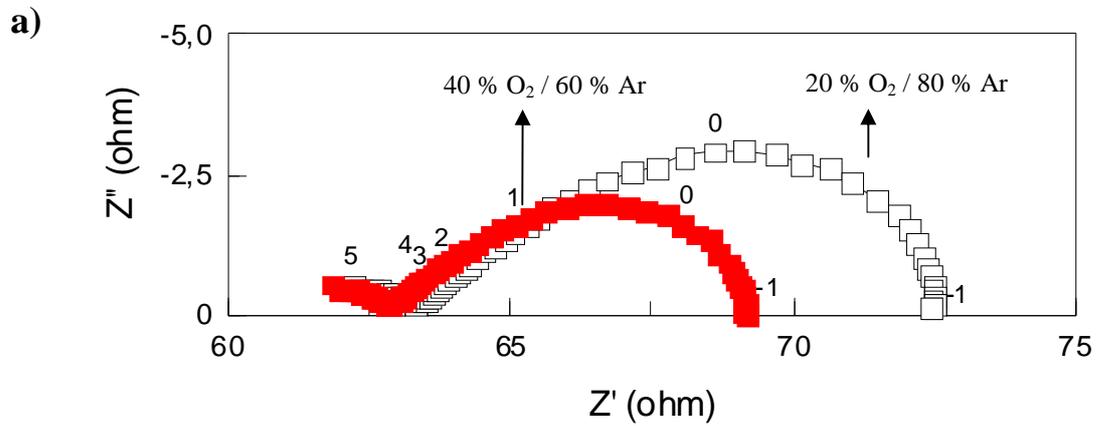


340°C

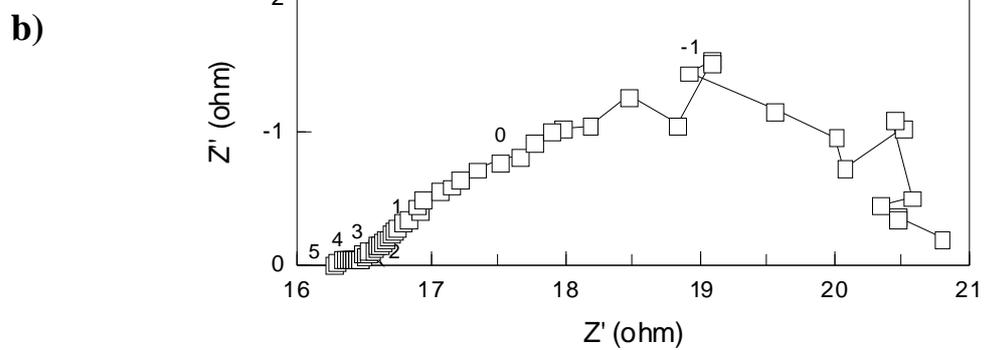
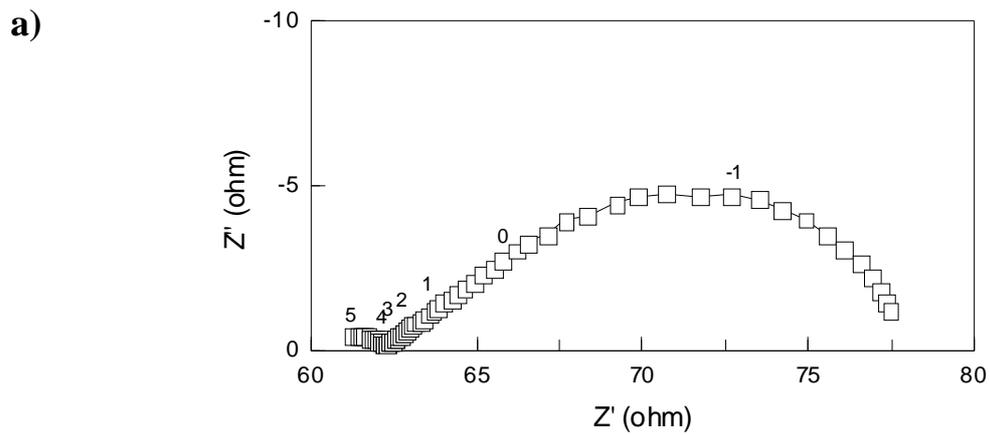


Annexe 3-2. Spectres d'impédance complexe de la poudre de SDC à différentes températures

Annexe 4) Caractérisation électrique des couches sérigraphiées de SSC sur des pastilles électrolytes supports (cellules symétriques) : impédance complexe

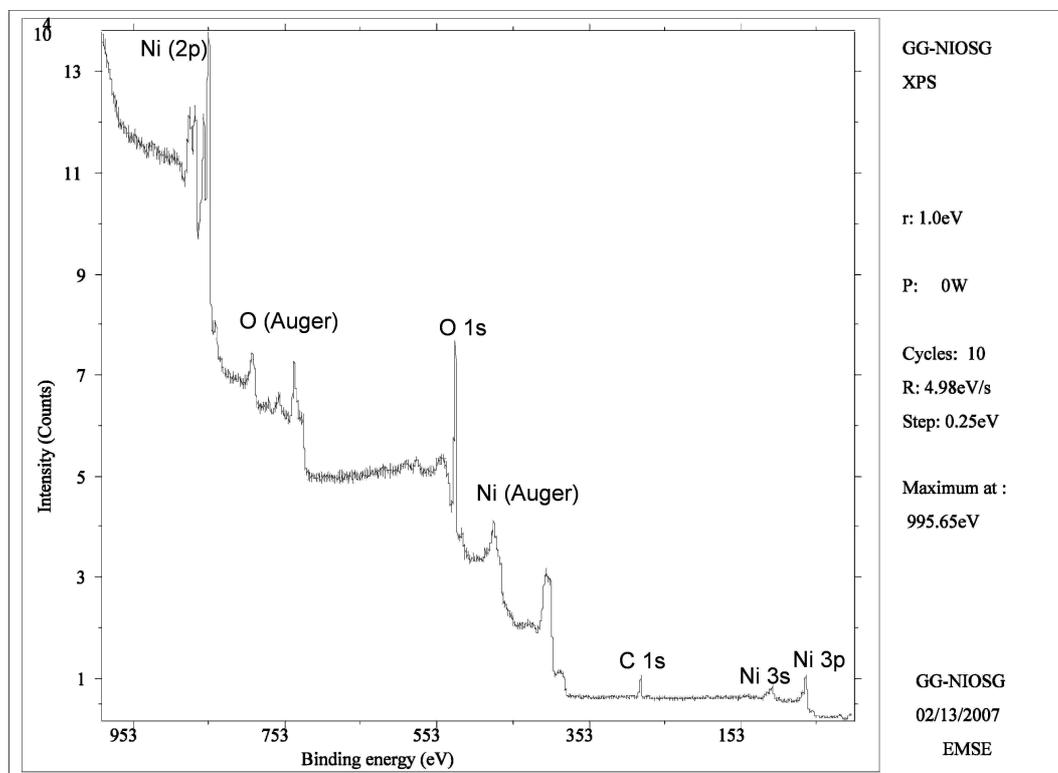


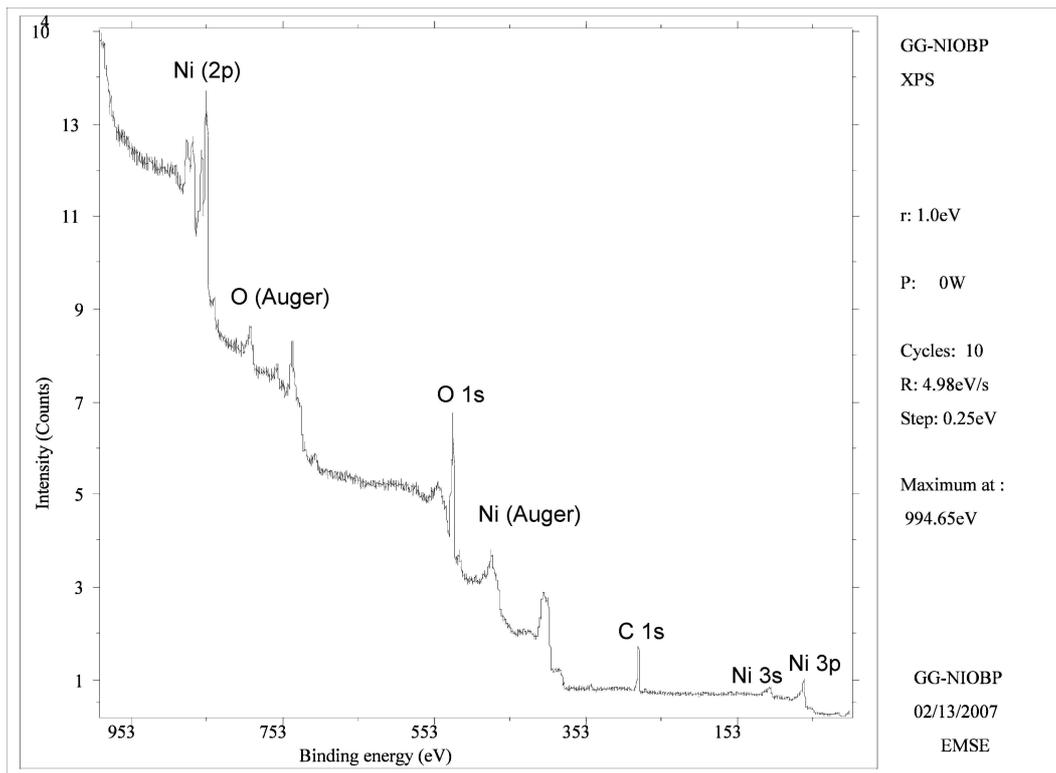
Annexe 4-1. Spectres d'impédance complexe d'une cellule symétrique Au / SSC / GDC / SSC / Au sous oxygène (20 % et 40 %) à : a) T = 500°C et b) T = 630°C



Annexe 4-2. Spectres d'impédance complexe d'une cellule symétrique Au / SSC / GDC / SSC / Au sous mélange oxygène / propane 4 % C_3H_8 / 6 % O_2 / 90 % Ar à : a) $T = 500^\circ\text{C}$ et b) $T = 630^\circ\text{C}$

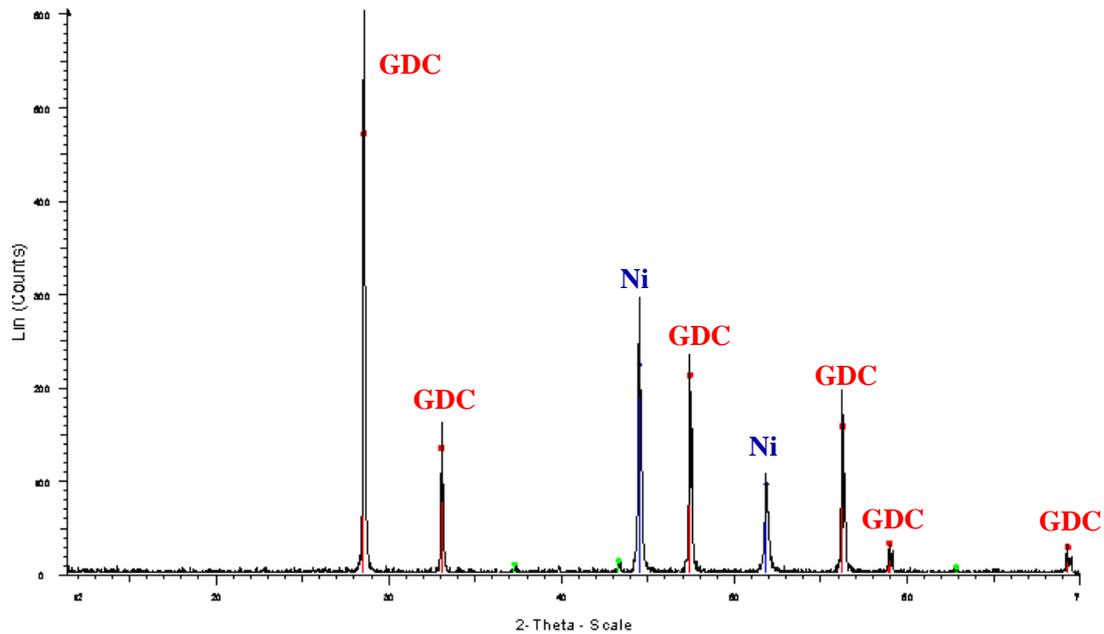
Annexe 5) Analyse XPS de la poudre de NiO brute et après broyage et tamisage





Annexe 5-1. Analyse XPS de la poudre de NiO : a) poudre brute et b) poudre après broyage et tamisage

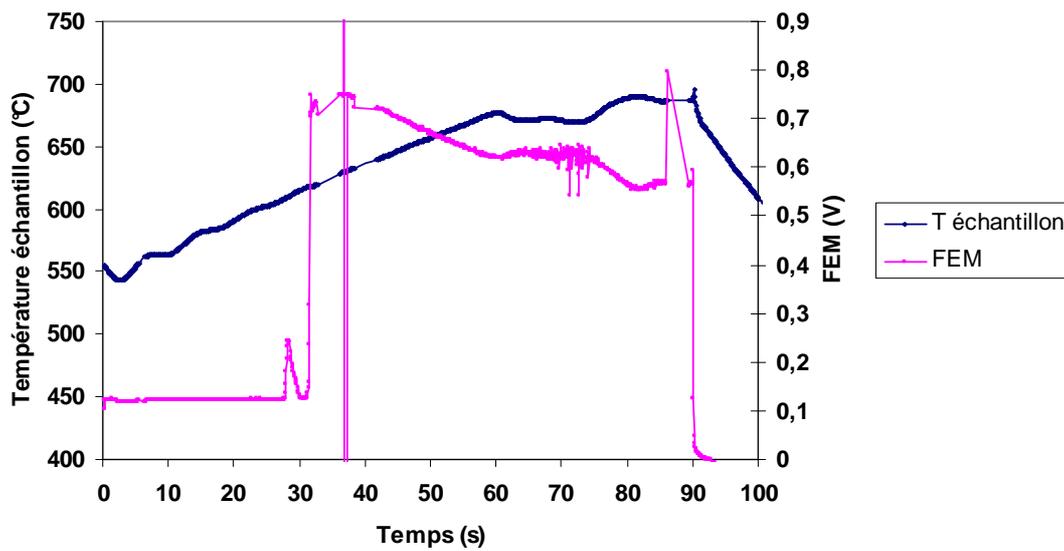
Annexe 6) Diagramme de diffraction des rayons X du cermet Ni - GDC après caractérisations électriques des couches sérigraphiées : mesure 4 points



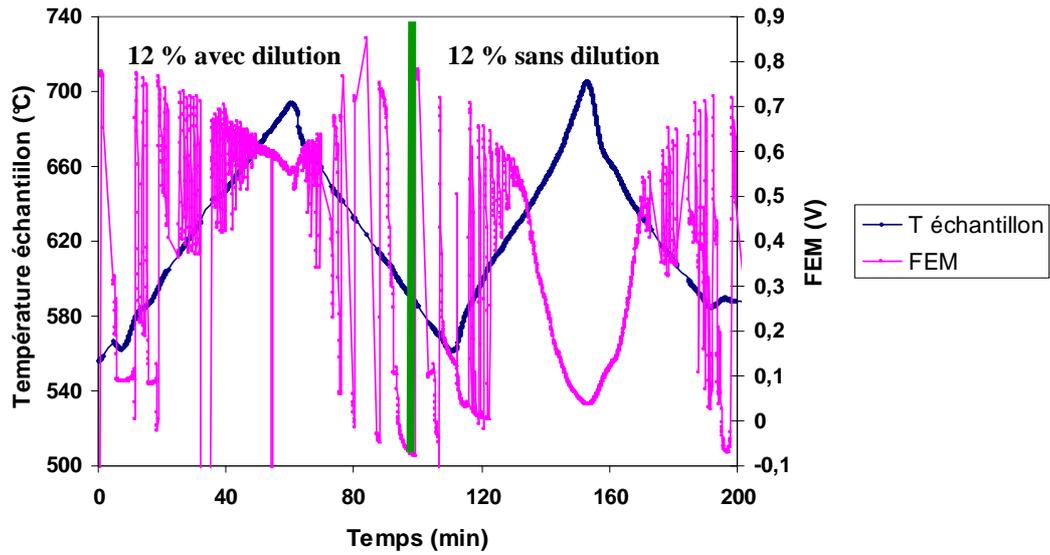
Annexe 6-1. Diagramme de diffraction des rayons X du cermet Ni - GDC après caractérisations électriques des couches sérigraphiées : mesure 4 points

Annexe 7) Test d'une pile Pt / Ni_{0,6}GDC_{0,4} / GDC / LSM / Au sous un mélange air / propane

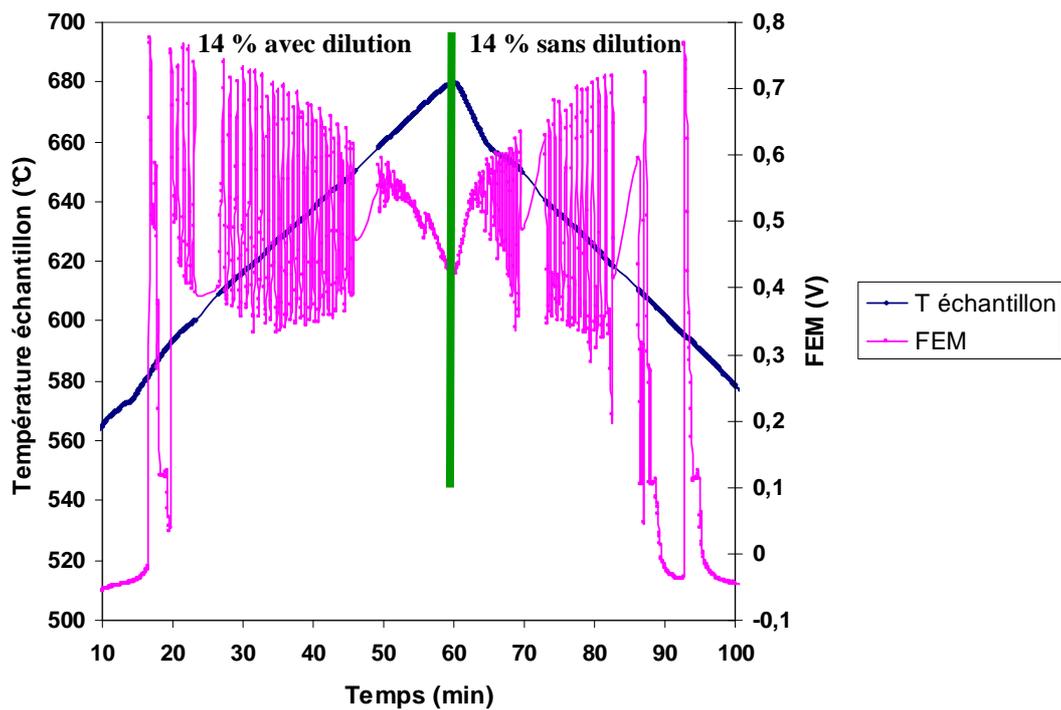
Le test que nous allons présenter par la suite est celui d'une pile de configuration pile Pt / Ni_{0,6}GDC_{0,4} / GDC / LSM / Au. Le LSM utilisé pour la mise en forme est celui fournie par Praxair. Le protocole de test se déroulera de la même façon que pour le LSM Superconductive.



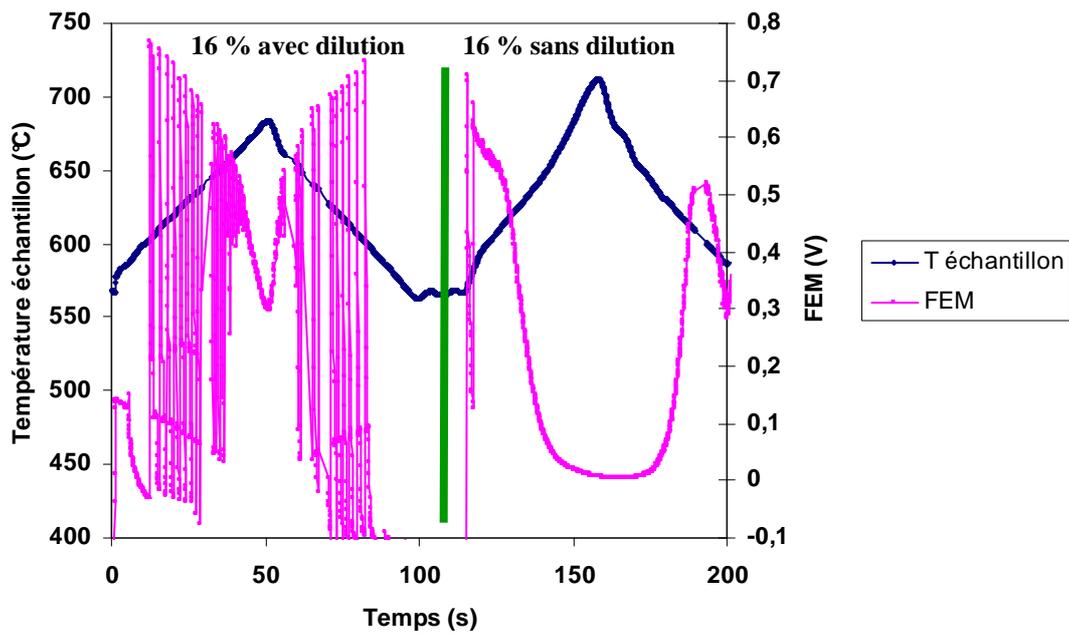
Annexe 7-1. Test d'une pile Pt / Ni_{0,6}GDC_{0,4} / GDC / LSM / Au sous un mélange air / propane (C₃H₈ / O₂ = 0,56) avec dilution dans l'azote



Annexe 7-2. Test d'une pile Pt / Ni_{0,6}GDC_{0,4} / GDC / LSM / Au sous un mélange air / propane (C₃H₈ / O₂ = 0,67) avec et sans dilution dans l'azote



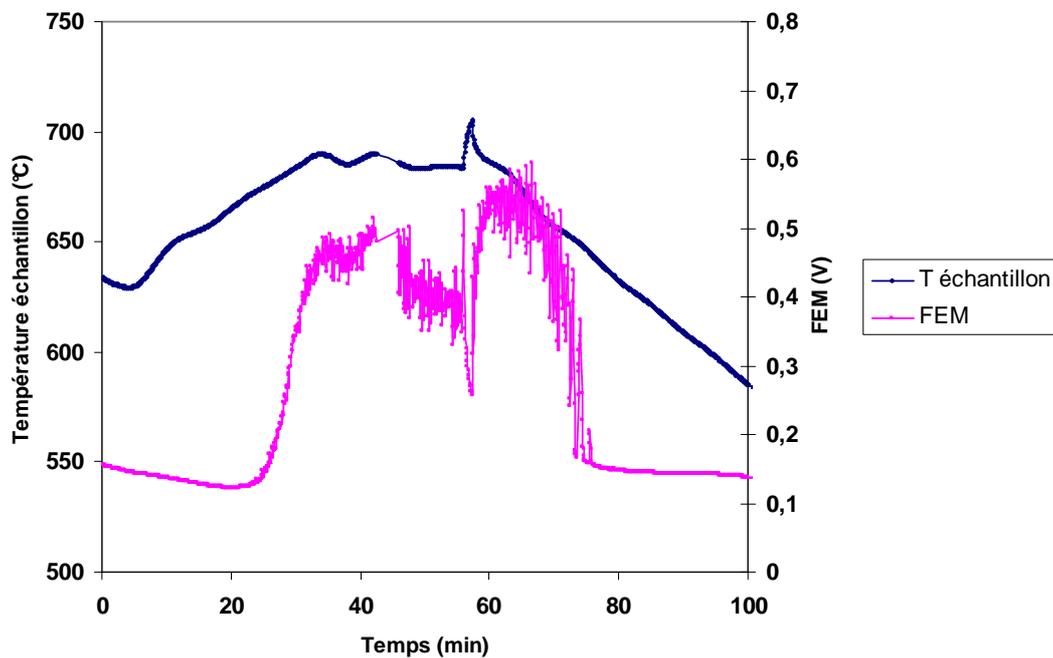
Annexe 7-3. Test d'une pile Pt / Ni_{0,6}GDC_{0,4} / GDC / LSM / Au sous un mélange air / propane (C₃H₈ / O₂ = 0,83) avec et sans dilution dans l'azote



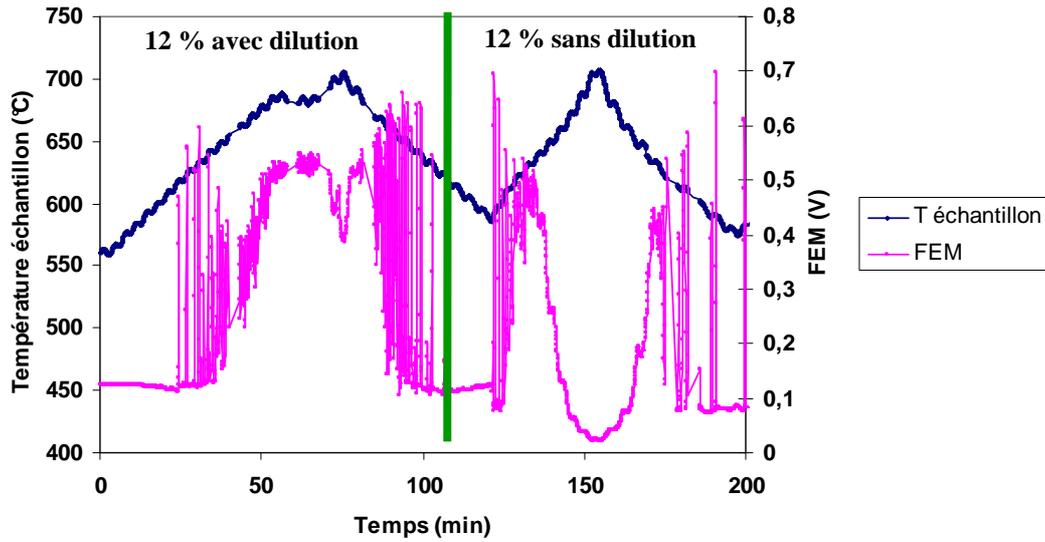
Annexe 7-4. Test d'une pile Pt / Ni_{0,6}GDC_{0,4} / GDC / LSM / Au sous un mélange air / propane (C₃H₈ / O₂ = 0,96) avec et sans dilution dans l'azote

Annexe 8) Test d'une pile Pt / Ni_{0,6}GDC_{0,4} / GDC / LSM / Au sous un mélange air / propane

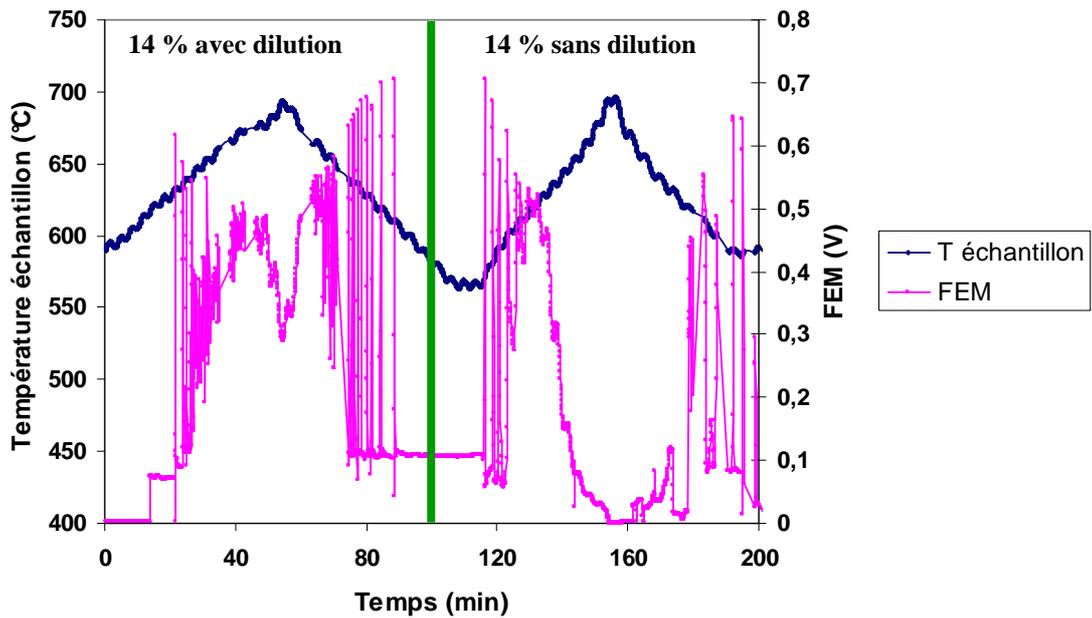
Le test que nous allons présenter ici est toujours celui d'une pile avec la configuration Pt / Ni_{0,6}GDC_{0,4} / GDC / LSM / Au et le LSM utilisé pour la mise en forme est celui fournie par NexTech Materials. Le protocole de test se déroulera de la même façon que pour les deux autres poudres présentées précédemment.



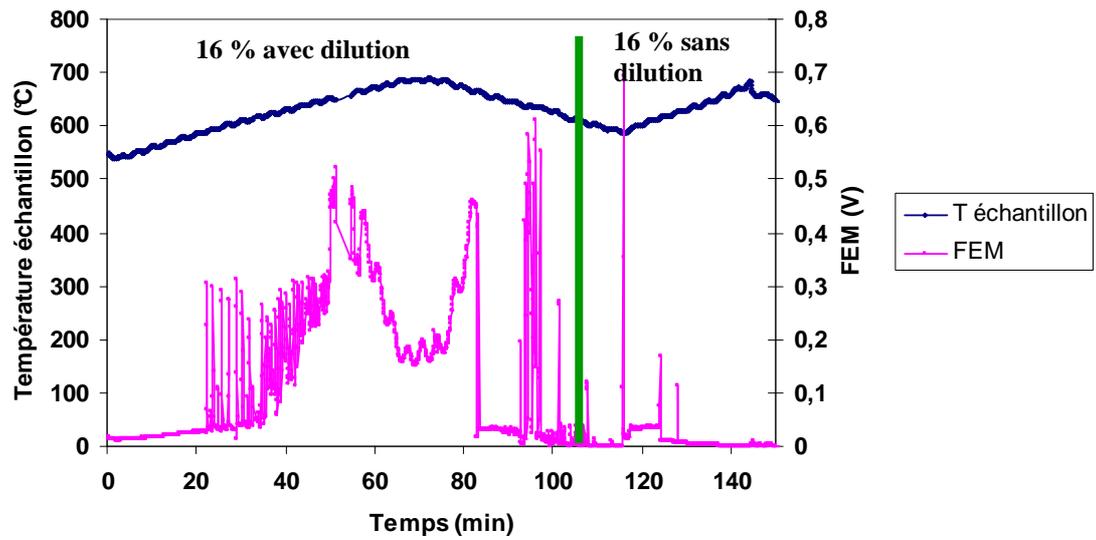
Annexe 8-1. Test d'une pile Pt / Ni_{0,6}GDC_{0,4} / GDC / LSM / Au sous un mélange air / propane (C₃H₈ / O₂ = 0,56) avec dilution dans l'azote



Annexe 8-2. Test d'une Pt / Ni_{0,6}GDC_{0,4} / GDC / LSM / Au sous un mélange air / propane (C₃H₈ / O₂ = 0,67) avec et sans dilution dans l'azote



Annexe 8-3. Test d'une pile Pt / Ni_{0,6}GDC_{0,4} / GDC / LSM / Au sous un mélange air / propane (C₃H₈ / O₂ = 0,83) avec et sans dilution dans l'azote



Annexe 8-4. Test d'une pile Pt / Ni_{0,6}GDC_{0,4} / GDC / LSM / Au sous un mélange air / propane (C₃H₈ / O₂ = 0,96) avec et sans dilution dans l'azote

**Ecole Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Etienne**

N° d'ordre : **523 GP**

Sorina-Nicoleta UDROIU

Title of thesis :

Development of planar technology single chamber solid oxide fuel cells (SCFC) by screen - printing (thick films)

Speciality :

Chemical Engineering

Keywords :

Fuel Cell, SOFC, Single chamber, Screen-printing, Complex impedance spectroscopy, GDC, SDC, SSC, BSCF, LSM, Cermets, Ni - GDC, Ni - SDC

Abstract :

This work is devoted to the development of single chamber solid oxide fuel cells (SCFCs). The originality of this type of SOFC is the absence of physical separation between the anode and cathode compartments. A mixture of fuel (hydrocarbon) and oxidant (air) is injected into the device comprising the electrolyte and both electrodes of the cell. Their operating principle is based on the different catalytic activities of anode and cathode: ideally, the anode has to be active for the oxidation of fuel while the cathode should only present a strong electro-activity for oxygen reduction. This original configuration allows to overcome the problems of sealing contrary to conventional SOFC, and to avoid constraints on the thickness of the electrolyte according to the disposition of electrodes (coplanar or deposited on each sides of the electrolyte). This configuration leads to simplified design from a technological point of view and therefore to less expensive device.

In this study, the electrodes were deposited as thick layers by screen-printing on electrolyte support. Ceria-based electrolytes (in particular GDC and SDC) have been used to reduce the operating temperature of SOFC cell (compared to those with YSZ electrolyte). Electrodes with specific catalytic properties towards gas mixture were also studied: Ni - GDC or Ni - SDC cermets for the anode, and LSM, BSCF or SSC cathodes. The initial powders as well the screen-printed layers were characterised by various physical-chemical methods (X-ray diffraction, microstructure, chemical stability, electronic conductivity). Different cells have been developed and tested in a single-chamber reactor under air / propane mixtures. The influence of gaseous conditions (flow, composition) as well as the operating temperature on the performances of the cells has been studied. Considering our tests conditions, the performances were relatively weak (maximum density power of about 12 mW.cm^{-1}). However this study confirms the validity of the SOFC single-chamber concept, and also allowed to develop know-how in the laboratory for further studies on this topic.

**Ecole Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Etienne**

N° d'ordre : **523 GP**

Sorina-Nicoleta UDROIU

Titre de la thèse :

Développement de piles à combustible en technologie planaire couches épaisses. Application à l'étude de dispositifs en configuration monochambre

Spécialité :

Génie des Procédés

Mots clefs :

Pile à combustible, SOFC, Monochambre, Sérigraphie, Spectroscopie d'impédance complexe, GDC, SDC, SSC, BSCF, LSM, Cermet, Ni - GDC, Ni - SDC

Résumé :

Cette étude est dédiée au développement de piles à combustible de type SOFC en configuration monochambre. L'originalité de ce type de pile SOFC est l'absence de séparation physique entre les compartiments anodique et cathodique. Un mélange d'hydrocarbure et d'air est injecté sur l'ensemble du dispositif comportant l'électrolyte et les deux électrodes de la pile SOFC. Le principe de fonctionnement de ce type de pile repose sur la différence d'activité catalytique entre les deux électrodes. L'anode doit être sélective pour l'oxydation des hydrocarbures et la cathode pour la réduction de l'oxygène. Cette configuration originale permet de s'affranchir des problèmes d'étanchéité des configurations conventionnelles deux atmosphères, ainsi que d'éviter les contraintes sur l'épaisseur de l'électrolyte suivant la disposition des électrodes (coplanaires ou de part et d'autre de l'électrolyte). Cette configuration conduit à des dispositifs simplifiés du point de vue technologique, et donc moins coûteux.

Dans cette étude, les électrodes ont été déposées en couches épaisses par la technologie de sérigraphie sur des pastilles support d'électrolyte. Au niveau matériaux, des électrolytes à base de cérine (en particulier GDC et SDC) ont été utilisés afin de diminuer la température de fonctionnement des piles de type SOFC (par rapport à celles avec un électrolyte YSZ). Des électrodes à propriétés catalytiques bien spécifiques vis à vis du mélange gazeux, ont été aussi étudiés : cermets Ni - GDC ou Ni - SDC pour l'anode, cathodes à base de LSM, BSCF ou SSC. Les poudres initiales ainsi que les couches sérigraphiées ont été caractérisées (analyse de phase, microstructure, stabilité chimique, conductivité électrique...) par diverses méthodes physico-chimiques. Différentes piles ont été élaborées et testées dans un réacteur monochambre sous des mélanges air-propane. L'influence des conditions gazeuses (débit, composition) ainsi que de la température de fonctionnement sur les performances des piles a été étudiée. Compte tenu de nos conditions de test, les performances se sont avérées relativement modestes (densité de puissance maximale de l'ordre de 12 mW.cm^{-2}). Néanmoins, cette étude confirme la validité du concept des piles SOFC monochambres, et a aussi permis de développer un savoir-faire au niveau du laboratoire pour poursuivre les études sur cette thématique.