



**HAL**  
open science

# Elaboration, mise en forme et caractérisations de cellules électrochimiques convertissant l'énergie et fonctionnant à haute température (SOFC)

Dalya Al-Kattan

► **To cite this version:**

Dalya Al-Kattan. Elaboration, mise en forme et caractérisations de cellules électrochimiques convertissant l'énergie et fonctionnant à haute température (SOFC). Matériaux. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2016. Français. NNT : 2016TOU30269 . tel-01692379

**HAL Id: tel-01692379**

**<https://theses.hal.science/tel-01692379v1>**

Submitted on 25 Jan 2018

**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.



# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

---

Présentée et soutenue par **Dalya AL-KATTAN**

Le **25 mars 2016**

**Elaboration, mise en forme et caractérisations de cellules électrochimiques convertissant l'énergie et fonctionnant à haute température (SOFC)**

---

### **Ecole doctorale et discipline ou spécialité :**

ED SDM : Sciences et Génie des Matériaux

### **Unité de recherche :**

UMR 5085 Institut Carnot CIRIMAT

### **Directeurs de thèse :**

Patrick ROZIER                      Maître de Conférences – CIRIMAT, Toulouse  
Pascal LENORMAND                Maître de Conférences – CIRIMAT, Toulouse

### **Jury :**

Armelle RINGUEDE	Chargée de Recherche CNRS – ENSC, Paris	Rapporteur
Jean-Claude GRENIER	Directeur de Recherche – ICMCB, Bordeaux	Rapporteur
Gaëlle DELAIZIR	Maître de Conférences – SPCTS, Limoges	Examineur
Florence PETTINARI	Professeur – MC2, Cemes Toulouse	Examineur
Philippe LOURS	Professeur – ICA, Mines d'Albi	Examineur



***« Tu dois devenir l'homme que tu es. Fais ce que toi seul peux faire. Deviens sans cesse celui que tu es, sois le maître et le sculpteur de toi-même. »***

***Friedrich Nietzsche***



## **Remerciements**

*Ces travaux ont été réalisés au sein de l'équipe Revêtements et Traitements de Surface du Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des MATériaux (CIRIMAT) de l'Université Paul Sabatier à Toulouse.*

*Je tiens avant tout à remercier Philippe Tailhades pour m'avoir accueillie au sein du CIRIMAT.*

*J'adresse mes profonds remerciements à mes deux directeurs de thèse, Patrick Rozier, Maître de Conférences au CIRIMAT, et Pascal Lenormand, Maître de Conférences au CIRIMAT également, pour m'avoir fait confiance au cours de ces trois années. Je les remercie tous les deux pour avoir fait preuve d'un grand soutien à mon égard autant sur le plan scientifique qu'au niveau humain.*

*Je remercie Monsieur Philippe Lours, Professeur à l'école des Mines d'Albi, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de prendre part à ce jury et de le présider.*

*Mes remerciements vont également à Madame Armelle Ringuedé, Chargée de Recherche à l'école de Chimie ParisTech, ainsi que Monsieur Jean-Claude Grenier, Directeur de Recherche CNRS à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, pour les heures passées à lire ce manuscrit et pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail. Je souhaite également à remercier Madame Florence Pettinari, Professeur à l'Université de Toulouse/Cemes et Madame Gaëlle Delaizir, Maître de Conférences à l'Université de Limoges, pour avoir participé à ce jury et pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.*

*Merci à Madame Corinne Petit et à Monsieur Sall Sécou de l'Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé (ICPEES) à l'Université de Strasbourg, pour m'avoir accueillie au sein de leur équipe. Ils n'ont pas ménagé leur temps pour m'initier au domaine de la R.T.P. Tous deux m'ont apportée leurs conseils avisés lors de nos nombreuses discussions scientifiques.*

*Je tiens également à remercier sincèrement Monsieur David Neumeyer pour les caractérisations des échantillons par pyncométrie à hélium, ainsi que Monsieur Nicolas Ratel-*

*Ramond pour les caractérisations des échantillons par Diffractions des Rayons X par Micro-Source. Merci à tous deux.*

*Ma reconnaissance va également à Monsieur Claude Estournès, Monsieur Geoffroy Chevallier et Madame Isabelle Vauthier et toutes les personnes travaillants de près ou de loin à la PNF<sup>2</sup>. Votre sympathie et bonne humeur m'a permis de passer trois années dans un environnement de travail très agréable. Je tiens tout particulièrement à remercier Geoffroy pour son aide et pour m'avoir permis de réaliser un nombre conséquent d'échantillons par frittage SPS. Merci Claude pour les nombreux conseils et pour avoir porté un regard différent sur mes travaux grâce au partage de ses nombreuses connaissances.*

*Je tiens à remercier Madame Florence Ansart pour les nombreuses discussions que nous avons eues malgré toutes ses responsabilités.*

*Je remercie les personnels techniques du TEMSCAN Lucien, Laurent, Stephan et Claudie pour les observations microscopiques au MEB-FEG. Un grand merci également à Barbara pour toute ta patience et ta disponibilité dont tu as fait preuve lors des séances de microscopie. Merci également pour tes nombreux conseils toujours avisés.*

*Merci également à Marie-Claire pour ses conseils avisés et pour nos nombreuses discussions. Merci Benjamin pour les caractérisations par Diffraction des Rayons X. Merci Pierre pour m'avoir fait découvrir le monde de la réduction sous hydrogène j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler avec toi. Merci évidemment à Abdé et Vincent pour leur aide et leur soutien technique.*

*Merci également à l'équipe du secrétariat et de la comptabilité. Sans leur support technique et leur bonne humeur, rien n'aurait été possible! Merci donc à Nicole, Christiane, Murielle, Maryse et Nabila.*

*J'aimerais aussi remercier tous ceux avec qui j'ai partagé ces trois années de thèse qui incontestablement seront inoubliables : Zouzou, Lélé, Alexis, Bobby, Fafa, Romain, Flo, Guigui, Claire A., Aude, Candida et Laura pour leur bonne humeur quotidien. Enfin, les meilleures...je remercie chaleureusement Jess, Clairett et Imane pour leur soutien et leur amitié. Nous avons passées un peu plus de trois ans ensemble que de bons souvenirs à vos côtés, merci pour votre présence avant-pendant et après la soutenance impossible d'oublier,*

*vosre patience mais aussi votre humour m'ont permis d'aller jusqu'au bout...en espérant partager encore de nombreux voyages et de moments magiques.*

*Ma reconnaissance et mes remerciements les plus importants sont adressés à mes parents pour m'avoir toujours soutenu dans cette étape importante de ma vie. Vous m'avez inculqué la patience, la persévérance et la culture de non renoncement. Tant de fois cela a été difficile, tant de fois vous étiez là à mes côtés. Un grand merci à tous les deux. J'adresse également à mes deux grands frères Mohamed et Ahmed ma reconnaissance ; vous avez toujours su me motiver et me rassurer dans les moments de doutes, avec beaucoup de sagesse et de tendresse. Je remercie également mes deux grandes sœurs Rasha et Rana pour le soutien qu'elles m'ont apporté tout au long de ce travail et la gentillesse dont elles ont fait preuve le jour de ma soutenance jusqu'au bout vous avez toujours été là. Merci à toutes les deux.*

*Enfin je tiens à remercier Alain dont je ne pourrai mesurer ton soutien sans faille, merci pour ton soutien à toute épreuve tu as toujours cru en moi. Mes remerciements vont également à notre fils qui a su me rappeler les priorités dans ma vie et qui est le meilleur cadeau de thèse.*



---

## **Sommaire**

---

---



<b>Introduction .....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I .....</b>	<b>7</b>
<b>I.1. Les piles à combustible .....</b>	<b>9</b>
I.1.1. Evolution de la thématique Piles à Combustible (PAC) .....	9
I.1.2. Les avantages et inconvénients des piles à combustible .....	10
I.1.3. Principe de fonctionnement des piles à combustible .....	11
I.1.4. Les différents types de PAC .....	13
<b>I.2. Présentation de la pile à combustible à oxyde solide (SOFC)....</b>	<b>16</b>
I.2.1. Généralités .....	16
I.2.2. Constituants d'une cellule SOFC .....	17
I.2.2.a. Les matériaux d'électrolyte .....	17
I.2.2.b. Les matériaux de cathode .....	19
I.2.2.c. Les matériaux d'anode .....	21
I.2.2.d. L'interconnecteur .....	22
<b>I.3. Evolution des technologies .....</b>	<b>24</b>
I.3.1. La technologie tubulaire .....	24
I.3.2. La technologie monolithique .....	24
I.3.3. La technologie planaire.....	25
<b>I.4. Etat de l'art des piles SOFC à support métallique poreux .....</b>	<b>26</b>
I.4.1. Problématique et contexte .....	26
I.4.2. Elaboration de support mécanique par métallurgie des poudres.....	28
I.4.2.a. Généralités .....	28
I.4.2.b. Synthèse de la poudre.....	28
I.4.2.c. Procédés de mise en forme .....	29

I.4.2.d. Frittage .....	30
I.4.3. Les différents types de support métallique .....	32
I.4.4. Procédés de mise en forme de la cellule SOFC.....	34
I.5. Vers nos travaux .....	38

<b>Chapitre II .....</b>	<b>41</b>
<b>II.1. Synthèse par voie liquide.....</b>	<b>44</b>
II.1.1. Généralités.....	44
II.1.2. La voie « polymère ».....	45
<b>II.2. Protocole de synthèse de la poudre d'oxyde mixte .....</b>	<b>46</b>
II.2.1. Synthèse des poudres d'oxydes simples $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{Cr}_2\text{O}_3$ et $\text{NiO}$ .....	46
II.2.2. Synthèse de l'oxyde mixte à base de chrome (OMCr).....	54
II.2.2.a. Réduction de la poudre d'oxyde mixte à base de chrome .....	57
II.2.2.b. Introduction à la R.T.P. ....	58
II.2.2.c. Profils R.T.P. des oxydes simples $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{Cr}_2\text{O}_3$ et $\text{NiO}$ .....	58
II.2.3. Synthèse de la poudre d'oxyde mixte à base de cobalt (OMCo).....	61
II.2.3.a. Sélection de la composition .....	61
II.2.3.b. Synthèse de la poudre d'oxyde de cobalt $\text{Co}_3\text{O}_4$ .....	63
II.2.3.c. Synthèse de la poudre d'Oxyde Mixte à base de cobalt (OMCo) .....	65
II.2.3.d. Profils R.T.P. de la poudre d'oxyde de cobalt et d'oxyde mixte .....	68
<b>II.3. Elaboration du métal support sous forme massive .....</b>	<b>71</b>
II.3.1. Caractéristique du comportement thermique du précurseur oxyde du métal support.....	71
II.3.1.a. Mise en forme par SPS de la poudre d'OMCo .....	72
II.3.1.b. Essais de densification de la poudre d'OMCo par SPS .....	75
II.3.2. Analyses des massifs avant réduction .....	81
II.3.3. Obtention et caractérisation du support métallique.....	87
<b>II.4. Etude des propriétés électriques du support métallique.....</b>	<b>95</b>
<b>II.5. Conclusion .....</b>	<b>97</b>

<b>Chapitre III .....</b>	<b>99</b>
<b>III.1. Anode .....</b>	<b>101</b>
III.1.1. Généralités .....	101
III.1.2. Elaboration de la poudre composite NiO-YSZ .....	102
III.1.3. Réduction de la poudre NiO –YSZ .....	107
III.1.4. Mise en forme de l’anode par frittage flash .....	109
III.1.5. Etude du comportement au frittage de la poudre composite NiO-YSZ par dilatométrie .....	109
III.1.6. Etude des propriétés structurales et microstructurales des massifs .....	110
III.1.7. Obtention et caractérisation de l’anode.....	113
<b>III.2. Electrolyte .....</b>	<b>114</b>
III.2.1. Synthèse de la poudre d’électrolyte .....	114
III.2.2. Comportement de la poudre YSZ au frittage .....	115
III.2.2.a. Introduction .....	115
III.2.2.b. Etude dilatométrique de la poudre d’électrolyte YSZ .....	116
III.2.2.c. Densification de la poudre YSZ par SPS .....	117
<b>III.3. Conclusion .....</b>	<b>121</b>

<b>Chapitre IV .....</b>	<b>123</b>
IV.1. Introduction .....	125
IV.2. Démarche et premiers essais d'empilements.....	126
IV.2.1. Assemblage de plusieurs matériaux.....	126
IV.2.2. Empilements.....	127
IV.2.2.a. Compatibilité des matériaux à assembler .....	127
IV.2.2.b. Assemblage des parties « oxyde précurseur du métal support – oxyde précurseur d'anode » .....	127
IV.2.2.c. Assemblage des parties « oxyde précurseur d'anode – électrolyte » .....	129
IV.2.3. Conclusion.....	131
IV.3. Mise en forme d'une demi-cellule SOFC .....	131
IV.3.1. Généralités.....	131
IV.3.2. Préparation et mise en forme des échantillons .....	132
IV.3.2.a. Cycle de frittage 1100°C – 5' – 50 MPa.....	133
IV.3.2.b. Optimisation des paramètres de densification de l'empilement.....	138
IV.3.2.c. Résumé.....	146
IV.3.3. Réduction de la demi-cellule SOFC tout oxyde .....	146
IV.4. Conclusion .....	153
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>155</b>

<b>Annexes .....</b>	<b>163</b>
Analyses Thermique Différentielles (ATD) .....	165
Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG) .....	165
Mesures de surface spécifique par BET .....	165
Analyse dilatométrique .....	166
Diffraction des rayons X.....	167
Affinement de Rietveld.....	168
Diffraction des rayons X avec une micro-source.....	169
Microscopie Electronique à Balayage (MEB) .....	170
Microscopie Electronique à Balayage couplé au FIB.....	171
Microscopie Electronique en Transmission (MET).....	172
Fluorescence X.....	173
Calcul de densités relatives .....	173
Analyse par Réduction de la Température Programmée (R.T.P.) .	174
Analyse par pycnométrie à hélium .....	175
Spectroscopie XPS .....	176
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>179</b>

# Glossaire

<b>PAC</b>	Pile A Combustible
<b>OCV</b>	Open Circuit Voltage
<b>AFC</b>	Alkaline Fuel Cell
<b>PEMFC</b>	Polymer Exchange Membrane Fuel Cell
<b>DMFC</b>	Direct Methanol Fuel Cell
<b>PAFC</b>	Phosphoric Acid Fuel Cell
<b>MCFC</b>	Molten Carbonate Fuel Cell
<b>SOFC</b>	Solid Oxide Fuel Cell
<b>PCFC</b>	Proton Ceramic Fuel Cell
<b>YSZ (8YSZ)</b>	Zircone Yttrée (8% molaire $Y_2O_3$ – 92% molaire $ZrO_2$ )
<b>CGO</b>	Cérine Gadolinée $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,9}$
<b>TPB</b>	Triple Phase Boundary
<b>LSM</b>	Manganites de lanthane substitués au strontium $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$
<b>PLD</b>	Physical Vapor Deposition
<b>APS</b>	Atmospheric Plasma Spraying
<b>PVD</b>	Physical Vapor Deposition
<b>CVD</b>	Chemical Vapor Deposition
<b>HMTA</b>	Héxaméthylènetétramine
<b>Acac</b>	Acétylacétone
<b>ATG</b>	Analyse Thermo-Gravimétrique
<b>ATD</b>	Analyse Thermique Différentielle
<b>MEB</b>	Microscopie Electronique à Balayage
<b>OMCr</b>	Oxyde mixte à base de chrome
<b>EDX</b>	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
<b>PIPS</b>	Precision Ion Polishing System (amincissement par bombardement ionique)
<b>DRX</b>	Diffraction des Rayons X
<b>RTP</b>	Réduction en Température Programmée
<b>TCD</b>	Thermal Conductivity Detector

<b>ICPEES</b>	Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé
<b>OMCo (OM)</b>	Oxyde mixte à base de cobalt
<b>CTE</b>	Coefficient de Dilatation Thermique
<b>SPS</b>	Spark Plasma Sintering
<b>MET</b>	Microscope Electronique à Transmission
<b>XPS</b>	X-ray Photoelectron Spectrometry
<b>ICMCB</b>	Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux
<b>FIB</b>	Focused Ion Beam

---

# **Introduction**

---



D'après de récentes études menées par l'Organisation des Nations Unies, la population mondiale devrait atteindre plus de 8 milliards d'habitants en 2024 [1]. L'évolution considérable de la population provoque un besoin en énergie de plus en plus important.

Actuellement, les énergies utilisées proviennent essentiellement des ressources fossiles telles que le gaz naturel, le charbon et le pétrole. Elles sont utilisées comme combustible, principalement pour le chauffage, le transport et la production d'électricité. Bien que de nouvelles technologies d'extraction soient développées une pénurie de ces ressources est annoncée pour les années à venir. Leur utilisation pose des problèmes environnementaux tels que le rejet dans l'atmosphère de gaz polluants ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NO}_x$ , ou des chlorofluorocarbones) et de gaz à effet de serre ( $\text{CO}_2$ ), provoquant un réchauffement climatique.

Dans le cinquième rapport du Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (GIEC) une augmentation de la température terrestre moyenne comprise entre 2 et 6°C au cours du 21<sup>e</sup> siècle est prévue, si aucune action de réduction des émissions de  $\text{CO}_2$  n'est mise en place [2]. C'est dans ce contexte que plusieurs gouvernements signent différents protocoles (Kyoto 1997, Copenhague 2012, COP 21 2015) permettant de décider des mesures à mettre en place pour limiter le réchauffement climatique, comme par exemple de limiter les émissions de  $\text{CO}_2$  en réduisant l'utilisation d'énergies fossiles (objectif réduction de 80% dès 2050) [3].

Afin d'atteindre ces objectifs, la recherche et le développement de nouvelles sources d'énergies plus respectueuses de l'environnement, comme les énergies renouvelables (éolien, hydraulique et le photovoltaïque), sont développés [4]. Ce sont des énergies inépuisables, qui cependant possèdent un caractère intermittent qui pose des problèmes en termes de qualité ou encore de stabilité de fonctionnement des réseaux électriques qu'elles alimenteront.

Afin de minimiser ces problèmes, des systèmes de stockage d'énergies produites par ces sources sont envisagés. Ils permettent d'emmagasiner l'énergie générée et la restituer lorsque les utilisateurs en expriment la nécessité. Il existe différents moyens de stockage mécanique (barrage hydroélectrique, station de transfert d'énergie par pompage et par air comprimé), électromagnétique (bobines supraconductrices), thermique et électrochimique (batteries, supercondensateurs) parmi lesquels les piles à combustible utilisant l'hydrogène

en tant que vecteur énergétique [5, 6]. Pour répondre aux exigences des domaines d'application mobiles, transports ou stationnaires (téléphonie, voitures, cogénération), différents types de piles à combustible sont développés.

Parmi elles, les piles SOFC (Solid Oxide Fuel Cells) apparaissent prometteuses compte tenu de leur fonctionnement à haute température (800 – 1000°C) permettant d'associer aux phénomènes de conversion habituels le processus de cogénération (production d'électricité et de chaleur simultanément) et aboutissant à des rendements énergétiques parmi les plus élevés [7].

Pour rendre compétitive la filière SOFC, il est nécessaire de diminuer la température de fonctionnement entre 700 et 800°C afin de limiter les dégradations occasionnées par les hautes températures tout en préservant la combinaison des deux modes de production d'énergie (électricité et chaleur). Cependant, abaisser de 200 ou 300°C la température de fonctionnement impose par là même, de revoir la nature et les caractéristiques des matériaux, afin d'assurer outre le maintien des performances, l'intégrité de la cellule SOFC [8].

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à la pile à combustible SOFC de type planaire de troisième génération caractérisée par l'utilisation d'un support métallique poreux sur lequel sont empilés les matériaux actifs, électrodes et électrolyte. Cette configuration permet de diminuer significativement l'épaisseur des matériaux céramiques des cœurs de piles SOFC, réduisant le coût de production de ces systèmes et la température de fonctionnement. Les travaux antérieurs effectués au laboratoire ont permis de montrer que l'élaboration (par chimie douce) et la mise en forme de tels systèmes étaient possibles [9 - 13]. Toutefois, la problématique réside essentiellement dans le choix de la température de mise en forme de la cellule, qui doit permettre l'obtention d'un électrolyte dense tout en préservant l'intégrité du métal poreux.

Pour lever ce verrou, nous proposons une démarche innovante qui consiste à élaborer et mettre en forme une cellule SOFC à partir de l'empilement de précurseurs oxydes pouvant être traités à haute température. L'empilement sera ensuite réduit sous hydrogène à température modérée pour générer les parties métalliques. Par cette technique il sera possible de s'affranchir de l'incompatibilité des températures de mise en forme des matériaux, de conserver l'intégrité mécanique du métal support et de densifier l'électrolyte. Pour valider cette démarche, ces travaux se focalisent sur la réalisation d'une demi-cellule

incluant le métal poreux et l'électrolyte, les deux composants présentant des conditions d'élaboration incompatibles.

Les matériaux seront synthétisés par voie sol-gel, bien maîtrisée au laboratoire, et la mise en forme des matériaux sera effectuée par frittage flash méthode dite « non conventionnelle ». Dans un premier temps les études seront réalisées sur les composants séparés puis, dans un second temps le savoir-faire sera transposé à l'élaboration d'une demi-cellule SOFC en une seule étape.

La présentation de ces travaux est divisée en quatre parties :

- Le Chapitre I décrit le contexte de l'étude, les différents types de piles à combustible et plus particulièrement la pile à combustible SOFC. La nature et les caractéristiques des composants constituant le cœur de pile seront également présentées. Les différents types de supports métalliques poreux feront l'objet d'une étude détaillée.
- Le chapitre II décrit la synthèse, la mise en forme par frittage flash et la réduction de la poudre oxyde précurseur du métal poreux.
- Le chapitre III traite de l'élaboration et l'obtention des matériaux précurseurs de l'anode et de l'électrolyte.
- Après obtention des constituants séparément, le chapitre IV présente l'optimisation des paramètres de traitement de frittage, en vue de l'obtention du précurseur oxyde de la demi-cellule puis, après réduction, de la demi-cellule SOFC.
- L'ensemble des procédés de synthèse, de mise en forme, de caractérisation et de réduction utilisés au cours de ces travaux sont présentés en Annexes.



---

## **Chapitre I**

### **Introduction bibliographique**

---



## I.1. Les piles à combustible

### I.1.1. Evolution de la thématique Piles à Combustible (PAC)

La découverte du principe de conversion du mélange oxygène-hydrogène en électricité remonte au milieu du XIX<sup>e</sup> siècle. Christian Friedrich Schönbein menant des expériences sur l'électrolyse de l'eau constate ainsi que lors de l'arrêt du générateur électrique, un courant spontané circule en sens contraire du précédent [14]. En 1839, la première pile (Figure I. 1) fut réalisée par le physicien Sir William Grove [15]. Il s'agissait d'une pile hydrogène/oxygène opérant en milieu acide sulfurique dilué, en contact avec des électrodes de platine. Elle resta pendant de nombreuses années dans l'oubli au profit du développement d'autres générateurs tels que les accumulateurs au plomb par exemple et les moteurs thermiques.

Ce n'est qu'à partir des années 1930, grâce aux travaux de l'ingénieur anglais F.T. Bacon [16] qu'un regain d'intérêt est suscité. Il construit une pile hydrogène/oxygène à électrolyte alcalin avec un rendement énergétique voisin de 60%. Néanmoins, les coûts de fabrication très élevés sont un obstacle important à l'utilisation des piles à combustible qui s'avère restreinte au domaine du spatial notamment pour les missions Gemini et Apollo en 1963 et 1968. En 1973, date des premiers chocs pétroliers, apparaît la nécessité pour différents pays d'être indépendants sur le plan énergétique. En 1990, la prise de conscience de l'utilisation des ressources énergétiques de la planète, l'aggravation des problèmes environnementaux (pollution et effet de serre), ainsi que l'augmentation des besoins énergétiques à l'échelle mondiale donnent un nouvel essor à la technologie des PAC.

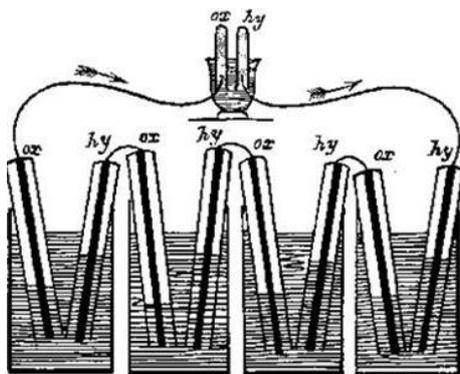


Figure I. 1 : Dessin de la pile à combustible de Sir William Grove [15]

### I.1.2. Les avantages et inconvénients des piles à combustible

Bien que différents types de technologies (décrites dans la suite) soient développées dans le domaine des piles à combustible, elles répondent toutes au même principe de base, entraînant l'existence de caractéristiques communes que ce soit en terme d'avantages mais aussi d'inconvénients :

#### ○ **Avantages**

**Ajustable** : Les piles à combustible ont l'avantage d'être modulables dans le sens où leur taille peut être ajustée facilement en fonction de l'application visée et des gammes de puissances nécessaires (par exemple du téléphone portable (1 W) jusqu'au stockage stationnaire (1 MW)).

**Propre** : Les piles à combustible sont respectueuses de l'environnement. Elles rejettent moins de gaz nocifs ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ) ou de particules polluantes que les moteurs thermiques classiques.

**Silencieuse** : Le cœur de pile ne comporte pas de parties mobiles, son fonctionnement est donc silencieux contrairement aux moteurs ou turbines à gaz.

**Haut rendement énergétique** : La spécificité de tous les systèmes électrochimiques réside dans le fait que grâce à la conversion directe de l'enthalpie libre de la réaction chimique en énergie électrique, les pertes dues aux différentes étapes des autres systèmes (combustion puis conversion de la chaleur de combustion en énergie mécanique et, de l'énergie mécanique en énergie électrique) sont évitées. L'énergie non convertie directement en énergie électrique est émise sous forme de chaleur elle-même pouvant être ensuite utilisée (cogénération), par exemple pour le chauffage domestique. Les piles à combustible utilisées en mode cogénération permettent d'atteindre des rendements énergétiques de 85% bien supérieurs à ceux des moteurs thermiques (30 à 35%).

#### ○ **Inconvénients**

**Coûts** : Quel que soit le système, les matériaux utilisés sont onéreux (métaux précieux, terres rares,...) et leur mise en forme est complexe [12].

**Durées de vie** : Les dégradations entraînées par le fonctionnement à haute température sont à l'origine d'une diminution des performances électriques impliquant une limitation de la durée de vie des piles à combustible (estimée à 5 années).

### I.1.3. Principe de fonctionnement des piles à combustible

Le principe de fonctionnement (Figure I. 2) d'une pile à combustible correspond à un procédé électrochimique convertissant l'énergie chimique, provenant de la réaction d'oxydo-réduction entre un combustible (l'hydrogène) et un comburant (l'oxygène), en énergie électrique (équation 1).

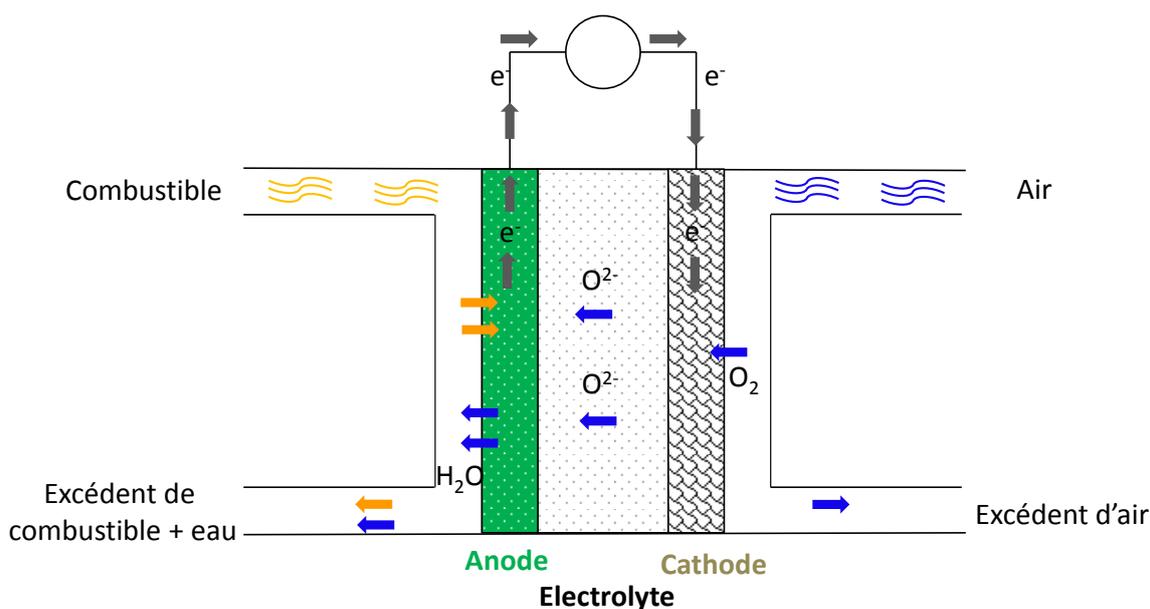
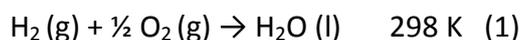


Figure I. 2 : Schéma du principe de fonctionnement d'une pile à combustible utilisant un électrolyte conducteur anionique (ions  $\text{O}^{2-}$ )

La réaction globale d'un système « hydrogène/oxygène » (Réaction (1)) est caractérisée par deux grandeurs :

- L'enthalpie de la réaction notée  $\Delta rH$

Avec  $\Delta rH = \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})} - \Delta_f H_{\text{H}_2(\text{g})} - \Delta_f H_{\text{O}_2(\text{g})} = -285,83 \text{ kJ/mol}$  (à 298 K) (issus des tables de données thermodynamique).

- L'enthalpie libre notée  $\Delta rG$

Avec  $\Delta rG = \Delta rH - T\Delta rS = -237,2 \text{ kJ/mol}$  (à 298 K) ( $\Delta rS$  étant l'entropie de la réaction chimique).

La Réaction (1) est spontanée ( $\Delta rG < 0$ ) et la cellule dégage de la chaleur ( $\Delta rH < 0$ ).

La variation de l'enthalpie libre, dans les conditions standards, notée  $\Delta rG^\circ$  d'une réaction d'oxydo-réduction est liée à la force électromotrice ( $\Delta E^\circ$ ) de la pile par la relation 2 :

$$\Delta rG^\circ = -n F \Delta E^\circ \quad (2)$$

Avec  $n$  correspondant au nombre d'électrons échangés lors des réactions d'oxydo-réduction ( $n = 2$ ),  $F$  la quantité d'électricité associée à une mole d'électrons (constante de Faraday) 96485 C/mol et  $\Delta E^\circ$  la force électromotrice (V).

De cette équation (2) on peut en déduire la force électromotrice de la pile correspondant à la tension maximale délivrée par la cellule :

$$\begin{aligned} \Delta E^\circ &= -\Delta rG^\circ/nF = 237230 / 2 \times 96500 \\ &= 1,23 \text{ V} \quad (3) \end{aligned}$$

Lorsque la pile débite du courant la tension aux bornes chute, l'équation devient :

$$E = \Delta E^\circ_{(i=0)} - \sum \eta_{\text{électrodes}} - \sum Ri \quad (4)$$

Avec  $\Delta E^\circ$  la force électromotrice en circuit ouvert,  $\eta$  la somme des surtensions anodique et cathodique et  $R$  la chute ohmique dans l'électrolyte.

Le comportement électrochimique est généralement représenté sur une courbe de polarisation représentant la tension en fonction de la densité de courant (Figure I. 3).

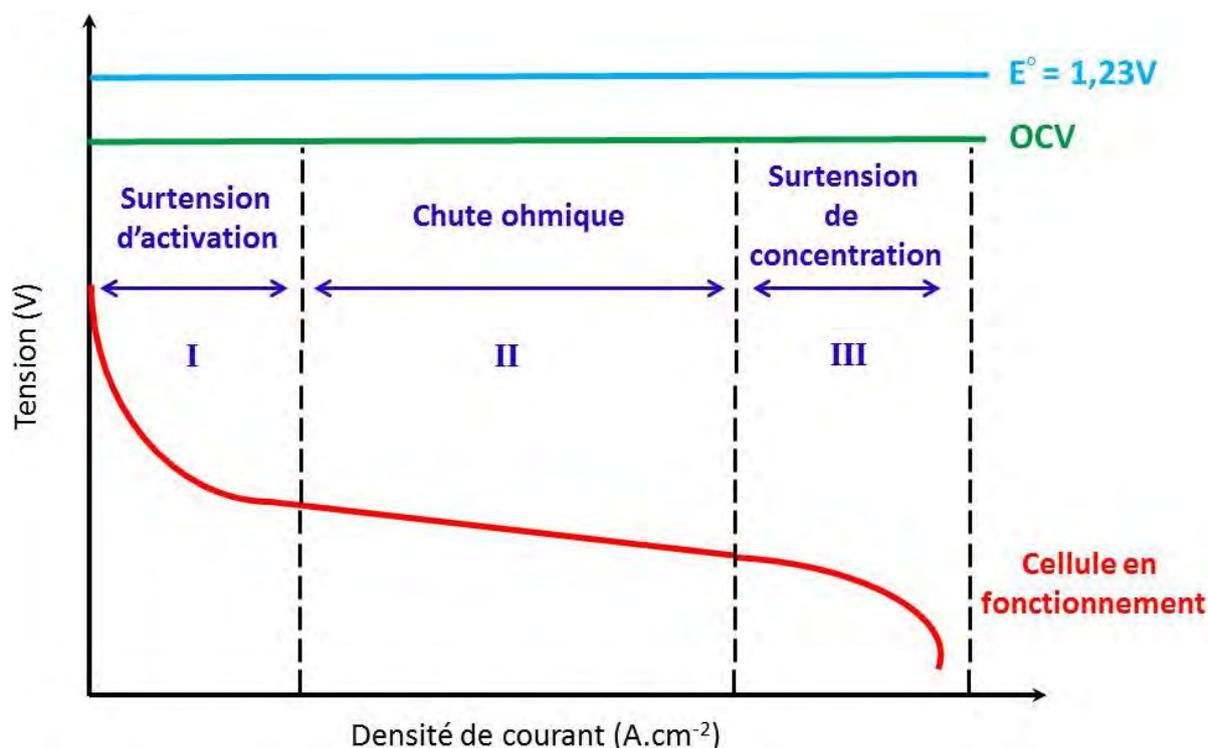


Figure I. 3 : Courbe de polarisation tension en fonction de la densité de courant

Les deux surtensions sont issues des polarisations d'activation (zone I) et de concentration (zone III). Les pertes ohmiques (zone II) sont principalement dues à la

résistance que rencontre le flux d'ions en traversant l'électrolyte (phénomène prépondérant) et à la résistance que rencontrent les électrons dans les électrodes et le circuit électrique [17].

La résistance ionique de l'électrolyte ( $R = e/(\sigma_{\text{ionique}}*S)$ ) dépend de la nature du matériau (conductivité ionique intrinsèque  $\sigma_{\text{ionique}}$ ), de la température d'utilisation ( $\sigma_{\text{ionique}} = f(T)$ ) et du facteur de forme  $e/S$  avec  $e$  l'épaisseur et  $S$  la surface.

Quel que soit le type de technologie considéré, le cœur de pile est constitué de trois composants : deux électrodes (anode et cathode) séparées par un électrolyte (Figure I. 4).

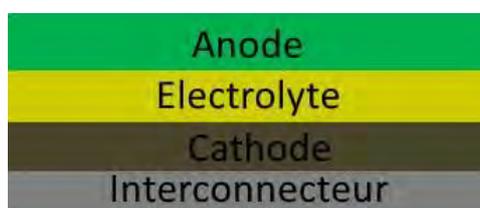


Figure I. 4 : Schéma général du cœur de pile des PAC

Pour répondre à différents types d'applications et bien que le principe de fonctionnement reste identique, différentes technologies ont été développées. Se différenciant essentiellement par la nature de l'électrolyte, elles permettent de développer des systèmes de rendements différents associant ou non la cogénération, mais aussi pouvant balayer une large gamme de température d'utilisation (60 – 1000°C). Si les critères essentiels restent identiques, le changement de nature de l'électrolyte provoque ainsi de grandes différences dans le choix de l'ensemble des matériaux mais également des configurations de cellules impliquant une distinction claire de différents systèmes tous relevant de la famille des PAC.

#### **I.1.4. Les différents types de PAC**

Les piles à combustible sont classées en fonction de la nature de l'électrolyte et de la température de fonctionnement. Ce sont ces caractéristiques (Tableau I. 1 et Tableau I. 2) qui vont par ailleurs conditionner les domaines d'applications de chaque PAC.

On distingue les piles « basses températures » fonctionnant entre 60 et 200°C. Dans cette catégorie, on trouve les piles à électrolyte alcalin (AFC) utilisées depuis le début des années

1940 notamment dans le domaine du spatial. Les problèmes liés à la gestion d'un électrolyte liquide corrosif ont limité leur progression. Dans cette même catégorie, il y a les piles à membrane polymère échangeuse de protons (PEMFC). Elles sont utilisées dans le domaine du transport, le stationnaire et de la téléphonie. Leur coût élevé (dû principalement à l'utilisation du platine) et leur faible durée de vie, sont les deux principaux freins à leur développement. Les piles à méthanol direct (DMFC) se différencient des PEMFC par le fait que le combustible est liquide (méthanol), il reste le problème majeur compte tenu de sa toxicité. Elles sont principalement développées dans les applications telles que le portable et l'automobile (Honda, Toyota). Les piles à acide phosphorique (PAFC) ont l'avantage de pouvoir travailler en cogénération avec du gaz naturel. Cependant l'utilisation de l'acide phosphorique liquide comme électrolyte limite leur durée de vie compte tenu de son évaporation et de la corrosion des électrodes en milieu acide.

On trouve ensuite les piles travaillant à « hautes températures » (600 – 1000°C). Parmi elles il y a les piles à carbonates fondus (MCFC) qui sont constituées d'un milieu électrolytique relativement stable et non volatil compatible avec une température de fonctionnement d'environ 650°C. L'utilisation d'un électrolyte très corrosif et son évaporation à haute température limitent leur durée de vie. Leur domaine d'utilisation est limité au stationnaire. Les piles PCFC et SOFC sont toutes les deux constituées d'un électrolyte solide avec respectivement une conduction protonique et anionique. Concernant les PCFC la vapeur d'eau est produite du côté cathodique pour des températures de fonctionnement variant de 400 à 600°C. Les SOFC ont un rendement électrique élevé essentiellement en cogénération où il peut atteindre 85% [18, 19]. Elles peuvent être utilisées aussi bien avec de l'hydrogène qu'avec du gaz naturel ce qui leur confère une grande flexibilité quant au choix du combustible. De plus, les SOFC étant des piles « tout solide », les problèmes liés à la corrosion et à l'évaporation de l'électrolyte sont limités. Même si leur industrialisation est croissante des développements sont toujours à l'étude à l'échelle du laboratoire afin de lever les verrous technologiques qui seront détaillés ultérieurement.

Type de pile	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC
<b>Nom</b>	Alkaline Fuel Cell	Polymer Exchange Membran Fuel Cell	Direct Methanol Fuel Cell	Phosphoric Acid Fuel Cell
<b>Electrolyte</b>	Solution KOH	Membrane polymère	Membrane polymère	Acide phosphorique
<b>T° fonctionnement</b>	60-100°C	40-100°C	60-120°C	200°C
<b>Combustible</b>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> (pur ou reformé)	Méthanol	H <sub>2</sub> (pur ou reformé)
<b>Oxydant</b>	O <sub>2</sub> (pur)	Air	Air	Air
<b>Applications</b>	Transports, spatial	Mobiles, transports, stationnaire	Mobiles	Stationnaire
<b>Avantages</b>	-	Durée de vie	Durée de vie	Cogénération
<b>Inconvénients</b>	Electrolyte corrosif	Coûts des matériaux	Puissance limitée	Durée de vie limitée, métaux nobles
<b>Rendement total</b>	≈ 35%	≈ 35%	≈ 35%	≈ 40%

Tableau I. 1 : Principales caractéristiques et domaine d'application des piles à combustible basse et moyenne température

Type de pile	MCFC	SOFC	PCFC
<b>Nom</b>	Molten Carbonate Fuel Cell	Solid Oxide Fuel Cell	Proton Ceramic Fuel Cell
<b>Electrolyte</b>	Métaux alcalins	Céramique	Céramique
<b>T° fonctionnement</b>	650°C	600-1000°C	400-600°C
<b>Combustible</b>	H <sub>2</sub> (pur ou reformé)	H <sub>2</sub> (pur ou reformé)	H <sub>2</sub> (pur ou reformé)
<b>Oxydant</b>	Air	Air	Air
<b>Applications</b>	Stationnaire	Stationnaire (transport)	Stationnaire
<b>Avantages</b>	Cogénération	Cogénération	Cogénération
<b>Inconvénients</b>	Electrolyte corrosif	Coûts des matériaux, étanchéité	Fortes surtensions cathodiques
<b>Rendement total</b>	≈ 50%	> 80%	≈ 60%

Tableau I. 2 : Principales caractéristiques et domaine d'application des piles à combustible haute température fonctionnant en cogénération

Si le fonctionnement à haute température présente des avantages, il induit aussi des inconvénients tels que la dégradation mécanique des matériaux liée à des différences de coefficients de dilatation thermique, la formation de phases isolantes aux interfaces électrode/électrolyte, ou encore le coût important liés aux matériaux et à la réalisation des systèmes [17].

Pour remédier à ces inconvénients, les travaux de recherche s'orientent vers le développement de piles SOFC fonctionnant à plus basses températures (700 – 800°C). Une telle température permettra d'une part l'utilisation de matériaux moins onéreux, d'autre part de réduire la réactivité entre les éléments et de limiter leur dégradation mécanique ce qui permet d'accroître la durée de vie de la cellule.

## I.2. Présentation de la pile à combustible à oxyde solide (SOFC)

### I.2.1. Généralités

Une cellule SOFC consiste en un assemblage de deux électrodes poreuses séparées par un électrolyte dense assurant la séparation physique du combustible (principalement méthane ou hydrogène) et du comburant (oxygène de l'air).

L'association de ces monocellules par des interconnecteurs (Figure I. 5) permet ensuite de contrôler la puissance électrique qui est proportionnelle au nombre de monocellules.

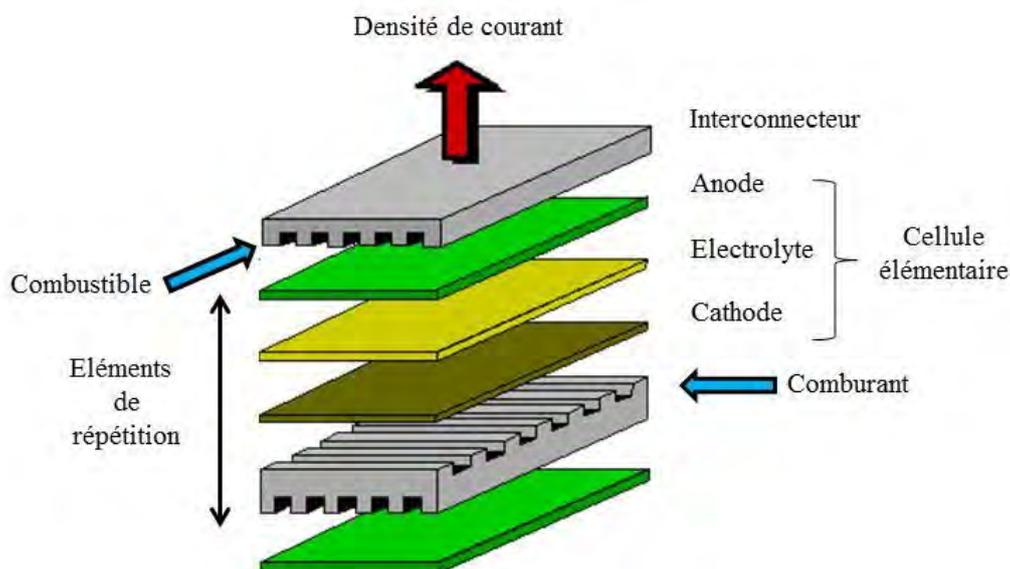


Figure I. 5 : Schéma d'un élément de répétition de pile à géométrie plane (adapté de [7])

## I.2.2. Constituants d'une cellule SOFC

Le cœur des piles SOFC est constitué de trois compartiments : l'électrolyte, l'anode et la cathode. L'atmosphère et la température de fonctionnement des électrodes et de l'électrolyte impose un cahier des charges très précis. Ainsi, le choix des matériaux doit prendre en compte les aspects de compatibilité mécanique et chimique et permettre d'associer les meilleures performances en termes de conductivité électronique et ionique [20, 21]. Le rôle particulier de chaque constituant va ainsi induire des contraintes tant au niveau de la nature du matériau que du contrôle de la microstructure.

### I.2.2.a. Les matériaux d'électrolyte

Le matériau d'électrolyte doit être un conducteur ionique des ions  $O^{2-}$  et assurer son rôle de séparateur entre les compartiments anodique et cathodique afin d'empêcher le contact direct entre combustible et comburant. A ce titre, sous sa forme massive, il doit être exempt de toute porosité interconnectée et traversante. Outre ces fonctions essentielles, il doit aussi présenter une bonne stabilité chimique aux hautes températures dans des milieux oxydant et réducteur, tout en conservant de bonnes propriétés mécaniques.

Le matériau de référence pour les SOFC est la zircone yttrée (YSZ) de formule  $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$  [22, 23]. La substitution de  $Y^{3+}$  à  $Zr^{4+}$  à 8% molaire d' $Y_2O_3$ , permet de stabiliser la variété cubique type fluorine (Figure I. 6) dans un large domaine de température réduisant ainsi les contraintes mécaniques liées aux transitions structurales entre polymorphes de  $ZrO_2$ . De plus, cette substitution est associée, pour assurer l'électroneutralité du composé, à la création de lacunes en oxygène qui est à l'origine de la conductivité ionique de ce matériau [24].

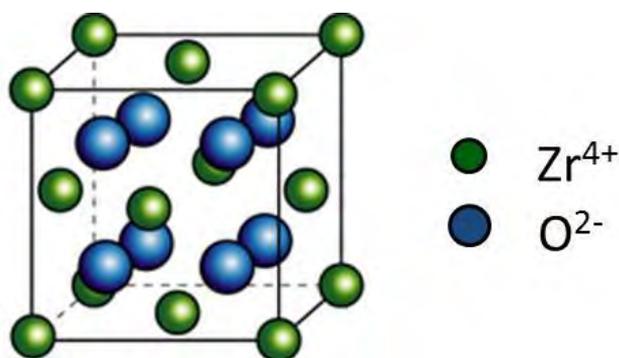


Figure I. 6 : Structure fluorine de  $ZrO_2$

Différentes études ont montré que les meilleures performances sont obtenues pour un taux de substitution de 8% molaire en  $Y_2O_3$  (8YSZ) [25], permettant d'atteindre à  $1000^\circ C$  une conductivité ionique d'environ  $0,2 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  (Figure I. 7) [26 - 29] qui cependant, n'est plus que de  $0,03 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  à  $800^\circ C$  (Figure I. 7) [30].

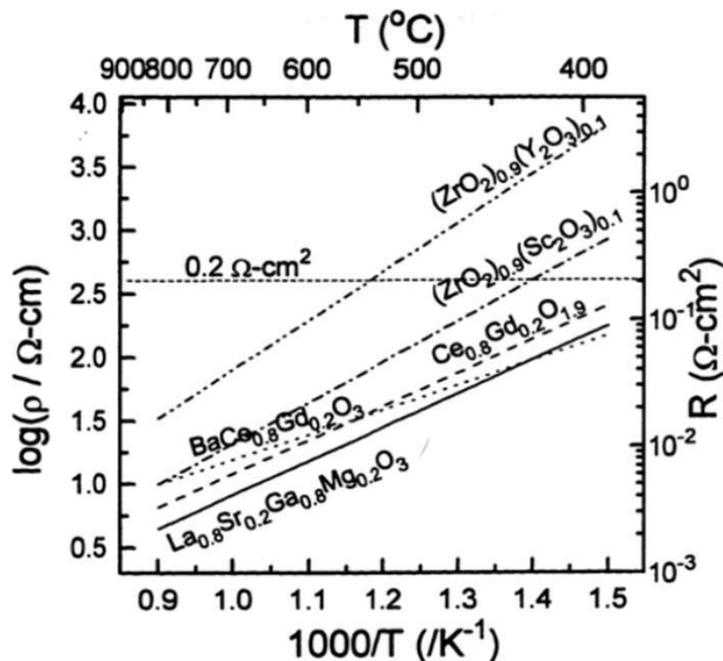


Figure I. 7 : Conductivité ionique de différents matériaux d'électrolyte en fonction de la température [31]

Les électrolytes à base de cériine gadolinée,  $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,9}$  notés CGO sont également utilisés en raison de leur bonne conductivité ionique à basse température [32 - 34]. A  $500^\circ C$  ce matériau présente une conductivité ionique équivalente à celle d'YSZ à  $700^\circ C$  soit de  $10^{-2} \text{ S/cm}$  [31]. Néanmoins au-delà de  $700^\circ C$  sous atmosphère réductrice ( $p_{O_2} \approx 10^{-20} \text{ atm}$ )  $Ce^{4+}$  se réduit en  $Ce^{3+}$  ce qui entraîne l'apparition d'une conductivité électronique incompatible avec la fonction d'électrolyte. Ainsi, l'utilisation de ce matériau est restreinte à des technologies visant une température de fonctionnement inférieure à  $700^\circ C$  [34, 35].

On peut également citer les oxydes à structure apatite ( $Ln_{10-x}(XO_4)_6O_{2+\delta}$ ) à base de germanium ou de silicium, présentant des propriétés de conduction ionique bien meilleures que la zircone yttrée à  $600^\circ C$  mais dont la synthèse reste difficile, essentiellement en raison de températures de synthèse et de frittage élevées  $> 1300^\circ C$  [36, 37]. De plus, la présence de phases isolantes telles que  $La_2SiO_5$  et  $La_2Si_2O_7$ , dues à la décomposition des oxydes à structure apatite [38], est généralement observée aux joints de grains et diminue les performances de la cellule.

### 1.2.2.b. Les matériaux de cathode

La cathode est l'électrode où a lieu la réaction de réduction électrochimique de l'oxygène. Elle doit être poreuse afin de permettre l'acheminement des gaz. La réaction de réduction nécessite que le matériau de cathode soit un bon conducteur électronique. Les points électro-chimiquement actifs de l'électrode sont les points de triples contacts notés TPB (Triple Phase Boundary) [39, 40]. Ce sont les lieux où sont simultanément localisés le matériau conducteur électronique, un matériau conducteur ionique (électrolyte) et l'oxygène de l'air ayant diffusé au travers de la porosité de l'électrode devant donc être ouverte et interconnectée (Figure I. 9 (a)). La zone électro-active s'en trouve très limitée.

Pour augmenter le nombre de point de triple contact, un matériau composite associant un composant conducteur électronique (LSM –  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ) et un conducteur anionique YSZ ( $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ) peut être utilisé. Dans ce cas les zones de triple contact se trouvent délocalisées dans l'ensemble de l'électrode (Figure I. 9 (b)) [41, 42].

Parmi l'ensemble des matériaux proposés, les oxydes de structure pérovskite de formulation  $\text{ABO}_3$  (Figure I. 8), où les sites A sont occupés par une terre rare (en général le lanthane ou un alcalino-terreux), et les sites B sont occupés par un métal de transition (Fe, Co, Ni, Mn, Cu) sont les plus étudiés.

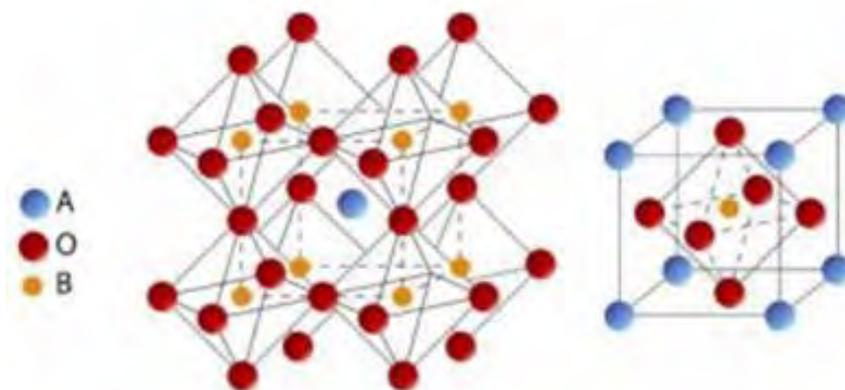


Figure I. 8 : Structure pérovskite de type  $\text{ABO}_3$  [43]

Parmi les pérovskites, le matériau le plus étudié est le manganite de lanthane substitué au strontium  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  [9, 44]. Ce matériau possède une conductivité électronique élevée [45] d'environ  $130 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  à  $700^\circ\text{C}$  [46 - 48] et un coefficient de dilatation thermique ( $\approx 11\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [49]) très proche de celui de la zircone yttrée ( $10,5\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [50]), l'électrolyte le plus utilisé. Certains auteurs mettent en évidence de meilleures performances

par l'élaboration d'électrodes composites LSM/YSZ avec une compatibilité thermo-mécanique associant de bons conducteurs électronique et ionique permettant d'augmenter les zones de points triples [51 - 53].

Enfin, par utilisation d'un conducteur mixte ionique/électronique, l'élargissement de la zone électro – active à tout le volume de l'électrode balayé par l'oxygène gazeux est obtenu (Figure I. 9 (c)), la notion de point triple n'ayant plus de sens dans ce cas [54].

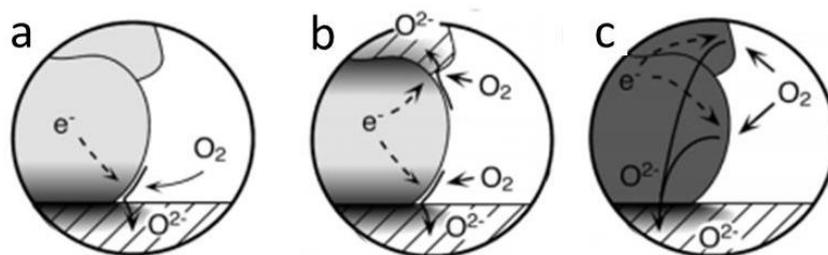


Figure I. 9 : Réduction de l'oxygène à la cathode dans le cas d'un matériau conducteur électronique pur (a), d'un matériau composite constitué d'un conducteur ionique et d'un conducteur électronique (b) et d'un matériau conducteur mixte (c) [39]

En plus des caractéristiques inhérentes au fonctionnement de la cathode (catalyse de la réduction, bonne conductivité électronique et ionique), la solution retenue pour cette électrode doit présenter une grande stabilité chimique en milieu oxydant et une faible réactivité vis – à – vis des autres matériaux constituant la cellule afin d'éviter la formation de phases secondaires résistives [55].

Enfin, les conditions d'usages (haute température) imposent que les constituants de la cathode, mais aussi plus généralement, de l'ensemble de la cellule présentent des propriétés thermo-mécaniques similaires afin d'éviter des contraintes et/ou déformations lors des cycles en température [56, 57].

Les matériaux conducteurs mixtes généralement utilisés sont LSMC ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ ), LSCF ( $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ) et LSMF ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ) [58, 59]. Ces matériaux présentent de bonnes valeurs de conduction ionique ( $\approx 0,03 \text{ S.cm}^{-1}$ ) et électronique ( $\approx 400 \text{ S.cm}^{-1}$ ). Néanmoins leurs coefficients de dilatation thermique ( $> 15.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) très éloignés de celui de l'électrolyte, fragilise la tenue mécanique de l'empilement et modifie les interfaces électrodes/électrolyte [60].

L'inconvénient majeur et commun à tous ces matériaux est leur importante réactivité chimique à haute température ( $> 1200^\circ\text{C}$ ) avec YSZ, entraînant la formation de phases

secondaires isolantes [61 - 66]. Pour éviter cela, une couche de cérine gadolinée (CGO) est déposée à l'interface électrolyte – cathode, comme barrière de diffusion entre le lanthane et la zircone.

Depuis quelques années les phases de Ruddlesden-Popper (RP) de formule générale  $A_{n+1}M_nO_{3n+1}$  [11, 67] ont été proposées comme matériaux de cathode [54, 65]. Outre leurs bonnes propriétés de conduction électroniques et ioniques les nickelâtes de lanthanides,  $Ln_2NiO_{4+\delta}$  (avec  $Ln = La, Pr, Nd$ ) [68 - 70], ont des propriétés électrochimiques encourageantes [71 - 73]. De plus, ces matériaux ont l'avantage d'avoir un coefficient de dilatation thermique très proche ( $13.10^{-6} K^{-1}$ ) [65] de celui d'YSZ, contrairement aux matériaux présentés précédemment.

### **I.2.2.c. Les matériaux d'anode**

L'anode est l'électrode où se produit l'oxydation du combustible (l'hydrogène) permettant la production des électrons. Elle doit présenter une porosité ouverte traversante d'au moins 30% volumique [12], [74 - 76] pour permettre l'acheminement des gaz à l'interface électrolyte/anode et l'évacuation de l'eau formée sous forme de vapeur lors du fonctionnement de la pile [77].

Comme le matériau de cathode, le matériau d'anode doit avoir une conduction électronique élevée (d'au moins  $100 S.cm^{-1}$ ) [11] à la température de fonctionnement de la cellule, doit être chimiquement et morphologiquement stable sous atmosphère réductrice et présenter un coefficient de dilatation thermique proche de celui des autres composants afin de minimiser les contraintes thermo-mécaniques.

Parmi les différentes solutions proposées, le cermet Ni-YSZ associant une phase nickel métallique conductrice électronique et le matériau d'électrolyte YSZ est le plus utilisé [77 - 79]. Le nickel métallique permet d'obtenir de très bonnes propriétés de conductivité électronique tout en assurant le rôle de catalyseur de la réaction d'oxydation, tandis qu'YSZ permet l'obtention d'une conductivité ionique élevée tout en assurant l'affinité chimique entre l'anode et l'électrolyte.

L'utilisation de cermet contenant 40 à 60% volumique de Ni permet d'atteindre la percolation électronique tout en maintenant la percolation ionique et préservant la possibilité de maintenir une porosité ouverte suffisante [47]. Il existe cependant des problèmes majeurs qui peuvent se produire à haute température et sur des longues durées

de fonctionnement (> 1000 h), à savoir la coalescence et l'agglomération dues au frittage des particules de nickel [80], entraînant une dégradation des performances électriques de la pile.

De plus, une ré-oxydation du nickel est souvent observée, engendrant la dégradation prématurée de la cellule [81]. Cette ré-oxydation est essentiellement liée au faible approvisionnement en hydrogène, à une mauvaise étanchéité de l'électrolyte ou encore à la présence des vapeurs d'H<sub>2</sub>O. De plus, lors du fonctionnement il est observé par des auteurs l'agglomération et la coalescence des grains de nickel [82, 83] conduisant à la diminution des chemins percolants et donc à la diminution de la conductivité électronique [35].

Le nickel ayant tendance à catalyser la réaction de formation du carbone lors de l'utilisation d'hydrocarbures tel que CH<sub>4</sub> (cokage hydrocarboné), il est parfois remplacé par le cuivre [84, 85] malgré son faible pouvoir catalytique.

Pour limiter les phénomènes d'oxydation, le nickel est parfois remplacé par le cobalt [86] mais son coût reste un problème majeur.

#### **I.2.2.d. L'interconnecteur**

Les interconnecteurs ont pour rôle d'assurer le contact électronique entre les cellules élémentaires. Ils doivent présenter une conductivité électronique élevée [87] afin de minimiser les pertes. Leur stabilité chimique sous atmosphères réductrice et oxydante en termes de structure et de microstructure est une caractéristique importante. Ils doivent également être étanches et imperméables aux gaz afin d'éviter tout mélange entre le combustible et le comburant, et présenter un coefficient de dilatation thermique compatible avec ceux des autres composants de la cellule pour minimiser les contraintes thermo-mécaniques.

Afin de favoriser la production à grande échelle de l'interconnecteur, il est nécessaire que sa mise en œuvre soit aisée et que le coût des matières premières et du procédé de fabrication soit faible.

Compte tenu de la température de fonctionnement élevée des piles SOFC, des interconnecteurs à base de matériaux céramique comme les chromites de lanthane (LaCrO<sub>3</sub>) sont communément utilisés car ils sont stables sous atmosphères réductrice et oxydante. Il existe également les chromites de lanthane dopées, avec par exemple du fer, strontium et cobalt. Leur conductivité électrique n'est suffisante que pour des températures supérieures à 1000°C ce qui les rend inadaptés pour la technologie visée (température de

fonctionnement comprise entre 700 et 800°C). De plus, ces matériaux sont onéreux et leur coût de fabrication est élevé [79, 87, 88].

Il existe également des interconnecteurs métalliques présentant de meilleures conductivités électriques et un coût de mise en œuvre plus faible que les matériaux céramiques. On trouve notamment les alliages à base de chrome [89] qui sont de nos jours les plus performants pour des températures de fonctionnement supérieures à 800°C [89]. Cette performance est expliquée par leur résistance à la corrosion grâce à la formation de couches protectrice  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Cependant, leur utilisation est limitée à cause de phénomènes parasites tels que l'évaporation ou la diffusion du chrome dans les électrodes, engendrant la dégradation des cellules [90 - 92].

Des alternatives pour minimiser ces problèmes sont proposées : par exemple ajouter sur l'interconnecteur un revêtement d'oxydes à base de lanthane ou de manganèse [88, 93]. D'autres auteurs comme Straffelini et al. [94] et Geng et al. [95] utilisent des interconnecteurs à base de fer et de nickel. En plus d'être plus facile à usiner et moins onéreux que les alliages à base de chrome, ils présentent une conductivité électrique et thermique élevée. Cependant, pour limiter les effets d'oxydation, il est nécessaire d'ajouter au minimum 17% massique de chrome pour permettre la formation d'une couche protectrice  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

D'autres solutions existent, comme par exemple élaborer des alliages à base de chrome avec un renforcement par dispersion d'oxyde (ODS : Oxide – Dispersion – Strengthened), couramment  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [88, 96, 97]. Ces alliages présenteraient une tenue à la corrosion meilleure que celle des interconnecteurs à base de Cr mais un coût plus élevé.

Pour résumer, des revêtements de types oxydes comme  $\text{LaCrO}_3$  et  $\text{La}_2\text{O}_3$  sont utilisés afin de protéger les interconnecteurs métalliques ferritiques de la corrosion et de la diffusion du chrome dans les électrodes. L'utilisation de métaux comme interconnecteur, avec la présence d'une couche protectrice semble donc être une des solutions prometteuses.

En se basant sur la littérature on recense trois alliages qui semblent être de bons candidats : l'Hastelloy X, le Crofer22APU et le K41X dont on verra la composition et la mise en œuvre par la suite.

### I.3. Evolution des technologies

Actuellement il existe trois configurations de cellule élémentaire pour les piles SOFC : tubulaire, monolithique et planaire présentant des performances différentes.

#### I.3.1. La technologie tubulaire

Cette technologie (Figure I. 10) est essentiellement développée par Siemens-Westinghouse Electric Corps. et Mitsubishi Heavy Industries. Dans cette configuration, un cylindre en céramique poreuse de diamètre compris entre 15 et 20 mm et de longueur pouvant atteindre 1,5 m sert de support et est recouvert extérieurement de couches successives des matériaux actifs de la cellule SOFC : cathode, électrolyte et anode et d'un dépôt servant d'interconnecteur. Le combustible circule à l'extérieur du tube alors que le comburant est acheminé à l'intérieur.

Plusieurs prototypes testés sur une longue durée d'environ 50000 heures présentent une faible dégradation des performances électriques soit 0,2%/1000 heures [12]. Les avantages pour cette configuration sont de pouvoir disposer les joints d'étanchéités dans une zone de température relativement basse permettant de réduire les contraintes thermo-mécaniques.

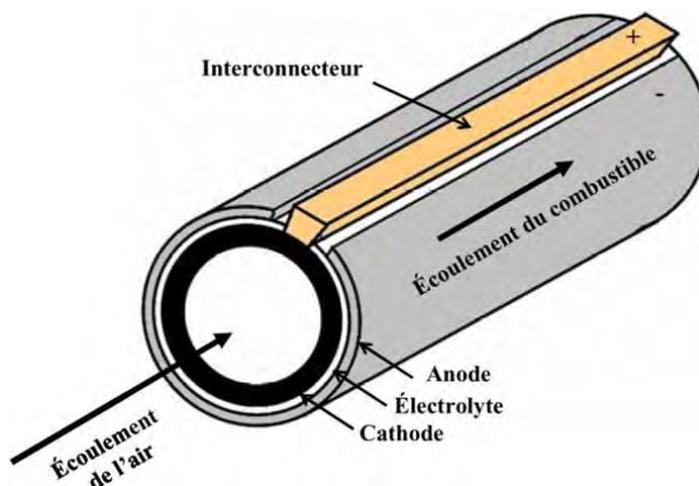


Figure I. 10 : Cellule tubulaire SOFC développée par Siemens-Westinghouse [98]

#### I.3.2. La technologie monolithique

La technologie monolithique (Figure I. 11) a été initiée et développée à Argonne National Laboratory aux Etats-Unis. Dans cette technologie les composants sont

autosupportés. Les canaux de gaz oxydant et combustible sont formés par les couches ondulées de matériaux de cathode et d'anode respectivement. Ces couches sont alternativement séparées par un ensemble multicouche : cathode/électrolyte/anode puis anode/matériau d'interconnexion/cathode. Les matériaux sont cofrittés sous air au voisinage d'une température de 1400°C. Même si les performances électriques de cette technologie sont remarquables  $1 \text{ A/cm}^2$  à 0,6 V avec un rendement de 65%, leur durée de vie est limitée en raison de l'apparition de fissures lors du fonctionnement. De plus, le coût élevé de la réalisation de ces assemblages reste un frein au développement de cette technologie.

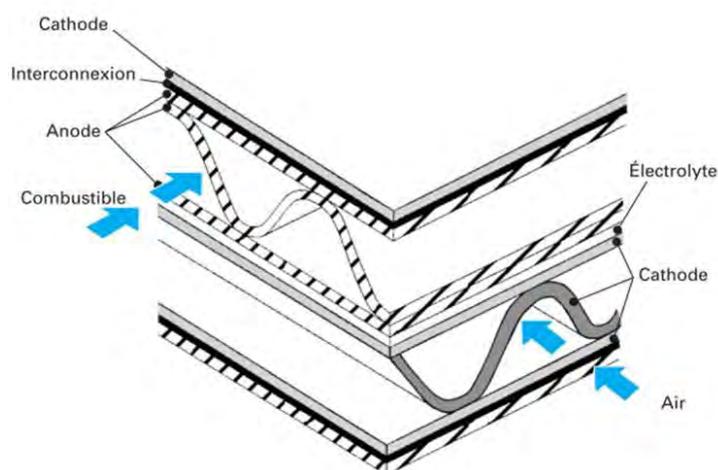


Figure I. 11 : Assemblage de cellules dans la configuration monolithique [7]

### 1.3.3. La technologie planaire

Depuis les années 1990 la technologie planaire [99] est la plus développée car elle est plus compacte que la technologie tubulaire ce qui permet de diminuer l'encombrement et les pertes thermiques.

Il existe trois générations de piles SOFC de type planaire qui se différencient par la nature du composant assurant le support mécanique de la cellule (soit l'électrolyte, soit l'anode soit le métal poreux) [100].

Dans la première génération (1G) (Figure I. 12) l'électrolyte est utilisé comme support mécanique de la cellule. Avec une épaisseur comprise entre 200 et 500  $\mu\text{m}$ , il est nécessaire d'utiliser des températures de fonctionnement relativement élevées ( $> 1000^\circ\text{C}$ ) pour assurer une bonne conductivité ionique ( $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ ) de l'électrolyte épais, permettant de limiter la

résistance interne. Pour minimiser cette résistance et optimiser le fonctionnement de la cellule, il est possible d'agir sur l'épaisseur de l'électrolyte (diminuer l'épaisseur de l'électrolyte) ou encore sur la nature du matériau (augmentation de la conductivité ionique en conservant l'épaisseur initiale) [17]. Le développement d'une SOFC à électrode support permettrait de déposer l'électrolyte en faible épaisseur et donc d'abaisser la température de fonctionnement.

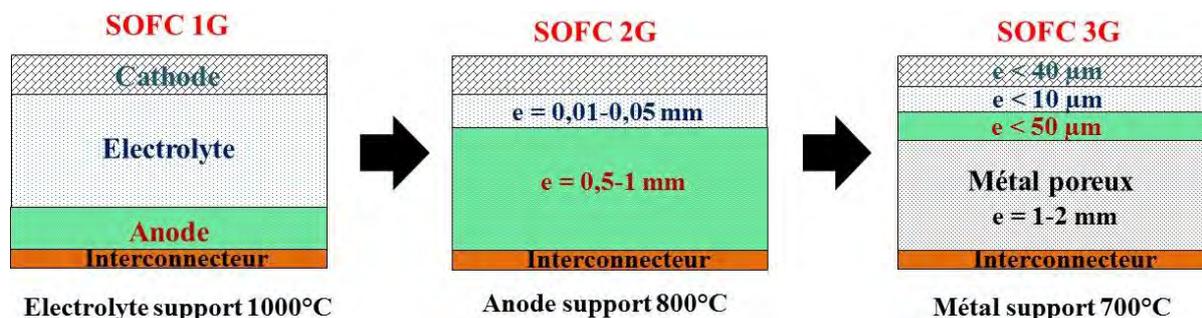


Figure I. 12 : Configuration planaire de pile à combustible SOFC avec comme support mécanique l'électrolyte (1G), la cathode (2G) ou le métal (3G) et température de fonctionnement

Dans ce contexte, de nouvelles générations de pile à combustible SOFC ont été développées, en utilisant tout d'abord l'anode comme support mécanique. Dans ce cas (Figure I. 12) (SOFC de 2<sup>ème</sup> génération) si l'électrolyte est de faible épaisseur (10 – 50  $\mu\text{m}$ ), l'épaisseur de l'anode sera importante (0,5 – 1 mm).

Enfin une troisième génération (3G) est développée [21] (Figure I. 12). Dans cette dernière génération, le support mécanique est assuré par un métal poreux sur lequel sont déposés en faible épaisseur les matériaux actifs de la cellule permettant d'abaisser la température de fonctionnement vers 700 – 800°C, et de diminuer la quantité de matière céramique nécessaire.

## I.4. Etat de l'art des piles SOFC à support métallique poreux

### I.4.1. Problématique et contexte

L'élaboration d'une cellule SOFC de troisième génération fonctionnant à plus basse température (700 – 800°C au lieu de 1000°C) nécessite l'élaboration de matériaux

d'électrodes performants aux températures souhaitées, tout en obtenant une bonne cohésion entre les différents constituants de la cellule, notamment aux interfaces électrodes – électrolyte [101]. Ces systèmes étant les plus prometteurs en termes de performances et de coût, l'utilisation d'un métal poreux en tant que support mécanique de la cellule implique une limitation des températures de mise en forme à 800°C permettant de conserver l'intégrité des propriétés mécaniques du métal tout en limitant sa corrosion. La densification de l'électrolyte n'étant pas possible à une telle température, la difficulté réside essentiellement dans la température de mise en forme de la cellule, qui doit permettre l'obtention d'un électrolyte dense tout en préservant l'intégrité du support métallique avec l'utilisation de matériaux répondant aux critères des parties actives énumérés dans le paragraphe I.2.2.

Deux stratégies sont envisagées permettant de déposer les matériaux actifs du cœur de pile sur le support métallique : soit les couches céramiques sont déposées sur le support métallique « cru » donc non fritté, puis l'ensemble support et couches céramiques est cofrité à haute température sous atmosphère réductrice pour éviter l'oxydation du support métallique, soit les couches céramiques sont déposées sur le support métallique préalablement fritté. Dans ce cas la consolidation des couches céramiques et du support métallique est réalisée par un traitement thermique additionnel [102, 103].

Les procédés de mise en forme des couches céramiques sont réalisés par « voies humides » ou par « voies physiques ». Cependant, différents inconvénients liés à la nature des matériaux et/ou à la méthode de mise en forme de la cellule sont recensés dans la littérature. Ainsi, dans la partie qui suit nous nous sommes attachés à identifier et décrire l'ensemble de ces contraintes. Pour cela, nous nous sommes intéressés dans un premier temps à l'élaboration des aciers par voie classique par métallurgie [104], puis aux aciers communément utilisés en tant que support métallique pour une SOFC 3G et enfin, nous finirons par décrire les différents procédés de mise en forme recensés dans la littérature.

## **I.4.2. Elaboration de support mécanique par métallurgie des poudres**

### **I.4.2.a. Généralités**

Il existe différentes techniques d'élaboration de support mécanique : pressage, coulage en bande (tape casting), métallurgie et extrusion. Dans la partie qui suit nous sommes intéressés à l'élaboration d'aciers par métallurgie.

### **I.4.2.b. Synthèse de la poudre**

Il existe en pratique trois méthodes d'élaboration des poudres : physique, mécanique et chimique.

- Procédés physiques

Un des procédés le plus utilisé pour la fabrication de poudres est l'atomisation, il consiste à pulvériser un métal liquide sous l'effet d'un jet de gaz ou d'eau sous pression permettant d'isoler les gouttelettes qui ensuite cristallisent en fines particules. Par cette technique il est observé l'obtention de poudres de grande pureté avec des grains sphériques.

- Procédés mécaniques

Les techniques couramment utilisées sont celles du broyage et de la mécanosynthèse. Le broyage est une méthode très utilisée pour élaborer des poudres métalliques par la fragmentation de matériau solide sous l'effet de chocs répétés. Dans ce cas la granulométrie dépend essentiellement du temps de broyage. Il peut être réalisé soit par voie sèche soit par voie humide. La mécanosynthèse consiste à élaborer des alliages à partir de mélanges de poudres de différentes caractéristiques.

- Procédés chimiques

On distingue une diversité de méthodes de préparation des poudres, parmi elles on trouve la réduction d'un composé oxyde par un agent réducteur solide (carbone) ou gazeux (hydrogène). Il existe d'autres méthodes telles que l'électrolyse dont le principe consiste à partir d'une solution aqueuse d'un sel métallique pour conduire à l'élaboration de poudres très pures mais son utilisation est limitée par son coût relativement élevé [105].

### **I.4.2.c. Procédés de mise en forme**

Une fois les poudres élaborées elles sont mises en forme pour produire des pièces de forme prédéterminées. Il existe différentes techniques de mises en œuvre qui reposent toutes sur la notion de pression.

- Compression uniaxial à froid

Cette méthode de compression consiste dans un premier temps à remplir la matrice à l'aide d'un sabot relié à une trémie. L'arasement engendré par le retrait du sabot permet d'assurer que la même quantité de poudre soit déversée à chaque passe. L'étape suivante consiste à comprimer la poudre par le déplacement des poinçons supérieur et inférieur l'un vers l'autre en appliquant une pression prédéterminée sur la poudre permettant l'obtention de « comprimé » conforme à la forme et à la taille de la matrice. Pendant la compression la poudre se densifie sous l'effet de trois phénomènes : i) le réarrangement des grains, ii) la déformation locale due à un écrasement des grains en surface suite à l'augmentation de la compacité (surfaces planes), iii) la déformation plastique de chaque grain. La dernière étape consiste à l'éjection de la pièce de la matrice par le déplacement des poinçons.

- Compression isostatique à froid (CIP)

Le principe de cette technique de mise en forme consiste à introduire la poudre dans un moule souple (silicone ou polyuréthane) selon la forme de la pièce souhaitée. Le moule est ensuite fermé et plongé dans un liquide généralement de l'eau qui se voit appliqué une pression pouvant varier de 150 à 500 MPa. Ainsi grâce au liquide la poudre est compactée par une pression uniforme dans toutes les directions permettant d'obtenir une pièce qui présente une densité homogène en tout point. Une étape de frittage est nécessaire suite au compactage afin de consolider le matériau.

- Compression isostatique à chaud (HIP)

Ce procédé consiste à introduire la poudre dans une matrice sur laquelle est appliquée une pression isotrope. Cette dernière est portée à une température proche de la température de fusion du matériau. Ainsi la combinaison de la pression et l'augmentation de

la température permet de consolider la poudre. Les pièces obtenues ont des propriétés physiques et thermiques isotropes qui présente de faible porosité [106].

- Moulage par injection de métal (MIM)

Dans ce procédé la poudre est mélangée avec un liant organique permettant de former une pâte. Celle-ci est injectée sous pression dans un moule de forme désirée. La pièce est ensuite démoulée, déliantée et frittée avec une densité pouvant atteindre 95%. La difficulté majeure de cette technique réside dans l'élimination du liant qui peut générer des fissures et donc la rupture du matériau.

#### **I.4.2.d. Frittage**

Après avoir mis en forme les matériaux, la dernière étape consiste à consolider le matériau en appliquant un traitement thermique. Cette étape appelée le frittage constitue la phase la plus délicate et onéreuse dans la préparation de matériaux. C'est une étape essentielle pendant laquelle le matériau acquiert les propriétés physiques et mécaniques souhaitées. Dans la plupart des cas, au cours du frittage la morphologie de la pièce est conservée, mais son volume diminue (phénomène de retrait). Lors du retrait, il est généralement observé l'apparition de fissures et délamination engendrant la rupture du matériau et notamment lors du frittage simultanée de différents matériaux. Dans la plupart des cas une atmosphère contrôlée est nécessaire afin de minimiser ces phénomènes. La consolidation du matériau s'effectue par la formation de liaisons entre les grains par diffusion sous l'action de contraintes superficielles et de la température.

D'un point de vue physico-chimique, il existe deux types de frittage : le frittage en phase liquide et le frittage en phase solide. Après frittage si le matériau a la même composition chimique que la poudre initiale, le frittage est dit non réactif. Dans certains cas il est observé la présence d'un mélange de différents composés chimiques au sein de la poudre initiale qui après frittage permet la formation d'un nouveau composé chimique, dans ce cas on parle de frittage réactif (Figure I. 13) [107].

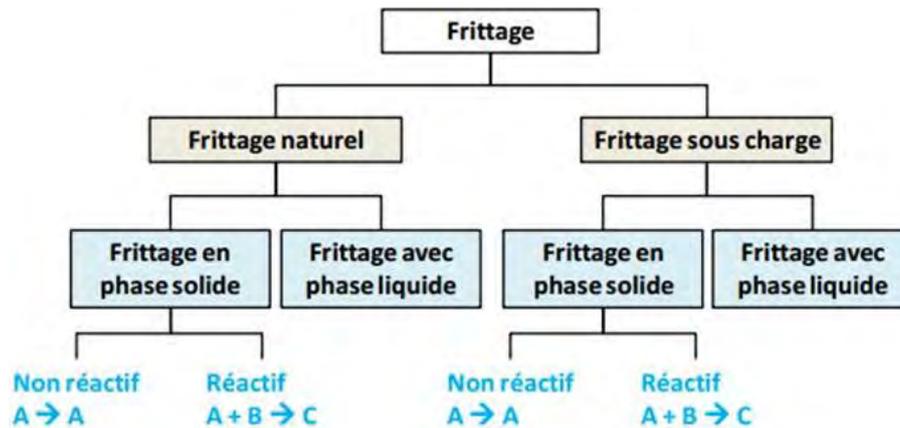


Figure I. 13 : Les différents types de frittage [107]

Malgré l'utilisation de la métallurgie des poudres par différents auteurs comme par exemple Capek et al. [108] qui ont élaboré un alliage ferritique poreux en mélangeant une poudre de fer métallique avec du bicarbonate d'ammonium. En effet, ils utilisent le bicarbonate d'ammonium agissant comme agent porogène mis en forme par pressage uniaxial à 510 MPa à température ambiante. Les massifs sont ensuite frittés dans un premier temps à 130°C pendant 4h sous air afin de permettre la décomposition thermique de l'agent porogène puis dans un deuxième temps sous vide à 1000°C pendant 4h permettant leur densification. Les auteurs mettent en évidence des échantillons présentant de mauvaise tenue mécanique compte tenu du taux de porosité élevé pouvant atteindre 46% volumique.

Cai et al. [106] qui mettent en forme un alliage Al-Si par pressage à chaud de poudre d'Al-Si atomisée, ou encore Esgin et al. [109] qui se sont intéressés au comportement à l'usure des alliages Monel constitués de nickel et de cuivre, son utilisation pour élaborer un support métallique poreux est non appropriée. En effet, le contrôle de la morphologie et de la taille des particules de la poudre métallique nécessitent souvent l'ajustement de nombreux paramètres (composition, traitement thermique...). Les propriétés mécaniques de la pièce finale dépendent donc de nombreux paramètres comme la taille des grains de la poudre, la pression appliquée et les conditions de frittage (temps, température, atmosphère, palier). De plus, par ce procédé il est difficile de produire des pièces de forme complexes. La succession des étapes d'élaboration (synthèse de la poudre, mise en forme et consolidation) engendrent souvent un coût élevé de la pièce finale.

Ainsi, pour obtenir un métal poreux qui aura pour rôle le support d'une cellule SOFC il est nécessaire de maîtriser toutes les étapes, de la synthèse de la poudre jusqu'à la mise en forme du métal poreux.

### **I.4.3. Les différents types de support métallique**

L'utilisation d'un métal poreux en tant que support mécanique d'une cellule SOFC de troisième génération implique une limitation des températures de mise en forme à 800°C afin de conserver l'intégrité des propriétés mécaniques du métal et de limiter sa corrosion. Les alliages contenant au minimum 17% en masse de chrome sont couramment utilisés comme support mécanique. Ainsi, pour ces supports métalliques, il est important de prendre en compte deux propriétés intrinsèques : la résistance à l'oxydation et la conductivité électrique.

En se basant sur la littérature, des supports métalliques de natures variées sont utilisés des auteurs comme Kariya et al. [110] utilisent un acier inoxydable le SUS316L mis en forme par atomisation et frittage sous air à 1050°C pendant 90 min, d'autres comme Baek et al. [41] un alliage ferritique comme le STS430, ou encore le K41X [111, 112] avec des teneurs en chrome allant de 17 à 30% et d'autres un superalliage à base de nickel comme l'Hastelloy X.

Actuellement trois alliages commerciaux [113 - 121] ferritique chromino-formeur (K41X, Crofer22APU et Hastelloy X) sont principalement utilisés comme support mécanique de cellule SOFC. Leurs compositions et coefficients de dilatation thermique reportés dans le Tableau I. 3 [122 - 124] montrent une compatibilité thermo-mécanique avec les autres composés de la cellule, ce qui permettrait de limiter l'apparition de fissure et de délamination au cours des différents traitements thermiques. Toutefois, leur utilisation engendre des phénomènes non désirés comme l'évaporation ou la diffusion du chrome dans les électrodes

Des auteurs comme Geng et al. [125] se sont intéressés à une série d'alliages Fe – 22Cr avec des compositions similaires à celle de l'alliage commercial le Crofer22APU. Dans leurs travaux ils étudient la variation des taux de Mn et de Ti sur le comportement à l'oxydation de l'alliage Fe – 22Cr. Après oxydation Geng et ses collaborateurs observent une fracture des échantillons attribuée à une différence de coefficient de dilatation thermique

des phases  $\text{TiO}_2$ ,  $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$  et de l'oxyde de chrome ( $7 - 8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $7,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  et  $9,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  respectivement). Ils observent également qu'au cours des cycles d'oxydations réalisés sous air à  $800^\circ\text{C}$  pendant 100 h l'apparition d'un mélange de phase  $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  et/ou de  $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$  formé sur la couche d'oxyde de chrome elle-même formée lors de l'oxydation, ces phases permettraient de réduire l'évaporation de Cr. Lors de l'étude d'un second alliage à base de nickel (Haynes 242) les auteurs ont mis en évidence l'apparition d'une couche d'oxyde de nickel suite à l'oxydation avec la présence de fissures au sein des échantillons. La présence de ces fissures est attribuée à la différence de CTE entre la couche  $\text{NiO}$  et la couche  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  formée à l'intérieur des échantillons (respectivement  $14 \cdot 10^{-6}$  et  $9,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Pour mieux quantifier ces phénomènes de fissurations et délaminations, les auteurs proposent de réaliser des tests d'oxydation à plus long terme ce qui permettrait de valider qu'une différence de CTE favoriserait les contraintes thermo-mécaniques.

Zhang et al. [126] ont eux aussi mis en évidence l'apparition d'une couche  $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$  sur une couche  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  formée lors de l'oxydation de l'alliage Fe – Cr – Co, cet alliage présente donc une bonne résistance surfacique à l'oxydation estimée à  $14 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$  pour une mesure réalisée à  $750^\circ\text{C}$  pendant 1000 h sous air. Néanmoins, l'influence de la différence de coefficient de dilatation thermique entre les matériaux n'est pas rapportée.

Fergus et al. [88] ont montré que les CTE des alliages à base de nickel et des aciers inoxydables austénitiques ( $\approx 13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) sont supérieurs à celui de l'électrolyte YSZ ( $10,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) pris comme matériau de référence provoquant l'apparition de fissure et de délamination entre les matériaux. Afin de pallier cette différence de CTE les auteurs proposent d'ajouter une céramique au sein des alliages à base de nickel en obtenant un composite à matrice métallique [88] néanmoins cet ajout de céramique augmenterait le coût de fabrication.

Support métallique Caractéristiques	K41X	Crofer22APU	Hastelloy X
% Chrome (massique)	18	22,2	22
% Fer (massique)	80	20-22	18
% Nickel (massique)	0,12	0,02	47
Coefficient de dilatation thermique ( $K^{-1}$ )	$12,2 \cdot 10^{-6}$	$11,8 \cdot 10^{-6}$	$13 \cdot 10^{-6}$

Tableau I. 3 : Les caractéristiques des trois principaux aciers commerciaux utilisés en tant que support mécanique pour pile à combustible 3G

Les alliages reportés dans le Tableau I. 3 constituent le support mécanique de pile à combustible SOFC de troisième génération, en raison de leur bonne résistance à la corrosion [88], [127 - 135]. La formation d'une couche d'oxyde de chrome en surface de l'interconnecteur présente une résistivité de l'ordre de  $0,1-1 \Omega \cdot m^2$  à  $750^\circ C$  [136], ce qui conduit à augmenter la résistance de contact entre l'interconnecteur et le cœur de pile [137]. Une solution pour limiter la diffusion de Cr et donc la dégradation des performances de la cellule SOFC est de développer une couche barrière sur l'alliage métallique. Certains auteurs comme Zahid et al. [138] ont montré qu'à haute température, sous atmosphère oxydante, la formation d'une couche spinelle de type  $AB_2O_4$  a permis de réduire l'empoisonnement au Cr au sein de la cellule.

Ainsi, pour remédier aux différents inconvénients [139] énumérés précédemment, il est nécessaire d'envisager des solutions alternatives permettant d'une part, de limiter la dégradation de l'interconnecteur et d'autre part de s'affranchir de la présence de Cr, tout en assurant une bonne compatibilité de CTE et une bonne stabilité chimique des matériaux.

#### I.4.4. Procédés de mise en forme de la cellule SOFC

Différentes approches et techniques de mises en forme sont reportées dans la littérature pour surmonter les inconvénients liés à la fabrication des SOFC à métal support. Il existe trois types de procédés d'élaboration des revêtements actifs du cœur de pile pour SOFC de troisième génération :

- Les procédés « physiques »
- Les procédés en « voies humides ».
- Les procédés en « voies chimiques »

Les procédés dits « **physiques** » sont tels que l'ablation laser (PLD : Pulsed Laser Deposition) [140], la projection thermique atmosphérique (APS) [141] ou encore les dépôts en phase vapeur (PVD : Physical Vapor Deposition) [142]. Les procédés physiques sont relativement coûteux, et le contrôle de la microstructure des matériaux actifs de la cellule est difficile. Cependant, ils ne nécessitent pas de traitement thermique post-dépôt, ce qui permet de conserver les propriétés thermo-mécaniques du métal poreux et donc d'élaborer une cellule sur un support métallique déjà préparé.

Les procédés « **voies humides** » tels que le coulage en bande, la sérigraphie, les dépôts par spray, par électrophorèse et par procédé sol-gel sont utilisés pour réaliser des films d'épaisseur contrôlée. Ces procédés permettent un contrôle de la microstructure des revêtements des matériaux actifs de la cellule à des coûts de fabrication raisonnables. Cependant, afin de permettre la densification de l'électrolyte, ils nécessitent un traitement thermique post-dépôt à haute température (1000 – 1400°C) pouvant entraîner l'oxydation du métal [143].

Les procédés dits « **voies chimiques** » tels que les dépôts chimiques en phase vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition) [144, 145], permettent de réaliser des films minces d'épaisseur et de microstructures contrôlées [146]. Ces procédés sont moins coûteux et plus simple à mettre en œuvre sur des substrats de formes, de natures et de tailles variées. Néanmoins, la succession des étapes de dépôts de la cellule peut engendrer une dégradation des matériaux.

Le Tableau I. 4 résume l'ensemble des solutions testées tant en terme de sélection des matériaux que des techniques d'élaboration [111], [147 - 153].

Références	Composants	Matériaux utilisés	Procédés d'élaboration
[111]	Cathode Electrolyte Anode Support métallique	LSM YSZ Ni-YSZ Fe-Cr	Infiltration Pulvérisation d'aérosol Infiltration Pressage isostatique
[147]	Cathode Electrolyte Anode Support métallique	LSM YSZ Ni-YSZ Fe-Cr	- - - Tape casting
[148]	Cathode Electrolyte Anode Support métallique	LSM YSZ Ni-YSZ Fe-Cr	Screen printing Pulvérisation de poudre Tape casting Tape casting
[149]	Cathode Electrolyte Anode Support métallique	- YSZ Ni-YSZ Fe-Cr	- Tape casting Tape casting Cofrittage
[150]	Cathode Electrolyte Anode Support métallique	LSM YSZ Ni-YSZ Fe-Cr	- Pulvérisation Tape casting Pressage à froid
[151]	Cathode Electrolyte Anode Support métallique	SSCo SDC NiO-SDC Hastelloy X	Screen printing Projection thermique Projection thermique -
[152]	Cathode Electrolyte Anode Support métallique	LSCF YSZ Ni-GDC Crofer22APU	Aerosol deposition Tape casting Aerosol deposition Tape casting
[153]	Cathode Electrolyte Anode Support métallique	LSCF YSZ Ni-YSZ Crofer22APU	- Tape casting Tape casting Cofrittage

Tableau I. 4 : Matériaux et procédés d'élaboration envisagés pour l'obtention d'une pile à combustible à support métallique

L'étude comparative des méthodes de mise en forme de cellules SOFC à métal support montre que les procédés en voie humide, sérigraphie, coulage en bande et dip-coating sont les plus utilisés. Toutefois, elles nécessitent un traitement thermique à haute température (1000 – 1400°C) pour densifier l'électrolyte. Ce frittage s'effectue sous atmosphère oxydante pouvant entraîner des déformations du métal support ou l'apparition d'une couche d'oxyde Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De plus, l'interdiffusion des éléments (généralement Fe, Cr, Ni) aux interfaces entraîne la formation des phases secondaires conduisant à une dégradation

des performances électriques. Malgré le faible coût et la facilité de transposition à l'échelle industrielle, ces procédés ne sont donc pas compatibles avec la présence d'un substrat métallique.

Pour éviter la dégradation du métal support certains auteurs comme Harris et al. [154], déposent des revêtements d'oxydes  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{Y}_2\text{O}_3$  sur un acier inoxydable AISI 430 par dip-coating permettant de limiter l'évaporation du chrome. Par cette méthode les auteurs ont pu mettre en évidence l'obtention d'une faible dégradation de la cellule en mesurant pendant 100 h une faible résistance surfacique de polarisation estimée à  $2,56 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ . D'autres auteurs comme Tucker et al. [147] et Matus et al [149, 150] utilisent les procédés en voie humide qui malgré leur coût accessible pour une future commercialisation nécessitent de coupler différentes techniques de mise en forme par exemple le jet d'encre et le coulage en bande afin d'assembler la cellule complète. La succession des étapes de mise en forme et la nécessité de co-fritter la cellule avec le support métallique à des températures élevées ( $1400^\circ\text{C}$ ) engendrent une perte d'adhérence entre chaque partie de la cellule en accentuant les phénomènes de délamination et de fissuration et, dégradent les propriétés mécaniques du métal support.

L'utilisation des procédés en voie physique entraîne généralement la présence de micro-fissures au sein de l'électrolyte même si l'absence de traitement thermique post dépôt permet d'éviter la diffusion du chrome [110, 115, 118, 151].

Zhu et al. [157] proposent quant à eux une nouvelle approche permettant de pallier aux phénomènes d'oxydation du support métallique. Elle consiste à élaborer une cellule SOFC avec un précurseur oxyde du métal support de composition NiO et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Ni : Fe = 1 : 1), NiO-GDC ( $\text{Gd}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{1,95}$ ) comme anode, GDC pour l'électrolyte et LSCFN ( $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ) pour la cathode. Après avoir mis en forme la cellule complète par coulage en bande, un traitement thermique sous atmosphère réductrice ( $5\% \text{H}_2 - 95\% \text{N}_2$ ) à  $700^\circ\text{C}$  pendant 1h est réalisé permettant de générer le métal support et le cermet. Après ce traitement thermique le support oxyde est réduit en Ni-Fe, alors que la cathode a conservé sa structure pérovskite. Lors de la caractérisation des cellules symétriques de LSCFN, les auteurs mettent en évidence par spectroscopie d'impédance électrochimique la diminution de la résistance de polarisation après un cycle d'oxydo-réduction. Ils assimilent cette diminution à un réarrangement cationiques éventuel de  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$  et  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  et des lacunes d'oxygène. De plus, réalisant des tests de cellules complètes, les auteurs mettent en

évidence de faibles valeurs d'OCV ( $OCV_{700^{\circ}C}=0,73$  V,  $OCV_{650^{\circ}C}=0,76$  V,  $OCV_{600^{\circ}C}=0,73$  V) et de puissances maximales ( $P_{max700^{\circ}C}=129$  mW/cm<sup>2</sup>,  $P_{max650^{\circ}C}=65$  mW/cm<sup>2</sup>,  $P_{max600^{\circ}C}=34$  mW/cm<sup>2</sup>). Ces résultats sont attribués à une mauvaise étanchéité de l'électrolyte. Pour y remédier Zhu et al. proposent d'intercaler une couche à base de zircone ou de LSGM ( $La_{0,8}Sr_{0,2}Ga_{0,83}Mg_{0,17}O_{3-\delta}$ ) du côté de l'anode, toutefois aucun test n'a été réalisé.

## I.5. Vers nos travaux

L'utilisation d'un métal poreux comme support de cellule SOFC implique une limitation des températures de mise en forme à 800°C. Les procédés en voie humide et physique permettent de s'affranchir de ce problème mais les cellules obtenues présentent de faibles performances liées à l'apparition de phases parasites ou la présence de microfissures.

Afin de pallier ces derniers problèmes, la démarche proposée dans ces travaux est de séparer la formation de l'empilement et la densification de l'électrolyte de l'obtention des composants métalliques que ce soit au niveau du support mécanique ou dans le cermet anodique. Pour cela, un empilement constitué de précurseurs oxydes des différents constituants sera réalisé. L'intérêt de ce précurseur tout oxyde est d'assurer des températures d'assemblage et de densification compatible pour chaque constituant. Dans une deuxième étape par traitement de réduction sélective des oxydes, les parties métalliques seront formées à une température suffisamment basse pour maintenir l'empilement. Cette réduction devrait par ailleurs permettre de générer la porosité nécessaire.

Pour cette étude, nous avons fait le choix de conserver les matériaux conventionnels pour les éléments actifs : Ni-YSZ pour l'anode, YSZ pour l'électrolyte et les nickelâtes de lanthane pour la cathode. Outre leurs propriétés intrinsèques en adéquation avec les critères nécessaires pour le fonctionnement des SOFC, la présence de NiO et YSZ dans le précurseur oxyde du cermet assureront une continuité avec l'électrolyte le précurseur oxyde du métal support respectivement devant améliorer la cohésion de l'empilement.

Pour résoudre les problèmes évoqués précédemment concernant le métal support et notamment les risques liés à l'oxydation des aciers à base de chrome, nous avons choisi de

nous tourner vers un alliage ferritique contenant du cobalt et du nickel dont la composition chimique sera justifiée dans le Chapitre III.

Afin d'assurer une bonne homogénéité, tant au niveau de la composition que de la microstructure, la voie sol-gel, dérivée du procédé Pechini est sélectionnée pour préparer les poudres d'oxydes précurseurs des différents constituants de la cellule. Pour permettre un assemblage permettant à la fois de contrôler la microstructure, assurer la densification de l'électrolyte et d'assembler les différents constituants tout en évitant une réaction chimique entre eux, la méthode de frittage flash a été choisie.



---

**Chapitre II**

**Elaboration et mise en forme du support  
métallique**

---



La pile à combustible SOFC présente divers avantages tels qu'un haut rendement énergétique ou encore un fonctionnement à haute température (800°C – 1000°C). Néanmoins, le coût des matériaux, leur synthèse et leur mise en forme reste des inconvénients majeurs de ces systèmes [7]. Afin de s'affranchir de ces problèmes, le développement de la troisième génération de ce type de pile est axé sur une technologie planaire de forme simple. Celle-ci associe comme support mécanique un alliage métallique et des parties actives en céramique. L'avantage de cette configuration SOFC permet d'une part, de réduire la température de fonctionnement et la quantité de matière active céramique souvent onéreuse et donc de diminuer considérablement le coût de ces systèmes et d'autre part d'utiliser un alliage métallique bas coût en tant que support de la cellule.

Pour s'affranchir des limites qui résident dans l'étape de mise en forme et plus particulièrement dans la densification d'YSZ, nous proposons dans ce travail, d'élaborer le support mécanique en partant du précurseur oxyde qui sera réduit dans une deuxième étape. L'utilisation de précurseur oxyde permettant une grande souplesse quant à la nature de l'alliage métallique, notre choix s'est porté sur un alliage ferritique de composition massique 70% Fe – 18% Co – 12% Ni dont la justification sera présentée.

Les précurseurs oxydes sont élaborés par voie sol-gel afin d'assurer une homogénéité de distribution cationique comme démontré dans des études antérieures au sein du laboratoire [9, 10, 12].

Après une présentation de la voie de synthèse sélectionnée, l'élaboration des précurseurs oxydes du métal poreux sera décrite. Les caractéristiques principales des échantillons obtenus seront rapportées et discutées au regard des contraintes liées aux étapes de mise en forme et de comportement en milieu réducteur. Les paramètres pertinents à la mise en forme du précurseur oxyde du support métallique (conditions de densification, coefficient de dilatation) seront déterminés. Le comportement lors de la densification sera également étudié. La caractérisation des matériaux obtenus après réduction sous hydrogène, sera effectuée, notamment en vérifiant le maintien de la cohésion mécanique et le contrôle de la porosité. Enfin les propriétés électriques des matériaux seront étudiées.

## II.1. Synthèse par voie liquide

### II.1.1. Généralités

La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse d'oxydes, de verres ou de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. L'appellation sol-gel est une contraction des termes « solution-gélification ». Un sol est défini comme une suspension de nature colloïdale ou polymère dans un solvant. Un gel est défini comme un réseau solide emprisonnant le solvant. Les éléments métalliques participant à la constitution du réseau colloïdal ou polymère au niveau du sol, l'homogénéité de leur distribution est donc assurée dans le milieu et conservée lors de la transition sol-gel. La calcination sous air du gel permet dans une dernière étape d'obtenir l'oxyde. Cette voie offre l'avantage de pouvoir contrôler la morphologie des poudres obtenues après décomposition et calcination du gel [9]. La granulométrie des poudres synthétisées, est généralement nanométrique [10].

Les voies « alcoxyde », en plus des phénomènes d'agrégation de monomères, polymères ou encore de colloïdes, se produisant au cours de la transition sol-gel, évoluent selon des réactions d'hydrolyse et de condensation. Les cinétiques respectives de ces deux réactions permettent le contrôle, notamment des espèces produites et constituant le sol (monomères, polymères, colloïdes). La sensibilité à l'humidité, à la chaleur et à la lumière rendent la manipulation des alcoxydes délicate. De plus, selon la nature de l'alcoxyde utilisé, les cinétiques d'hydrolyse et de condensation sont très variables et font que la synthèse d'oxydes mixtes de formulations complexes par ce type de voie n'est pas toujours aisée [9]. Pour la synthèse d'oxydes mixtes, des solutions alternatives consistent à introduire des métaux de transitions sous forme de sels (nitrates, chlorures...) dans une matrice alcoxyde. Néanmoins, si la formulation de l'oxyde recherché contient plus de deux cations, des risques de distribution inhomogène des métaux à l'échelle atomique voire moléculaire dans le sol peuvent se produire [9 - 11].

La voie « polymère », dont la description fait l'objet du paragraphe suivant, permet quant à elle, aussi bien l'élaboration d'oxydes simples que d'oxydes mixtes composés de 4 à 5 cations. Compte tenu des difficultés mentionnées précédemment concernant les voies alcoxydes, seule cette seconde voie sera mise en œuvre au cours de ce travail.

### II.1.2. La voie « polymère »

Cette voie provient du brevet déposé par Pechini en 1967 [158]. Dans ce procédé les précurseurs organiques (acide citrique et éthylène glycol) réagissent pour former des chaînes polymères sur lesquelles se complexent des cations métalliques. Les chaînes polymères sont obtenues par une réaction d'estérification entre des acides polycarboxyliques (acide citrique) et des polyalcools (soit de l'éthylène glycol), initiée par le chauffage de la solution à 80°C [12]. L'obtention d'un polymère chélatant qui complexe aléatoirement les métaux, introduits sous forme de sels, le long des chaînes polymères permet d'obtenir une distribution homogène de ces cations à l'échelle moléculaire. L'obtention d'un oxyde mixte de formulation complexe après diverses étapes de traitements thermiques appropriés est favorisée.

Dans notre cas, c'est l'acide polyfonctionnel qui assure à la fois le rôle d'agent polymérisant (formant le corps de la chaîne avec le polyalcool) et d'agent chélatant. Le sol polymère est ensuite chauffé jusqu'à sa décomposition [154, 155].

Si dans le brevet initial de 1967, l'acide polyfonctionnel utilisé est l'acide citrique, d'autres agents chélatants peuvent être utilisés comme l'acide acétique ou polyacrylique [156, 157]. De même, différents agents polymérisants peuvent être utilisés comme l'acétylacétone et l'héxaméthylènetétramine [163], le solvant étant un mélange d'eau et d'acide acétique. Dans ce protocole, la polymérisation n'est plus une réaction d'estérification, mais une réaction d'hydrolyse entre les deux agents polymérisants, les métaux sont donc complexés le long des chaînes par l'acétylacétone.

Sur la base des travaux antérieurs effectués au laboratoire toutes les poudres ont été élaborées en s'inspirant des travaux de Valente [164]. Ces travaux utilisent comme agents polymérisant l'héxaméthylènetétramine noté HMTA et l'acétylacétone noté Acac, en proportion équimolaire. Les sels métalliques sont des nitrates, dissous dans l'eau. L'acide acétique sera utilisé comme solvant. Les paramètres importants de cette synthèse sont, d'une part, la concentration en agents organiques HMTA et Acac et, d'autre part, la concentration en sels. Le rapport noté R défini comme le rapport entre la concentration des composés organiques et la concentration en sels métalliques. Ces concentrations seront définies ultérieurement. Sur la base de connaissances empiriques, ce rapport doit être au

minimum, à 3,1 [165] permettant, l'obtention d'une dispersion homogène des cations métalliques dans la matrice polymère, favorisant la synthèse de l'oxyde recherché.

Après avoir mélangé les composés organiques avec les sels métalliques, le sol obtenu est chauffé pour obtenir un « sol polymère » dont la viscosité est contrôlée par le temps et la température de chauffage. Si ce paramètre est important à contrôler dans le cas de l'utilisation du sol pour des dépôts par trempage-retrait par exemple, il n'influe en rien sur la nature de la poudre d'oxyde obtenue après traitement thermique et ne sera donc pas étudié par la suite.

## II.2. Protocole de synthèse de la poudre d'oxyde mixte

Pour démontrer la faisabilité du procédé proposé nous nous sommes attachés à élaborer le précurseur oxyde du métal poreux. Bien que la composition finale de l'alliage métallique contienne du cobalt, les premiers essais sont réalisés sur un composé « modèle » contenant du chrome, avec une composition proche des alliages ferritiques commerciaux recensés dans la littérature [108 - 116]. La composition est ajustée de façon à conjuguer les effets de trois éléments principaux à savoir :

- 70% en masse de fer pour obtenir un alliage bas coûts,
- 18% en masse de chrome pour assurer les propriétés d'anti-corrosion,
- 12% en masse de nickel afin d'assurer une activité catalytique vis-à-vis de la réaction d'oxydation de  $H_2$ .

Dans un premier temps les oxydes simples sont synthétisés de façon à déterminer leurs caractéristiques et notamment leur réductibilité. La synthèse d'un oxyde mixte avec pour éléments de base Fe – Cr – Ni est ensuite réalisée et ses potentialités testées.

### II.2.1. Synthèse des poudres d'oxydes simples $Fe_2O_3$ , $Cr_2O_3$ et NiO

Le protocole de synthèse utilisé est reporté en Figure II. 1. Il consiste dans un premier temps à dissoudre les nitrates métalliques dans l'eau. Dans notre cas les cations métalliques ( $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ) sont apportés respectivement par des nitrates de fer ( $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , AcrosOrganics, 99,0%), de chrome ( $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , AcrosOrganics, 99,0%) et de nickel

( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , AcrosOrganics, 99,0%). La solubilité de ces trois nitrates étant élevée (Tableau II. 1), la concentration est arbitrairement fixée à  $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Réactif	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Masse molaire (g/mol)	404	400,2	290,81
Cation	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Cr}^{3+}$	$\text{Ni}^{2+}$
Solubilité dans $\text{H}_2\text{O}$ à $20^\circ\text{C}$ (g/100 mL)	138	810	238,5

Tableau II. 1 : Caractéristiques des nitrates de fer, cobalt et nickel

Dans un second temps, la solution de précurseurs organiques est préparée en dissolvant en proportions équimolaires l'hexaméthylènetétramine (HMTA) et l'acétylacétone (Acac) dans l'acide acétique. La concentration en agent organique est de  $1,88 \text{ mol.L}^{-1}$  correspondant à la valeur optimale de formation des chaînes polymères [12] par hydrolyse entre l'HMTA et l'Acac. Le milieu réactionnel est mis sous agitation jusqu'à l'obtention d'une solution de couleur orangée, preuve de l'ouverture totale du cycle de l'HMTA indiquant l'avancement de la réaction de polymérisation.

En se basant sur des travaux antérieurs [12, 160], le rapport R (rapport entre concentration en composés organiques et concentration en nitrates) est choisi à 7,5. Il permet d'assurer une dispersion homogène des cations métalliques dans la matrice polymère.

Lorsque les nitrates sont dissous, les deux solutions de précurseurs (sels métalliques et composés organiques) sont mélangées. Le volume du milieu réactionnel est ajusté à 200 mL à l'aide de l'acide acétique puis placé à  $80^\circ\text{C}$  durant 30 min sous agitation [12].

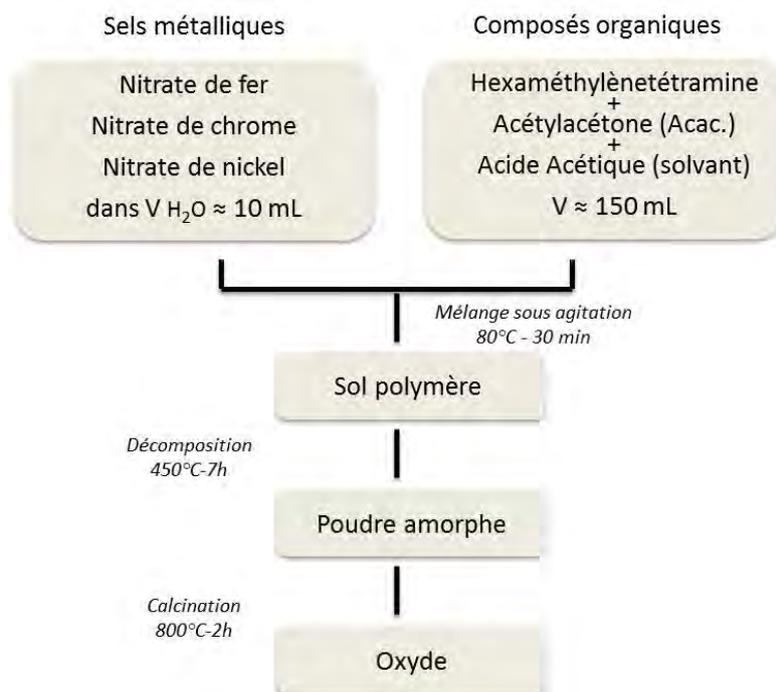


Figure II. 1 : Procédé d'élaboration de poudres d'oxydes par voie polymère

Afin d'éliminer la majeure partie du solvant, le sol précurseur synthétisé est pré-calciné sous air à 200°C pendant 2h. Un échantillon est ensuite prélevé pour effectuer une analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrie (ATG). Les courbes ATG/ATD des trois oxydes étant similaires nous avons fait le choix de ne présenter que la mesure réalisée sur le précurseur d'oxyde de fer Figure II. 2.

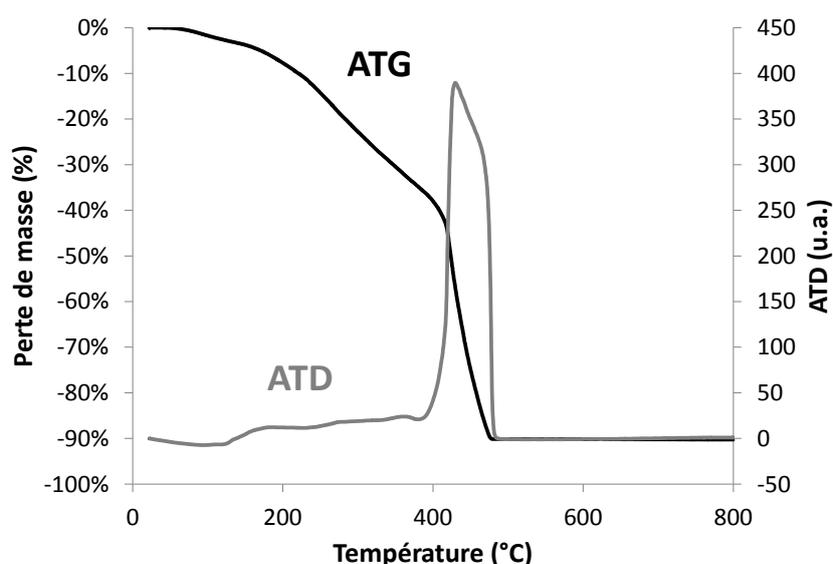


Figure II. 2 : Analyses thermogravimétrie et thermique différentielle de la poudre d'oxyde de fer  $Fe_2O_3$  pré-calcinée sous air à 200°C

Cette analyse thermique d'ATG/ATD a été réalisée sur le sol préalablement séché sous air, dans une gamme de température de 20 à 800°C avec une vitesse de chauffage de 5°C/min. La première perte de masse, de l'ordre de 10% observée entre 20 et 90°C correspond à l'évaporation de l'eau adsorbée. Entre 300 et 500°C la perte de masse de 80% s'accompagne de réactions exothermiques successives liées au départ du solvant (acide acétique), des composés organiques (HMTA et Acac) et à la formation de l'oxyde. Au-delà de 500°C aucun phénomène supplémentaire n'est observé.

Sur la base de ces résultats, le traitement thermique de décomposition du sol a été établi.

Dans un premier temps les sols sont calcinés sous air pendant 2h à 450°C (vitesse de chauffage 100°C/h) afin de former le résidu de décomposition, puis 2h à 800°C pour homogénéiser l'échantillon (Figure II. 1).

L'analyse du diffractogramme de rayons X obtenu pour chaque composé (Figure II. 3) confirme l'obtention de composés monophasés identifiés comme correspondant aux phases  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et NiO. Ils cristallisent respectivement dans la structure rhomboédrique et cubique de groupe d'espace R-3c et Fm-3m (fiches JCPDS n°00-033-0664, n°00-006-0504 et n°01-071-1179 respectivement). Pour les trois composés oxydes nous n'observons pas de pics de diffraction pouvant justifier la présence de phases secondaires.

L'affinement des paramètres de maille par la méthode de Profile Matching (Fullprof) [161, 162] montre le bon accord avec les valeurs répertoriées (Tableau II. 2) confirmant l'obtention d'oxydes purs.

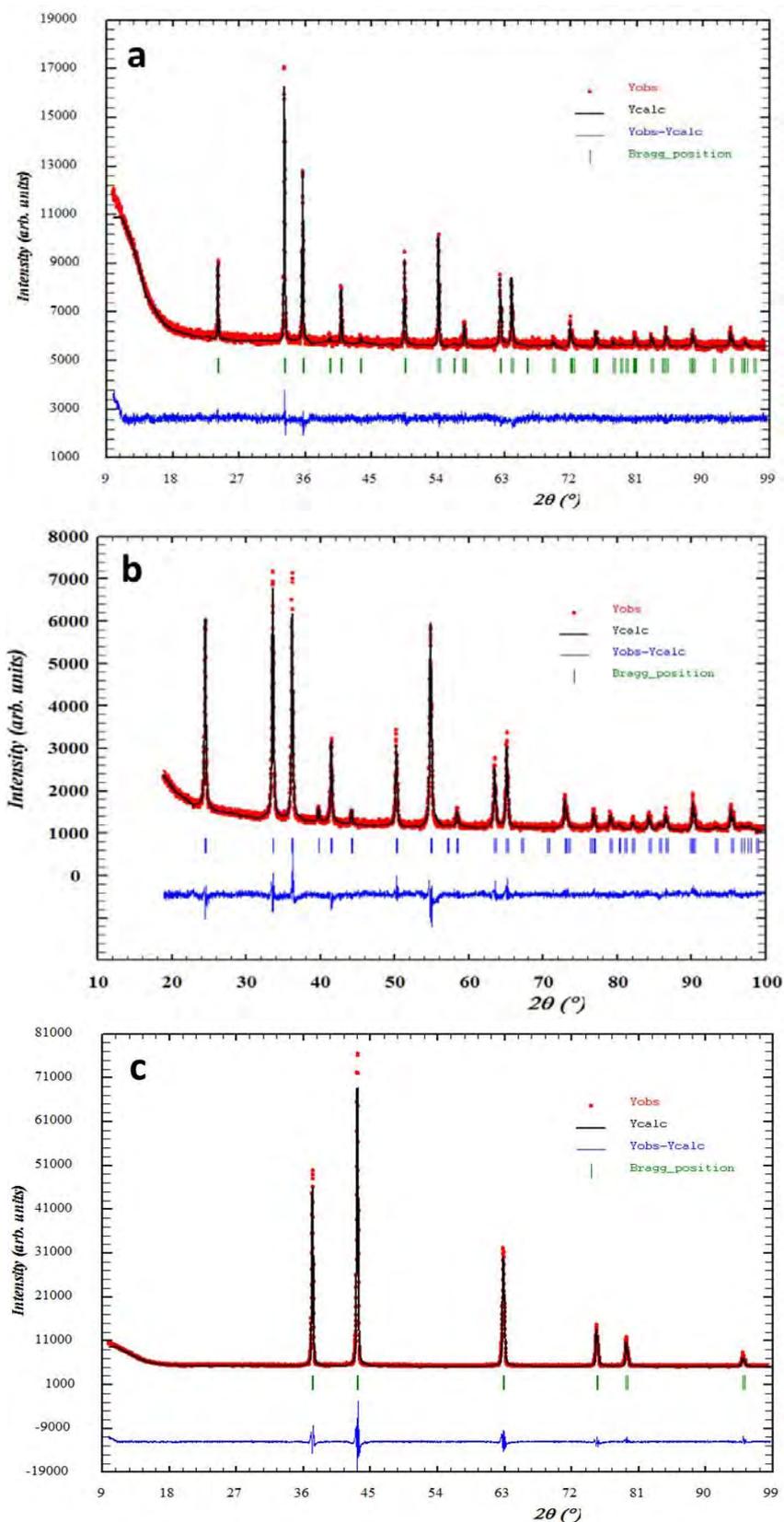


Figure II. 3 : Affinements diagrammes de diffraction des rayons X correspondants observés (points), calculés (lignes) et leurs différences (observés-calculés) obtenus sur les poudres d'oxyde de fer (a), chrome (b) et nickel (c) après calcination à 800°C pendant 2h

Oxydes	Paramètres cristallins issus des fiches JCPDS (± 0,001)			Paramètres cristallins affinés (± 0,001)		
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	a (Å)	b (Å)	c (Å)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,038	5,038	13,740	5,036	5,036	13,750
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,958	4,958	13,593	4,960	4,960	13,594
NiO	4,178	4,178	4,178	4,181	4,181	4,181

Tableau II. 2 : Paramètres de mailles affinés des oxydes de fer, chrome et nickel

A partir des diffractogrammes de rayons X (Figure II. 3), il est possible de déduire la taille moyenne des cristallites en utilisant la formule de Scherrer :

$$D(hkl) = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)}$$

Dans cette expression D(hkl) est le diamètre moyen (en nm) des cristallites dans une direction normale à la famille des plans (hkl), k est le facteur de forme (k = 0,9 pour des cristallites isotropes ou quasi isotropes), λ est la longueur d'onde de la source des rayons X (λ<sub>Cu K<sub>α</sub></sub> 0,15418 nm), θ(hkl) est l'angle de diffraction de la raie (hkl), β est la largeur à mi-hauteur égale à la largeur observée réduite de l'élargissement instrumental.

Le Tableau II. 3 répertorie la taille des cristallites des trois oxydes déterminées par la méthode de Debye Scherrer.

Oxydes	Plan hkl	Taille des cristallites issue des DRX (± 10 nm)	Taille des grains issue du MEB-FEG (± 10 nm)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(104)	≈ 100	≈ 120
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(104)	≈ 160	≈ 190 nm -1 μm
NiO	(400)	≈ 94	≈ 100

Tableau II. 3 : Taille des cristallites issues des diffractogrammes des rayons X déterminée par microscopie électronique à balayage des oxydes de fer, chrome et nickel

Les micrographies obtenues par Microscopie Electronique à Balayage (MEB-FEG) sur chacun des échantillons préparés sont reportées en Figure II. 4.

Une agglomération des particules est observée avec, pour les plus petites, des tailles de l'ordre de 80 et 90 nm pour  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Figure II. 4 (a)), des grains sphériques de tailles variant entre 190 nm et 1  $\mu\text{m}$  pour  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Figure II. 4 (b)) et des grains facettés de taille moyenne 100 nm pour NiO (Figure II. 4 (c)).

La comparaison de ces valeurs avec celles issues de la diffraction des rayons X (Tableau II. 2) permet de confirmer l'homogénéité microstructurale des échantillons [107].

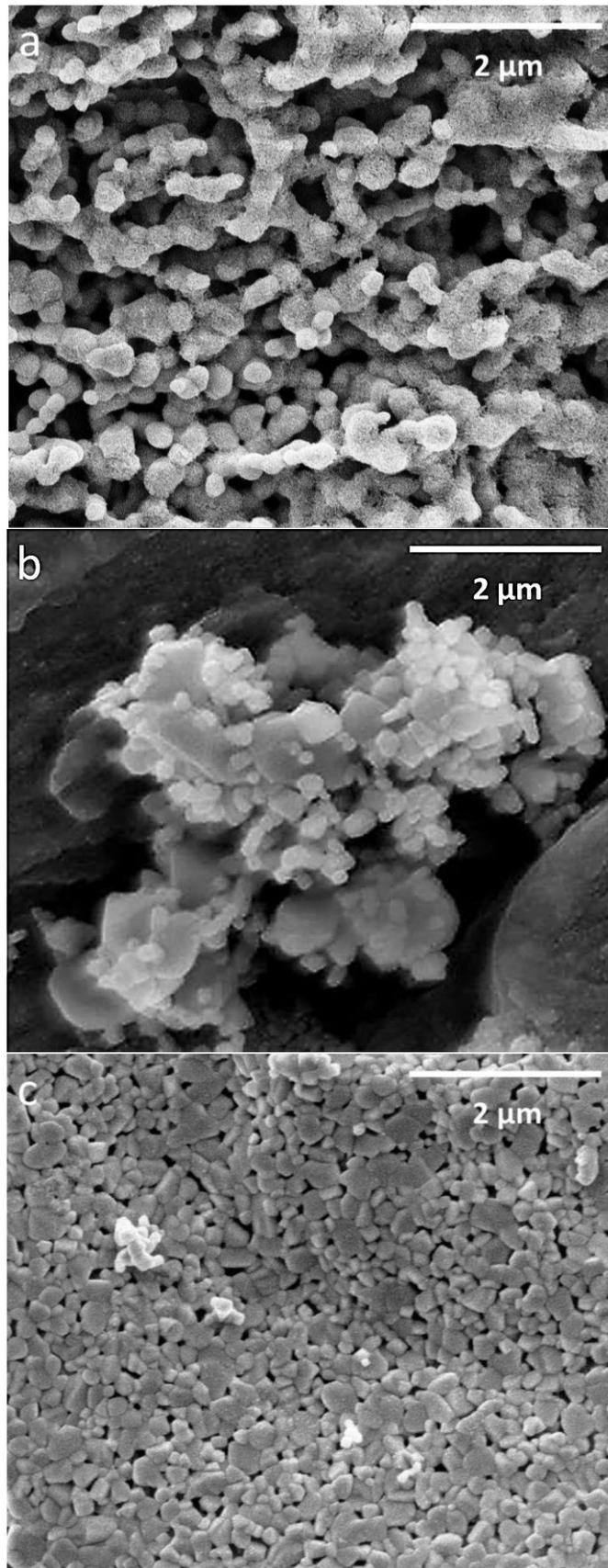


Figure II. 4 : Clichés de Microscopie Electronique à Balayage des poudres de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) et NiO (c) après calcination à 800°C pendant 2h

L'analyse des micrographies (Figure II. 4) indique de plus l'existence de ponts de frittage formant un réseau granulaire parfaitement connecté. Pour confirmer l'état d'agglomération des poudres, des mesures de surface spécifique ont été effectuées sur les poudres calcinées à 800°C et comparées aux valeurs calculées (équation (1)) en considérant des particules sphériques et homogènes de diamètre égal à celui déterminé précédemment (Tableau II. 4).

$$S_{\text{calculée}} = \frac{A}{M} = \frac{A}{V \cdot \rho} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \rho} = \frac{3}{\rho \cdot r} \quad (1)$$

Où  $S_{\text{calculée}}$  est la surface spécifique calculée exprimée en  $\text{m}^2/\text{g}$ ,  $A$  la surface totale en  $\text{m}^2$ ,  $M$  l'unité de masse (g),  $\rho$  la masse volumique du matériau en  $\text{g}/\text{cm}^3$  et  $r$  le rayon des grains de poudres en cm.

Poudre d'oxyde	$\rho$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Surface spécifique mesurée ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) ( $\pm 5\%$ )	Surface spécifique calculée ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$S_{\text{mesurée}} / S_{\text{calculée}}$
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	5,24	2,70	9,51	0,28
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	5,22	2,50	10,4	0,24
NiO	6,70	1,75	8,95	0,20

Tableau II. 4 : Masse volumique, surface spécifique mesurée et calculée des poudres d'oxyde de fer, chrome et nickel

L'état d'association des particules est directement lié au rapport valeur mesurée/valeur calculée. Une valeur proche de 1 indique que les particules existent à l'état individualisé et inversement, une valeur inférieure à 1 indique un état de frittage avancé. On observe que pour les trois oxydes le rapport entre  $S_{\text{mesurée}}/S_{\text{calculée}}$  est inférieur à 1 traduisant un état de frittage avancé. Ces résultats sont en accord avec les observations antérieures (paragraphe II.2.1.).

### II.2.2. Synthèse de l'oxyde mixte à base de chrome (OMCr)

Le protocole de synthèse utilisé pour synthétiser la poudre d'oxyde mixte à base de chrome consiste à mélanger dans un premier temps les trois nitrates métalliques

simultanément  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans l'eau. Dans un second temps, la solution précurseur organique est préparée en dissolvant l'HMTA et l'acétylacétone dans l'acide acétique. Après dissolution complète les deux solutions précurseurs sont mélangées et le milieu réactionnel est placé à  $80^\circ\text{C}$  pendant 30 min sous agitation. Sur la base des précédents résultats (paragraphe II.2.1.), le sol est calciné dans un premier temps sous air à  $450^\circ\text{C}$  pendant 2h (vitesse de chauffage  $100^\circ\text{C}/\text{h}$ ) pour former le résidu de décomposition de l'oxyde mixte puis, dans un deuxième temps, à  $800^\circ\text{C}$  pendant 2h afin d'homogénéiser l'échantillon.

L'analyse par diffraction des rayons X (Figure II. 5) permet de confirmer que la température de traitement thermique est adaptée puisque le diffractogramme indique l'obtention d'un composé oxyde cristallisé dont les pics de diffraction ont tous été indexés à l'aide de deux phases : une phase majoritaire de type spinelle  $\text{AB}_2\text{O}_4$  de structure cubique et de groupe d'espace  $\text{Fd-3m}$  et une phase minoritaire  $\text{M}_2\text{O}_3$  de type corindon de structure rhomboédrique et de groupe d'espace  $\text{R-3c}$  (fiches JCPDS 03-065-3105 et 00-033-0664 respectivement).

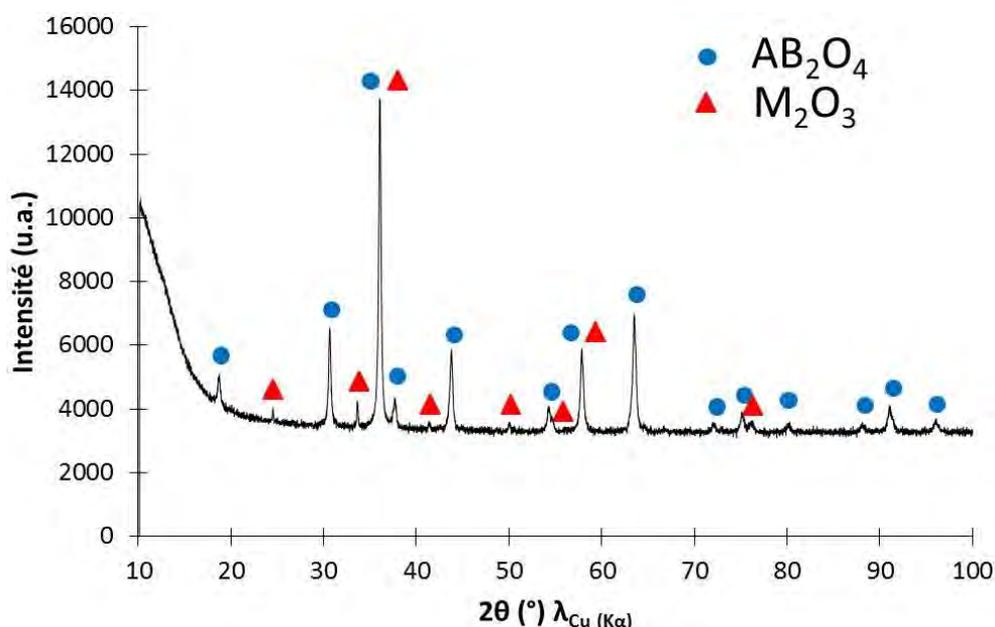


Figure II. 5 : Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre d'oxyde mixte à base de chrome après calcination à  $800^\circ\text{C}$  pendant 2h

L'obtention de ce mélange à la place d'un oxyde mixte unique indique que les différences de comportements des cations Fe, Cr, et Ni sont suffisamment élevées pour

altérer la complexation aléatoire lors de la formation de sol polymère ou bien sont à l'origine de la ségrégation des espèces au cours des traitements thermiques.

L'analyse par MEB de cet échantillon (Figure II. 6) montre une distribution bimodale, des grains sphériques et des grains facettés d'une taille variant de 50 à 150 nm.

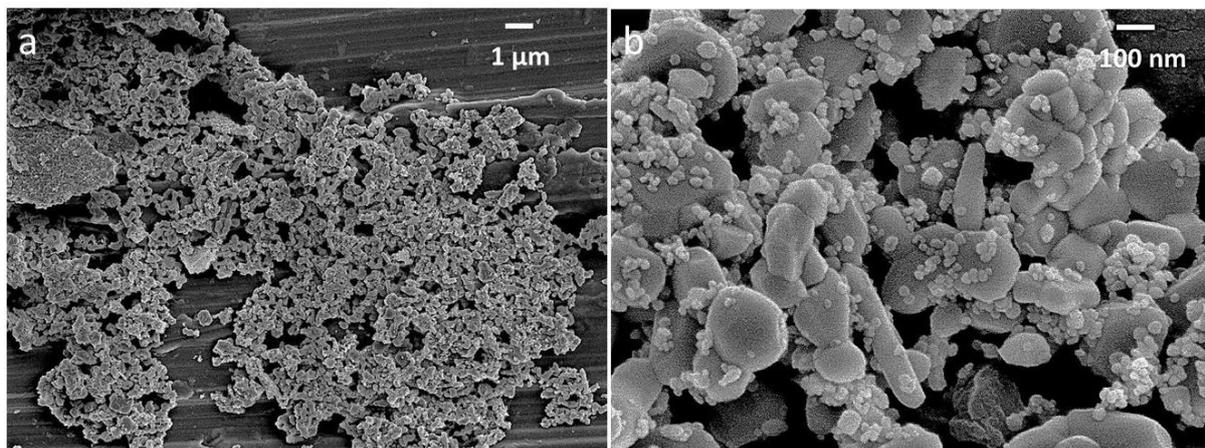


Figure II. 6 : Clichés de Microscopie Electronique à Balayage de la poudre d'oxyde mixte à base de chrome après calcination à 800°C pendant 2h

Afin d'identifier la composition chimique de ces morphologies une analyse par EDX (Energy-Dispersive X-ray spectroscopy) a été effectuée (Figure II. 7). Néanmoins, si les raies caractéristiques du fer, chrome, nickel et de l'oxygène sont observées, la poire d'interaction étant grande (environ 2 µm pour une tension d'accélération de 15 kV), n'a pas permis de distinguer une différence de composition entre les grains sphériques et les grains facettés.

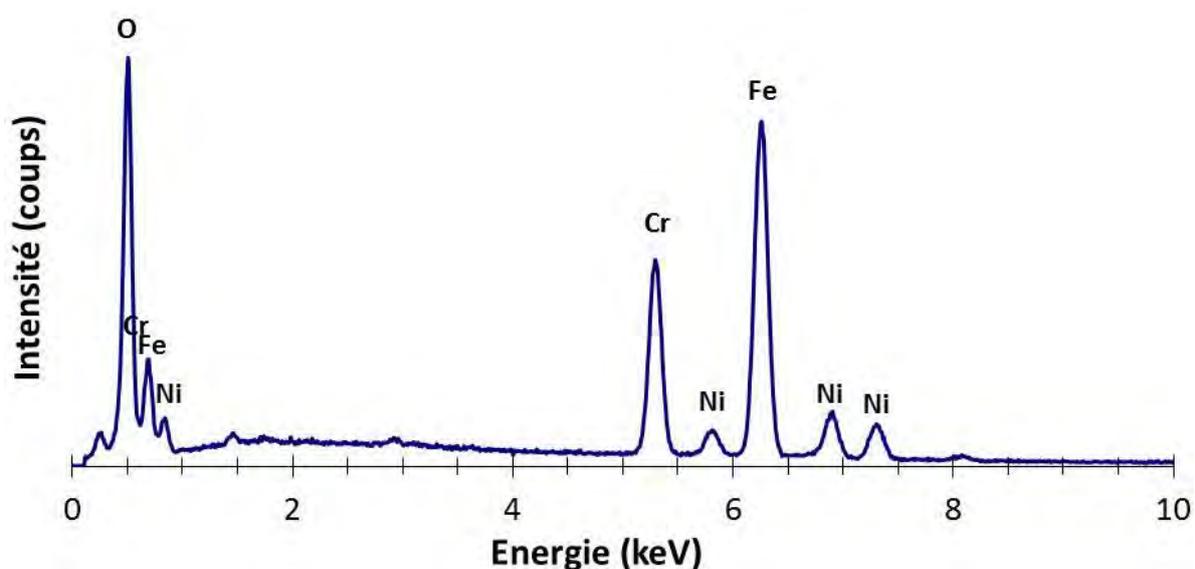


Figure II. 7 : Spectre EDX de la poudre d'oxyde mixte à base de chrome

Afin d'améliorer la résolution de l'analyse EDX, l'utilisation de la Microscopie Electronique en Transmission a été envisagée. Cependant des problèmes de préparation d'échantillon, notamment arrachement des grains lors de l'amincissement par bombardement ionique (PIPS), n'ont pas permis d'obtenir des résultats suffisamment probants.

### II.2.2.a. Réduction de la poudre d'oxyde mixte à base de chrome

Bien que n'ayant pas réussi à obtenir un oxyde mixte monophasé, la dispersion homogène des deux phases au sein de l'échantillon indique une dispersion homogène des cations. De ce fait, nous avons décidé de caractériser le comportement de ce mélange en atmosphère réductrice.

La réduction est effectuée à des températures variant de 600 à 900°C sous hydrogène pur avec un débit de 100 mL/min (Figure II. 8).

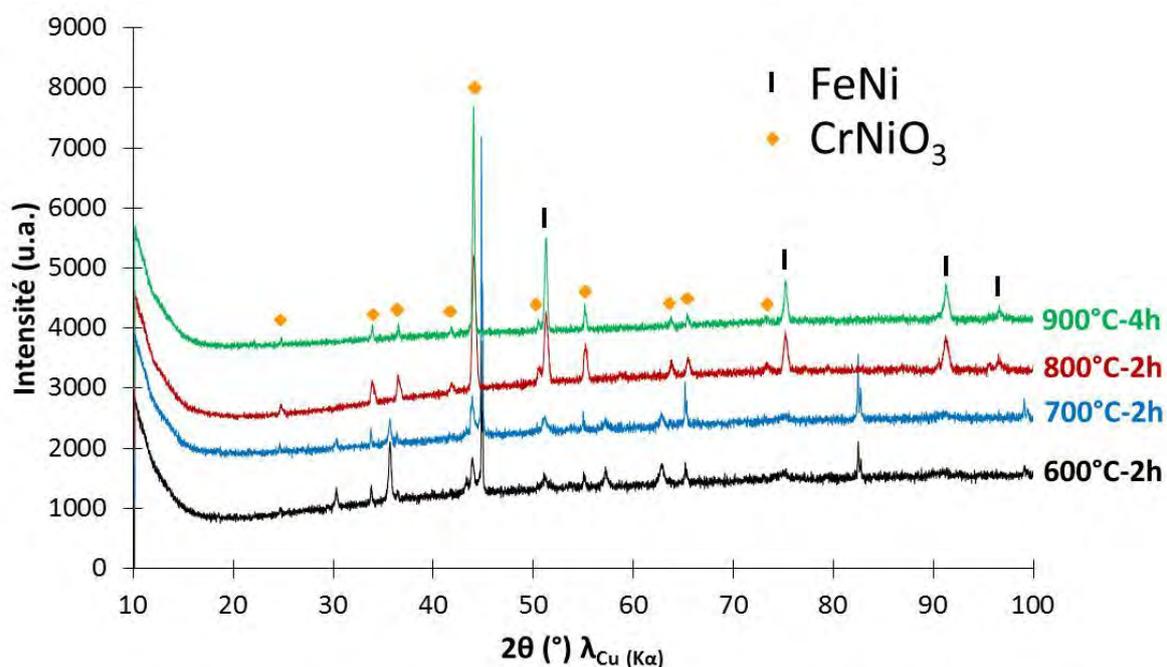


Figure II. 8 : Diffractogrammes des rayons X de la poudre d'oxyde mixte à base de chrome traitée sous hydrogène pur à 600°C-2h, 700°C-2h, 800°C-2h et 900°C- 4h

L'analyse par diffraction des rayons X (Figure II. 8) effectuée à l'issue de chaque réduction permet de mettre en évidence la présence d'un mélange de deux phases. Une phase de structure cubique de groupe d'espace Fm3m correspond au diffractogramme

classique de métaux tels que le fer et témoigne de l'obtention d'un alliage. La seconde phase de structure rhomboédrique de groupe d'espace R-3c correspond à une phase de type corindon  $M_2O_3$  indiquant que la réduction n'est pas totale et ce quelle que soit la température de traitement utilisée. Afin d'identifier l'origine de cette limite à la réduction, l'étude du comportement de chaque oxyde simple a été entreprise en utilisant la Réduction en Température Programmée (R.T.P.).

### **II.2.2.b. Introduction à la R.T.P.**

La Réduction en Température Programmée (R.T.P.) permet d'étudier la réduction par l'hydrogène de composés en suivant, soit l'hydrogène consommé, soit l'eau produite, en fonction de la température et des conditions d'études choisies.

Le montage de la R.T.P. détaillé en annexe est composé de deux arrivées de gaz (Ar et  $H_2$ ) reliées à un débitmètre massique permettant la régulation des flux entrant, d'un réacteur contenant l'échantillon à analyser placé dans un four programmable, d'un système de détection des gaz sortant et d'un système d'intégration des données. Cette technique permet de suivre la réduction de l'échantillon en fonction de la température, et ainsi, d'accéder à la quantité d'hydrogène consommée qui est liée à la quantité d'espèces réductibles, et à la température de réduction de ces espèces. Dans notre cas nous sommes intéressés uniquement à la détermination des températures de réduction caractéristiques de chaque oxyde. Ces analyses ont été effectuées au sein du laboratoire ICPEES (Institut de Chimie et Procédés Pour l'Energie, l'Environnement et la Santé) de l'Université de Strasbourg.

### **II.2.2.c. Profils R.T.P. des oxydes simples $Fe_2O_3$ , $Cr_2O_3$ et NiO**

La réduction des poudres d'oxydes synthétisées par voie liquide est réalisée dans un réacteur (tube en quartz en forme de U de 6,6 mm de diamètre interne) dans lequel on place l'échantillon entre deux morceaux de laine de quartz entourés de billes de quartz afin d'obtenir un lit fixe. Le système de détection consiste en un catharomètre (voir description en Annexes) dont la réponse est proportionnelle à la différence de conductibilité thermique entre le flux entrant et le flux sortant du réacteur. L'échantillon est chauffé avec une rampe de  $10^\circ C/min$  jusqu'à  $900^\circ C$  maintenue ensuite en palier pendant 1h. L'atmosphère utilisée est constituée d'un mélange de 5% d'hydrogène dilué dans l'argon. Deux flux arbitrairement

choisis ont été utilisés 25 mL/min (Figure II. 9 (a)) et 75 mL/min (Figure II. 9 (b)). Leur influence sur la cinétique de réduction sera ensuite discutée.

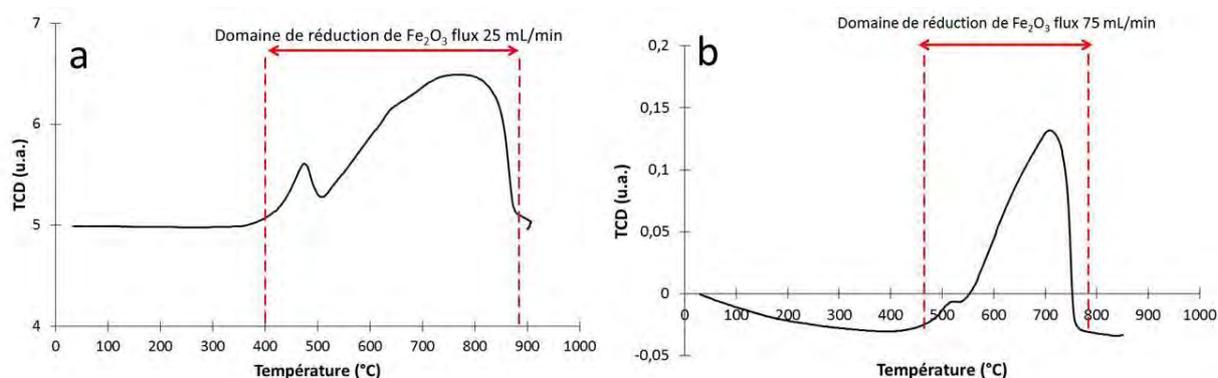
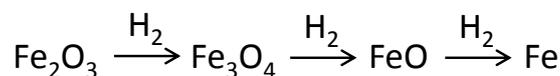
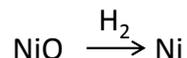


Figure II. 9 : Profil R.T.P. de l'oxyde de fer au cours d'un chauffage à 900°C suivi d'un palier d'1h sous 5% $H_2$ /Ar avec un flux de 25 mL/min (a) et 75 mL/min d'hydrogène (b)

La Figure II. 9 (a) présente le profil R.T.P. de l'oxyde de fer avec un flux de 25 mL/min d'hydrogène. Il est observé la présence de trois pics de réduction asymétriques et d'intensités différentes centrés autour de 450°C, 650°C et 780°C. Ces résultats sont en accords avec ceux obtenus dans les travaux de Zielinski et al. [168]. En augmentant le flux à 75 mL/min (Figure II. 9 (b)) la cinétique de réduction est augmentée comme en témoigne la présence d'un pic intense entre 700 et 720°C. La combinaison de ces études permet de suggérer que la réduction de l'oxyde de fer en fer métallique se déroule en trois étapes selon les réactions suivantes et dont les cinétiques sont très fortement dépendantes du flux d' $H_2$  utilisé :



Le profil R.T.P. de l'oxyde de nickel NiO avec un flux de 25 mL/min (Figure II. 10 (a)) montre la présence de trois pics de réduction bien définis. L'augmentation du flux se traduit par l'augmentation de la cinétique de réaction comme le montre l'obtention d'un seul pic intense reporté en Figure II. 10 (b) témoignant de plus d'une seule étape de réduction optimale à 500°C. La réduction de l'oxyde de nickel par l'hydrogène est décrite par la réaction suivante :



L'asymétrie du pic est attribuée à un effet microstructural, la cinétique de réduction étant inversement proportionnelle à la taille des cristallites [163, 164], la distribution de taille des particules de NiO comprise entre 50 et 100 nm justifie la présence de trois pics observés en Figure II. 10 (a).

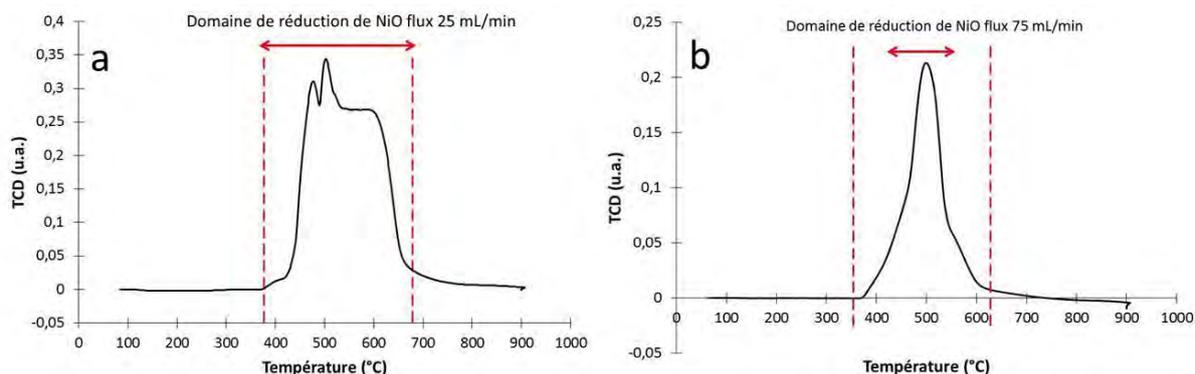


Figure II. 10 : Profil R.T.P. de l'oxyde de nickel au cours d'un chauffage à 900°C suivi d'un palier d'1h sous 5%H<sub>2</sub>/Ar avec un flux de (a) 25 mL/min et (b) 75 mL/min d'hydrogène.

En Figure II. 11 (a) et (b) sont reportés respectivement les profils R.T.P. de la poudre d'oxyde de chrome en utilisant les flux de 25 mL/min et de 75 mL/min d'hydrogène. Il est observé que quel que soit le flux utilisé, aucun phénomène de réduction n'est détecté. Ces résultats ont été vérifiés à l'aide de différents essais utilisant des conditions similaires, mais en augmentant la quantité de matériau pulvérulent introduit variant de 20 à 47 mg afin de s'assurer d'être au-delà de la limite de détection de l'appareil. Ce résultat est en accord avec ceux rapportés dans la littérature indiquant que la réduction des oxydes de chrome opère pour des températures supérieures à 900°C [165, 166].

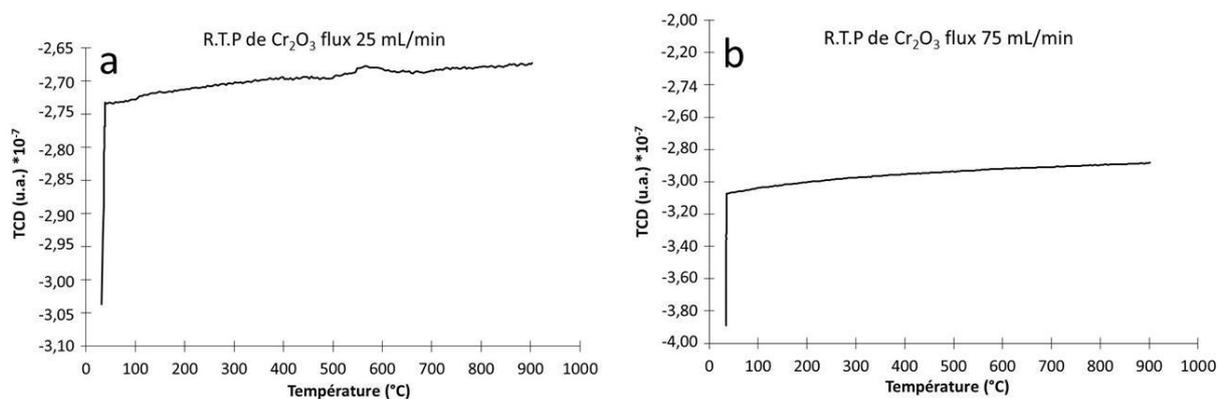


Figure II. 11 : Profil R.T.P. de l'oxyde de chrome au cours d'un chauffage à 900°C suivi d'un palier d'1h sous 5% $H_2$ /Ar avec un flux de 25 mL/min (a) et 75 mL/min (b) d'hydrogène

En corrélant ces résultats avec les précédentes observations (paragraphe II.2.1.a.), le composé oxyde détecté par diffraction des rayons X correspond donc à de l'oxyde de chrome. Ainsi, l'utilisation de  $Cr_2O_3$  dans le cadre de ces travaux, présente un inconvénient majeur puisqu'il ne permet pas de générer le chrome métallique au sein du support métallique à une température < à 900°C.

*En conclusion l'étude par R.T.P. a permis de mettre en évidence une cinétique de réduction plus rapide avec un flux d'hydrogène de 75 mL/min qu'avec un flux de 25 mL/min se traduisant par la diminution de l'intervalle de réduction des oxydes d'environ 100°C. De plus, aucune limitation à l'utilisation de l'oxyde de fer et de nickel n'a été observée compte tenu des températures de réduction proches. Cette étude montre également que la température de réduction de  $Cr_2O_3$  est supérieure à la température de fonctionnement envisagée ( $\approx 700 - 800^\circ C$ ), l'utilisation de Cr dans ces travaux n'est donc pas adaptée.*

### II.2.3. Synthèse de la poudre d'oxyde mixte à base de cobalt (OMCo)

#### II.2.3.a. Sélection de la composition

Comme présenté dans le chapitre bibliographique, le support mécanique de la pile à combustible SOFC de troisième génération contient généralement entre 17 et 20% en masse de chrome afin de permettre une résistance à la corrosion dû à la formation d'une couche protectrice de chromine [135]. Cependant, comme démontré précédemment, la

température de réduction de l'oxyde de chrome est supérieure à la température de fonctionnement d'une SOFC.

Ainsi, nous avons choisi d'élaborer un alliage (Fe – Co – Ni) [167, 168] bas coûts en remplaçant le chrome par le cobalt pour ses propriétés d'anti-corrosion très proches de celles du chrome [174]. Tout en conservant le fer pour l'avantage économique et le nickel pour ses propriétés catalytiques [121, 164, 170].

Parmi les alliages à base de cobalt, « le Kovar » de composition massique 53,5% Fe – 17% Co – 29% Ni – 0,3% Mn – 0,2% Si – 0,02% C [176], comporte des éléments d'additions, inférieurs à 1% en masse, comme le manganèse et le silicium permettant d'augmenter la conductivité électrique et limiter l'oxydation respectivement [176]. Dans notre cas, l'objectif étant de démontrer la faisabilité du procédé nous avons choisi de ne traiter que les éléments principaux et sélectionner la composition massique 70% Fe – 18% Co – 12 % Ni.

Le diagramme d'équilibre entre les phases du système ternaire Fe – Co – Ni reporté en Figure II. 12 [172 - 176] permet seulement de mettre en évidence la présence d'un système biphasique sans pour autant permettre de déterminer la ou les phases présentes au sein de l'alliage sélectionné.

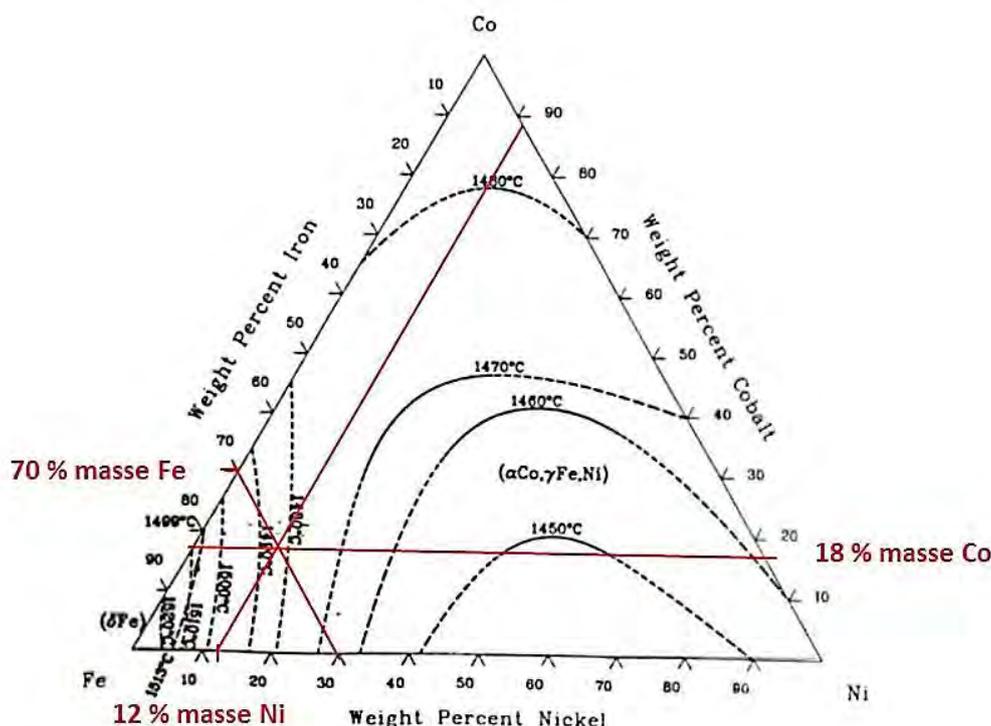


Figure II. 12 : Diagramme d'équilibre ternaire pour l'alliage Fe – Co – Ni

Dans la partie qui suit nous allons dans un premier temps synthétiser et caractériser la poudre d'oxyde de cobalt par voie liquide puis dans un second temps élaborer la poudre d'oxyde mixte à base de cobalt (OMCo).

### II.2.3.b. Synthèse de la poudre d'oxyde de cobalt $\text{Co}_3\text{O}_4$

La synthèse de la poudre d'oxyde de cobalt est identique à celle présentée précédemment (Figure II. 1). Dans ce cas, le cation métallique ( $\text{Co}^{2+}$ ) est apporté par le nitrate de cobalt ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , AcrosOrganics, 99,0%). La solubilité du nitrate reportée dans le Tableau II. 5 étant élevée, la concentration est arbitrairement fixée à  $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Réactif	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Masse molaire (g/mol)	404	291,04	290,81
Cation	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$
Solubilité dans $\text{H}_2\text{O}$ à $20^\circ\text{C}$ (g/100 mL)	138	133	238,5

Tableau II. 5 : Caractéristiques des nitrates métalliques de fer, cobalt et nickel

L'analyse du diffractogramme de l'échantillon obtenu après les différentes étapes de synthèse et calciné à  $800^\circ\text{C}$  pendant 2h (Figure II. 13) confirme l'obtention de composé monophasé identifié comme correspondant à la phase d'oxyde de cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , cristallisant dans la structure cubique et de groupe d'espace Fd-3m (fiches JCPDS n°00-043-1003). L'affinement des paramètres de maille réalisé par Profile Matching montre un bon accord avec ceux rapportés dans la littérature (Tableau II. 6).

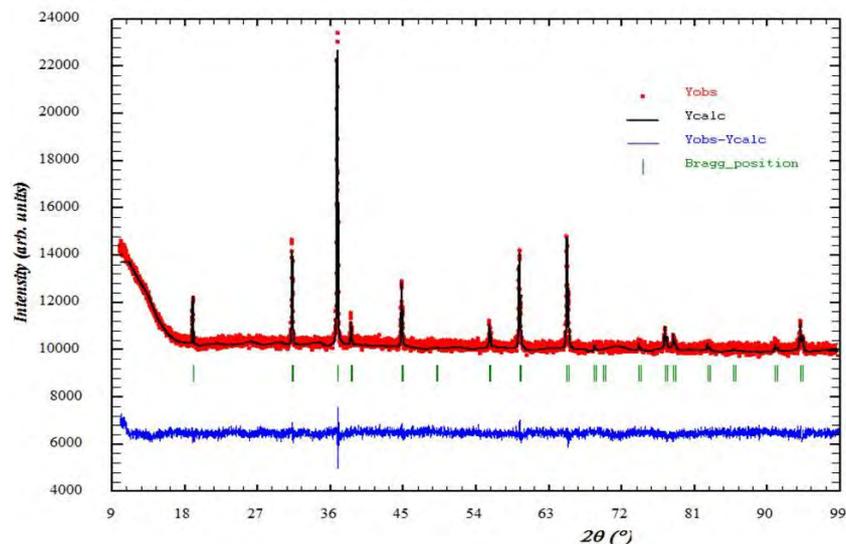


Figure II. 13 : Affinement du diagramme de diffraction des rayons X observés (points), calculés (lignes) et leurs différences (observés-calculés) obtenus sur la poudre d'oxyde de cobalt après calcination à 800°C pendant 2h

Oxyde	Paramètres cristallins issus des fiches JCPDS (± 0,001)			Paramètres cristallins affinés (± 0,001)		
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	a (Å)	b (Å)	c (Å)
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	8,084	8,084	8,084	8,083	8,083	8,083

Tableau II. 6 : Paramètres de mailles affinés de l'oxyde de cobalt

La micrographie reportée en Figure II. 14 montre la présence d'agglomérats sphériques variant entre 150 nm et 1 µm. La détermination de la taille des cristallites par la méthode de Scherrer (équation (1)) indique que ces agglomérats sont constitués de cristallites de taille moyenne de 110 nm.

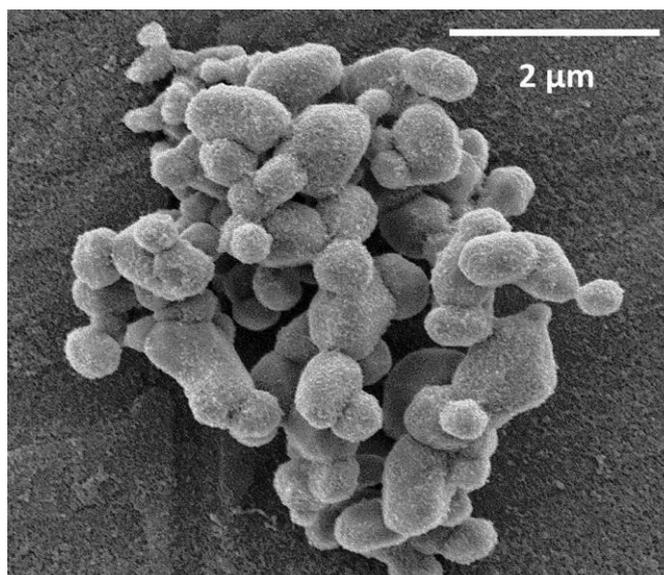


Figure II. 14 : Cliché de Microscopie Electronique à Balayage de la poudre de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  après calcination à  $800^\circ\text{C}$  pendant 2h

### II.2.3.c. Synthèse de la poudre d'Oxyde Mixte à base de cobalt (OMCo)

Dans cette synthèse par voie polymère, les trois nitrates ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) et ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) sont mélangés afin d'obtenir une distribution homogène et intime des trois cations métalliques  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$ . Le protocole de synthèse utilisé est similaire à celui reporté en Figure II. 1. Après avoir mélangé les précurseurs métalliques et le sol organique sous agitation à  $80^\circ\text{C}$  pendant 30 min, le sol polymère obtenu a été pré-calciné sous air à  $450^\circ\text{C}$  pendant 2h afin d'éliminer tous les composés organiques puis calciné à différentes températures pendant 2h.

Les diffractogrammes de rayons X obtenus sur des poudres calcinées à différentes températures entre  $450$  et  $900^\circ\text{C}$  (Figure II. 15), indiquent que dès  $450^\circ\text{C}$  l'échantillon est cristallisé avec la présence de deux phases, une majoritaire de type spinelle  $\text{AB}_2\text{O}_4$  et une minoritaire de type corindon  $\text{M}_2\text{O}_3$  (fiche JCPDS01-071-3850 et 00-033-0664 respectivement). L'augmentation de la température de calcination ne modifie pas la constitution de ce mélange, un affinement des pics de diffraction témoignant de la croissance granulaire est observé.

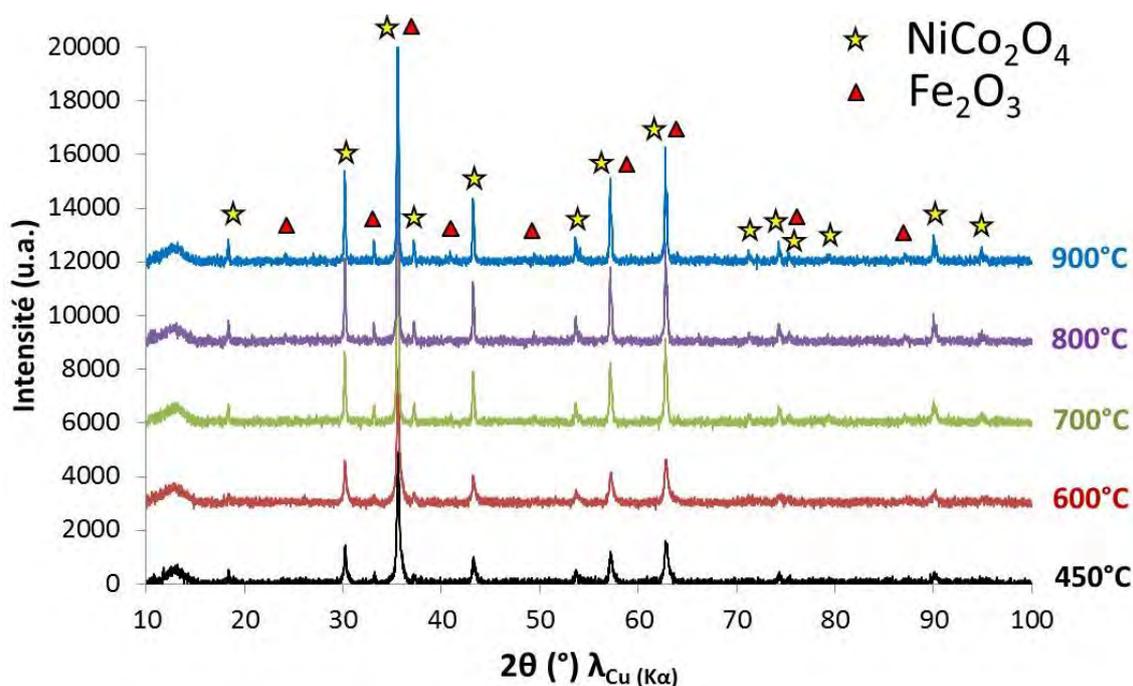


Figure II. 15 : Diffractogrammes des rayons X de la poudre d'oxyde mixte calcinée pendant 2h à 450, 600, 700, 800 et 900°C

Les micrographies reportées en Figure II. 16 indiquent une forte agglomération des cristallites avec une distribution bimodale de grains sphérique d'environ 40 nm et cubique d'environ 120 nm.

La présence de ponts de frittage est observée lorsque la température de traitement thermique augmente (Figure II. 16 (d) et Figure II. 16 (e)), ce qui est en accord avec la littérature [107]. De plus, il est observé une croissance granulaire lors de l'augmentation de la température de calcination confirmant les précédents résultats observés par diffraction des rayons X. Cette croissance granulaire pourrait être préjudiciable à une réduction efficace engendrant des problèmes de réactivité des phases oxydes lors de la réduction et donc l'obtention d'un matériau massif métallique. Ainsi, il est nécessaire de limiter la température de traitement thermique à 800°C pour limiter la croissance granulaire.

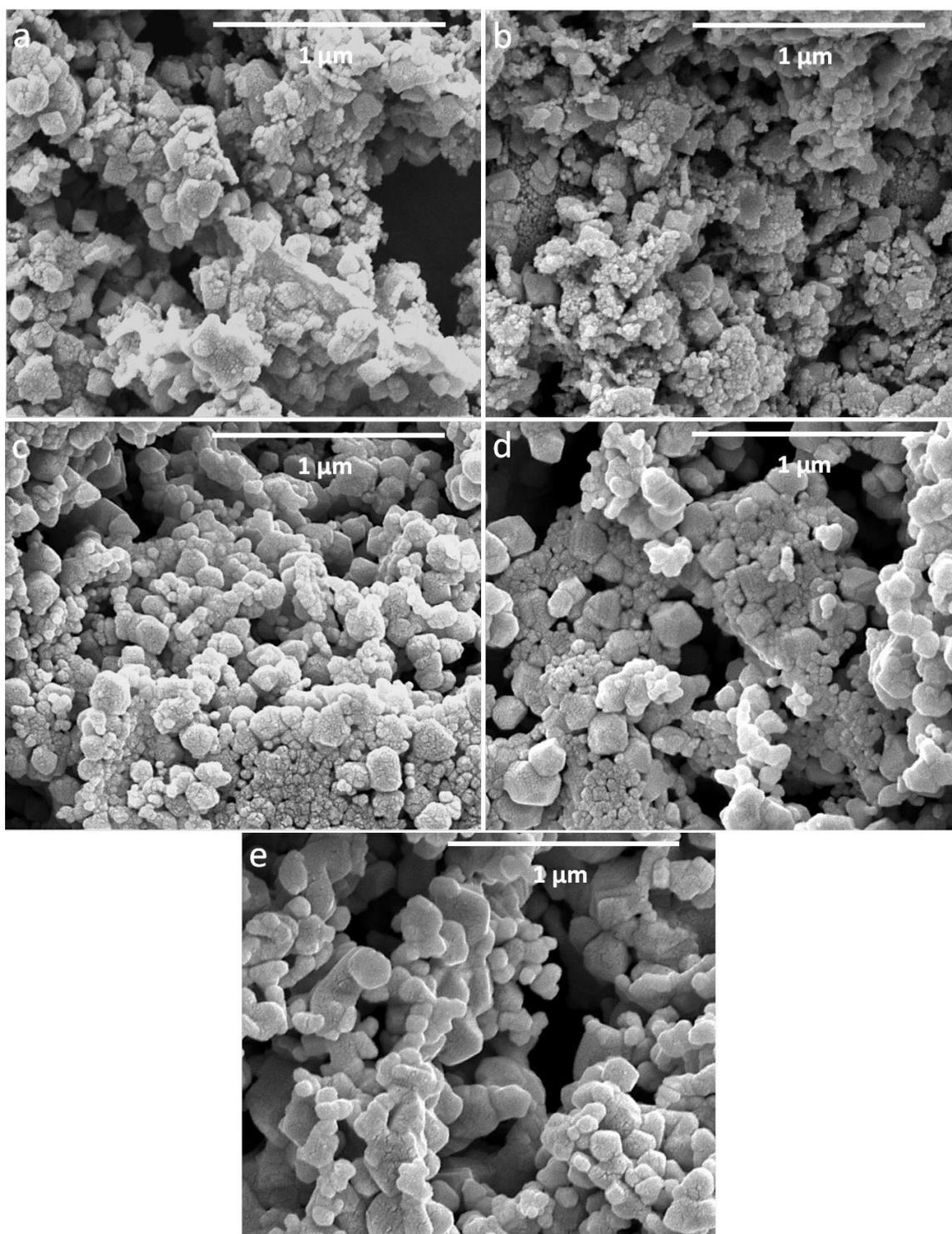


Figure II. 16 : Micrographies obtenues en microscopie électronique à balayage sur une poudre d'oxyde mixte après calcination à 450°C (a), 600°C (b), 700°C (c), 800°C (d) et 900°C (e) pendant 2h

### II.2.3.d. Profils R.T.P. de la poudre d'oxyde de cobalt et d'oxyde mixte

L'étude par réduction en température programmée avec un flux d'hydrogène de 25 mL/min (Figure II. 17 (a)) permet de mettre en évidence la présence de trois pics de réduction à environ 410, 480 et 530°C.

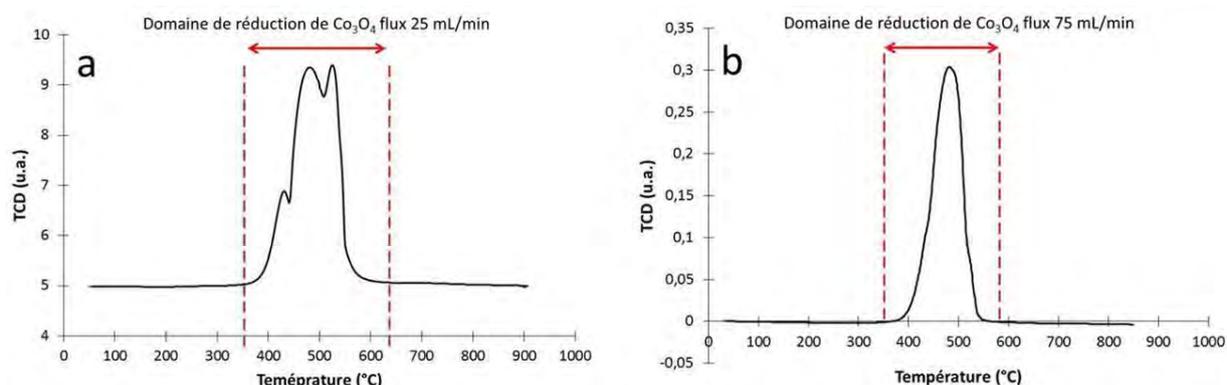


Figure II. 17 : Profil R.T.P. de la poudre d'oxyde de cobalt au cours d'une montée en température à 900°C pendant 1h de palier 5% $H_2$ /Ar avec un flux d'hydrogène à 25 mL/min (a) et 75 mL/min (b)

Les trois pics de réduction sont attribués aux différentes étapes de réduction de la poudre d'oxyde de cobalt :



L'augmentation du débit d'hydrogène de 25 à 75 mL/min (Figure II. 17 (b)) entraîne une augmentation de la cinétique de réduction comme en témoigne la présence d'un seul pic intense centré autour de 480°C. Cette étude permet de mettre en évidence que la réduction est terminée à 550°C, l'utilisation de  $Co_3O_4$  est donc possible [177 - 181].

Le profil R.T.P. de la poudre d'oxyde mixte reporté en Figure II. 18 permet d'observer que le processus de réduction se produit entre 350 et 600°C avec un pic centré autour de 500°C. La présence d'un large pic de réduction non symétrique suggère l'existence de différentes étapes de réduction en accord avec le caractère biphasé de l'échantillon.

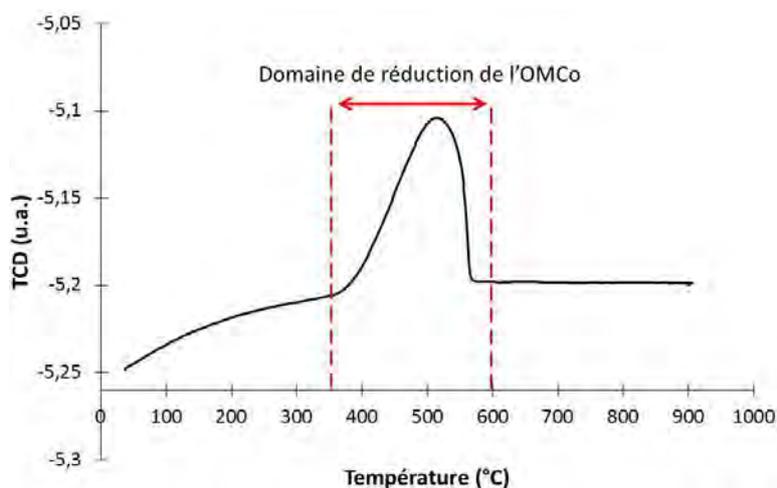


Figure II. 18 : Profil R.T.P. de la poudre d'oxyde de cobalt au cours d'une montée en température à 900°C pendant 1h de palier 5% $H_2$ /Ar avec un flux d'hydrogène à 25 mL/min (a) et 75 mL/min (b)

Comme précisé au début de cette étude, le montage R.T.P. utilisé limite le diamètre des échantillons à 6 mm. Or, lors des étapes de mises en forme décrites ultérieurement, des échantillons de diamètres 8 et 20 mm seront préparés. Nous avons ainsi transposé les résultats obtenus en R.T.P. à un simple montage de réduction sous hydrogène pur.

La R.T.P. indique que les réductions sont totales à 700°C. Afin de conserver une marge, nous avons étudié le comportement des échantillons à 800°C pendant 2h sous flux d'hydrogène pur. L'étude de la variation de masse de l'échantillon confirme que la réduction est complète en accord avec la perte d'oxygène. L'analyse par diffraction des rayons X de l'échantillon ainsi obtenu, indique que l'ensemble du diffractogramme (Figure II. 19) peut être indexé en utilisant une seule maille de structure cubique face centrée de groupe d'espace  $Fd3m$  suggérant l'obtention d'un alliage métallique ferritique et non pas la coexistence des trois métaux Fe, Co et Ni bien que le précurseur oxyde soit constitué d'un mélange de deux phases. L'affinement des paramètres de maille réalisé à partir de l'analyse du diffractogramme de rayons X reporté en Figure II. 19 estimé à  $3,560 \pm 0,001 \text{ \AA}$  est en accord avec celui qui sera présenté ultérieurement (paragraphe II.3.3.) concernant le support métallique.

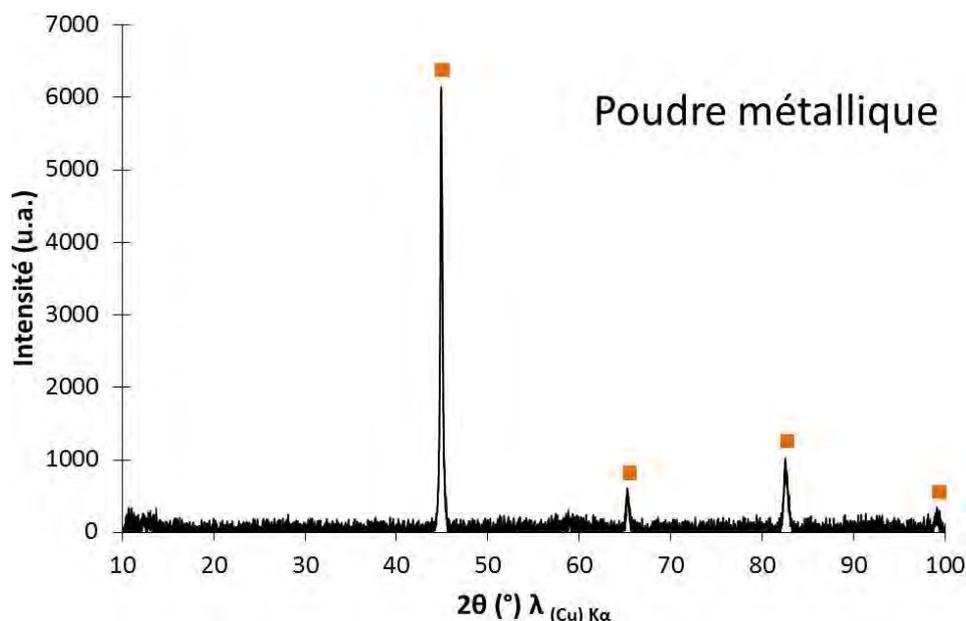


Figure II. 19 : Diffractogramme des rayons X de la poudre d'OM après réduction sous H<sub>2</sub> pur à 800°C pendant 2h

L'analyse de la microstructure indique que l'échantillon présente une morphologie homogène avec des tailles de grains comprises entre 2 et 7 μm (Figure II. 20).

L'analyse par EDX confirme par ailleurs une répartition homogène des différents éléments fer, cobalt et nickel (Figure II. 21) dans l'ensemble de l'échantillon, ce qui est en accord avec la formation d'un alliage métallique plutôt qu'un mélange de trois composés métalliques Fe, Co et Ni.

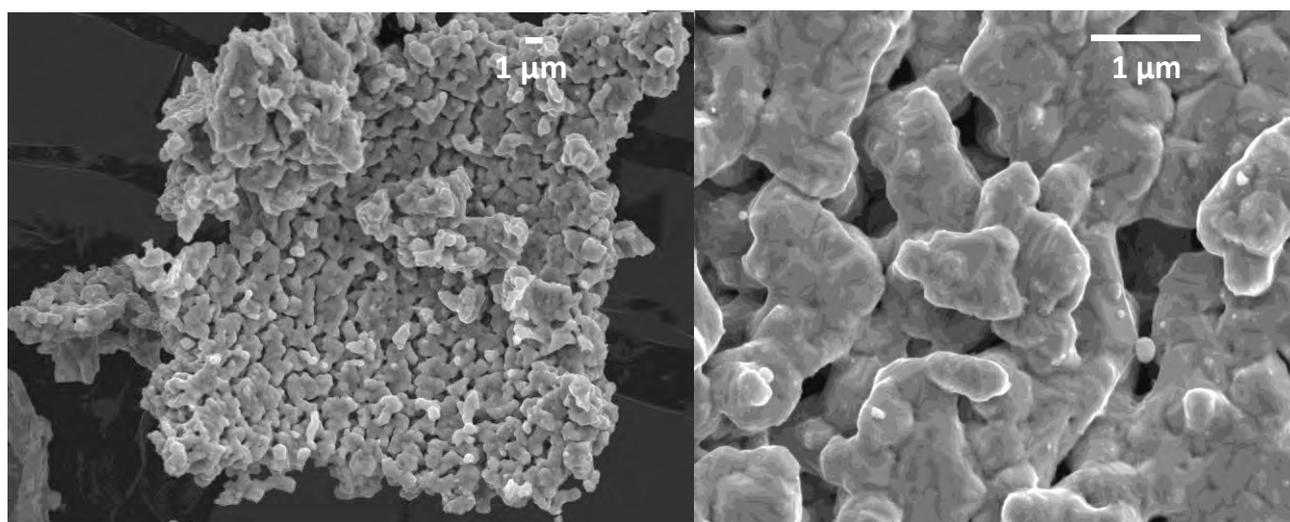


Figure II. 20: Images de microscopie électronique à balayage de la poudre d'oxyde mixte après réduction à 800°C pendant 2h

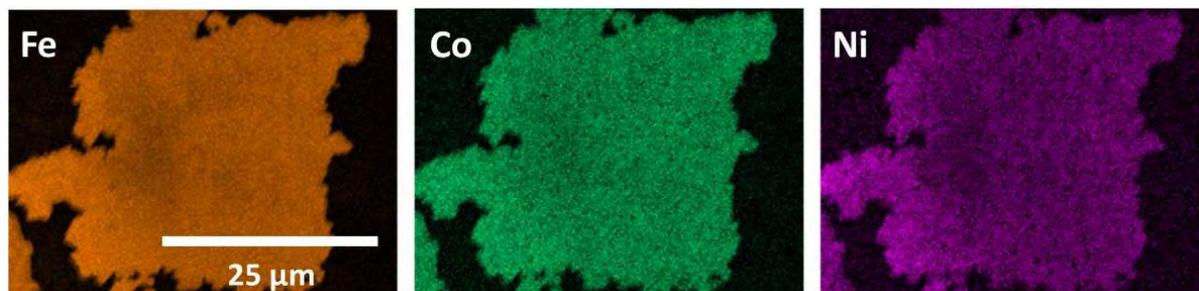


Figure II. 21 : Cartographie EDX de la poudre d'oxyde mixte après réduction à 800°C pendant 2h sous hydrogène pur

### II.3. Elaboration du métal support sous forme massive

Précédemment nous avons obtenu un oxyde biphasé par voie liquide, aboutissant à l'obtention d'un alliage métallique monophasé après réduction sous hydrogène pur à 800°C pendant 2h. Ces premières étapes étant validées nous allons maintenant nous intéresser à la mise en forme par frittage flash de l'oxyde précurseur du métal poreux puis à son comportement en réduction.

#### II.3.1. Caractéristique du comportement thermique du précurseur oxyde du métal support

Une étude dilatométrique a été menée pour déterminer la température de frittage et le coefficient de dilatation thermique de la poudre d'oxyde mixte obtenue selon les conditions décrites dans le paragraphe II.2.3.c.

Les pastilles de 6 mm de diamètre nécessaires pour cette étude sont réalisées par compactage à froid, en utilisant une matrice en inox avec l'application d'une charge de 2 tonnes à l'aide d'une presse uniaxiale Eurolabo. Afin d'améliorer la tenue mécanique des pastilles crues, une solution aqueuse d'alcool polyvinylique, rhodoviol (liant) dilué dans l'eau à 4% est ajoutée à la poudre. Ce liant permet la création de ponts liquides entre les particules, qui après séchage, forment des ponts solides par polymérisation assurant ainsi une meilleure cohésion du système lors de l'étape de pastillage.

L'étude de dilatométrie est effectuée de la température ambiante jusqu'à 1400°C (limite en température du dilatomètre) avec une vitesse de chauffage de 5°C/min. La variation de dimension de l'échantillon est enregistrée au chauffage, permettant de

déterminer la température de frittage, puis au refroidissement afin de déterminer le coefficient de dilatation. Sur la courbe de retrait d'OMCo, reportée en Figure II. 22, on observe une légère augmentation du volume de l'échantillon jusqu'à 800°C attribuée à la dilatation du matériau. Au-delà de cette température le volume diminue de manière régulière traduisant la formation des joints de grains puis l'élimination de la porosité ouverte. La température optimale de frittage déterminée à partir du point d'inflexion de la partie décroissante de la courbe, est estimée à environ 1200°C.

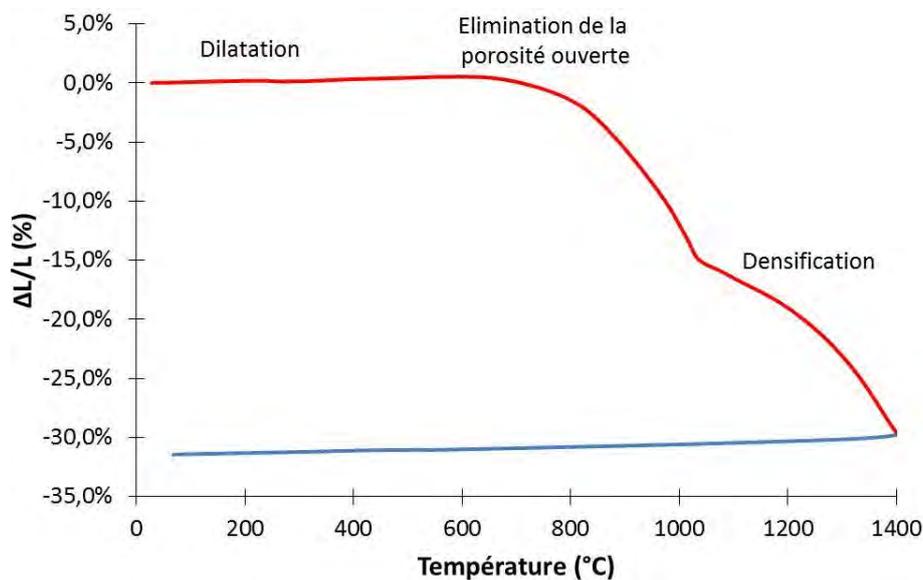


Figure II. 22 : Courbe dilatométrique du précurseur oxyde du métal support

Le coefficient de dilatation thermique du matériau, déterminé lors du refroidissement (Figure II. 22) est de  $11,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} (\pm 5\%)$ . Cette valeur sera commentée et discutée lors de la description des études de mise en forme de la demi-cellule (Chapitre IV).

### II.3.1.a. Mise en forme par SPS de la poudre d'OMCo

La densification par frittage flash ou SPS peut être décrite comme une technique de frittage « non-conventionnelle », impliquant l'application simultanée d'un courant électrique continu pulsé et d'une pression uniaxiale dans le but de consolider, densifier et mettre en forme des matériaux [187]. La vitesse du chauffage (jusqu'à 600°C/minutes), associée à l'application de la pression permettent de réduire considérablement les temps et les températures nécessaires au frittage par rapport aux méthodes conventionnelles telles que

le frittage naturel et le frittage sous charge [183, 184]. Ainsi, la rapidité du processus évitant la coalescence des grains, la microstructure de la poudre initiale peut être conservée et, en cas d'association de composés, les réactions aux interfaces sont limitées. La température et la pression sont ajustées automatiquement suivant un cycle prédéfini tandis que l'atmosphère utilisée est dépendante essentiellement de la nature de la matrice. Dans notre cas la matrice étant en graphite, l'atmosphère sera soit neutre (argon, azote...) soit sous vide secondaire. Le chauffage est basé sur le principe de l'effet Joule. Un courant continu pulsé de forte intensité (5 – 60 kA) et de faible tension (5 à 10 V) est appliqué via les électrodes par une série de trains d'impulsions. En fonction du comportement électrique des matériaux à densifier, le courant peut passer à la fois dans la matrice et dans l'échantillon (matériau conducteur) ou seulement dans la matrice (matériau isolant).

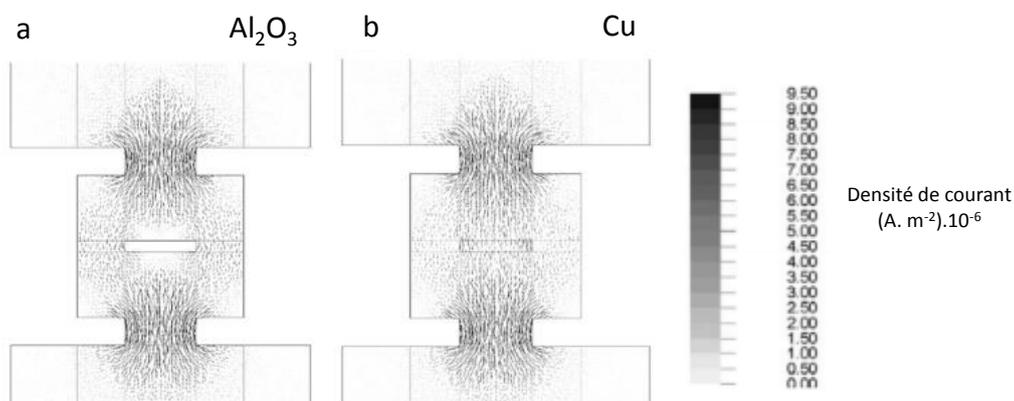


Figure II. 23 : Modélisation de la densité de courant au cours d'un frittage SPS mené dans le cas d'un matériau isolant l'alumine (a) et d'un matériau conducteur le cuivre (b) [185]

Dans le cas d'un matériau isolant comme l'alumine (Figure II. 23 (a)), les lignes de courant traversent les pistons et la matrice, entraînant un chauffage « indirect » de l'échantillon [174]. Pour un matériau conducteur, par exemple le cuivre (Figure II. 23 (b)) les lignes de courant traversent l'échantillon impliquant un chauffage « direct » de l'échantillon.

Cette distribution spécifique du courant [185, 186] entraîne l'existence de gradients thermiques illustrés dans le cas du graphite ou de l'alliage TiAl dans la Figure. 24 [192]. Cependant si ces gradients thermiques sont observables en début de cycle ( $T^{\circ}_{\text{frittage}} = 56^{\circ}\text{C}$  Figure II. 24 (a)) l'homogénéisation de la distribution de température survient rapidement au cours du cycle ( $T^{\circ}_{\text{frittage}} = 983^{\circ}\text{C}$  et  $1309^{\circ}\text{C}$  respectivement Figure II. 24 (b) et (c)).

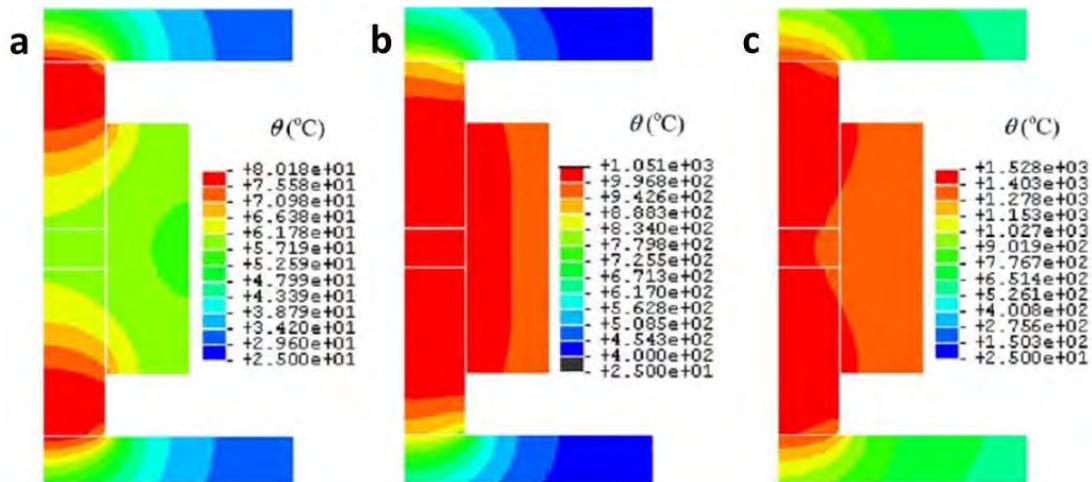


Figure II. 24 : Modélisation de la distribution de température d'un échantillon de graphite en début de cycle à 56°C (a), 983°C (b) et à 1309°C (c)

Il existe différentes natures de matrice : graphite, acier, WC et SiC. L'utilisation d'une matrice en graphite induit une limite de pression (100 à 150 MPa) mais permet des mises en forme à des températures allant jusqu'à 2000°C. Les autres matrices permettent l'application de fortes pressions (allant jusqu'à quelques GPa), mais avec une limitation en température ( $\approx 700^\circ\text{C}$ ). Les matrices en SiC autorisent des températures de 1400°C et des pressions d'environ 500 MPa avec une excellente stabilité sous air. Cependant, elles possèdent une faible conductivité à basse température et nécessitent un préchauffage externe. La nécessité d'une forte pression ou d'une atmosphère particulière n'étant pas, à priori primordiale dans notre cas, notre choix s'est porté sur la matrice en graphite.

Afin d'assurer de bons contacts physique, électrique et thermique, une feuille de graphite (papyex®) d'épaisseur 0,2 mm est placée entre la poudre et la matrice mais également au contact entre la poudre et les pistons. Le schéma de préparation d'une matrice est présenté en Figure II. 25.

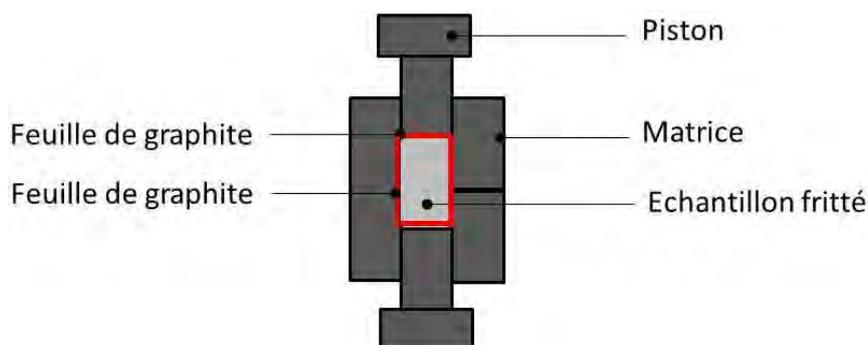


Figure II. 25 : Schéma de préparation d'une matrice pour SPS

La convention d'écriture utilisée pour définir les cycles SPS, consistera à donner successivement la température de palier, la durée de maintien en palier et la pression utilisée.

### II.3.1.b. Essais de densification de la poudre d'OMCo par SPS

D'après l'étude dilatométrique réalisée précédemment (paragraphe III.3.1), la température optimale de frittage de l'oxyde mixte est d'environ 1100°C. Néanmoins, cette température n'est qu'une indication car elle est déterminée dans des conditions très différentes de celles caractéristiques de la technique SPS. Pour déterminer les conditions optimales de frittage par SPS de cette poudre, différents essais ont été effectués (Tableau II. 7). Les paramètres tels que la température, temps de palier et pression ont été ajustés de façon à entraîner un début de frittage tout en évitant la fusion des éléments constituant la poudre d'OMCo.

N° cycle de frittage	Température de frittage (°C)	Temps de palier (min)	Pression appliquée (MPa)
1	900	1	50
2	1000		
3	1100		
4	1200		
5	1100	5	

Tableau II. 7 : Récapitulatif des tests de densification de la poudre d'oxyde mixte par Spark Plasma Sintering

L'ensemble de ces tests ont été réalisés en utilisant des quantités de poudre identiques correspondant à l'obtention de pastilles de diamètre 8 mm d'épaisseur 2 mm dans l'hypothèse d'une densification totale. En effet, l'utilisation de moules de géométries définies et l'application d'une pression uniaxiale entraînent un retrait uniquement dans la direction de la force. Par conséquent le matériau densifié aura les dimensions latérales du moule et l'épaisseur de l'objet densifié peut être prédéfini en considérant la densité du matériau et la masse d'échantillon utilisée. La connaissance du taux de densification permet ainsi d'utiliser la quantité nécessaire du matériau à densifier et après un traitement adapté d'obtenir un objet d'épaisseur contrôlée. L'utilisation du procédé Pechini pour l'élaboration

de la poudre d'oxyde permet d'obtenir une grande surface spécifique en occupant un volume important lors de sa mise en place au sein de la matrice. Le volume important de cette poudre facilite la préparation de l'échantillon en permettant l'étalement régulier du lit de poudre et l'obtention d'une épaisseur uniforme de l'objet.

Les échantillons ainsi obtenus ont ensuite été traités afin d'éliminer les résidus de graphites provenant essentiellement de la présence du Papyex. Des essais de polissage conduisent à l'apparition de stries et l'obturation des pores (Figure II. 26) risquant de limiter l'accès de l'hydrogène gazeux, nécessaire à l'étape de réduction, à l'ensemble du volume du matériau.



Figure II. 26 : Cliché de microscopie électronique à balayage d'un massif d'OMCo tronçonné puis poli

Pour pallier cet inconvénient les massifs sont traités thermiquement sous air à 700°C pendant 12h afin de réaliser la combustion progressive du graphite. Néanmoins, après traitement thermique, l'analyse des échantillons révèle la présence de fissures fragilisant les massifs ainsi que la présence de graphite résiduel sur certaines zones de la surface (Figure II. 27).

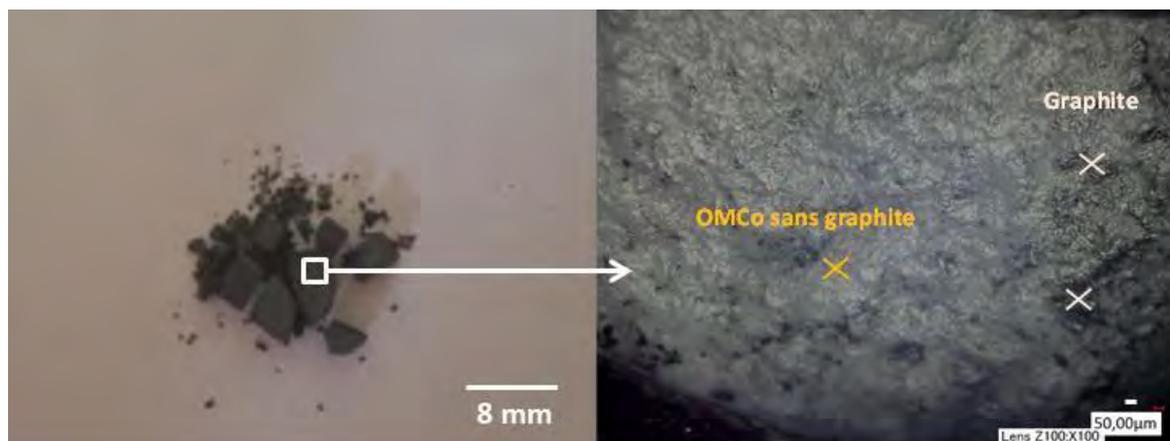


Figure II. 27 : Photographies de massif d'OMCo après traitement thermique à 700°C pendant 12h sous air

Sans méthode efficace pour éliminer le graphite résiduel, nous avons tenté de limiter le contact direct entre le Papyex et l'échantillon à densifier. Dans un premier temps en déposant du nitrure de bore sur la face du Papyex en contact avec l'échantillon à densifier. Si cette technique s'est avérée efficace par exemple lors de la densification d'alumine [193] elle n'est pas concluante dans notre cas. En effet après combustion à 700°C pendant 12h, la diffusion du nitrure de bore et du graphite (Figure II. 28) au sein du matériau est observée pour chaque échantillon de manière similaire à ce qui avait été observé lors de la densification du ferrite de baryum [194].



Figure II. 28 : Photographie d'un massif d'OMCo après combustion à 700°C pendant 12h sous air avec dépôt de nitrure de bore

Comme autre possibilité de limitation de contamination par le graphite, l'utilisation d'une couche barrière d'alumine a été proposée [195]. Cette méthode est testée dans le cadre de notre étude en préparant un empilement associant alumine – matériau – alumine avec une épaisseur visée d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  d'environ 1 mm après frittage (Figure II. 29). Pour éviter toute réaction entre l'alumine et le matériau et donc l'apparition de phases parasites

nuisibles à la séparation des deux matériaux, des feuilles de graphite sont intercalées entre chaque couche. Après densification, les différentes couches sont séparées soit par désolidarisation « naturelle » des différentes parties lors du démoulage soit par combustion sous air à 700°C pendant 2h. Les massifs ainsi obtenus présentent une bonne tenue mécanique sans fissures apparentes (Figure II. 30). Cette méthode semblant la plus probante, elle a été adoptée pour la densification de tous les échantillons.

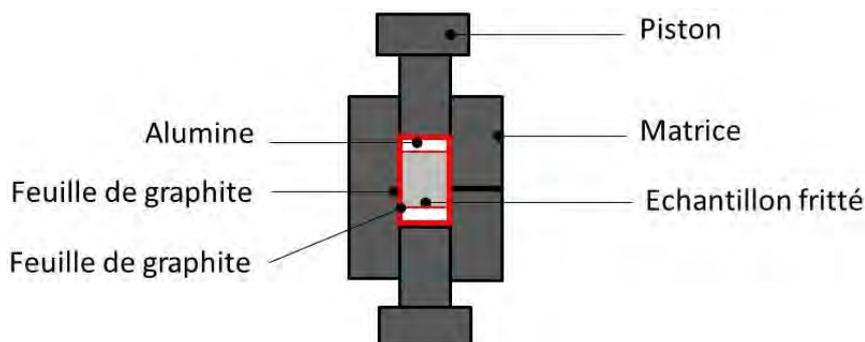


Figure II. 29 : Schéma de préparation d'une matrice pour SPS avec des couches d'alumine de part et d'autre de l'échantillon à fritter



Figure II. 30 : Photographie de massifs d'OMCo densifiés à 900°C – 1' – 50 MPa sans alumine (a) et avec alumine (b) après combustion sous air à 700°C pendant 12h

Les Tableau II. 7 et Tableau II. 8 répertorient les principaux tests de densification de la poudre d'OMCo par SPS. Le taux de densification après frittage est calculé en faisant le rapport entre la masse volumique macroscopique et la masse volumique théorique. Leur examen montre que, quel que soit le cycle utilisé, la densité reste inférieure à 100% témoignant de la présence de porosité résiduelle. Cette porosité devrait permettre une meilleure diffusion de l'H<sub>2</sub> et favoriser l'obtention des alliages métalliques.

D'autre part, il est observé pour des températures supérieures ou égales à 1200°C, la présence de billes à la jonction matrice/piston (Figure II. 31). Ce phénomène est attribué à la

réduction partielle de l'échantillon (vide secondaire et contact avec le carbone) et fusion du métal obtenu.

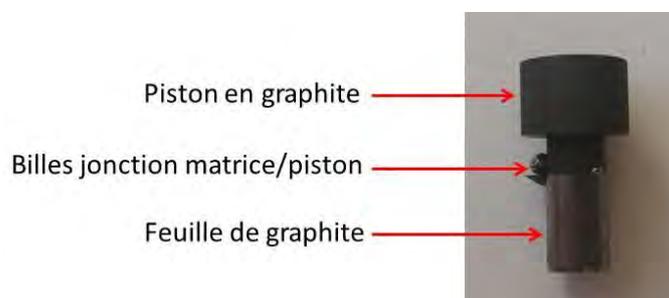


Figure II. 31 : Piston en graphite après densification de la poudre d'oxyde mixte à base de cobalt pour des températures supérieures ou égales à 1200°C

N° cycle de frittage	Température de frittage (°C)	Temps de palier (min)	Pression appliquée (MPa)	Densification (%)
1	900	1	50	≈ 90
2	1000			≈ 91
3	1100			≈ 90
4	1200			-
5	1100	5		≈ 89

Tableau II. 8 : Taux de densification de la poudre d'oxyde mixte obtenus par Spark Plasma Sintering pour les différents cycles de frittage

La limite de température étant fixée à 1100°C pour éviter la réduction partielle de l'échantillon, les résultats des deux cycles extrêmes illustrés sur les Figure II. 32 (a) et Figure II. 33 (a) ont été comparés.

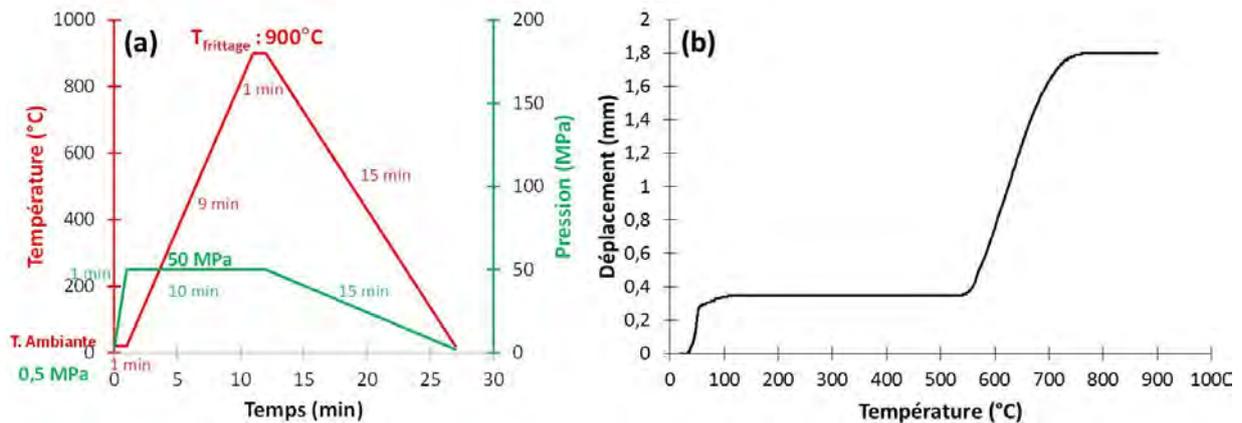


Figure II. 32 : Cycle de frittage 900°C – 1' – 50 MPa utilisé pour la densification de la poudre d'oxyde mixte (a) et courbes de déplacement et de température en fonction du temps lors du frittage flash (b)

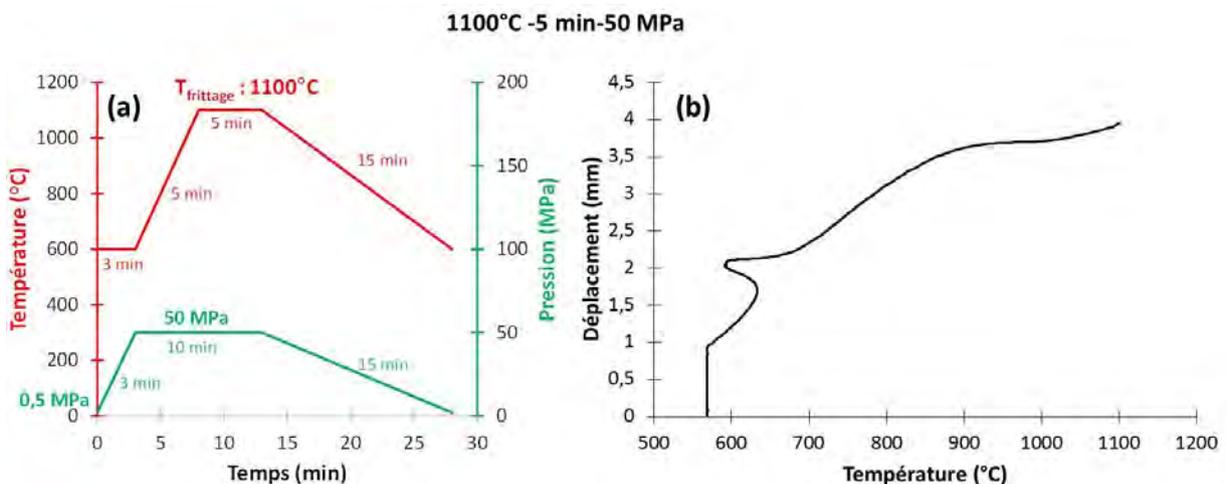


Figure II. 33 : Cycle de frittage 1100°C – 5' – 50 MPa utilisé pour la densification de la poudre d'oxyde mixte (a) et courbes de déplacement et de température en fonction du temps lors du frittage flash (b)

Les courbes de déplacement (Figure II. 32 (b) et Figure II. 33 (b)) (assimilé au suivi du retrait) et de température en fonction du temps lors du frittage flash peuvent être découpées en plusieurs zones.

Dans le cas du cycle de frittage N°1 (Figure II. 32 (b)) :

- **De 20 à 100°C** : une légère augmentation du déplacement est observée ce qui est assimilé à un pré-compaction de la poudre au sein de la matrice.
- **De 100 à 550°C** : aucune modification du déplacement n'est observée, la température demeure trop faible pour permettre le frittage.

- **De 550 à 900°C** : une augmentation significative du déplacement est attribuée à la densification avec la coalescence des grains et un début de frittage.
- **A partir de 900°C** : l'absence de déplacement indique la fin du processus de densification.

Le cycle de frittage N°5 opérant à 1100°C nécessite, avec l'appareillage utilisé, l'emploi d'un pyromètre optique pour la mesure des températures. Ce pyromètre, étalonné pour les hautes températures ne permet pas une lecture précise pour des températures inférieures à 600°C. De ce fait, la première étape de chauffage est effectuée en aveugle jusqu'au déclenchement du pyromètre ce qui peut entraîner une surchauffe de quelques dizaines de degrés. Avant de poursuivre le traitement thermique, une étape de stabilisation à 600°C est maintenue, ce qui explique l'allure spécifique de l'évolution à la fois de la température et du déplacement dans la zone autour de 600°C (Figure II. 33).

En excluant cette zone, l'observation des évolutions dans le cas du cycle de frittage N°5 (Figure II. 33 (b)) permet d'établir :

- **Jusqu'à 860°C** : augmentation du déplacement correspondant au stade préliminaire de réarrangement du compact granulaire.
- **De 860 à 1100°C** : déplacement important attribué à la densification.

### II.3.2. Analyses des massifs avant réduction

A l'issue des essais de densification, des massifs de 2 mm d'épaisseur et 8 mm de diamètre ont été obtenus (Figure II. 34), à l'exception du cycle de frittage N°4, qui avec une température de 1200°C, 1 min de palier et l'application d'une pression de 50 MPa, a entraîné la réduction partielle de l'échantillon et la fusion du métal obtenu.



Figure II. 34 : Exemple de massif d'oxyde mixte à base de cobalt après densification par frittage flash

Les tests préliminaires ont permis de mettre en évidence que quel que soit le cycle de frittage utilisé, les temps de densification sont courts ( $\approx 28$  min) comparés aux méthodes conventionnelles de frittage (plusieurs heures).

Les analyses par diffraction de rayons X réalisées sur la surface des massifs d'oxyde mixte après densification, selon les deux cycles de frittage extrêmes (N°1 et N°5) sont présentés en Figure II. 35 (a) et Figure II. 35 (b). La présence du même composé monophasé correspondant à un spinelle  $AB_2O_4$  en accord avec les fiches JCPDS 01-074-1883 et 00-022-1086 est observée. Les paramètres de maille affinés à partir de l'analyse des diffractogrammes de rayons X sont de  $8,400 \pm 0,001 \text{ \AA}$ .

La poudre d'oxyde mixte élaborée précédemment par voie sol-gel, était constituée d'un composé biphasé. Après densification par frittage flash, l'obtention d'un massif constitué d'un composé monophasé (phase spinelle), quel que soit le cycle de frittage est observé permettant de conclure, que dans ces conditions, le frittage est réactif permettant outre la densification, l'homogénéisation de l'échantillon.

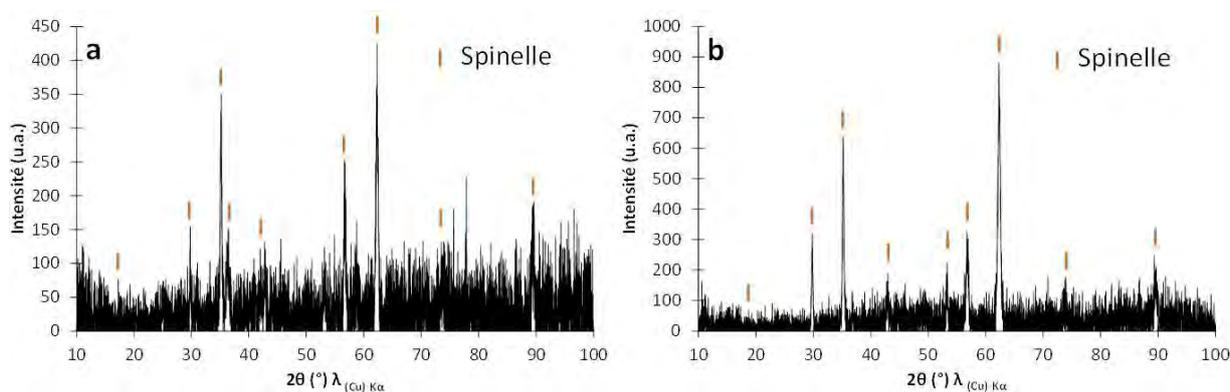


Figure II. 35 : Diffractogrammes des rayons X obtenus sur la surface des pastilles d'oxyde mixte densifiées par SPS à 900°C – 1' – 50 MPa (a) et 1100°C - 5' – 50 MPa (b)

Les échantillons sont ensuite caractérisés par microscopie électronique à balayage dans un premier temps en surface puis sur des fractures.

Les Figure II. 36 (a) et Figure II. 36 (b) révèlent la présence d'une microstructure similaire pour les deux cycles de densification. On observe en surface des massifs, des grains en forme d'aiguilles dont la taille varie entre 1 et 6  $\mu\text{m}$  de long et de 1 et 2  $\mu\text{m}$  de large et des grains cubiques de tailles de 1 et 6  $\mu\text{m}$ .

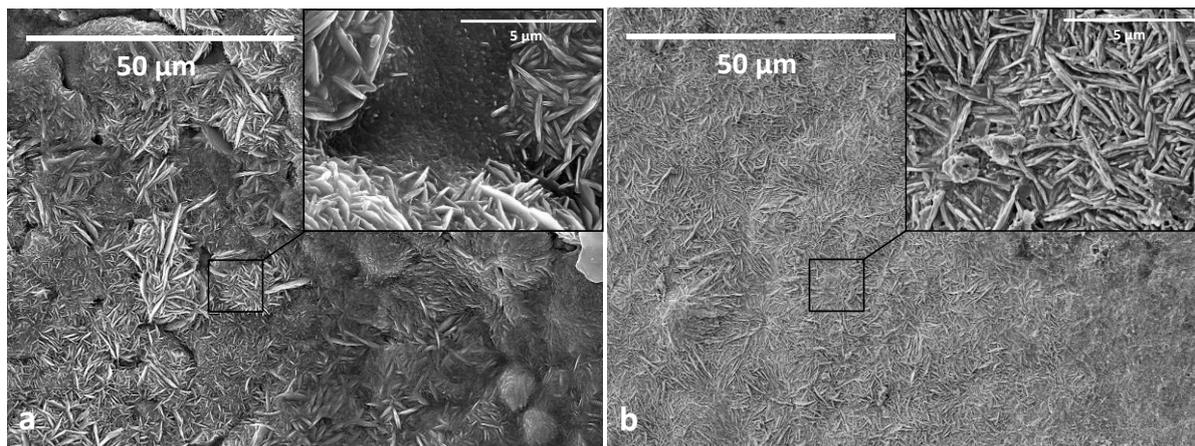


Figure II. 36 : Images de microscopie électronique à balayage de la surface des pastilles d'oxyde mixte après densification à 900°C – 1' – 50 MPa (a) et 1100°C - 5' - 50 MPa (b)

La fracture des deux massifs étant similaire nous avons fait le choix de ne présenter que la micrographie de la fracture issue du cycle de frittage N°5 (Figure II. 37). Une microstructure homogène est observée avec une taille de cristallite variant de 0,05  $\mu\text{m}$  à 0,8  $\mu\text{m}$ . Aucun pore apparent n'est visible sur les clichés de microscopie.

En comparant la taille des grains de la poudre d'OMCo (40 et 120 nm) et celle des massifs obtenus, nous pouvons observer qu'il n'y a quasiment pas eu de croissance des grains au cours du frittage, ce qui est en accord avec les faibles durées de traitements caractéristiques de la technique SPS.

La différence de microstructure observée entre le cœur et la surface de la pastille est quant à elle liée à l'existence des gradients de température, déjà observés pour des échantillons non conducteurs de 3 mm d'épaisseur (Figure II. 23 (a)), et non à la présence d'une phase secondaire en accord avec l'étude effectuée par diffraction des rayons X.

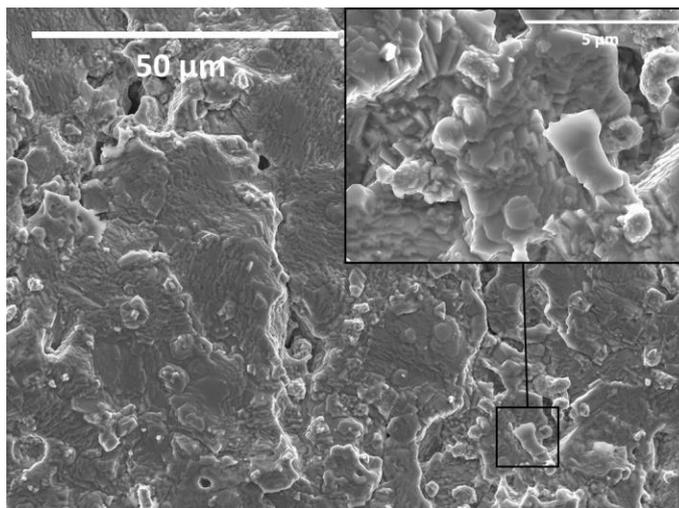


Figure II. 37 : Images de microscopie électronique à balayage de la fracture de la pastille d'oxyde mixte après densification à 1100°C – 5' – 50 MPa

Au vu de ces résultats, des observations au MEB-FEG couplé à une analyse élémentaire ont été réalisés afin d'obtenir des informations sur la nature des phases présentes. La poire d'interaction étant importante (2 µm pour une tension d'accélération de 15 kV) elle ne permet pas d'atteindre de bonne résolution. De plus, dans notre cas tous les échantillons d'oxyde mixte étant à base de fer et cobalt ils possèdent tous un caractère magnétique provenant du fer et du cobalt en accord avec la littérature [196].

La caractérisation a donc été réalisée par observations de lames minces en microscopie électronique en transmission. Cependant, cette caractérisation n'a pu se faire que sur deux échantillons à cause d'une part, de la préparation délicate des échantillons en lames minces et, d'autre part, par une caractérisation difficile. En effet, il a été observé que lors de l'amincissement réalisé par bombardement ionique (PIPS), la résine dans laquelle le matériau est enrobé se décrochait engendrant l'arrachement des grains avant que le matériau ne soit transparent aux électrons.

Les images de MET d'une coupe en tranche de deux massifs densifiés à 900°C et à 1100°C étant similaires nous avons fait le choix de ne présenter que la caractérisation réalisée sur le matériau densifié à 1100°C. La Figure II. 38 montre des grains d'une taille comprise entre 45 et 130 nm similaire à celle de la poudre, confirmant qu'il n'y a pas eu de croissance granulaire significative lors du frittage par SPS (Figure II. 37).

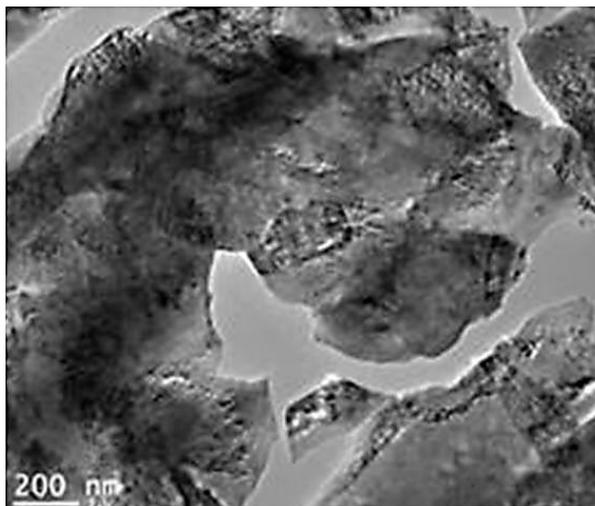


Figure II. 38 : Image de Microscopie Electronique en Transmission d'un massif densifié à 1100°C – 5 min – 50 MPa observé en tranche

L'analyse élémentaire effectuée sur différentes zones du matériau met en évidence une phase majoritairement ferritique constituée d'un mélange de phase oxyde. En comparant ces résultats à ceux obtenus précédemment (paragraphe II.3.2) le composé OMCo après densification serait donc constitué d'une seule phase. Ces résultats permettent de confirmer la présence d'un frittage réactif.

Pour générer le métal support à partir du précurseur oxyde, une étape de réduction sous hydrogène est nécessaire. Cette étape, validée dans le cas d'échantillons pulvérulents, nécessite dans le cas des massifs la présence d'une porosité ouverte permettant la diffusion du gaz réducteur sur l'ensemble de l'échantillon.

L'analyse des images de microscopie électronique à balayage réalisée à l'aide du logiciel Gwyddion [197] permet d'estimer, un taux de densification supérieur à 80% (Figure II. 39) sans pouvoir être plus précis ni surtout pouvoir discriminer porosité ouverte et fermée.

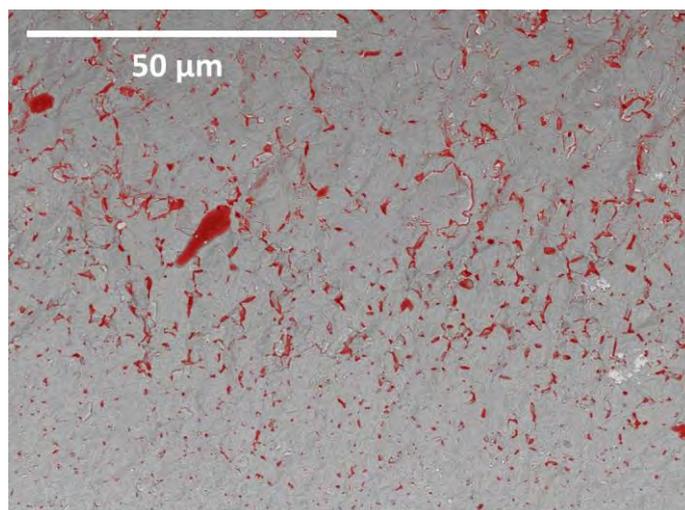


Figure II. 39 : Estimation du taux de densification d'un massif d'oxyde mixte densifié à 1100°C – 5 min – 50 MPa par analyse d'image de Microscopie Electronique à Balayage à l'aide du logiciel Gwyddion

Pour atteindre le taux effectif de porosité ouverte au sein de chaque massif, nous avons comparé les masses volumiques théoriques, macroscopiques et celles déterminées par pycnométrie à hélium.

**La densité théorique** du matériau prend en compte l'absence de toute porosité. Elle est déterminée à partir du volume de la maille en utilisant les paramètres de mailles affinés à partir des données de diffraction des rayons X et de la composition chimique des phases, selon la formule suivante :

$$\rho = \frac{M \cdot Z}{V \cdot N_A}$$

Avec  $\rho$  masse volumique ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ),  $M$  la masse molaire du motif,  $Z$  le nombre de motifs dans la maille,  $V$  le volume de la maille et  $N_A$  le nombre d'Avogadro.

**La densité macroscopique** prenant en compte l'ensemble de la porosité est déterminée à partir des données macroscopiques du massif (diamètre, épaisseur et masse).

**La densité déterminée** à partir des mesures de pycnométrie hélium (principe de fonctionnement décrit en Annexes), permet de s'affranchir de la porosité ouverte.

La porosité totale est évaluée par comparaison des densités théoriques et macroscopiques tandis que la porosité ouverte est évaluée par comparaison des densités macroscopiques et issues des mesures par pycnométrie selon la relation :

$$\% \text{ Porosité ouverte} = \frac{\rho_{\text{pycnomètre}} - \rho_{\text{macroscopique}}}{\rho_{\text{pycnomètre}}} \times 100$$

Le Tableau II. 9 résume le taux de porosité ouverte déterminé sur les massifs obtenus après frittage par SPS et utilisant les cycles 900°C – 1' – 50 MPa et 1100°C – 5' – 50 MPa. D'après ces résultats, quel que soit le cycle de frittage utilisé, le taux de porosité est suffisant ( $\geq 10\%$ ) pour permettre l'accès de l'hydrogène gazeux à l'ensemble du volume des matériaux lors de la réduction.

$T_{\text{frittage}}$ (°C)	$\rho_{\text{macroscopique}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{\text{théorique}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{\text{pycnomètre}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	Porosité (%)
900	4,61 ± 0,01	5,26 ± 0,01	5,11 ± 0,01	10
1100	4,60 ± 0,01	5,26 ± 0,01	5,19 ± 0,01	11

Tableau II. 9 : Récapitulatif du taux de porosité ouverte et des masses volumiques macroscopiques, théoriques et par pycnométrie à hélium déterminées sur les massifs issus des deux cycles de frittage

*La densification de la poudre d'OMCo a permis l'obtention de massifs d'oxyde mixte monophasé indiquant le caractère réactif du frittage. Il a été observé que la température de frittage n'a aucune influence sur la structure et la microstructure. Le taux de porosité ouverte en moyenne de 11% est suffisamment élevé pour assurer la réduction complète de l'échantillon.*

### II.3.3. Obtention et caractérisation du support métallique

L'étude R.T.P. présentée précédemment, nous a permis d'obtenir une indication sur les conditions expérimentales de réduction. Il a été démontré qu'à 700°C sous un mélange gazeux composé de 5% H<sub>2</sub> dilué dans de l'argon, la poudre d'oxyde mixte à base de cobalt est réduite et l'alliage métallique obtenu présente une composition massique 70% Fe – 18% Co – 12% Ni en accord avec la composition choisie initialement.

Le savoir-faire acquis lors de la réduction des poudres a été transféré sur deux massifs qu'on notera Massif 1 et Massif 2, obtenus après densification respectivement à 900°C (Figure II. 40 (a)) et 1100°C (Figure II. 40 (b)). Les échantillons sont placés dans un four tubulaire sous flux de H<sub>2</sub> et traités à 800°C pendant 2h. L'analyse par diffraction des rayons X effectuée sur la surface des massifs après réduction (Figure II. 41) indique l'obtention de diffractogrammes similaires quel que soit le cycle de frittage. Ils sont indexés à partir d'une seule maille de type Cubique à Face Centrée commune à bon nombres de métaux confirmant l'obtention d'un alliage plutôt qu'un mélange de métaux. De plus, il est mis en évidence l'obtention après réduction de massifs manipulables et qui se tiennent mécaniquement et ce quel que soit l'échantillon.

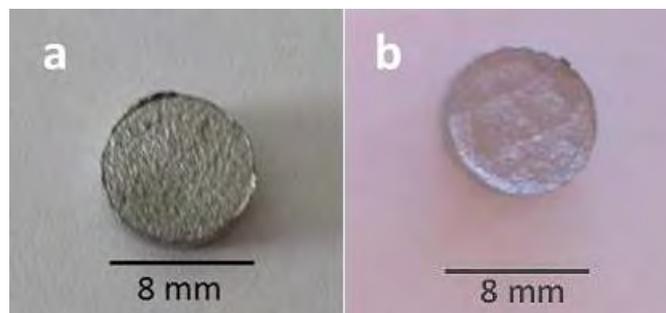


Figure II. 40 : Photographies des massifs d'oxyde mixte à base de cobalt densifiés à 900°C – 1' – 50 MPa (a) et à 1100°C – 5' – 50 MPa (b) après réduction à 800°C pendant 2h sous H<sub>2</sub>

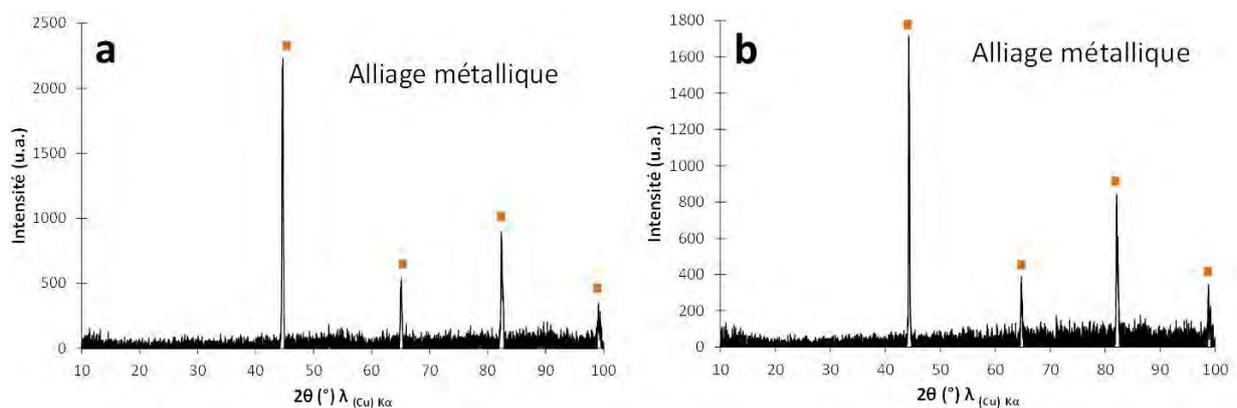


Figure II. 41 : Diffractogrammes de la surface des Massif 1 (a) et Massif 2 (b) après réduction à 800°C pendant 2h sous H<sub>2</sub>

Les paramètres de maille affinés à partir de l'analyse des diffractogrammes de rayons X (Figure II. 42) sont de  $3,550 \pm 0,001 \text{ \AA}$ , en accord avec ceux calculés ( $3,57 \text{ \AA}$ ) à l'aide de la loi de Vegard en considérant les rayons atomiques des différentes espèces. Ces

résultats permettent de confirmer la formation d'un alliage métallique ferritique en accord avec les précédentes observations.

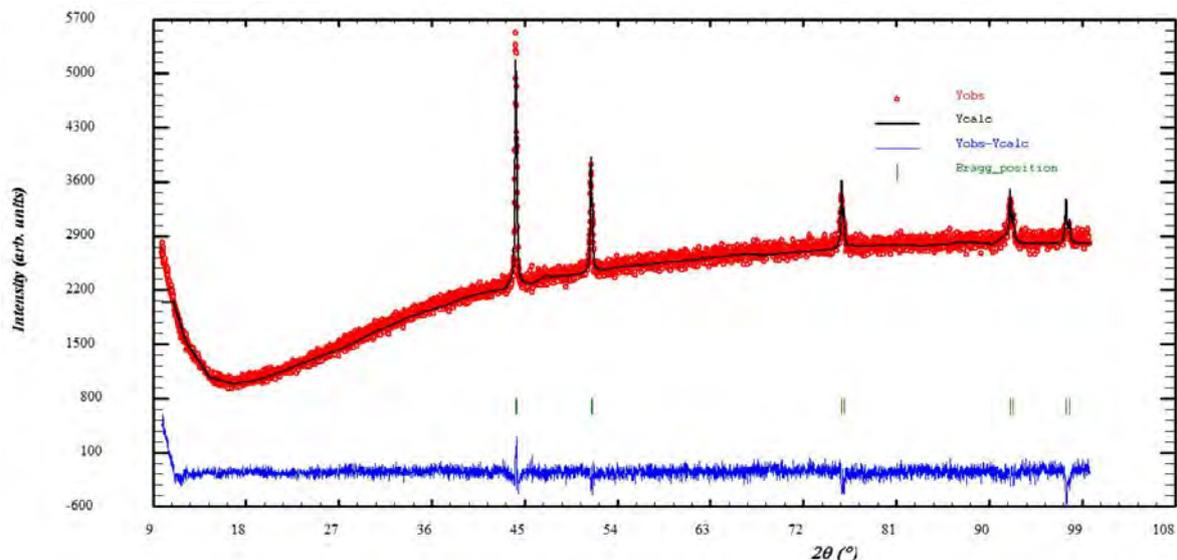


Figure II. 42 : Affinement du diagramme de diffraction des rayons X correspondants observés (points), calculés (lignes) et leurs différences (observés-calculés) obtenus sur un massif d'oxyde mixte après réduction sous hydrogène pur à 800°C pendant 2h

Les clichés de microscopie électronique à balayage, obtenus sur la surface des massifs 1 et 2 après réduction, sont reportés en Figure II. 43 (a) et Figure II. 43 (b) respectivement.

Leur analyse révèle une morphologie identique caractérisée par des grains de taille variant entre 2 et 5  $\mu\text{m}$  quel que soit le massif en accord avec les résultats des DRX. Ces micrographies révèlent également la présence de porosité sur l'ensemble des échantillons.

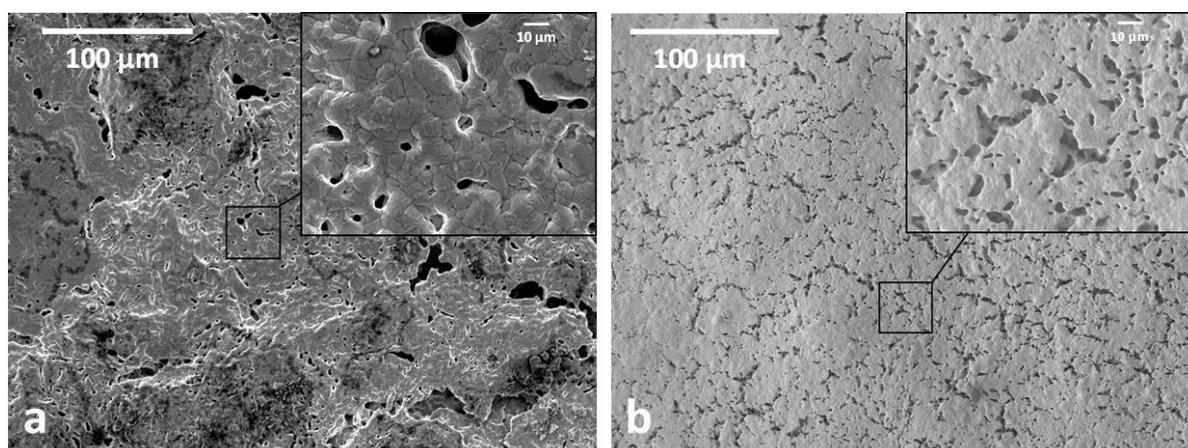


Figure II. 43 : Images de microscopie électronique à balayage de la surface des Massifs 1 (a) et 2 (b) après réduction

Les taux de porosité ouverte calculés comme précédemment décrit, sont résumés dans le Tableau II. 10. Pour les deux échantillons, la porosité ouverte est estimée supérieure ou égale à 40%. Ainsi, la réduction du massif oxyde précurseur du métal poreux induit une perte d'oxygène associée à l'échelle du grain à une forte contraction du matériau en accord avec la comparaison de la densité théorique de l'oxyde précurseur du métal poreux  $5,26 \text{ g/cm}^3$  et de l'alliage  $8,05 \text{ g/cm}^3$ .

$T_{\text{frittage}}$ (°C)	$\rho_{\text{macroscopique}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{\text{théorique}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{\text{pycnomètre}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	Porosité (%)
900	$4,57 \pm 0,01$	$8,05 \pm 0,01$	$7,64 \pm 0,01$	40
1100	$4,11 \pm 0,01$	$8,05 \pm 0,01$	$7,90 \pm 0,01$	48

Tableau II. 10 : Calcul du taux de porosité des Massifs 1 et 2 après réduction à 800°C pendant 2h sous hydrogène pur

En mesurant la variation de dimension des pastilles au cours de la réduction nous avons mis en évidence que le matériau obtenu présente un retrait anisotrope (Tableau II. 11). Ce qui est assez exceptionnel c'est qu'après réduction l'échantillon conserve ses dimensions latérales En effet, on observe un retrait macroscopique estimé à 10% pour l'épaisseur et d'environ 1% pour le diamètre. Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait que l'augmentation de la porosité ouverte compense la perte d'oxygène et donc de maintenir la forme et la cohésion du massif ce qui est très encourageant pour la suite des travaux.

	Epaisseur (mm)	Diamètre (mm)	$\rho_{\text{macroscopique}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{\text{théorique}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{\text{pycnomètre}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	Porosité (%)
Avant réduction	2,20	8,34	$4,60 \pm 0,01$	$5,26 \pm 0,01$	$5,19 \pm 0,01$	11
Après réduction	1,96	8,31	$4,11 \pm 0,01$	$8,05 \pm 0,01$	$7,90 \pm 0,01$	48

Tableau II. 11 : Récapitulatif des dimensions, masses volumiques et taux de porosité d'un massif d'OM densifié à 1100°C – 5' – 50 MPa par SPS puis réduit à 800°C pendant 2h sous H<sub>2</sub>

Pour compléter ces résultats, nous avons observé la tranche du Massif 2 par microscopie électronique à balayage (Figure II. 44). L'analyse de la coupe transversale confirme la réduction de l'échantillon dans l'ensemble de son volume et la formation de pores au cœur de l'échantillon, la température du procédé de réduction est donc adaptée.

Les analyses par microscopie électronique à balayage du cœur des massifs réduits, permettent d'observer la présence de particules sphériques reliées les unes aux autres en formant un réseau tridimensionnelle avec un grand volume poreux. Le maintien mécanique des massifs après réduction est expliqué par le fait que la perte d'oxygène est compensée par l'augmentation de la porosité, sans perte de cohérence ni densification de la pastille.

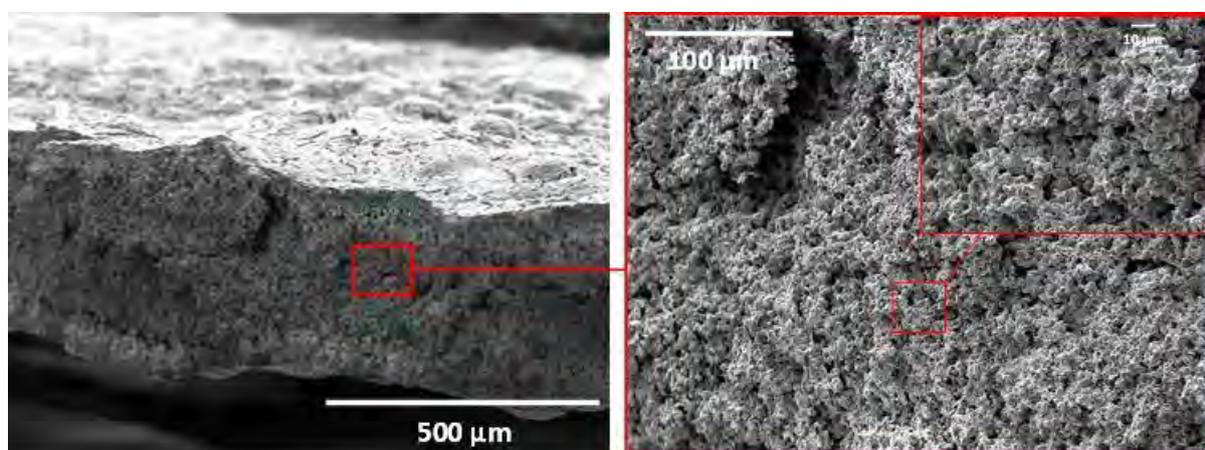


Figure II. 44 : Coupe transversale du Massif 2 densifié à 1100°C – 5' – 50 MPa après réduction à 800°C pendant 2h sous H<sub>2</sub>

La composition cationique moyenne des massifs après réduction est déterminée par fluorescence X (Figure II. 45). On observe ainsi la présence des raies caractéristiques du fer, cobalt et nickel. Pour chaque massif la composition massique est de 70% Fe – 18% Co – 12% Ni, ce qui est en parfait accord avec les stœchiométries de la poudre d'oxyde initiale.

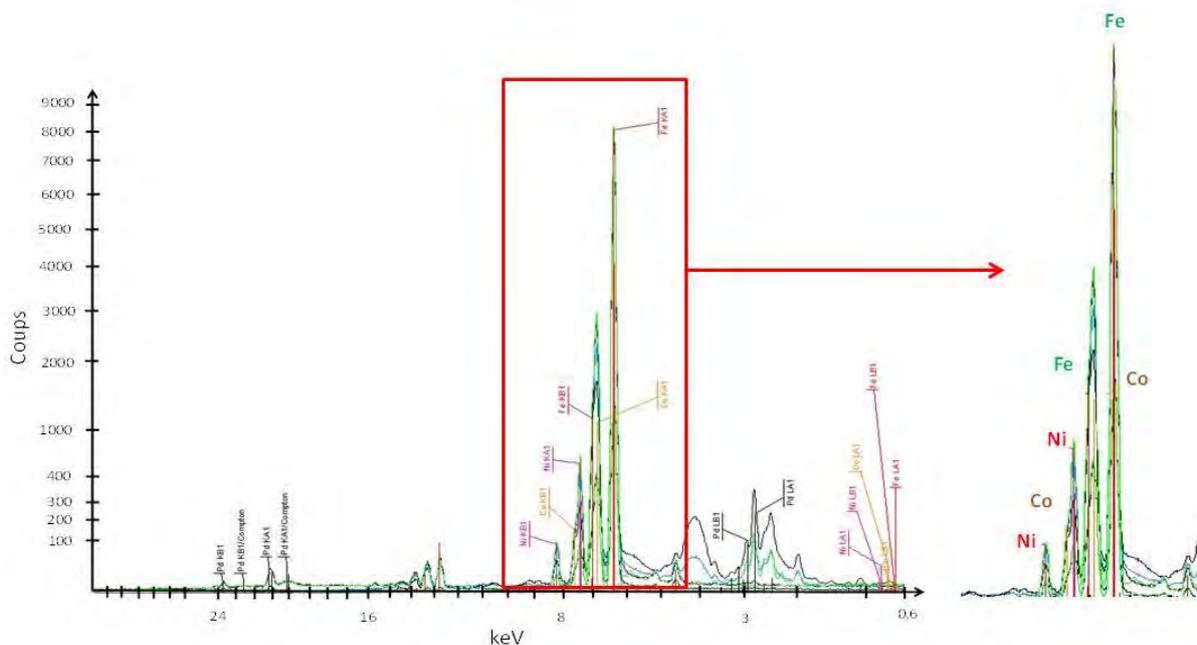


Figure II. 45 : Spectre de fluorescence X obtenu sur des massifs d'oxyde mixte après réduction sous hydrogène pur à 800°C pendant 2h

La distribution des éléments métalliques et l'étude de la composition locale de l'alliage ont été déterminées par EDX. Les résultats étant identiques sur les 2 massifs, seul celui obtenu par l'étude du Massif 2 après réduction sous H<sub>2</sub> est présenté.

Les résultats de l'analyse de 4 zones distinctes sélectionnées sur la tranche du massif sont reportés sur la Figure II. 46. On peut observer sur les quatre spectres la présence des trois éléments métalliques Fe, Co et Ni dans des proportions massiques proches des valeurs moyennes (70% Fe – 18% Co – 12% Ni) indiquant une distribution homogène de ces éléments sur l'ensemble de l'échantillon. La présence d'impuretés comme Si, Al et P (estimées à environ 2% massique) est aussi observée. Leur origine bien qu'incertaine peut être attribuée à une contamination par la verrerie lors de la synthèse des poudres ou bien à la présence d'impureté dans les réactifs utilisés.

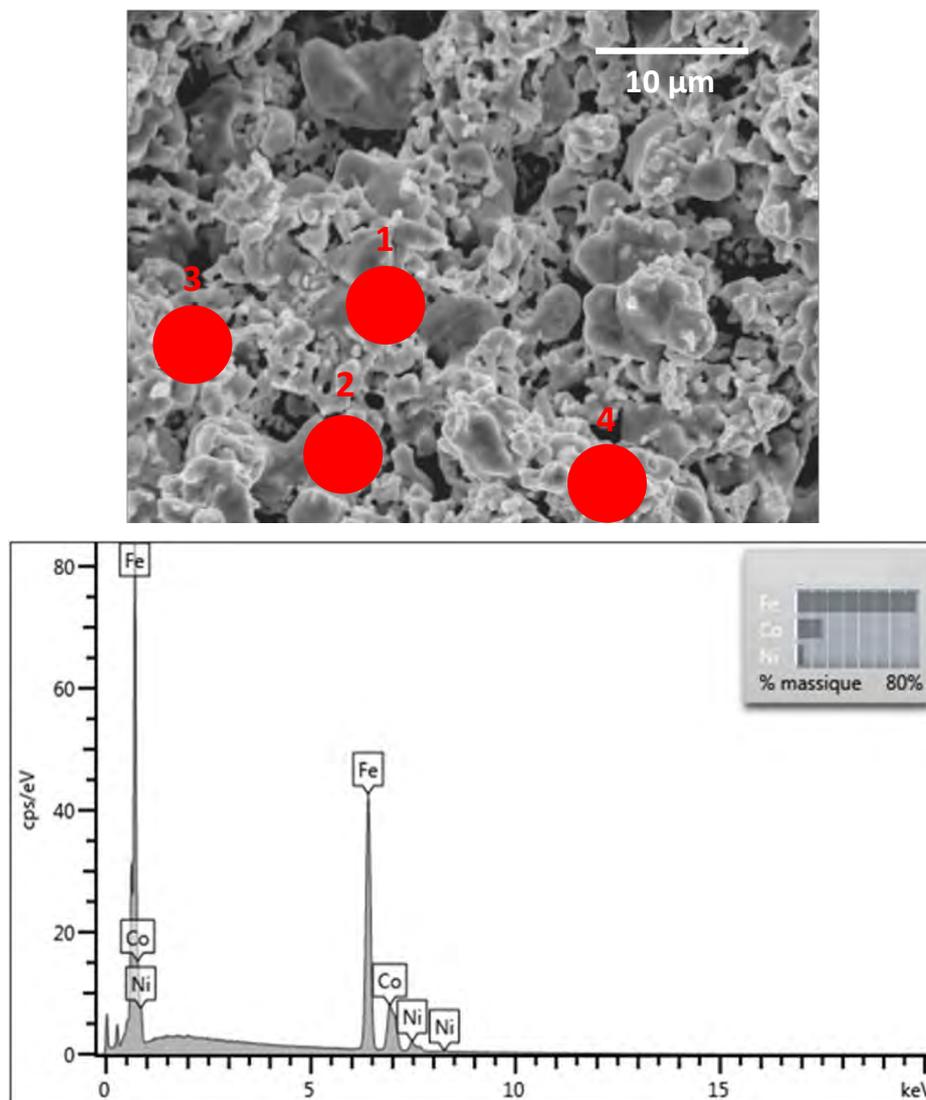


Figure II. 46 : Spectres EDX effectués sur 4 zones de la fracture du Massif 2 après réduction

Comme il a été vu précédemment dans le chapitre bibliographique les alliages sont élaborés habituellement par métallurgie des poudres. Par cette voie il est possible d'obtenir des pièces de formes complexes présentant une bonne résistance à l'usure et une bonne reproductibilité.

Le métal obtenu dans les travaux de Capek et al. [108] (Figure II. 47 (a)) et celui obtenu dans nos travaux (Figure II. 47 (b)) présentent une similitude microstructurale. Toutefois, une différence de la taille des grains est observée avec une granulométrie fine et parfaitement interconnectée concernant l'alliage élaboré dans cette étude contrairement à celui recensé dans la littérature où une mauvaise tenue mécanique des matériaux est rapportée par ces auteurs [108].

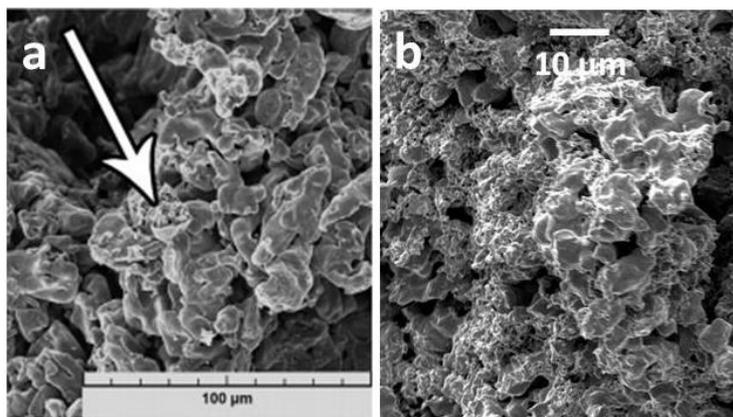


Figure II. 47 : Microstructure de l'alliage ferritique reportée dans les travaux de Capek et al. (a) et du métal poreux Fe – Co – Ni obtenu au cours de nos travaux (b)

L'élaboration d'une SOFC avec un métal support FeCr est réalisée en couplant différentes méthodes de mise en forme (plasma-spray, dip-coating, aerosol-spray, co-frittage) [198]. Les auteurs obtiennent des microstructures proches de celle réalisées par notre méthode. En effet, au cours de nos travaux nous avons réussi à obtenir un métal support similaire à celle recensée dans la littérature (taille des grains variant entre 5 et 15  $\mu\text{m}$  et un taux de porosité ouverte d'environ 40%) avec toutefois une méthode d'élaboration et de mise en forme plus simple et plus économique.

Fernandez-Gonzales et al. [199] quant à eux proposent un nouveau concept de mise en forme du support métallique, le Crofer22APU sous forme de « nid d'abeille ». Une comparaison reste compliquée puisque les travaux sont décrits de façon imprécis, aucune information n'étant reportée sur les propriétés physiques (taux de porosité, propriétés électriques).

Sotomayor et al. [117] reportent l'obtention d'un métal support (430L) par moulage par extrusion avec un taux de porosité ouverte estimé à 35%, toutefois après 19 jours de fonctionnement les auteurs observent une baisse des performances électriques assimilée à la présence d'oxydation. L'obtention du support métallique par notre méthode contrairement à celle utilisée par ces travaux permet de limiter l'oxydation du métal et donc la baisse des performances électriques. De plus, la méthode d'élaboration et de mise en forme proposée dans nos travaux est plus simple en termes de temps et de coût.

## II.4. Etude des propriétés électriques du support métallique

Pour réaliser des mesures de conductivités électriques au laboratoire un montage avait été mis en place dans le cadre de la thèse de Mathilde Rieu en 2009 [12] de manière à permettre des mesures de conductivité (quatre pointes alignées) dans les conditions de température et d'atmosphère les plus proches possibles de celles requises lors du fonctionnement des cellules SOFC. Avec ce montage les contacts électriques effectués avec des fils d'or et de la laque d'or ont été très compliqués compte tenu de la rugosité de la surface des échantillons après frittage SPS rendant les mesures de conductivité difficile. C'est pourquoi nous avons réalisés des mesures simples avec deux contacts à l'aide d'une pince. Les mesures ont été réalisées sur des pastilles de 8 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur. La conductivité est calculée à l'aide de l'équation :

$$\sigma_e = \frac{L}{R * S}$$

Avec  $\sigma_e$  la conductivité électrique ( $S.cm^{-1}$ ),  $S$  la section ( $cm^2$ ),  $L$  la longueur de l'échantillon ( $cm$ ) et  $R$  la résistance électrique ( $\Omega$ ).

Les calculs des conductivités électriques réalisés sur différents échantillons ne sont pas en accord avec les résultats observés précédemment à savoir un comportement métallique des échantillons puisque la conductivité moyenne est de  $11 S.cm^{-1}$  avec une résistance mesurée d'environ  $0,12 \Omega$ . Les mesures étant réalisées sous air, l'oxydation des échantillons en surface comme au cœur est envisagée ce qui pourrait expliquer une aussi faible valeur de conductivité. Pour valider cette hypothèse une analyse par spectrométrie photoélectronique X (X-ray photoelectron spectrometry) est réalisée. Le spectre XPS reporté en Figure II. 48 permet d'identifier le fer, cobalt et nickel à l'état métallique et la présence de d'oxyde. Après 210 secondes de décapage le spectre indique la présence à la fois de l'oxyde de cobalt (de type  $Co^{2+}$ ) et de l'oxyde de nickel (de type  $Ni^{2+}$ ) ainsi que le cobalt et le nickel métal. Ces observations valident bien notre hypothèse quant à l'oxydation des matériaux. Les échantillons sont donc partiellement oxydés, dans l'hypothèse où cette couche d'oxydation est totalement homogène elle est estimée à environ 10 nm.

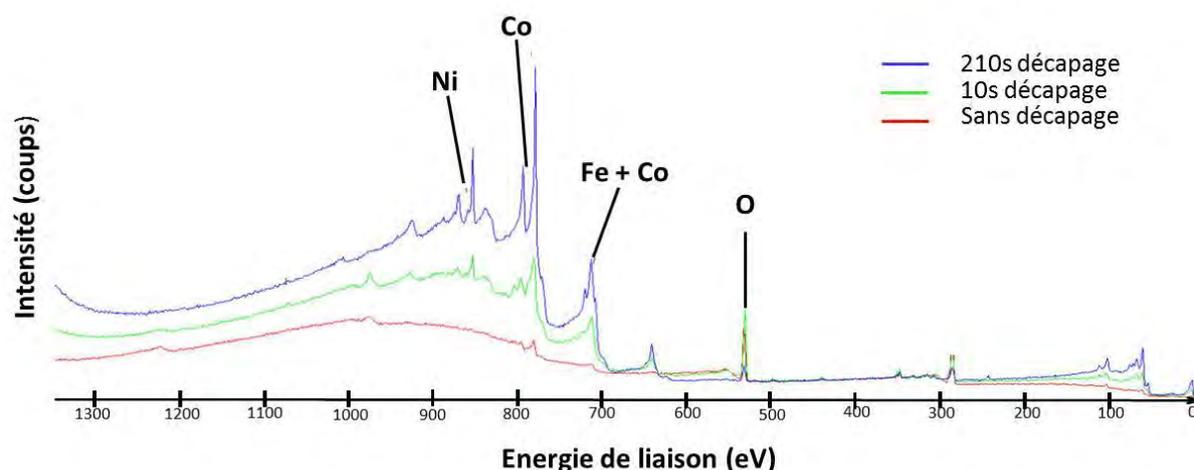


Figure II. 48 : Spectre XPS de la surface d'un massif d'oxyde mixte après réduction sous  $H_2$  à  $800^\circ C$  pendant 2h

Afin d'éviter l'oxydation des échantillons il est donc nécessaire de réaliser les mesures de conductivités électriques dans les conditions de température et d'atmosphère similaires à celles requises lors du fonctionnement des cellules SOFC  $800^\circ C$  c'est-à-dire sous atmosphère réductrice.

Pour cela les propriétés de conduction électrique des massifs ont été étudiées à l'ICMCB (Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux). Le matériau étant un alliage métallique, la mesure de résistance par la méthode des 4 points a été réalisée en étudiant l'évolution de la conductivité en fonction de la température sous atmosphère réductrice (5%  $H_2$  dilué dans l'argon) dans un intervalle de température de 20 à  $800^\circ C$ . Les échantillons sont des massifs de 20 mm de diamètre et d'épaisseur comprise entre 1 et 2 mm. Un premier essai est effectué sur un massif oxyde avec une réduction réalisée in - situ au cours de la mesure. Un deuxième essai est effectué sur un massif réduit dans les conditions similaires à celles décrites précédemment. Cette étude permettra de déterminer si une étape de réduction préalable sera nécessaire avant le fonctionnement de la cellule SOFC de troisième génération.

Il est observé que, quel que soit le mode de réduction, in-situ ou ex-situ, les performances électriques des deux massifs sont identiques. Les mesures de conductivité de ces deux échantillons reportées en Figure II. 49, permettent de confirmer leur caractère conducteur électronique de type métallique comme le montre la diminution de la conductivité lorsque la température augmente. Les conductivités mesurées varient entre 400 et  $600 S.cm^{-1}$  à des températures de 700 –  $800^\circ C$ , correspondant au domaine de

fonctionnement des piles à combustible SOFC de troisième génération. Ces valeurs sont largement au-delà de la valeur minimale requise ( $200 \text{ S.cm}^{-1}$ ) pour un fonctionnement optimal de la cellule.

Au vu de ces résultats, il est observé que tous les matériaux ont un comportement similaire avec des valeurs de conductivités très proches montrant que la réduction du précurseur oxyde avant son utilisation n'est pas nécessaire.

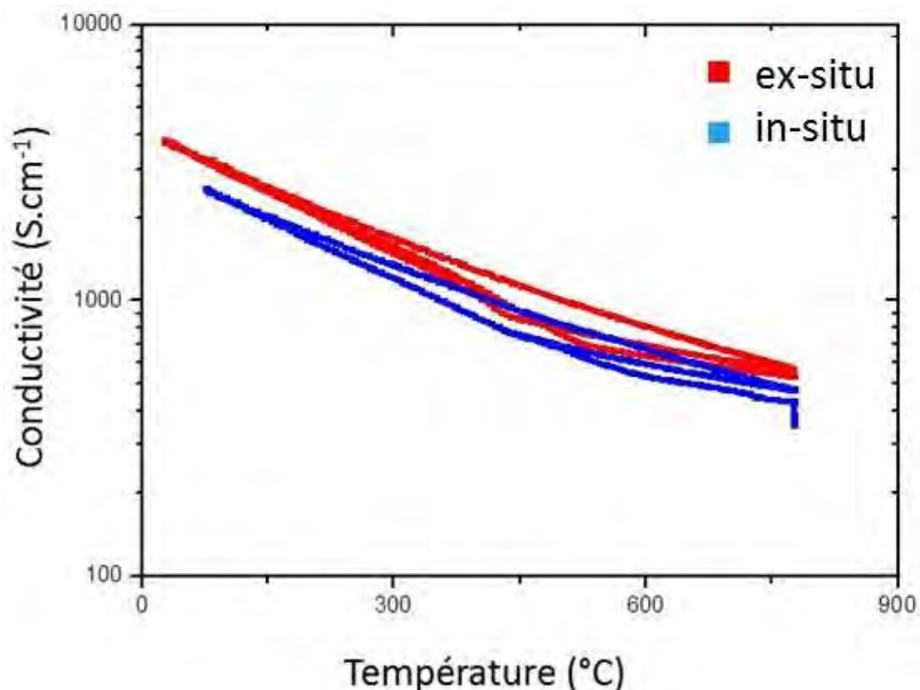


Figure II. 49 : Mesures de conductivité électrique réalisées par la technique des quatre pointes des échantillons réduit in-situ et réduit ex-situ

## II.5. Conclusion

Pour résumer et conclure ce chapitre, l'association de la synthèse de la poudre d'OM par chimie douce afin d'obtenir une répartition homogène des éléments et une densification par frittage flash pour contrôler la microstructure, ont permis d'obtenir des massifs d'oxyde mixte après optimisation du cycle de frittage (température de frittage  $1100^{\circ}\text{C}$ , palier de 5 min et pression de 50 MPa). La rapidité du frittage flash permet de conserver la microstructure proche de celle initiale. La caractérisation des massifs après réduction met en évidence l'obtention du support métallique de composition massique 70% Fe – 18% Co – 12% Ni avec une porosité ouverte de 48%.

Par ailleurs, le traitement thermique de réduction à basse température a permis de maintenir la cohésion des échantillons avec une parfaite percolation électronique confirmée par les mesures de conductivité électrique avec des conductivités supérieures à  $200 \text{ S.cm}^{-1}$ , validant la faisabilité du support métallique poreux.

---

## **Chapitre III**

### **Elaboration et mise en forme des parties actives de la demi-cellule SOFC : anode et électrolyte**

---



Les matériaux d'électrolyte et d'anode les plus répandus sont respectivement la zircone yttrée à 8% mol. d' $Y_2O_3$  (YSZ) dû à une forte conductivité ionique et le cermet Ni-YSZ pour ses bonnes propriétés de conductivité électronique. Le nickel étant un bon conducteur électronique il permet d'assurer le rôle de catalyseur de la réaction électrochimique de l'hydrogène. Outre sa bonne conductivité ionique YSZ, permet d'assurer une continuité chimique entre l'anode et l'électrolyte.

Dans ce chapitre, nous nous sommes attachés, dans un premier temps à synthétiser par chimie douce ces matériaux, puis dans un second temps à les mettre en forme par frittage flash.

Avant de décrire les étapes de mise en forme de ces constituants, un rappel des différentes étapes de synthèse par voie liquide sera décrit. Dans chaque cas les caractéristiques principales des échantillons obtenus seront rapportés et discutées, notamment leur comportement structural et microstructural lors de leur mise en forme et leur évolution notamment en milieu réducteur.

## **III.1. Anode**

### **III.1.1. Généralités**

L'anode est l'électrode où se produit l'oxydation du combustible. Il est important que le compartiment anodique soit stable sous atmosphère réductrice tout en ayant une porosité suffisante permettant une diffusion efficace des gaz à haute température [200].

De plus, il existe une compatibilité thermo-mécanique entre l'anode et l'électrolyte compte tenue des coefficients de dilatation thermique relativement proches respectivement  $11,9 \cdot 10^{-6}$  et  $10,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [196, 197], indispensable pour un fonctionnement à haute température.

Pour que le cermet soit un bon conducteur électronique, le réseau nickel doit être interconnecté. Il est reporté dans la littérature que la conductivité électrique du matériau anodique dépend de la taille des particules et de la distribution des deux constituants (Ni et YSZ) [80, 127, 198]. Un taux volumique de nickel métallique compris entre 40 et 60% semble être satisfaisant d'une part pour obtenir de bonnes propriétés de conduction électrique et

d'autre part pour obtenir un CTE très proche de celui d'YSZ. En effet, le CTE du cermet augmente avec le pourcentage de Ni ( $CTE_{30\%Ni} \approx 12,6 \cdot 10^{-6}$  et  $CTE_{60\%Ni} \approx 17,1 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ) comme ce qui a été démontré dans les travaux de Mori et al. [201].

Pour cela, nous commencerons par synthétiser et caractériser la poudre d'anode, puis, le savoir-faire acquis dans le Chapitre II sur la mise en forme de l'oxyde mixte précurseur du métal poreux sera transposé au matériau d'anode.

### **III.1.2. Elaboration de la poudre composite NiO-YSZ**

En se basant sur les travaux antérieurs effectués au laboratoire [12], l'oxyde composite NiO-YSZ [9, 12] dont la composition volumique est 50% Ni – 50% YSZ a été synthétisé par voie liquide (dérivée du procédé Pechini). Par ce procédé, il est possible d'obtenir un mélange intime des deux phases permettant d'obtenir le composite dans les proportions stœchiométriques souhaitées, après un traitement thermique adapté.

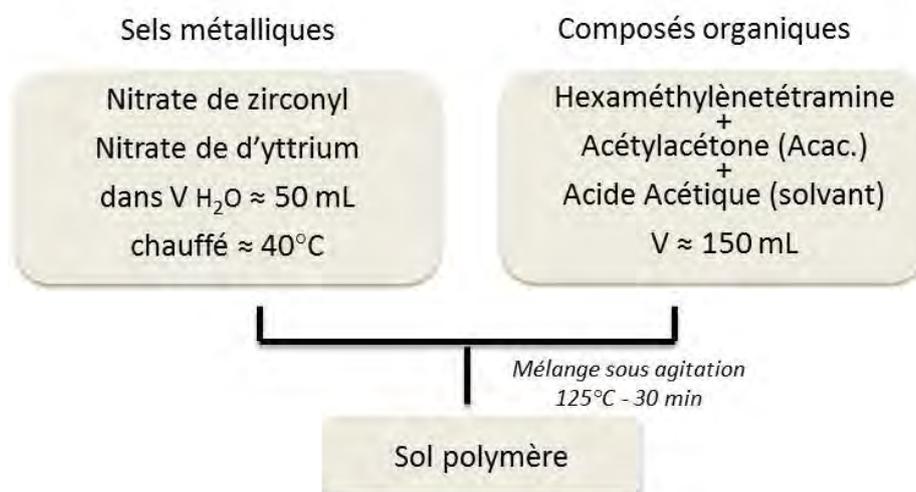
Le protocole de synthèse utilisé pour l'élaboration de la poudre composite NiO-YSZ est reporté en Figure III. 1 et Figure III. 2. Dans ce protocole, deux sols simples contenant soit les cations métalliques  $Zr^{4+}$  et  $Y^{3+}$  apportés par les nitrates de zirconyl et d'yttrium, soit les cations métalliques  $Ni^{2+}$  apportés par le nitrate de nickel sont préparés séparément.

Le premier sol noté SOL 1 consiste à mélanger  $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$  (Aldrich, 99,9%) avec  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (Aldrich, 99,8%) dans environ 50 mL d' $H_2O$ . Il est nécessaire dans ce cas de chauffer car la solubilisation du nitrate de zirconyl est difficile (Tableau III. 1). La concentration en Zr+Y est de  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ . Simultanément, une solution organique est élaborée. La concentration en agent organique HMTA et Acac (en proportion équimolaire) est de  $1,88 \text{ mol.L}^{-1}$  [12]. Les sels métalliques et la solution constituée des composés organiques sont mélangés à  $125^\circ C$  pendant 30 min (Figure III. 1).

En parallèle de la synthèse du SOL 1, un deuxième sol noté SOL 2 est préparé pour la synthèse de l'oxyde de nickel. Cette synthèse consiste à mélanger  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  dans environ 10 mL d'eau sans chauffer car le nitrate de nickel est soluble dans l'eau, la concentration en Ni est de  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ . Comme précédemment, un sol composé d'HMTA et Acac est élaboré simultanément. Les deux solutions sont ensuite mélangées sous agitation à  $125^\circ C$  pendant 30 min (Figure III. 2).

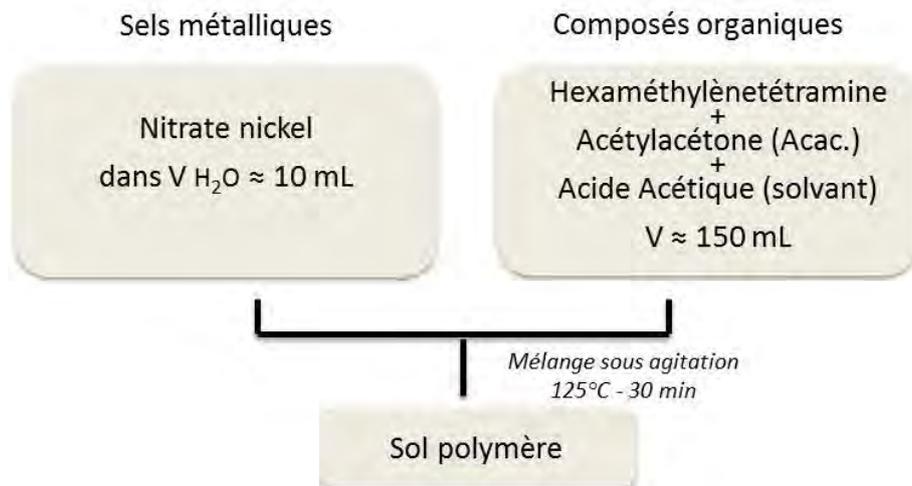
Réactif	$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	$ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
Masse molaire (g/mol)	383,0	231,23	290,81
Cation	$Y^{3+}$	$Zr^{4+}$	$Ni^{2+}$
Solubilité dans $H_2O$ à $25^\circ C$ (g/100 mL)	149	-	238,5

Tableau III. 1 : Caractéristiques des nitrates métalliques d'yttrium, zirconyl et de nickel



### SOL 1

Figure III. 1 : Préparation du sol polymère précurseur d'YSZ par voie liquide



## SOL 2

Figure III. 2 : Préparation du sol polymère précurseur d’NiO par voie liquide

Les deux sols polymères précurseurs d’YSZ et NiO sont mélangés pendant 30 min pour finalement obtenir le sol précurseur du composite NiO-YSZ. L’idée étant d’obtenir une distribution intime des deux phases à l’échelle la plus fine possible tout en évitant la formation d’une solution solide entre le nickel et la zircone yttrée.

Le sol est ensuite pré-calciné à 450°C pendant 7h afin d’obtenir un résidu de combustion qui est ensuite calciné à 800°C pendant 2h pour permettre la cristallisation du composite NiO-YSZ (Figure III. 3).

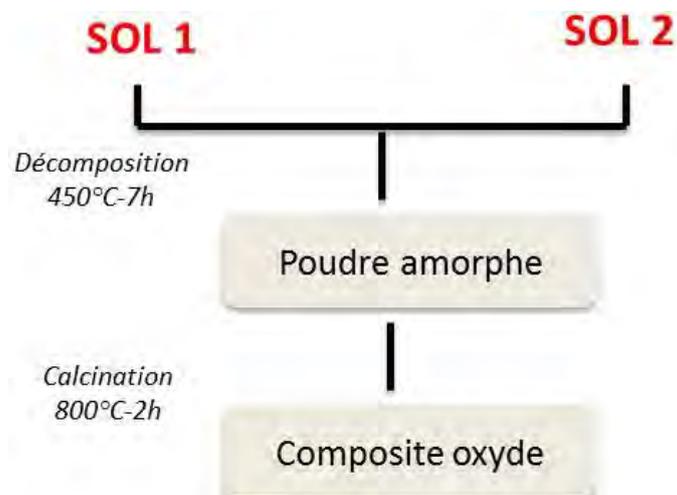


Figure III. 3 : Procédé d’élaboration de la poudre composite NiO-YSZ par voie polymère

Le diffractogramme des rayons X de l'échantillon (Figure III. 4) est indexé par les deux phases NiO et YSZ (système cubique, groupe d'espace Fm3m) confirmant l'obtention du composite.

Le mélange des SOL 1 et SOL 2 est réalisé après polymérisation pendant 30 min car au moment de la germination de l'oxyde, les sels métalliques sont distribués uniformément dans le sol polymère (ou sol simple). La distribution des cations en solution à l'échelle du germe, n'est donc pas modifiée lors du mélange des deux sols simples. Cette homogénéité conservée peut être attribuée par la formation de « cages organiques » contenant les cations, ce qui permet l'obtention de germes stables. Ces « cages organiques » formées dans chacun des sols polymères ne se rompent pas lors du mélange. Il est donc possible d'obtenir après calcination les oxydes cristallisés souhaités, dans notre cas un composite [9, 12].

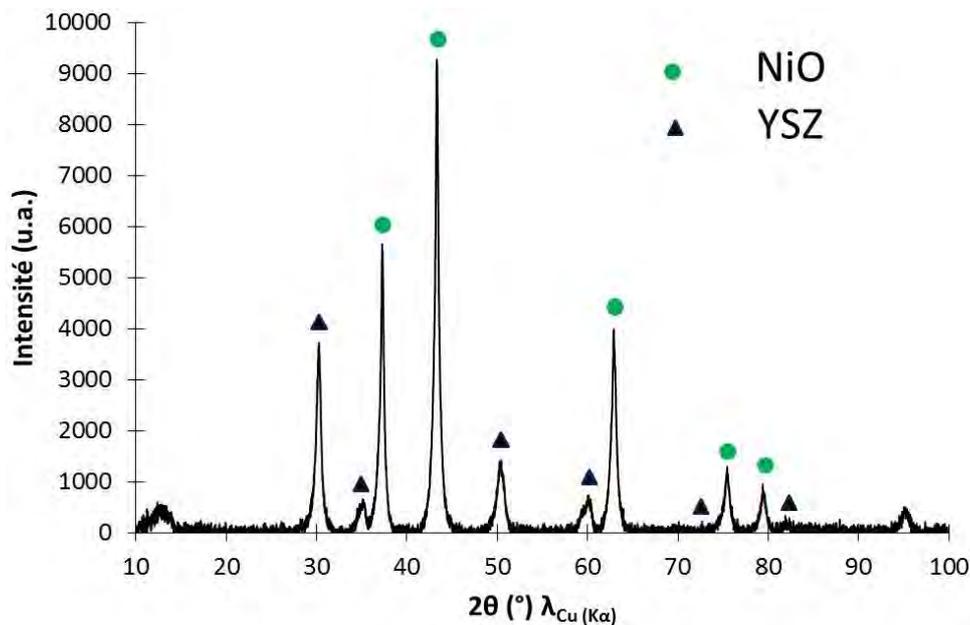


Figure III. 4 : Diffractogramme de rayons X obtenu sur le précurseur oxyde de l'anode après calcination à 800°C pendant 2h

Comme précédemment, la taille des cristallites de chacune des deux phases est calculée avec la relation de Scherrer (équation 1), en utilisant la raie la plus intense. Pour l'oxyde de nickel la taille des cristallites est d'environ 95 nm et pour YSZ d'environ 20 nm. Les clichés de microscopie à balayage et en transmission reportés respectivement en Figure III. 5 et Figure III. 6 indiquent une microstructure compacte avec la présence de deux types

de grains : des petites sphères d'environ 30 nm et des grains plus gros d'environ 100 nm. Par comparaison avec la détermination de tailles issues de la diffraction des rayons X, les petits grains sont attribués à YSZ [82].

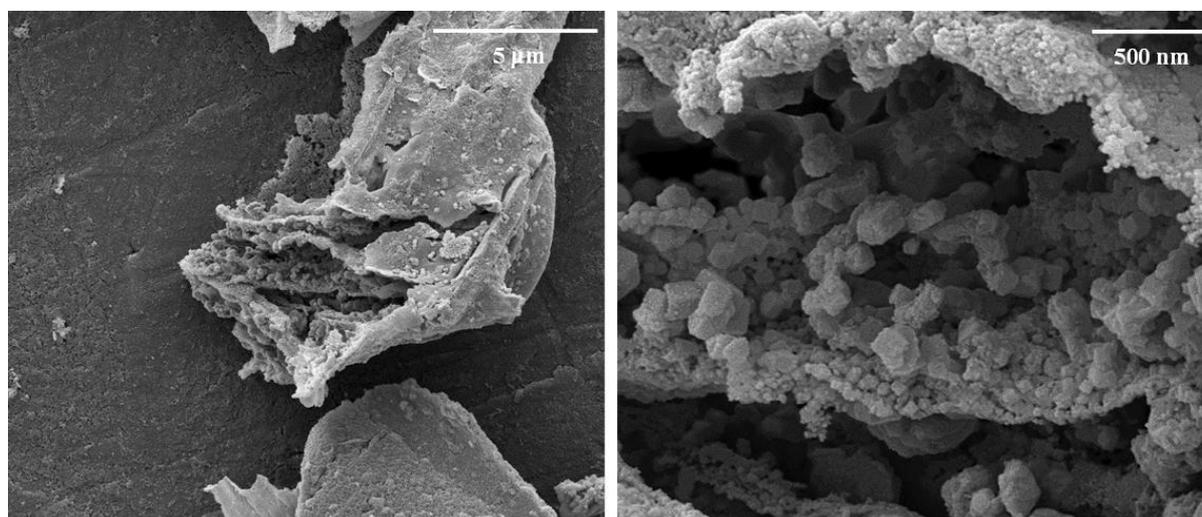


Figure III. 5 : Micrographies obtenues en microscopie électronique à balayage sur une poudre composite NiO-YSZ après traitement thermique à 800°C pendant 2h

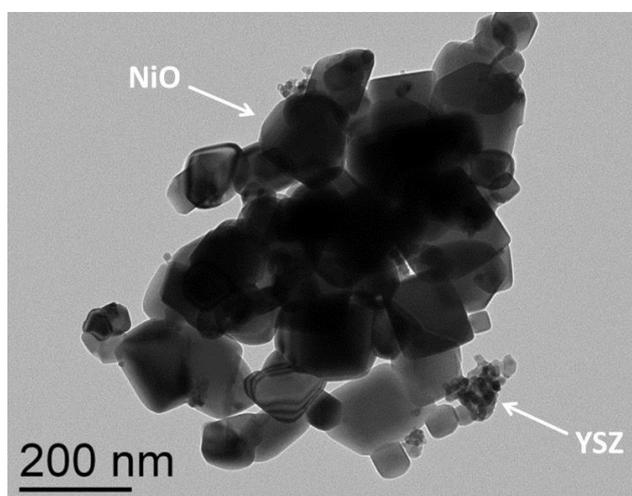


Figure III. 6 : Micrographies obtenues en microscopie électronique en transmission sur une poudre composite NiO-YSZ après calcination à 800°C pendant 2h

Néanmoins une agglomération des particules de NiO et d'YSZ est observée (Figure III. 5 et Figure III. 6), pouvant entraîner par la suite des difficultés de mise en forme notamment en empêchant une distribution homogène des deux phases. Simwonis et al. [204] ont montré que le nickel fritte à la température de fonctionnement d'une SOFC. En effet, si la

poudre de départ présente une agglomération des particules d'NiO avant l'étape de mise en forme, l'agglomération des particules de Ni sera favorisée lors du fonctionnement de la cellule. Cette agglomération induit la réduction des chemins percolants dans l'électrode et donc la baisse des performances électriques.

Ainsi, pour assurer une parfaite dispersion des deux phases, les agglomérats sont cassés mécaniquement. Pour cela, nous avons opté pour un broyage mécanique réalisé à 400 tours/min pendant 2h dans une jarre en agate à l'aide de billes en alumine (rapport masse bille/masse poudre : 1/1).

Les micrographies reportées en Figure III. 7 indiquent une taille des grains estimée à environ 30 nm et 100 nm pour YSZ et NiO respectivement. Une bonne homogénéité de distribution des deux phases NiO et YSZ avec une microstructure identique à la poudre composite non broyée est mise en évidence.

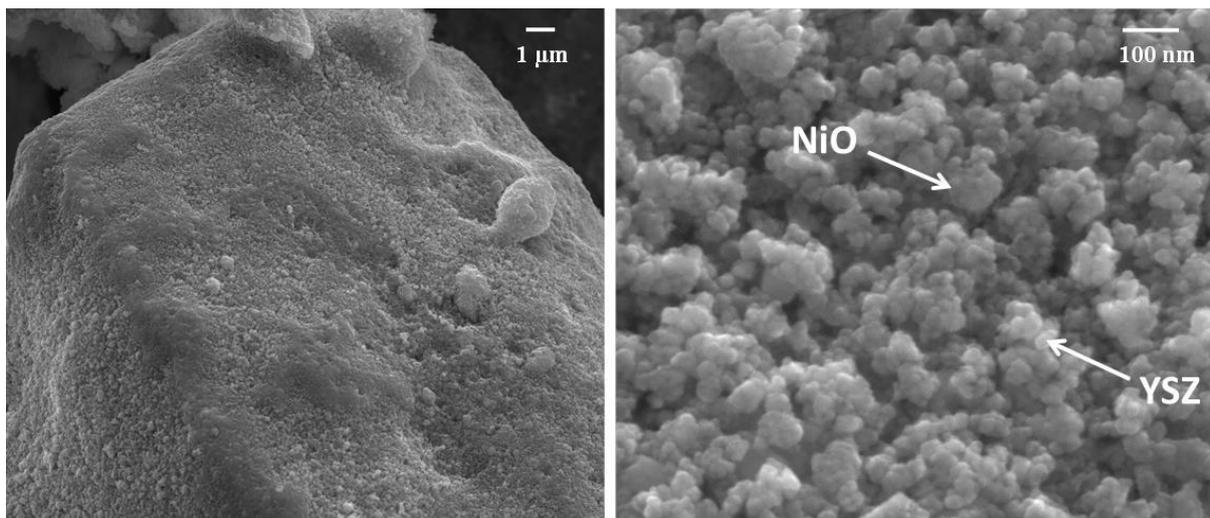


Figure III. 7 : Clichés de microscopie électronique à balayage de la poudre composite NiO-YSZ broyée à 400 tr/min pendant 2h

### III.1.3. Réduction de la poudre NiO –YSZ

Dans cette partie le précurseur oxyde de l'anode est réduit sous flux d'hydrogène pur à 800°C pendant 2h. L'analyse de l'échantillon par diffraction des rayons X (Figure III. 8) indique la présence de deux phases Ni et YSZ. La stabilité, à ces températures, de la zircone yttrée sous atmosphère réductrice est confirmée ainsi que la réduction de l'oxyde de nickel en nickel métallique (structure cubique et indexée dans le groupe d'espace Fm3m).

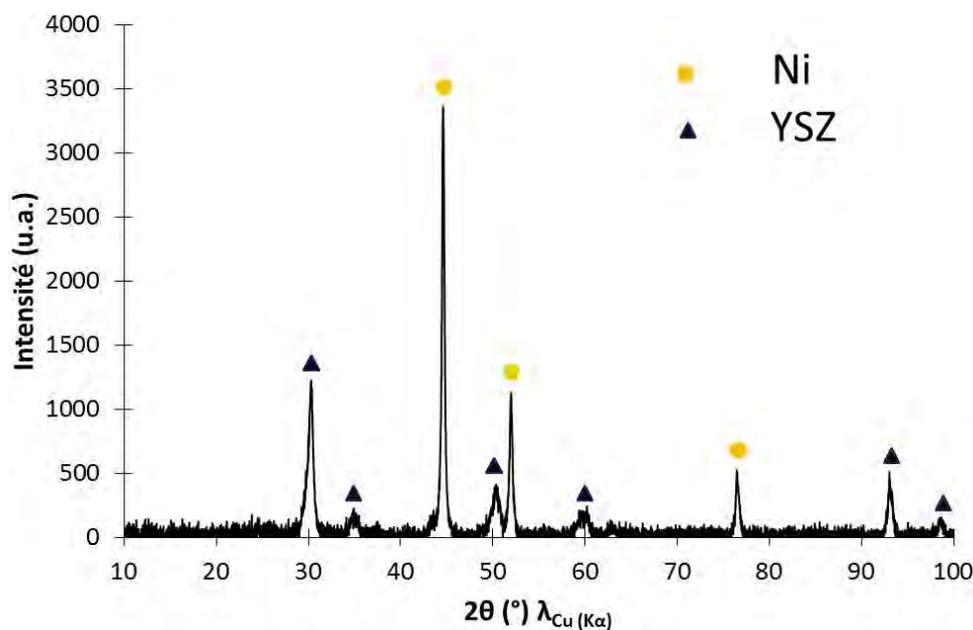


Figure III. 8 : Diffractogramme des rayons X de la poudre d'anode après réduction ( $H_2$  à  $800^\circ C$  pendant 2h)

L'étude par microscopie électronique à balayage (Figure III. 9) permet d'observer la présence de deux populations de grains, l'une de taille moyenne de 95 nm et l'autre de 30 nm, qui peuvent être attribuées à Ni et YSZ respectivement en accord avec l'étude précédente présentée lors de la synthèse de la poudre composite NiO-YSZ. De plus, l'analyse EDX (Figure III. 10) permet d'observer une répartition homogène des éléments au sein de la poudre du cermet Ni-YSZ.

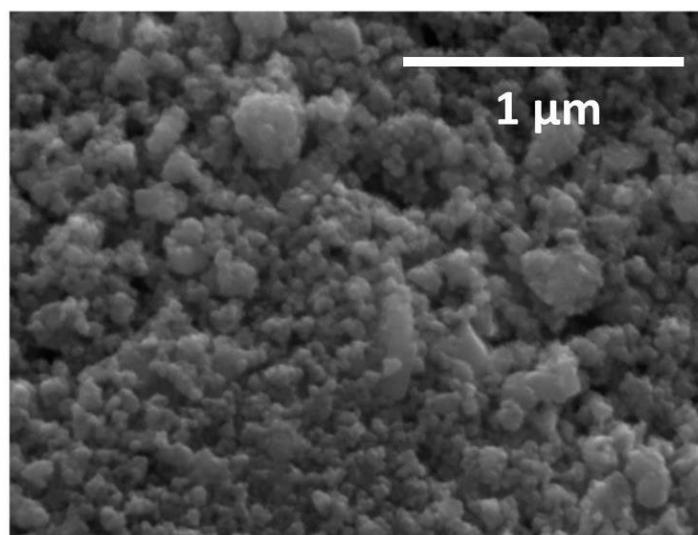


Figure III. 9 : Micrographie de la poudre Ni-YSZ après réduction sous hydrogène pur à  $800^\circ C$  pendant 2h

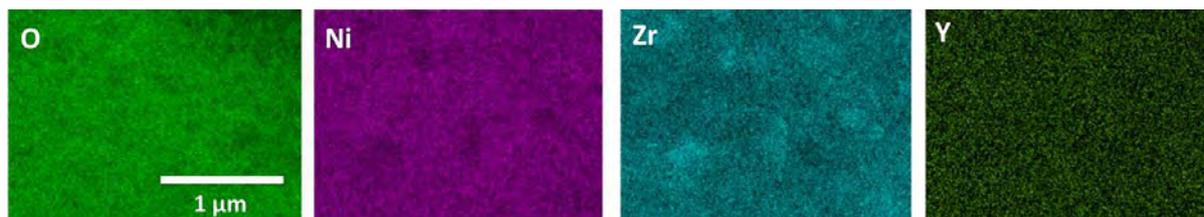


Figure III. 10 : Cartographie EDX des éléments présents dans la poudre d'Ni-YSZ après réduction

#### III.1.4. Mise en forme de l'anode par frittage flash

Le savoir-faire acquis précédemment lors de l'étude de la poudre d'anode NiO-YSZ est transposé pour la préparation des matériaux massifs afin d'obtenir des pastilles de 8 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur. Après densification, le massif sera réduit sous hydrogène pur pour obtenir le cermet. La structure et la microstructure seront déterminées à chaque étape de l'élaboration.

Avant de débiter l'étape de mise en forme par SPS, il est nécessaire d'avoir une indication sur la température de frittage du composite, mais aussi, de déterminer le coefficient de dilatation thermique afin d'anticiper les contraintes thermo-mécaniques lors de la mise en forme de la cellule.

#### III.1.5. Etude du comportement au frittage de la poudre composite NiO-YSZ par dilatométrie

L'étude dilatométrique d'une pastille de NiO-YSZ obtenue par compactage à froid de la poudre composite préalablement calcinée à 800°C pendant 2h, dans des conditions similaires à celles décrites dans le chapitre précédent (Paragraphe II.3.) est réalisée de la température ambiante jusqu'à 1400°C avec des vitesses de chauffage et refroidissement de 5°C/min.

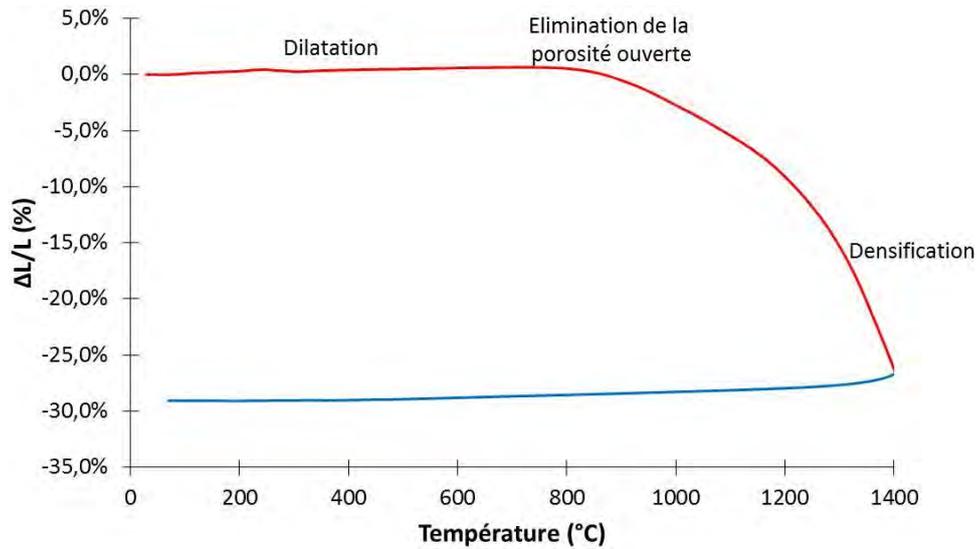


Figure III. 11 : Courbe dilatométrique de la poudre d'anode NiO-YSZ après calcination à 800°C pendant 2h

La courbe dilatométrique obtenue reportée en Figure III. 11 indique une première étape d'augmentation de volume du compact correspondant à la dilatation des grains. Ensuite, le pontage entre les grains débute. Ce phénomène est suivi par des phases de frittage associées à la réduction du volume de l'échantillon par l'élimination des pores. La température optimale de frittage déterminée à partir du point d'inflexion (point à partir duquel le frittage du matériau s'effectue) de la partie décroissante de la courbe est d'environ 1200°C. Le coefficient de dilatation thermique déterminé lors du refroidissement est estimé à  $12.10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ( $\pm 5\%$ ), valeur qui sera discutée dans le Chapitre IV.

### III.1.6. Etude des propriétés structurales et microstructurales des massifs

Comme déjà précisé pour la réalisation du massif d'oxyde mixte, en raison des spécificités de la technique SPS, une adaptation des conditions de frittage déterminée par dilatométrie est nécessaire. De plus, gardant en mémoire que l'objectif est de consolider en une seule étape les précurseurs des différents constituants de la cellule SOFC, les limites déterminées précédemment dans le cas de la densification de l'oxyde mixte précurseurs du métal support sont à prendre en compte. Pour ce dernier, toute tentative de frittage à des températures supérieures ou égales à 1200°C entraîne la réduction partielle de l'oxyde et la fusion du métal ainsi obtenue comme en témoignait la présence de billes à la jonction

matrice/piston. Ainsi cette limite s'impose lors de la densification du précurseur d'anode. Comme pour la densification de la poudre d'OMCo, la poudre composite NiO-YSZ est introduite dans la matrice en graphite en plaçant des couches d'alumine de part et d'autre du matériau, l'épaisseur visée d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  est d'environ 1 mm (Figure III. 12). Afin d'éviter toute réaction entraînant l'apparition de phases secondaires lors du frittage entre l'alumine et le matériau, des feuilles de graphite sont intercalées entre la poudre d'alumine et le matériau.

Le Tableau III. 2 répertorie les différents essais de densification en ajustant les paramètres tels que la température, le temps de palier et la pression.

N° cycle de frittage	Température de frittage (°C)	Temps de palier (min)	Pression appliquée (MPa)
1	900	1	50
2	1000		
3	1100		
5	1100	5	

Tableau III. 2 : Récapitulatif des tests de densification de la poudre composite NiO-YSZ par Spark Plasma Sintering

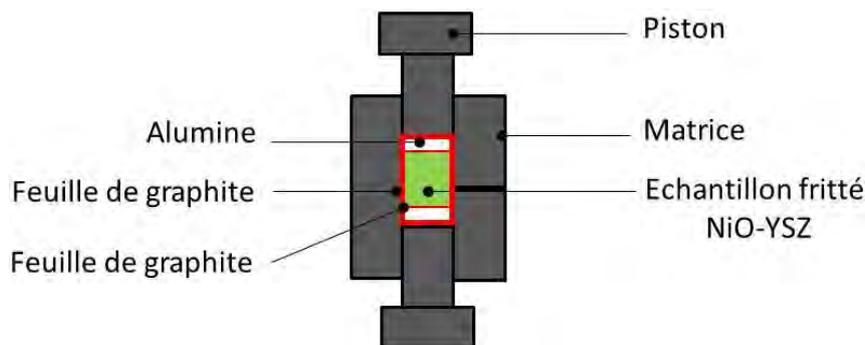


Figure III. 12 : Schéma de préparation d'une matrice contenant NiO-YSZ et des couches d'alumine de part et d'autre de l'échantillon à fritter par SPS

Quels que soient les paramètres utilisés (durée de palier, pression) aucun des massifs obtenus par frittage SPS du composite NiO-YSZ ne présente de tenue mécanique. Des fissures sont généralement présentes et la manipulation des massifs entraîne très facilement leur rupture. Ce comportement peut s'expliquer par la différence de coefficient de dilatation

thermique des deux constituants du composite estimés à  $14,1 \cdot 10^{-6}$  pour NiO et  $10,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  pour YSZ [201]. Mori et al. [201] et Aruna et al. [205] ont en effet montré une augmentation linéaire du coefficient de dilatation thermique du composite avec le pourcentage en volume de nickel. Pour un pourcentage supérieur à 30, le coefficient de dilation thermique est de l'ordre de  $12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  alors que celui de l'électrolyte seul est de l'ordre de  $10,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Cette évolution traduisant une grande différence de comportement de NiO et YSZ peut expliquer l'apparition de contraintes thermo-mécaniques au sein même du composite. Bien qu'apparaissant comme limite, l'impossibilité de mise en forme du composite NiO-YSZ à des températures inférieures à  $1200^\circ\text{C}$ , sera levée lors des essais d'assemblage de la cellule comme cela sera décrit ultérieurement.

En l'absence d'échantillon massif de grande dimension, les caractéristiques sont néanmoins déterminées sur des fragments de pastilles afin d'étudier la nature des phases présentes et les évolutions éventuelles de microstructures.

L'analyse par diffraction des rayons X (Figure III. 13 (a)) des fragments de massifs indique que seules les phases NiO et YSZ sont présentes. Le composite initial étant conservé dans ce cas et contrairement au cas des massifs d'oxyde mixte, le frittage n'est pas réactif. Les clichés de MEB-FEG reportés en Figure III. 13 (b) révèlent une microstructure bimodale avec la présence de grains d'environ 40 nm assimilés à YSZ et d'autres grains d'environ 95 nm assimilés à NiO. La microstructure est inchangée par rapport à la poudre initiale, ce qui confirme que le frittage flash permet de limiter la croissance granulaire.

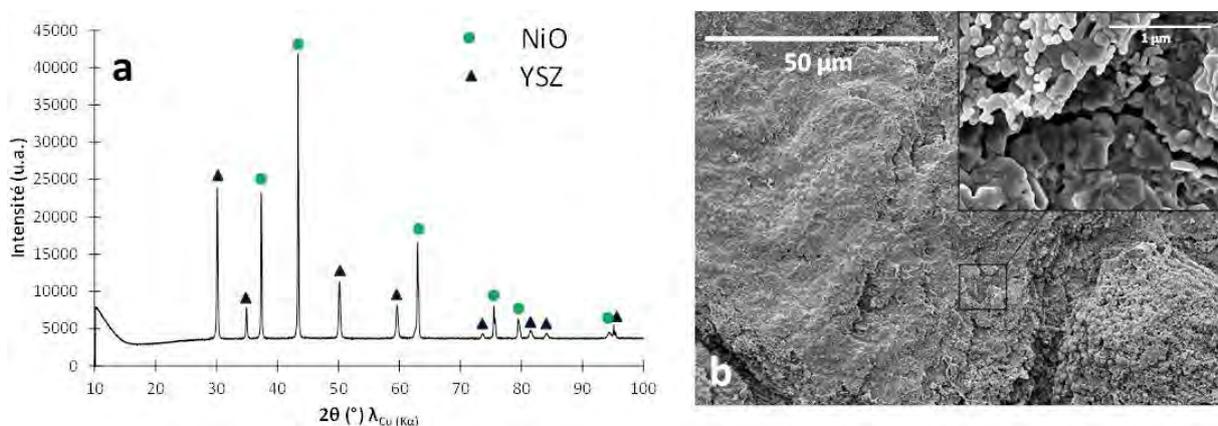


Figure III. 13 : Analyse par diffraction des rayons X (a) et par microscopie électronique à balayage (b) de la pastille NiO-YSZ mise en forme par SPS :  $1100^\circ\text{C} - 5' - 50 \text{ MPa}$

### III.1.7. Obtention et caractérisation de l'anode

Le processus de réduction sous  $H_2$  a été effectué sur des fragments de massifs dans les mêmes conditions que celles décrites pour l'obtention du métal poreux.

L'analyse de phases par diffraction des rayons X (Figure III. 14 (a)) indique la seule présence de Ni et YSZ confirmant à la fois la stabilité de la zircone yttrée sous atmosphère réductrice et l'obtention du cermet. Les micrographies reportées en Figure III. 14 (b) permettent d'observer une distribution de la taille des grains variant entre 40 et 100 nm.

En corrélant ces résultats à ce qui est recensé dans la littérature, différents auteurs [185, 199] reportent que lors de la réduction à haute température les particules de nickel s'aggloméraient entre elles, accompagnées le plus souvent d'une croissance granulaire des particules [62]. Dans le cas de notre étude, les images de microscopie électronique à balayage (Figure III. 14 (b)) montrent une bonne cohésion des particules d'Ni et d'YSZ. De plus, il est observé que la croissance granulaire est limitée, ceci peut être expliqué par le fait que l'augmentation des particules est inhibée soit par les particules d'YSZ soit par la porosité formée. Cette hypothèse n'a pas pu être vérifiée compte tenu de l'incapacité à obtenir des massifs exempts de fissures et de la difficulté à étudier les éclats de massifs.

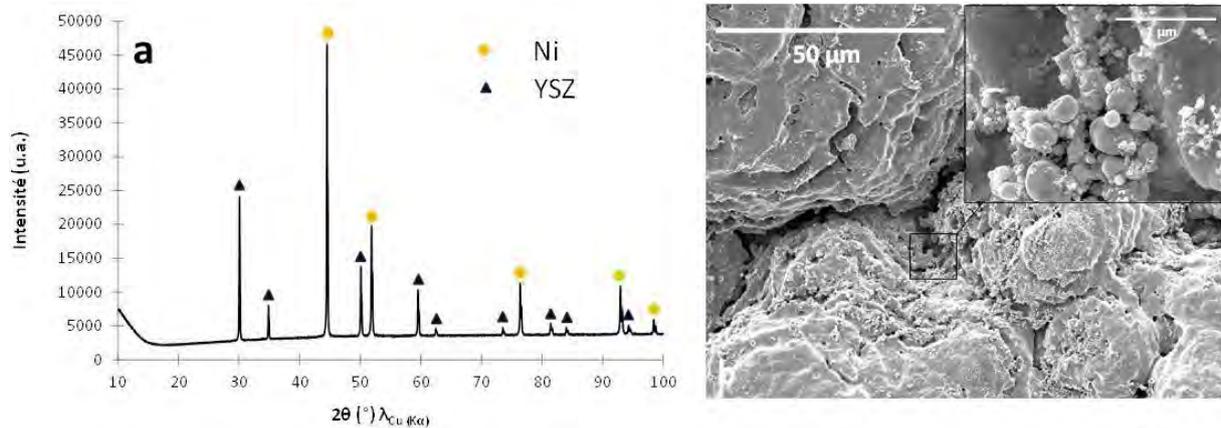


Figure III. 14 : Analyse par diffraction des rayons X (a) et par microscopie électronique à balayage (b) de la pastille d'anode Ni-YSZ après réduction à 800°C-2h

*Pour résumer les travaux effectués sur la partie anodique, seul constituant de la cellule composé d'un système biphasé, il a été démontré que l'obtention de massifs composite NiO-YSZ par frittage flash dans les conditions étudiées n'est pas possible.*

Cependant, les analyses effectuées sur les fragments de pastilles ont permis d'observer que la structure et microstructure restent inchangées et qu'après réduction le cermet Ni-YSZ est obtenu.

## III.2. Electrolyte

### III.2.1. Synthèse de la poudre d'électrolyte

La poudre de zircone yttrée ( $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ ) a été synthétisée par voie polymère selon un protocole identique à celui utilisé pour la synthèse de l'anode (Figure III. 3). L'analyse par DRX (Figure III. 15), confirme l'obtention d'YSZ. L'analyse par microscopie électronique à balayage (Figure III. 16) indique la présence d'agglomérats avec des grains de géométrie sphérique dont la taille varie entre 2 et 10  $\mu m$ . La taille des cristallites calculée avec la relation de Scherrer en utilisant la raie la plus intense (111) est estimée à environ 40 nm.

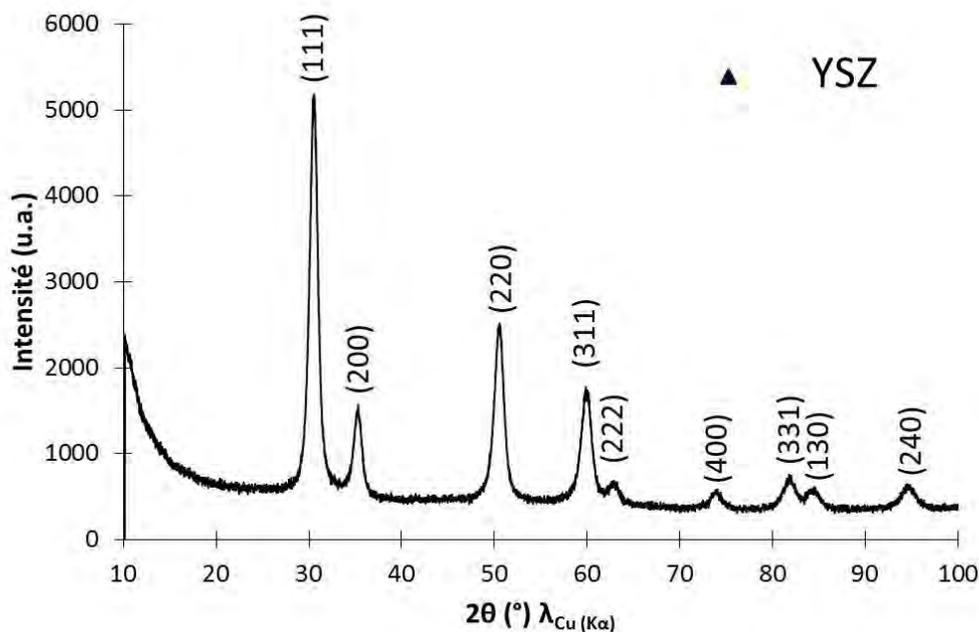


Figure III. 15 : Diffractogramme de rayons X obtenu sur poudre d'YSZ après traitement thermique à 800°C pendant 2h

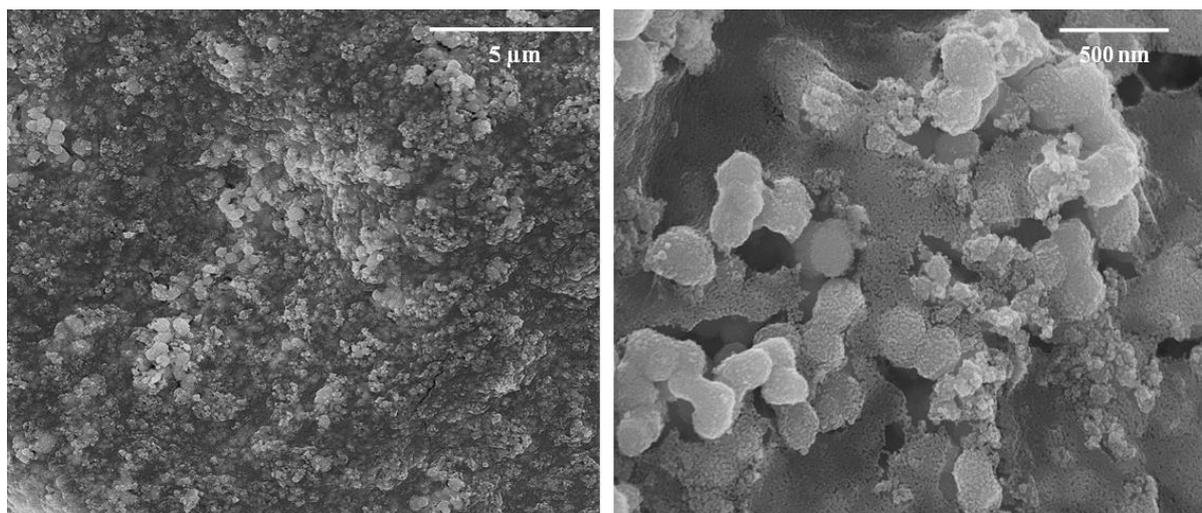


Figure III. 16 : Micrographies obtenues en microscopie électronique à balayage d'une poudre YSZ après traitement thermique à 800°C pendant 2h

Ces résultats sont voisins de ceux déterminés précédemment pour la phase YSZ contenue dans le composite NiO-YSZ avant et après réduction et ceux recensés dans la littérature [12].

### III.2.2. Comportement de la poudre YSZ au frittage

#### III.2.2.a. Introduction

Dans la démarche proposée dans ces travaux, l'utilisation de précurseurs oxyde pour le métal support et l'anode doit permettre l'utilisation de température de mise en forme permettant entre autre d'obtenir un électrolyte dense.

Ainsi si les précurseurs oxydes du métal poreux et du composite d'anode peuvent présenter une certaine porosité, les conditions de mise en forme de l'électrolyte doivent être optimisées pour atteindre une densification supérieure à 90% nécessaire pour assurer une parfaite étanchéité.

L'étude de la mise en forme du précurseur oxyde du métal poreux a montré cependant une limite de température maximale fixée à 1200°C à partir de laquelle, une réduction partielle puis fusion du métal ainsi obtenu est observée (Chapitre II).

L'objectif de cette partie est l'étude des paramètres de frittage permettant d'optimiser la densification de l'électrolyte en respectant la limite en température imposée. Dans un

premier temps l'étude du comportement thermique d'YSZ sera reportée puis dans un deuxième temps l'étude de l'optimisation des différents paramètres (pression, temps de palier) sera présentée.

### III.2.2.b. Etude dilatométrique de la poudre d'électrolyte YSZ

L'étude dilatométrique d'une pastille d'YSZ obtenue par compactage à froid de la poudre préalablement calcinée à 800°C pendant 2h dans des conditions identiques à celles décrites précédemment (Paragraphe III.3.) est réalisée de la température ambiante jusqu'à 1400°C avec des vitesses de chauffage et refroidissement de 5°C/min.

La courbe obtenue par dilatométrie est reportée sur la Figure III. 17. Elle révèle différentes étapes : une première étape d'augmentation de volume du compact correspondant à la dilatation des grains. Puis, le frittage entre les grains débute, suivi des phases de densification associées à la réduction du volume de l'échantillon par la diminution des pores.

La température optimale de frittage déterminée à partir du point de la partie décroissante de la courbe est d'environ 1300°C. Le coefficient de dilatation thermique déterminé lors du refroidissement est estimé à  $11,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ( $\pm 5\%$ ). Cette valeur sera discutée et comparée à celle des autres constituants dans le Chapitre IV.

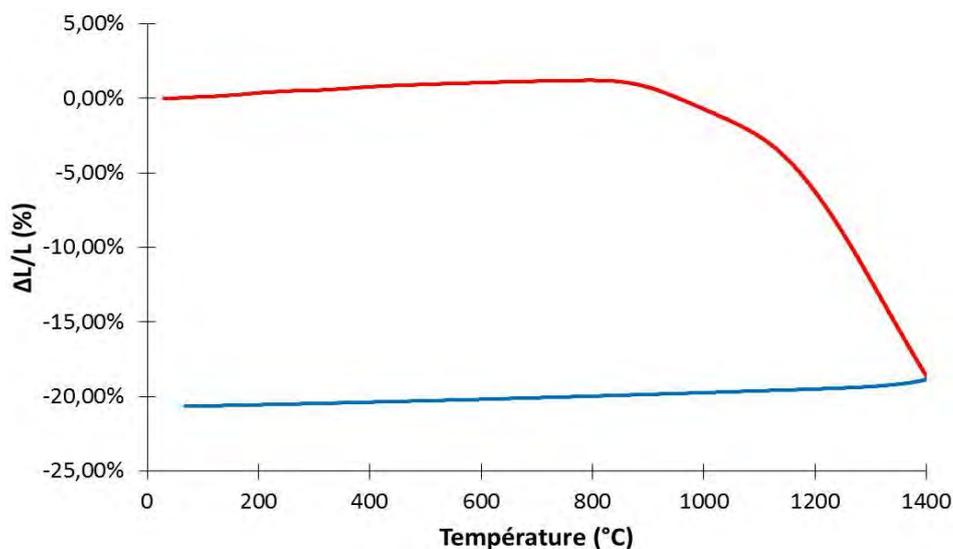


Figure III. 17 : Courbe dilatométrique de la poudre d'électrolyte YSZ après calcination à 800°C pendant 2h

### III.2.2.c. Densification de la poudre YSZ par SPS

Comme vu antérieurement pour la réalisation du massif d'oxyde mixte et du massif d'anode il est nécessaire d'adapter les conditions de frittage déterminées par dilatométrie au frittage flash. Gardant à l'esprit que l'objectif est de mettre en forme en une seule étape une demi-cellule SOFC, il est nécessaire de prendre en compte les conditions de densification respectives de chaque constituant. Dans le cas de la densification de l'oxyde mixte précurseurs du métal support, le frittage à des températures supérieures ou égales à 1200°C entraîne la réduction partielle de l'oxyde et la fusion du métal. Pour la densification de l'anode toute tentative de frittage à des températures inférieures ou égales à 1200°C n'a pas permis d'obtenir des massifs présentant une bonne tenue mécanique. D'après Rieu et al. [12] la température de densification d'YSZ par SPS pour obtenir un électrolyte dense, avec une densité supérieure à 90% est estimée à 1200°C. Nous débuterons donc les tests de densification avec cette température de frittage. Pour obtenir un électrolyte dense tout en préservant l'intégrité des autres constituants il est nécessaire d'optimiser les conditions de frittage. Pour cela, nous avons utilisé le même cycle de frittage que celui optimisé pour l'OMCo. Nous avons ensuite fait varier le temps de palier, la pression appliquée, puis la température de frittage jusqu'à l'obtention d'YSZ dense (> 90%). Les résultats de l'étude de densification en fonction du cycle de frittage utilisé sont résumés dans le Tableau III. 3.

Comme pour la préparation des poudres d'OMCo et d'NiO-YSZ, la poudre d'YSZ est introduite dans la matrice en graphite en plaçant des couches d'alumine de part et d'autre du matériau, l'épaisseur visée d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  est d'environ 1 mm. Des feuilles de graphite sont intercalées entre la poudre d'alumine et le matériau afin d'éviter toute réaction (Figure III. 18).

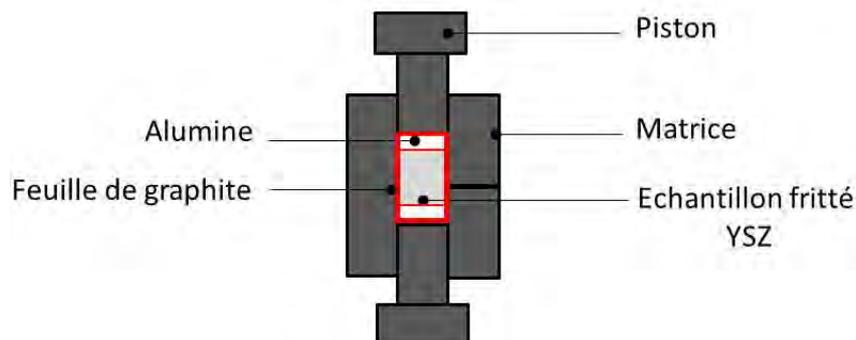


Figure III. 18 : Schéma de préparation d'une matrice SPS contenant YSZ

N°cycle	Cycle de frittage	$\rho$ macroscopique (g/cm <sup>3</sup> )	Densité (%)
1	1200°C – 5' – 100 MPa	4,26 ± 0,01	72
2	1100°C – 5' – 50 MPa	3,96 ± 0,01	66
3	1100°C – 30' – 75 MPa	4,50 ± 0,01	75
4	1150°C – 5' – 150 MPa	4,90 ± 0,01	82
5	1150°C – 45' – 150 MPa	5,56 ± 0,01	93

Tableau III. 3 : Conditions de frittage et densification de la poudre d'YSZ par SPS

Il est à noter que quel que soit le cycle de frittage, l'analyse par diffraction des rayons X confirme l'obtention d'YSZ. Les clichés de microscopie électronique à balayage des fractures des massifs d'YSZ après élimination du graphite sont reportés en Figure III. 19. Pour une température de frittage supérieure à 1100°C, un temps de palier de 5 à 30 min et une pression comprise entre 50 et 100 MPa (Cycle N°1, N°2 et N°3 dans le Tableau III. 3), le taux de densification de l'électrolyte varie entre 66 et 75 %. Pour une même température de frittage, l'augmentation du temps de palier et de la pression appliquée permet d'augmenter le taux de densification. Ainsi, l'optimisation des cycles de frittage est nécessaire par l'augmentation de la température, du temps de palier ou de la pression appliquée. A température constante, l'augmentation de la pression [206] améliorant la densification, un premier essai a été effectué en utilisant une pression de 150 MPa, valeur limite dans le cas d'utilisation de matrice en graphite. Les autres valeurs (température = 1150°C et temps de palier 5 min) étant maintenues constantes.

L'image de microscopie reportée en Figure III. 19 (d) permet d'observer très peu de porosité au sein du matériau, confirmé par un taux de densification calculé égal à 82%. Afin d'augmenter le taux de densification, le paramètre temps de palier a été testé en conservant les valeurs limites de température et de pression (cycle de frittage N°5 Tableau III. 3). Dans ce cas, le taux de densification calculé est égal à 93% et les micrographies de la fracture de ce massif confirment ces résultats (Figure III. 19 (e) et (f)) en montrant l'absence de porosité.

Il est à noter que les défauts observés sur les faciès de rupture (Figure III. 19 (e) et (f)) correspondent à des ruptures trans et intergranulaires provenant de la méthode de préparation des échantillons (fracture manuelle).

L'étude de la densification d'YSZ selon les différents processus de frittage permet de mettre en évidence que pour l'obtention d'un électrolyte dense (densité > 90%), il est nécessaire d'avoir une température de frittage de 1150°C, 45 min de palier avec l'application d'une pression de 150 MPa.

Il est à noter que quel que soit le cycle de frittage, les micrographies des massifs d'YSZ après densification indiquent une taille des grains variant de 200 nm à 2 µm. Dans ce cas le frittage flash a engendré une croissance granulaire mais qui n'est pas en soit problématique. En effet, la conductivité ionique intrinsèque d'YSZ étant supérieure à celle des joints de grains [207], toute croissance granulaire permettra de diminuer la résistance globale de l'électrolyte et donc d'augmenter la conductivité ionique.

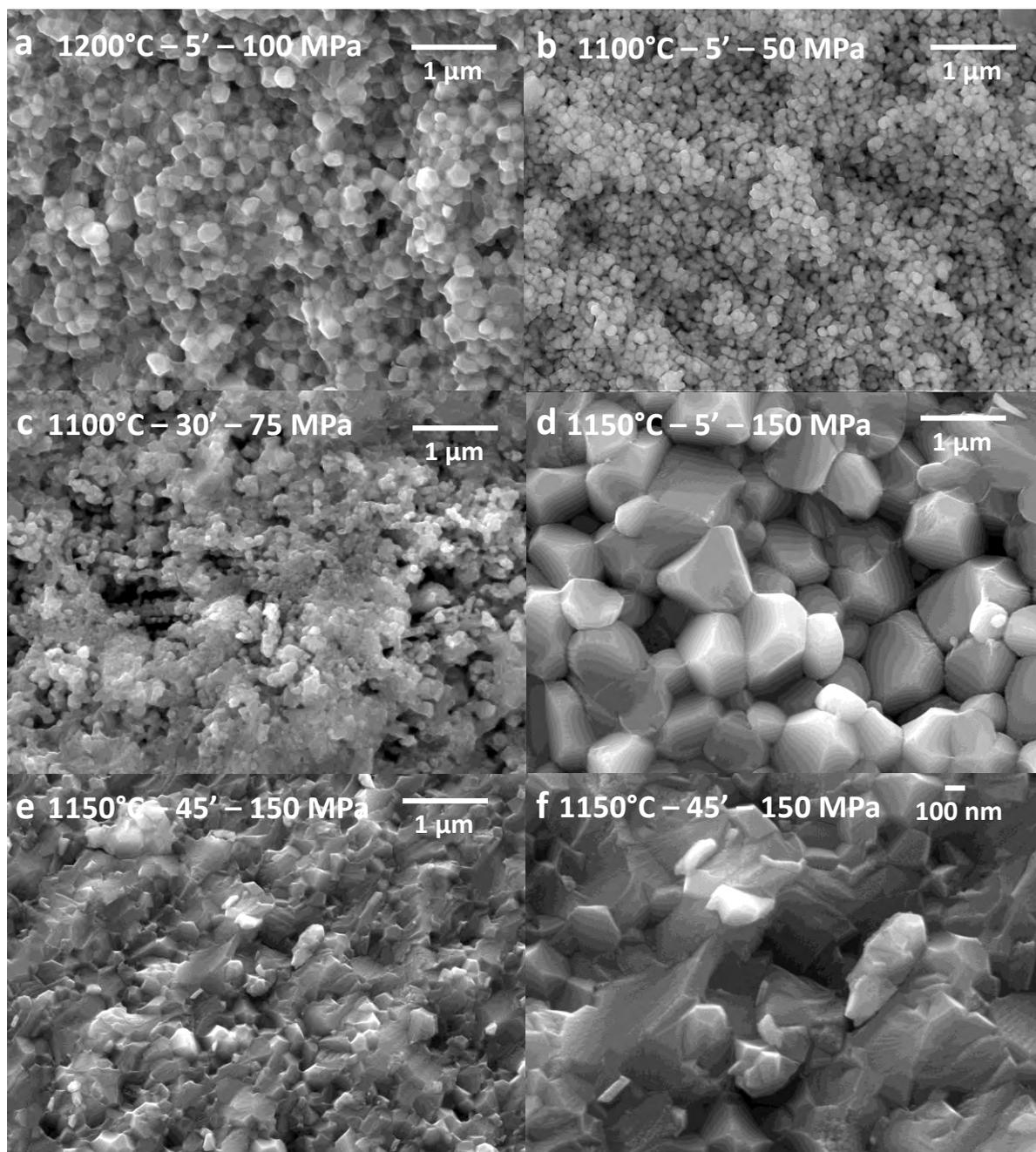


Figure III. 19 : Images de MEB-FEG des fractures de pastilles d'YSZ après densification à 1200°C – 5' – 100 MPa (a), 1100°C – 5' – 50 MPa (b), 1100°C – 30' – 75 MPa (c), 1150°C – 5' – 150 MPa (d) et 1150°C – 45' – 150 MPa (e) et (f)

### **III.3. Conclusion**

Nous avons montré, dans cette partie, qu'il est possible de synthétiser par voie polymère dérivée du procédé Pechini le composite oxyde NiO-YSZ précurseur de l'anode et l'électrolyte YSZ. Le traitement thermique sous hydrogène pur à 800°C pendant 2h permet la réduction partielle de l'oxyde de nickel en nickel métallique, YSZ étant quant à lui stable dans ces conditions. L'optimisation des paramètres de frittage permet d'obtenir un électrolyte dense dans des conditions compatibles avec la mise en forme des autres constituants. La réduction sous H<sub>2</sub> des différents massifs permet d'obtenir les matériaux actifs de la cellule tout en préservant l'intégrité des massifs.

Les conditions de synthèse, les paramètres de frittage puis l'effectivité de la réduction sous H<sub>2</sub> ont été testés et optimisés en tenant compte des différentes contraintes sur chaque constituant. L'ensemble des résultats indique qu'ils sont compatibles et donne les bases pour l'étude, décrite dans le chapitre suivant, de la réalisation de l'empilement tout oxyde puis de sa réduction afin d'obtenir la ½ cellule SOFC.



---

## **Chapitre IV**

**Mise en forme d'une demi-cellule SOFC : métal  
support - anode - électrolyte**

---



Dans les précédents chapitres nous nous sommes intéressés à la mise en forme des poudres d'oxydes précurseurs du métal support, de l'anode et de l'électrolyte. Leur réductibilité à basse température pour générer le métal poreux et le cermet a été démontrée et validée. Leur comportement suite aux traitements thermiques successifs (frittage et réduction) a été étudié individuellement sur chaque constituant. Dans ce présent chapitre ils seront étudiés ensemble au sein de l'empilement.

## **IV.1. Introduction**

Pour chacun des constituants de la demi-cellule (alliage métallique exempt de chrome, Ni-YSZ et YSZ ), le précurseur « tout oxyde » préparé dans un premier temps sous forme de poudre, puis sous forme de massif a été réduit sous H<sub>2</sub>. Dans tous les cas, l'optimisation des paramètres pour prendre en compte les contraintes spécifiques de chaque constituant est nécessaire (réduction d'OM et densification YSZ).

Dans la démarche proposée, l'obtention de la demi-cellule SOFC nécessite dans un premier temps de réaliser un empilement des précurseurs oxydes qui sera réduit lors de l'étape finale.

Afin de déterminer les paramètres pertinents à la mise en forme de l'empilement « tout oxyde », l'ajustement des paramètres de densification sera présenté avant de caractériser, après réduction sous hydrogène, la demi-cellule obtenue, notamment en vérifiant le maintien de la cohésion mécanique, le contrôle de la porosité et l'obtention des matériaux actifs. L'épaisseur des couches de matériaux céramiques étant aussi un critère important, des essais d'optimisation à la fois des interfaces et des épaisseurs déposées seront présentés.

Les problèmes rencontrés dans la réalisation de massifs d'oxyde précurseurs de l'anode nous ont incités à progresser par étape en étudiant la réalisation d'empilement entre ce dernier et l'oxyde précurseur du métal ou l'électrolyte avant de réaliser l'empilement complet.

Dans un premier temps différents essais d'empilements « oxyde précurseur du métal poreux – oxyde précurseur d'anode » puis des essais d'empilements « oxyde précurseur d'anode – électrolyte » sont réalisés. Enfin, la combinaison de ces données nous permettra

de préparer la réalisation de l'empilement précurseur tout oxyde de la demi-cellule puis d'étudier son comportement sous atmosphère réductrice.

## **IV.2. Démarche et premiers essais d'empilements**

### **IV.2.1. Assemblage de plusieurs matériaux**

Il est reporté dans la littérature que l'assemblage de plusieurs matériaux peut être réalisé de deux manières : l'assemblage dit « **avec apport de matière** » et celui « **sans apport de matière** ».

L'assemblage « avec apport de matière » consiste comme son nom l'indique à rajouter un ou plusieurs matériaux intermédiaires comme par exemple les colles et les liants.

Pour le deuxième type d'assemblage, la liaison entre chaque constituant s'effectue sans aucune matière intermédiaire, la forme et la nature des constituants suffisant pour la réalisation du matériau final [208]. On peut distinguer l'assemblage par brasage entre les deux surfaces à assembler sans atteindre la fusion de la zone d'assemblage, l'assemblage par fusion qui consiste à un procédé d'assemblage de différents constituants par fusion localisée de la zone d'assemblage et enfin l'assemblage par diffusion. L'assemblage « sans apport de matière » peut être réalisé entre des matériaux de même nature ou de natures différentes.

Plusieurs auteurs [205 - 207] ont utilisés le frittage flash pour assembler différents matériaux sans apport de matière. Par exemple, Tuan et al. [209] ont assemblés des matériaux oxydes en limitant les réactions aux interfaces, d'autres comme Srivatsan et al. [210] ont assemblés des carbures avec des borures. Ces auteurs montrent la possibilité d'assembler différents matériaux en abaissant la température de mise en forme permettant d'éviter la croissance granulaire et de conserver les microstructures des matériaux initiaux. Par frittage flash il est possible de réaliser des assemblages de matériaux de natures différentes comme par exemple l'assemblage entre céramique/métal ou encore céramique/composite sans apport de matière [212].

Dans le cadre de nos travaux, nous avons fait le choix de mettre en forme une ½ cellule SOFC en élaborant des empilements dans un premier temps « oxyde précurseur du métal poreux – oxyde précurseur d'anode » puis « oxyde précurseur d'anode – électrolyte » en utilisant l'assemblage sans apport de matière avec des faibles temps de palier et des

températures de mises en forme permettant de conserver les microstructures initiales et donc, d'éviter la présence de phases supplémentaires aux interfaces.

## IV.2.2. Empilements

### IV.2.2.a. Compatibilité des matériaux à assembler

Une différence de coefficient de dilatation des matériaux à assembler a une influence très importante sur la mise en forme de différents matériaux par SPS en entraînant la présence de contraintes mécaniques localisées au niveau de l'interface.

Précédemment (Chapitres II et III), les mesures dilatométriques réalisées sur chaque constituant nous ont permis de déterminer leurs coefficients de dilatation thermique. On observe (Tableau IV. 1) que les valeurs respectives de chaque oxyde précurseur, oxyde mixte ( $11,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), composite NiO-YSZ ( $12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) et d'YSZ ( $11,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) présentent un faible écart laissant à penser que les contraintes thermo-mécaniques devraient être minimisées.

Eléments	Température de frittage optimale (°C)	Coefficient de dilatation ( $\text{K}^{-1}$ ) $\pm$ 5%
<b>Oxyde Mixte</b> (futur métal)	< 1200	$11,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
<b>NiO-YSZ</b> (anode)	Pas déterminée	$12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
<b>YSZ</b> (électrolyte)	1150	$11,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

Tableau IV. 1 : Caractéristiques de chaque composant du précurseur tout oxyde

### IV.2.2.b. Assemblage des parties « oxyde précurseur du métal support – oxyde précurseur d'anode »

Dans cette partie, l'assemblage est réalisé avec la poudre d'oxyde mixte et d'anode synthétisées par voie polymère dérivée du procédé Pechini, présentées dans les Chapitres II et III. L'oxyde précurseur du métal est constitué d'un système biphasé avec une phase majoritaire de type  $\text{AB}_2\text{O}_4$  et une phase minoritaire de type  $\text{M}_2\text{O}_3$ , il présente une taille des

grains variant de 40 à 120 nm. La poudre précurseur de l'anode est quant à elle constituée d'un composite NiO-YSZ avec une taille de grain respectivement de 100 et 30 nm.

Les deux constituants sont placés sous forme de lits de poudres au sein de la matrice. Une attention particulière est apportée à la préparation de la matrice pour obtenir des interfaces présentant des aspérités, ce qui permettrait de faciliter l'obtention d'une bonne cohésion. Pour cela, le tassement n'est réalisé qu'après introduction des deux constituants. L'assemblage est réalisé en utilisant les cycles de frittage identiques à ceux étudiés pour la mise en forme de l'oxyde mixte précurseur du métal (Tableau IV. 2) et seuls les résultats obtenus pour les températures extrêmes de 900°C et 1100°C seront présentés.

N° cycle de frittage	Température de frittage (°C)	Temps de palier (min)	Pression appliquée (MPa)
1	900	1	50
2	1000		
3	1100		
4	1200		
5	1100	5	

Tableau IV. 2 : Récapitulatif des tests d'assemblage « oxyde précurseur du métal support – oxyde précurseur d'anode » par Spark Plasma Sintering

Les Figure IV. 1 et Figure IV. 2 permettent de mettre en évidence qu'après assemblage, et ce quel que soit le cycle de frittage utilisé, l'empilement ne présente aucune tenue mécanique avec la présence de délamination inter-couche. En effet, dans les deux cas, seule une partie du précurseur oxyde de l'anode adhère en surface du précurseur oxyde du métal qui lui est par contre densifié. Pour tous les échantillons on distingue un massif d'oxyde mixte présentant une bonne tenue mécanique sans fissures apparentes contrairement à l'oxyde précurseur d'anode où, dans certains cas, une friabilité est constatée rendant sa maniabilité difficile. Ces résultats sont en accord avec l'impossibilité d'obtenir, avec ces conditions de frittage, des massifs oxyde précurseur d'anode présentant de bonne tenue mécanique et ce quel que soit le cycle de densification utilisé. Contrairement aux autres constituants, NiO-YSZ est le seul constituant composé de deux phases distinctes présentant des propriétés différentes. En effet, les coefficients de

dilatation thermique respective de NiO ( $14,1 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ) et d'YSZ ( $10,5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ) présentant un important écart, engendrent des contraintes mécaniques au sein même de ce constituant. Cet important écart de CTE permet d'expliquer la difficulté pour obtenir un massif oxyde précurseur d'anode.

Lors de l'assemblage de différents matériaux « sans apport de matière » il est essentiel de prendre en compte, outre la différence de CTE entre matériaux, la différence de température de fusion des matériaux. Dans notre cas, le faible écart de CTE entre l'oxyde précurseur du métal ( $11,7 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ) et l'oxyde précurseur d'anode ( $12 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ) ne permet pas d'expliquer la décohésion des deux parties de l'assemblage. A contrario, la différence de température de densification de l'oxyde mixte précurseur du métal  $< 1200^\circ\text{C}$  et celle de l'oxyde précurseur d'anode ( $> 1200^\circ\text{C}$ ) [213] peut expliquer la désolidarisation des deux parties.

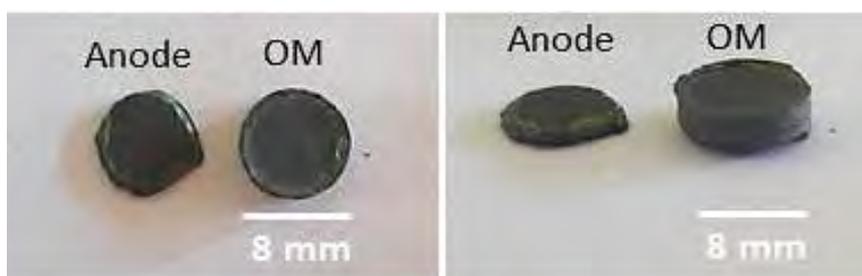


Figure IV. 1 : Photographies d'un empilement « oxyde précurseur du métal support – oxyde précurseur d'anode » mis en forme par SPS : **900°C – 1' – 50 MPa**

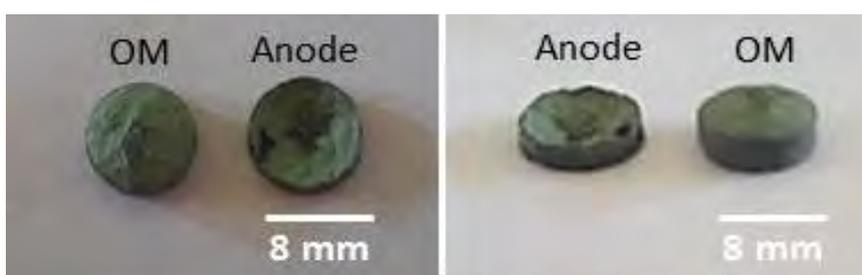


Figure IV. 2 : Photographies d'un empilement « oxyde précurseur du métal support – oxyde précurseur d'anode » mis en forme par SPS : **1100°C – 5' – 50 MPa**

#### IV.2.2.c. Assemblage des parties « oxyde précurseur d'anode – électrolyte »

En parallèle des précédents essais un autre empilement « oxyde précurseur d'anode – électrolyte », est réalisé. Dans cette partie, les essais de densifications par SPS sont effectués dans les mêmes conditions opératoires que précédemment selon deux cycles de densification : le premier à 900°C – 1' – 50 MPa (Figure IV. 3 (a)) et le deuxième à 1100°C – 5' – 50 MPa (Figure IV. 3 (b)). Ces conditions de densification ont été choisies de telle sorte que la température maximale reste inférieure à 1200°C, limite imposée par la densification de l'oxyde précurseur du métal.

Nous observons (Figure IV. 3 (a) et (b)) que quel que soit le cycle utilisé, les deux parties ne présentent aucune cohésion avec une délamination observée à l'interface entre oxyde précurseur d'anode – électrolyte. Les fissures apparentes au sein de l'électrolyte entraînent sa rupture.

A notre connaissance aucun essai d'empilement d'oxyde précurseur d'anode et de l'électrolyte par frittage flash n'a encore été réalisé. Toutefois, plusieurs travaux de dépôt d'anode sur l'électrolyte sont recensés dans la littérature. Par exemple, Wincewicz et al. [47] ont élaboré par coulage en bande ou moulage l'anode afin de pouvoir contrôler l'épaisseur, l'électrolyte est ensuite déposé par sérigraphie, pulvérisation ou par voie sol-gel permettant l'obtention d'un dépôt. Une étape de cofrittage est nécessaire afin de permettre la densification et l'assemblage des deux parties. Julich et al. [156] élaborent l'anode par moulage-pressage à chaud suivi d'un pré-frittage à 1200°C. L'anode fonctionnelle suivi de l'électrolyte sont ensuite déposés par coulage en bande puis co-frittés à 1400°C.

Dans ces travaux il est mis en évidence que les assemblages « anode – électrolyte » peuvent présenter des défauts conduisant à la fissuration et à la rupture de l'empilement. Les auteurs attribuent ces phénomènes à des contraintes thermo-mécaniques provenant de la différence de coefficients de dilatations thermiques entre l'anode et l'électrolyte (respectivement  $12,6 \cdot 10^{-6}$  et  $10,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Ainsi, le composé ayant le coefficient de dilatation thermique le plus élevé se trouve alors en traction lors du refroidissement et est susceptible de rompre. Egalement, d'autres travaux montrent que ces phénomènes de fissurations peuvent être accentués lorsque les cinétiques de densification des composés sont différentes [98, 214, 215]. Dans notre étude l'anode se fissure en premier entraînant ensuite le faïençage de l'électrolyte (Figure IV. 3 (a) et (b)).

La densification de l'oxyde précurseur d'anode seule n'ayant pas permis l'obtention de massif maniable, aucune amélioration n'a été observée lors de son association avec l'oxyde précurseur du métal poreux et avec l'électrolyte.

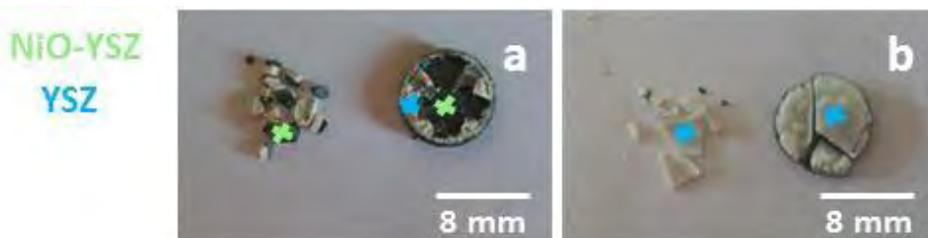


Figure IV. 3 : Photographies d'empilements « oxyde précurseur d'anode – électrolyte mis en forme par SPS : 900°C – 1' – 50 MPa (a) et 1100°C – 5' – 50 MPa (b)

### IV.2.3. Conclusion

Deux assemblages de différentes natures « oxyde précurseur du métal poreux – oxyde précurseur d'anode » et « oxyde précurseur d'anode – électrolyte ») ont été réalisées avec deux cycles de densification correspondant aux cycles de frittage optimisés pour l'élaboration de l'oxyde mixte précurseur du métal poreux. Quelques soient les essais, une faible cohésion entre les différentes parties est constatée, avec le plus souvent des fissures et délaminations au niveau des interfaces et au sein même des matériaux et notamment pour le compartiment anodique. Ces phénomènes peuvent être attribués à des dégradations mécaniques (agglomération des particules, croissance granulaire) provoquant la fissuration de l'électrolyte. Malgré les différents essais d'assemblages infructueux nous avons voulu effectuer un test d'assemblage d'une demi-cellule.

## IV.3. Mise en forme d'une demi-cellule SOFC

### IV.3.1. Généralités

Les précédents résultats ont permis d'établir les conditions de densification de chaque matériau, excepté pour l'oxyde précurseur de l'anode, grâce à l'optimisation des conditions de frittage (température, temps de palier et pression). Les résultats sont répertoriés dans le Tableau IV. 3. En vue de l'obtention d'un empilement en une seule étape

il est donc nécessaire de trouver un compromis entre la densification de l'électrolyte (possible pour des températures supérieures à 1200°C) et celle de l'oxyde mixte (possible à une température inférieure à 1200°C). Le cycle de densification de l'empilement devra permettre à la fois de conserver une porosité au sein de l'oxyde mixte et de l'oxyde précurseur d'anode pour permettre la diffusion de l'hydrogène à l'ensemble du volume de la cellule lors de la réduction tout en obtenant un électrolyte dense.

#### IV.3.2. Préparation et mise en forme des échantillons

Comme indiqué dans les Chapitres II et III toutes les poudres élaborées par chimie douce ont été obtenues après calcination à 800°C pendant 2h sous air. Pour effectuer cet assemblage, chaque poudre d'oxyde précurseur est placée sous forme de lits de poudre dans une matrice en graphite (Figure IV. 4). Dans un premier temps, afin d'obtenir des interfaces planes et bien définies, l'introduction de chaque constituant est suivie d'un tassement manuel réalisé à l'aide d'un piston en carbure de silicium avant l'insertion du constituant suivant. Dans les premiers essais nous nous sommes attachés à réaliser un empilement simple, afin d'évaluer le procédé de mise en forme, sans se préoccuper des épaisseurs visées pour chaque constituant.

La demi-cellule crue est ensuite assemblée par SPS en une seule étape selon des cycles de frittage résumés dans le Tableau IV. 3.

N° cycle de frittage	Température de frittage (°C)	Temps de palier (min)	Pression appliquée (MPa)
5	1100	5	50
6	1100	5	75
7	1150	5	150
8	1150	30	150
9	1150	45	150

Tableau IV. 3 : Cycles de densification utilisés pour l'assemblage de la demi-cellule SOFC OM – NiO/YSZ – YSZ

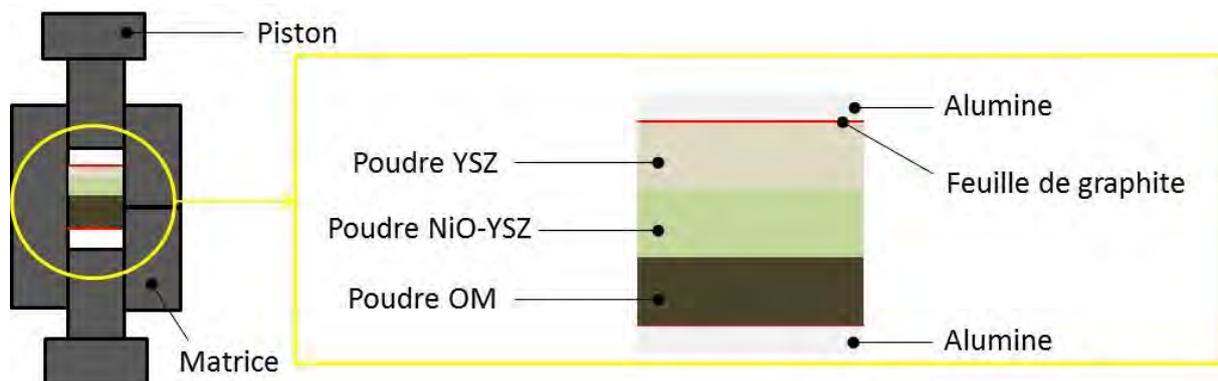


Figure IV. 4 : Schéma de préparation d'une matrice SPS pour la mise en forme d'une demi-cellule SOFC métal poreux – anode – électrolyte avec tassement après chaque dépôt de poudre

#### IV.3.2.a. Cycle de frittage 1100°C – 5' – 50 MPa

La demi-cellule est dans un premier temps assemblée à 1100°C – 5' – 50 MPa dans les mêmes conditions que celle mentionnées précédemment sans broyage de la poudre d'anode (paragraphe III.1.) afin de démontrer la faisabilité du procédé. Pour cela, plusieurs essais d'empilements ont été réalisés avec ce même cycle de frittage, cependant ils n'ont pas été concluants compte tenu de leur mauvaise tenue mécanique. Les photographies reportées en Figure IV. 5 correspondent à un exemple d'empilement obtenu à l'issue du frittage. Il est constaté que l'oxyde précurseur d'anode présente des fissures dans l'ensemble du volume. De plus, il est observé une désolidarisation complète entre l'anode et l'électrolyte.

Comme expliqué en début de ce chapitre l'assemblage de la demi-cellule avec des matériaux différents est réalisé sans apport de matière. Cependant, dans ce cas la différence de composition chimique de part et d'autre nécessite impérativement le transfert de matière dans les deux sens afin de créer une interface homogène assurant la jonction et la cohésion. Dans l'impossibilité de modifier la composition chimique des différentes parties, nous nous sommes intéressés à optimiser la jonction oxyde/composite/céramique par le contrôle des interfaces entre les lits de poudre.

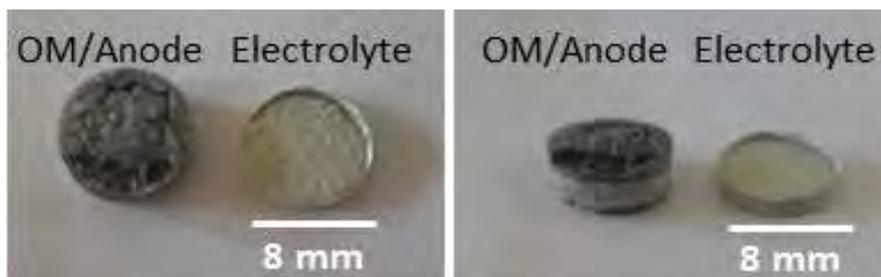


Figure IV. 5 : Essais de densification d'une demi-cellule SOFC mise en forme par SPS : **1100°C – 5' – 50 MPa**

Afin d'améliorer la zone de contact inter-couches plusieurs méthodes sont reportées. Une première consiste à intercaler une couche intermédiaire composée d'un mélange de phases de chaque partie à assembler [190]. Dans notre cas cette méthode n'est pas envisageable car elle engendrerait des étapes supplémentaires lors de la préparation des matériaux. La deuxième consiste à induire une rugosité inter-couche censée améliorer, sous l'effet de la pression et de la température, le transport de matière [208].

Afin de tester l'efficacité de cette dernière méthode, nous avons modifié la méthode de préparation de l'échantillon. Les précurseurs oxydes sont introduits sous forme de lits de poudre en tassant progressivement chaque partie mais en prenant soin de conserver une couche de lit de poudre non tassée au niveau des interfaces (Figure IV. 6).

Avec cette précaution on s'attend à ce que cette zone s'apparente à un mélange des deux constituants à assembler facilitant l'interdiffusion des éléments et favorisant la cohésion de l'ensemble.

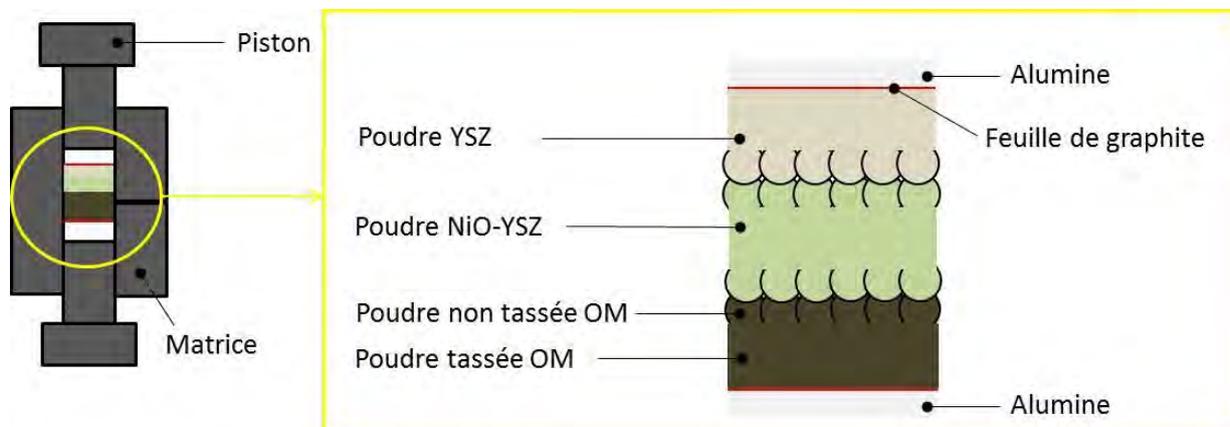


Figure IV. 6 : Schéma de préparation d'une matrice SPS pour la mise en forme d'une demi-cellule SOFC métal poreux – anode – électrolyte avec optimisation de la méthode de préparation

Après avoir optimisé la méthode de préparation des matrices, l'empilement est densifié à  $1100^{\circ}\text{C} - 5' - 50 \text{ MPa}$ . La photographie de la demi-cellule reportée en Figure IV. 7 montre qu'à l'échelle macroscopique l'empilement présente une bonne tenue mécanique avec une bonne cohésion entre chaque constituant et apparait exempt de fissures et de délamination, contrairement à ce qui était jusqu'à présent obtenu. Afin de caractériser la microstructure de chaque partie de l'empilement la demi-cellule est découpée à l'aide d'une micro-tronçonneuse. La caractérisation de l'oxyde mixte (Figure IV. 8 (b)), de l'oxyde précurseur d'anode (Figure IV. 8 (c)) et de l'électrolyte (Figure IV. 8 (d)) reste compliquée à cause de la formation d'un film qui résulte du déplacement de matière sur la surface de l'échantillon lors de la découpe. Néanmoins, à faible échelle, il est observé la présence d'une décohésion au niveau de l'interface oxyde mixte – oxyde précurseur d'anode (Figure IV. 8 (a)).

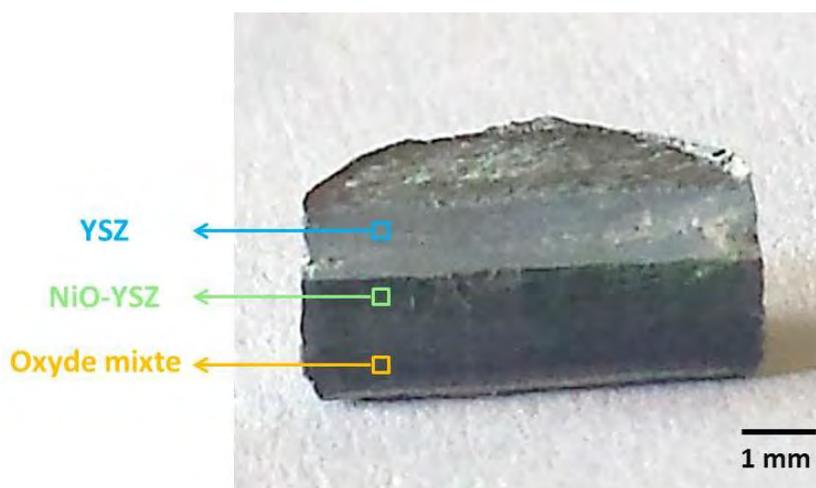


Figure IV. 7 : Photographie d'un empilement OM – NiO/YSZ – YSZ tronçonné après mise en forme par SPS :  $1100^{\circ}\text{C} - 5' - 50 \text{ MPa}$

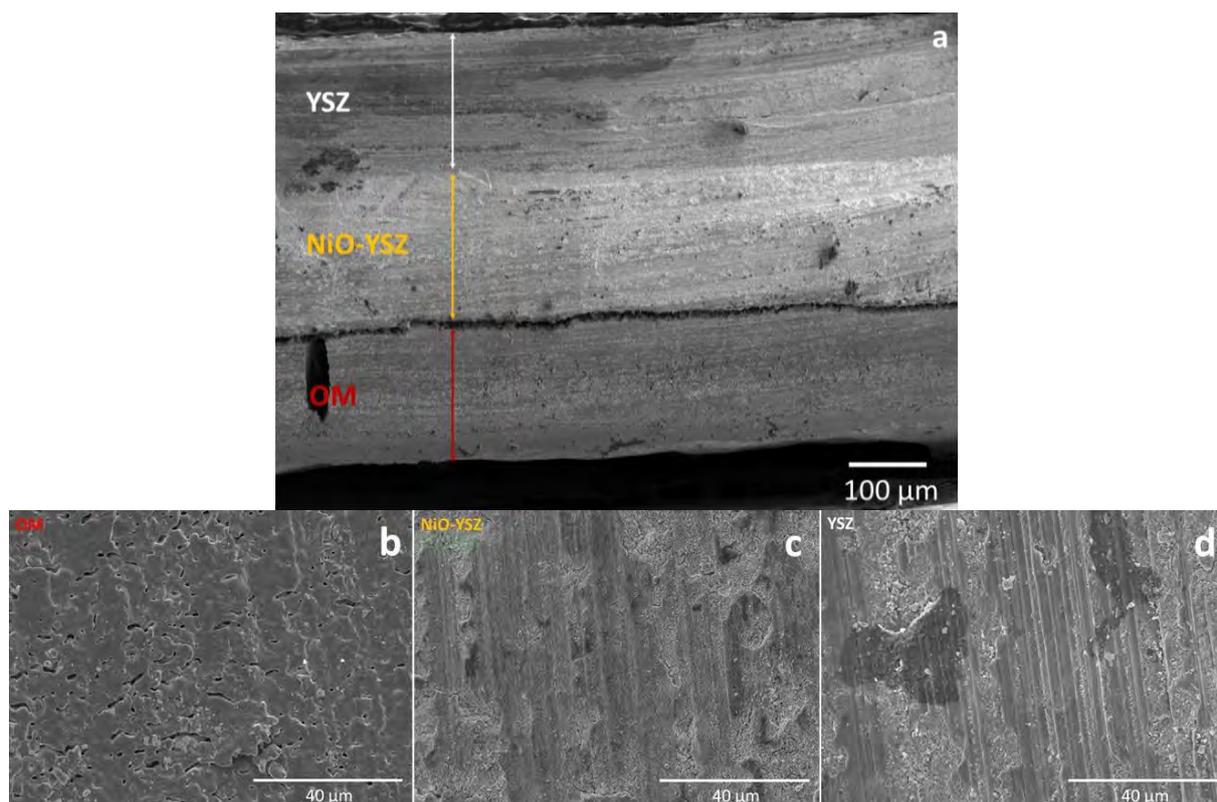


Figure IV. 8 : Images de microscopie électronique à balayage d'un empilement mis en forme par SPS puis tronçonné : **1100°C – 5' – 50 MPa** (a). Zoom sur l'oxyde mixte (b), l'oxyde précurseur d'anode (c) et l'électrolyte (d)

Pour s'affranchir des inconvénients dus à cette méthode de préparation nous avons opté pour une fracture manuelle. Les clichés de microscopies reportés en Figure IV. 9 mettent en évidence une distinction très claire des trois parties de la demi-cellule : l'oxyde mixte précurseur du métal poreux (Figure IV. 9 (b)), l'oxyde précurseur d'anode NiO-YSZ (Figure IV. 9 (c)) et de l'électrolyte (Figure IV. 9 (d)). De plus, sur toute la tranche analysée aucune fissure ni délamination n'est observée.

D'un point de vue microstructural la taille des grains (1 – 2 µm) de l'oxyde mixte densifié est identique à celle observée dans le cas du frittage de l'OM seul. Toutefois, pour l'oxyde précurseur d'anode (Figure IV. 9 (c)) une agglomération de particules cubiques est observée assimilée à une ségrégation des particules d'oxyde de nickel et d'YSZ (Figure IV. 10 (a) et (b)). Comme expliqué précédemment (Chapitre III) ce phénomène de ségrégation a une influence néfaste lors du fonctionnement de la cellule.

Ainsi, pour éviter la ségrégation des deux phases lors du frittage, l'utilisation d'une poudre d'oxyde précurseur d'anode désagglomérée par broyage mécanique est envisagée.

De plus, il est observé sur la micrographie reportée en Figure IV. 9 (d) la présence de porosité résiduelle au sein du matériau d'électrolyte estimée à environ 34%. Ce constituant devant être imperméable aux gaz pour éviter le mélange des constituants gazeux des compartiments anodiques et cathodique, il est nécessaire d'optimiser les conditions de traitements pour augmenter son taux de densification. Ces optimisations devront prendre en considération la limitation en température de l'OM ( $< 1200^{\circ}\text{C}$ ) pour préserver son intégrité.

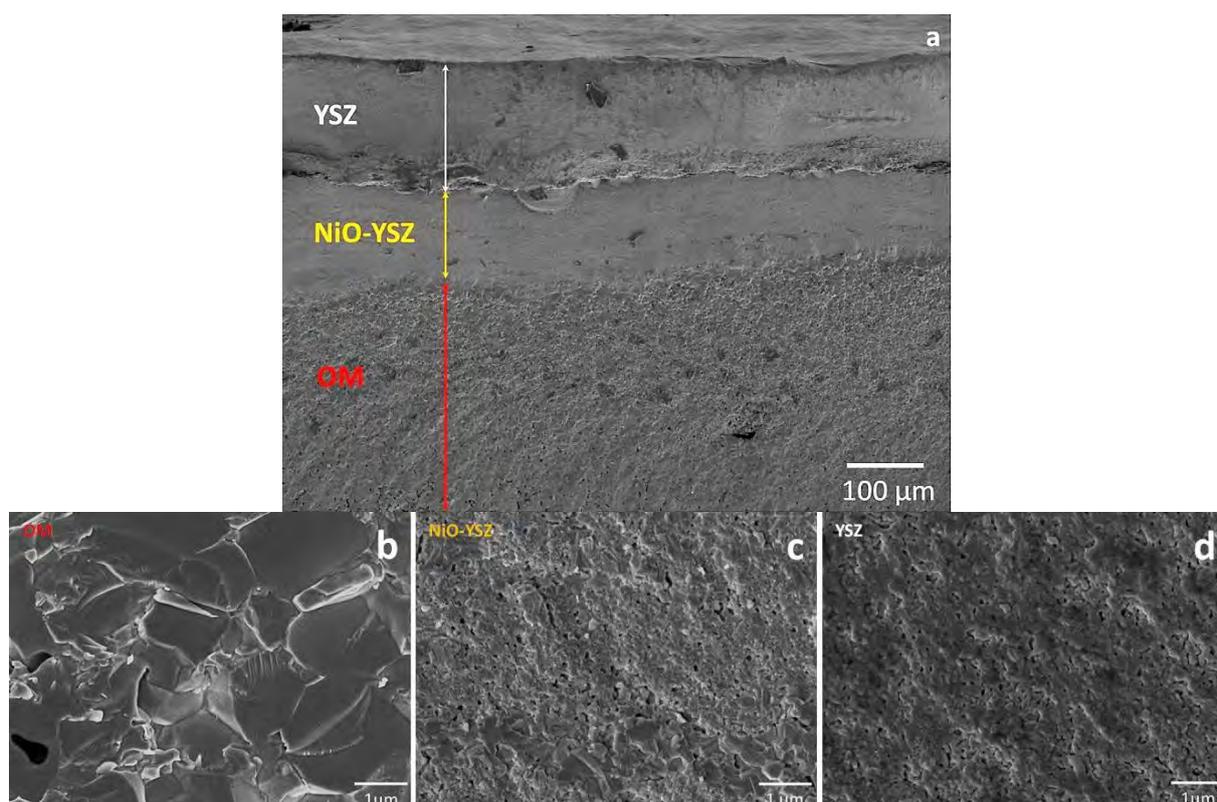


Figure IV. 9 : Images de microscopie électronique à balayage d'un empilement mis en forme par SPS puis fracturé :  $1100^{\circ}\text{C}-5'-50\text{ MPa}$  (a). Zoom sur l'oxyde mixte (b), l'oxyde précurseur d'anode (c) et l'électrolyte (d)

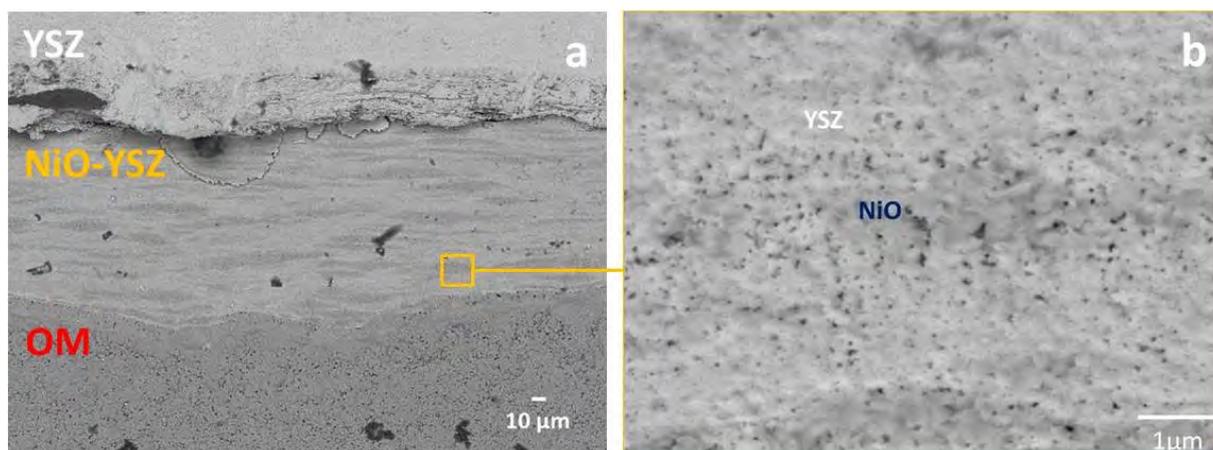


Figure IV. 10 : Images de microscopie électronique à balayage d'un empilement mis en forme par SPS : **1100°C-5'-50 MPa** puis fracturé (a) et de l'oxyde précurseur d'anode (b)

#### IV.3.2.b. Optimisation des paramètres de densification de l'empilement

##### → Cycle de densification 1100°C – 5' – 75 MPa

D'après les précédents résultats obtenus lors de la densification d'YSZ seul (paragraphe III.2.) il a été observé que pour un frittage à 1100°C – 5' – 50 MPa le taux de densification estimé à 66% est inférieur à la valeur requise (90%) pour que l'électrolyte assure la séparation entre le combustible et le comburant. Sachant que l'oxyde mixte précurseur du support métallique est le matériau qui nécessite une température de densification inférieure à 1200°C pour éviter sa fusion partielle, nous avons fait le choix de modifier le cycle de frittage en augmentant progressivement la pression appliquée à 75 MPa en gardant la température et le temps de palier constant.

Malgré l'augmentation de la pression on observe (Figure IV. 11) qu'à l'échelle macroscopique la demi-cellule densifiée à 1100°C – 5' – 75 MPa présente une bonne tenue mécanique. La caractérisation de l'empilement a été réalisée sur un fragment de massif obtenu par fracture manuelle de l'empilement. Concernant l'oxyde précurseur d'anode, l'absence de ségrégation des deux phases est observée avec une bonne répartition des deux phases NiO et YSZ. Les clichés de microscopie réalisés sur l'oxyde mixte, l'oxyde précurseur d'anode et l'électrolyte sont reportés respectivement en Figure IV. 11 (b), Figure IV. 11 (c) et Figure IV. 11 (d). Les clichés de microscopie électronique à balayage permettent de mettre

en évidence une parfaite identification des trois constituants avec la présence d'interfaces bien définies.

D'un point de vue microstructural, l'oxyde mixte densifié présente une taille des grains similaire ( $\approx 1 - 2 \mu\text{m}$ ) à celle observée précédemment dans le cas du frittage de l'OM seul et du frittage de l'empilement à  $1100^\circ\text{C} - 5' - 50 \text{ MPa}$ . On observe au sein même de l'OM la présence de porosité distribuée dans tout le volume du constituant, avec une taille des pores variant de  $20$  à  $50 \mu\text{m}$ , ce qui jusqu'à présent n'avait pas pu être déterminée sur l'empilement. Pour l'oxyde précurseur d'anode la granulométrie observée est voisine (taille des grains d'YSZ  $\approx 30 \text{ nm}$  et  $\approx 100 \text{ nm}$  pour NiO) de celle précédemment déterminée dans le cas du frittage de NiO-YSZ seul et d'NiO-YSZ de l'empilement précédent (paragraphe IV.3.2.a.). Toutefois, il est observé la présence de porosité résiduelle avec une taille des pores variant de  $10$  à  $30 \mu\text{m}$  avec une distribution homogène dans l'ensemble du volume, en accord avec un taux de densification inférieur à  $80\%$ . L'augmentation de la pression n'a donc aucune influence sur la microstructure de l'oxyde mixte et d'NiO-YSZ et permet d'améliorer la densification d'YSZ.

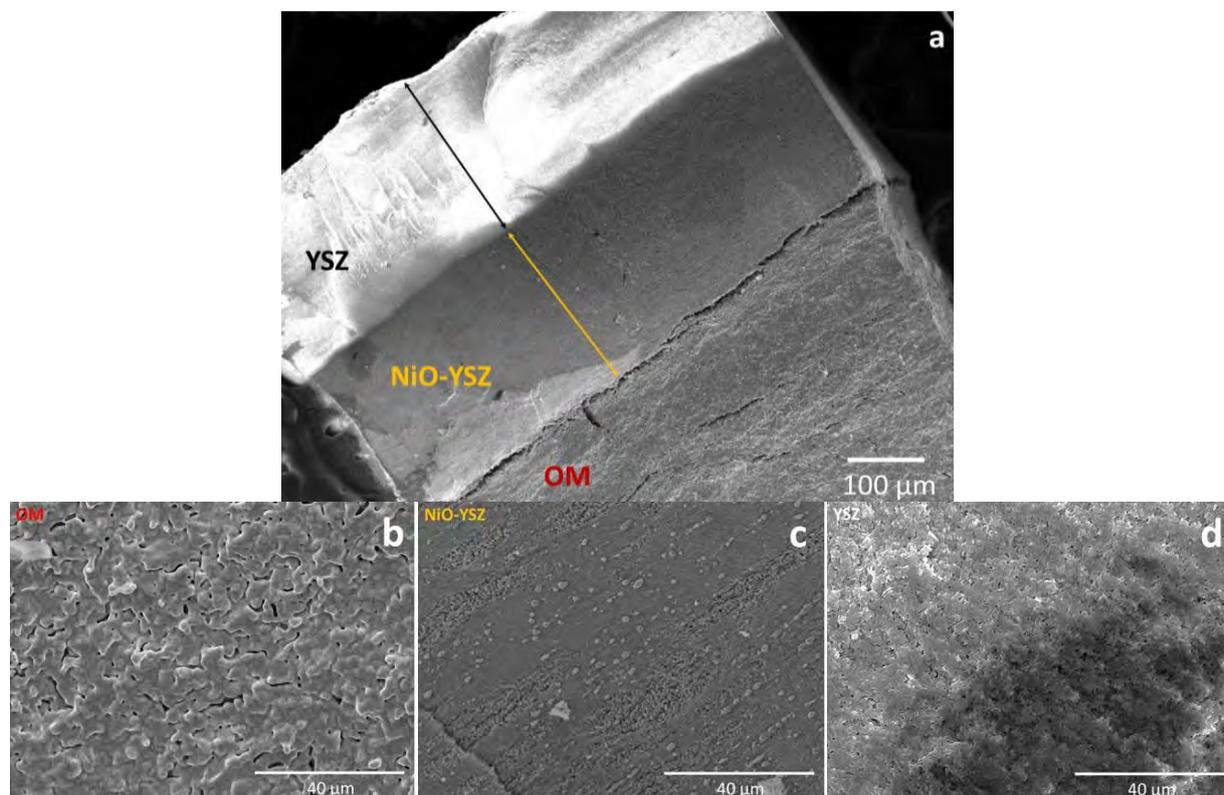


Figure IV. 11 : Images de microscopie électronique à balayage d'un empilement mis en forme puis fracturé : **1100°C-5'-75 MPa** (a). Zoom sur l'oxyde mixte (b), l'oxyde précurseur d'anode (c) et l'électrolyte (d)

→ Cycle de densification **1150°C – 5' – 150 MPa**

Un test d'optimisation de la température associé à une augmentation de la pression est effectué. Sachant qu'un frittage à 1200°C entraîne la réduction partielle de l'oxyde mixte, la température a été ajustée à 1150°C de façon à garder une marge par rapport à la limite. A durée de palier constante (5 minutes) la pression est augmentée de 75 à 150 MPa. Les images de microscopie électronique à balayage de l'empilement obtenu (Figure IV. 12) montrent d'une part, que l'empilement présente une bonne tenue mécanique avec des interfaces bien définies et, d'autre part, qu'à cette température, le précurseur oxyde du métal poreux est resté stable sans défauts apparents.

Les images de la fracture de l'empilement et de l'électrolyte reportées en Figure IV. 12 (a), (b) et (c), permettent de mettre en évidence un empilement présentant un contact intime entre les interfaces YSZ/NiO-YSZ et NiO-YSZ/OM sans fissures et délamination. La taille des grains reste voisine de celle déterminée précédemment avec des grains compris entre 100 et 1  $\mu\text{m}$ . Cependant sur les Figure IV. 12 (b) et (c) la présence de porosité résiduelle au niveau de l'électrolyte est encore visible en accord avec un taux de densification estimé à environ 82% pour l'électrolyte seul.

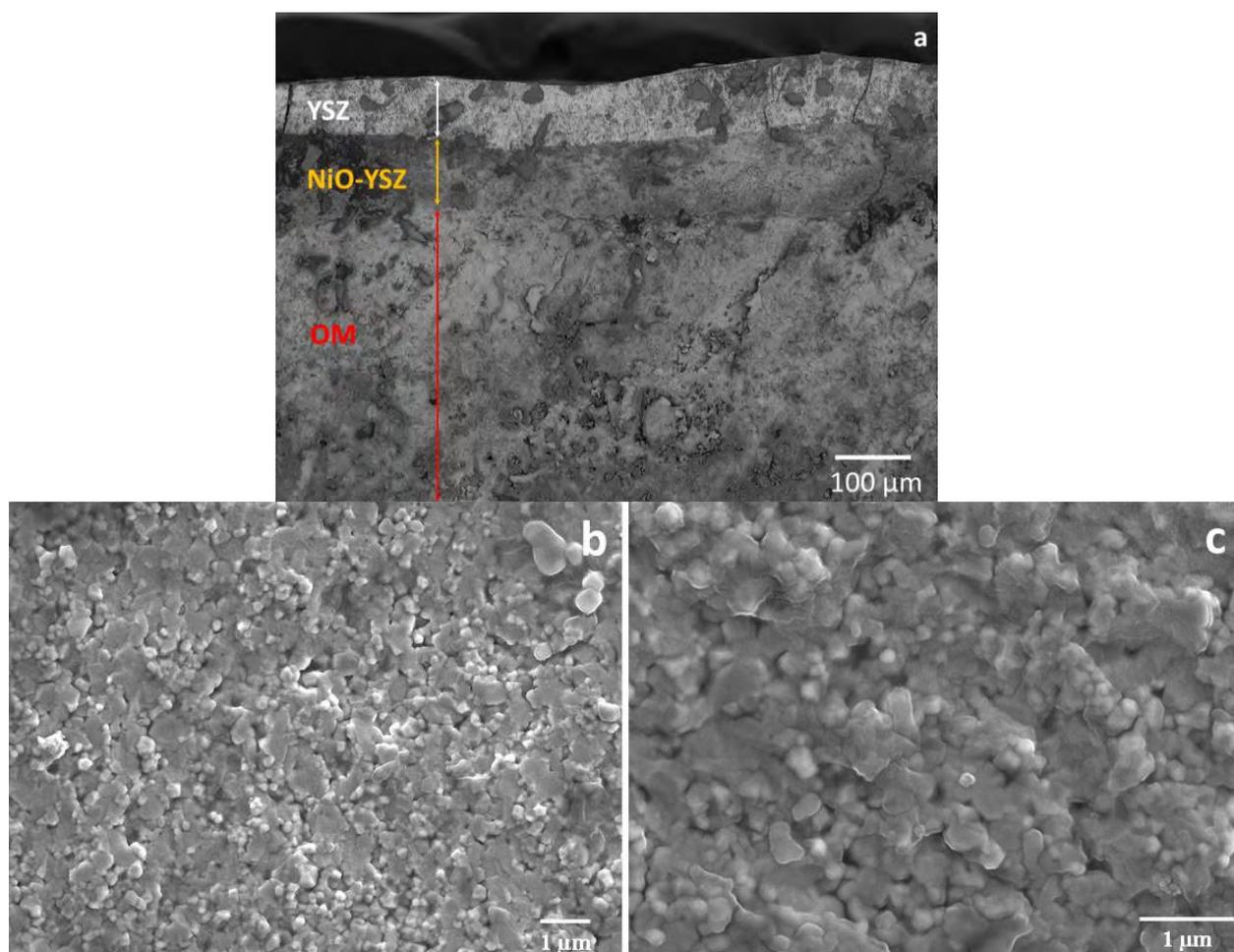


Figure IV. 12 : Images de microscopie électronique à balayage de la fracture d'un empilement mis en forme par SPS puis fracturé: **1150°C-5'-150 MPa** (a). Zoom sur l'électrolyte (b) et (c)

Pour vérifier la bonne tenue mécanique de la demi-cellule dans les conditions de fonctionnement d'une SOFC, une réduction sous hydrogène avec un flux de 100 mL/min à 800°C pendant 2h est effectuée. L'image de microscopie électronique à balayage reportée en Figure IV. 13 permet de mettre en évidence que le traitement de réduction n'a aucune influence sur la tenue mécanique de l'empilement. L'étude des variations des dimensions de l'empilement obtenu avant/après réduction montre de faibles variations d'épaisseur et de diamètre, avec respectivement un retrait de l'épaisseur estimé à environ 10% et du diamètre à environ 7%, ces résultats seront discutés ultérieurement (paragraphe IV.3.3.).

L'absence de fissures et de délamination est observée avec des interfaces bien définies. Le support de la cellule présente un taux de porosité ouverte estimé supérieur à 40% et distribué de façon homogène dans tout le volume du matériau, en accord avec les

précédents résultats dans le cas de la réduction de l'oxyde mixte seul (paragraphe II.3.3.). Néanmoins, la présence de porosité résiduelle au sein de l'électrolyte est toujours observée.

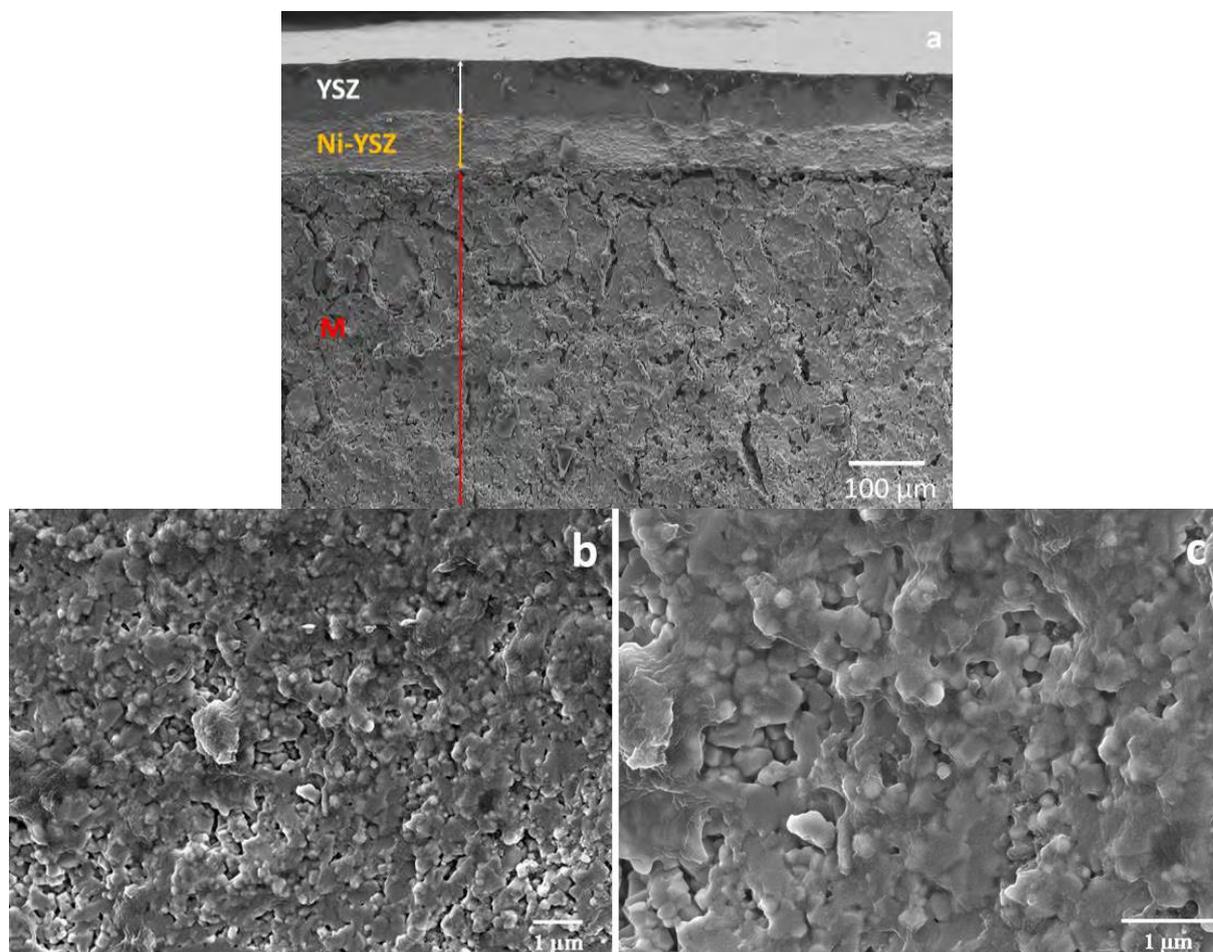


Figure IV. 13 : Images de microscopie électronique à balayage de la fracture d'un empilement mis en forme par SPS fracturé : **1150°C-5'-150 MPa** puis réduit à 800°C pendant 2h (a). Zoom sur l'électrolyte (b) et (c)

Un test de densification consistant à augmenter le temps de palier de 5 à 30 minutes tout en maintenant la température à 1150°C et la pression à 150 MPa est effectué. Les clichés de microscopie électronique à balayage de l'empilement ainsi obtenus (Figure IV. 14) indiquent des interfaces bien définies entre chaque constituant avec une très bonne tenue mécanique des constituants. La microstructure de l'électrolyte (Figure IV. 14 (b) et (c)) indique que la taille des grains est comprise entre 200 nm et 1 µm.

Contrairement aux tests de mise en forme précédents où l'épaisseur de chaque constituant n'était pas contrôlée, nous avons réalisé pendant ce test de densification un essai d'optimisation des épaisseurs en visant des épaisseurs voisines de celles des cahiers de

charge avec  $e_{\text{support}} \approx 1\text{-}2\text{ mm}$ ,  $e_{\text{anode}} \approx 90\text{ }\mu\text{m}$  et  $e_{\text{électrolyte}} \approx 50\text{ }\mu\text{m}$ . A l'issue de ce test de densification, les épaisseurs obtenues sont de  $e_{\text{support}} \approx 1\text{ mm}$ ,  $e_{\text{anode}} \approx 95\text{ }\mu\text{m}$  et  $e_{\text{électrolyte}} \approx 45\text{ }\mu\text{m}$ . Ces résultats permettent de confirmer d'une part que le procédé de mise en forme proposé dans ces travaux est adapté et d'autre part que la densification de l'empilement est satisfaisante puisque l'objectif visé en terme d'épaisseur est atteint.

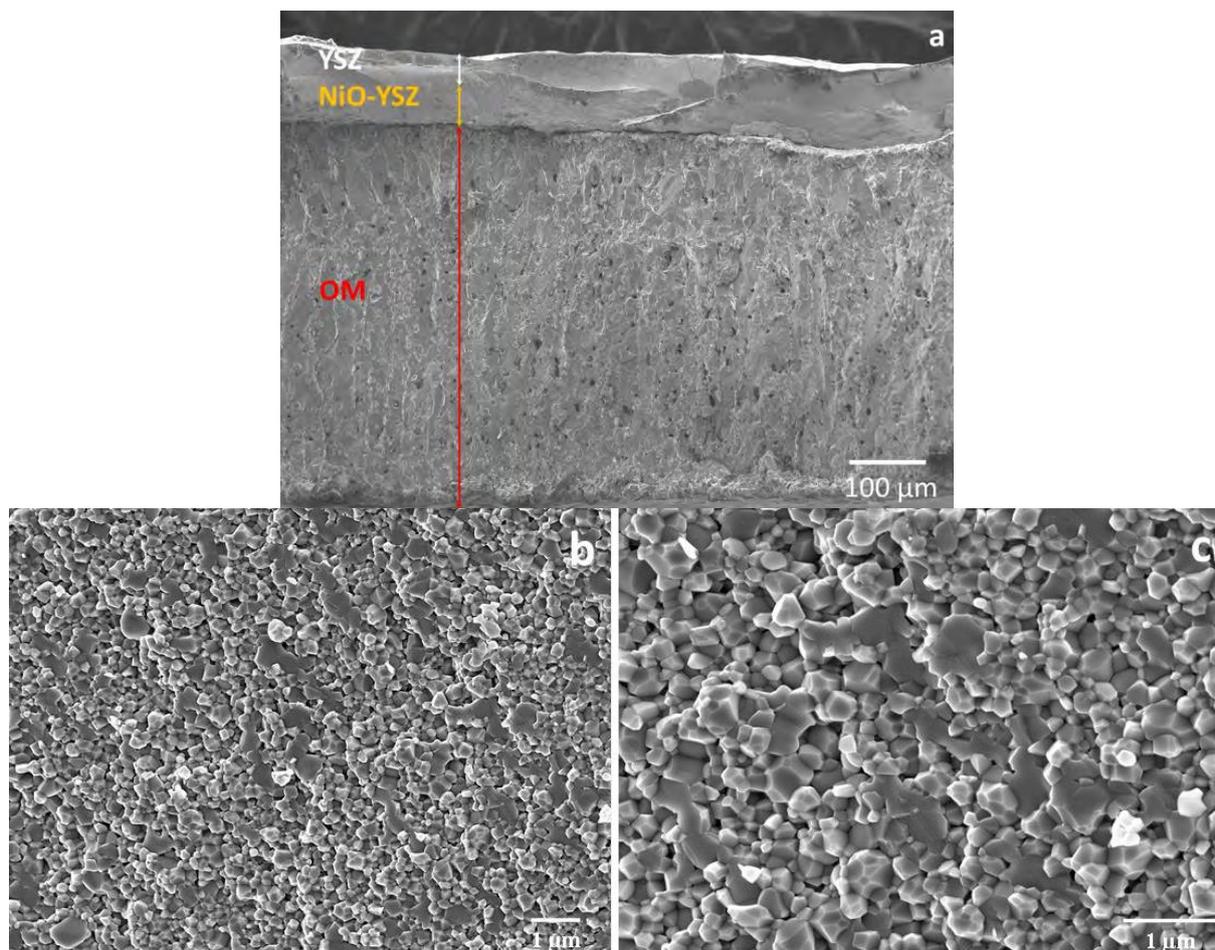


Figure IV. 14 : Images de microscopie électronique à balayage de la fracture d'un empilement mis en forme par SPS puis fracturé : **1150°C-30'-150 MPa** (a). Zoom sur l'électrolyte (b) et (c)

Un dernier test est basé sur les optimisations des paramètres de densification de l'électrolyte seul (paragraphe III.2.) qui consiste à augmenter progressivement le temps de palier jusqu'à 45 min, en espérant limiter la dégradation de l'OM. On observe que dans les conditions les plus sévères l'empilement présente toujours une bonne tenue mécanique. Les clichés de microscopie électronique à balayage de la tranche de l'empilement ainsi obtenu (Figure IV. 15 (a)), de l'électrolyte en Figure IV. 15 (b), de l'oxyde précurseur d'anode (Figure

IV. 15 (c)) et de l'OM (Figure IV. 15 (d)) permettent d'indiquer une bonne tenue mécanique de l'empilement et de chaque constituant. On observe une microstructure homogène avec des tailles de grains comprises entre 60 nm et 1  $\mu\text{m}$ . Le taux de densification de l'électrolyte seul (Figure IV. 15 (b)) est estimé à environ 93%, ce qui est en accord avec l'absence de porosité visible au sein du matériau d'électrolyte.

Concernant le compartiment anodique on observe la présence de deux types de grains, des grains cubique de taille 100 nm et 2  $\mu\text{m}$ . La taille des grains de l'oxyde mixte n'a pas pu être déterminée compte tenue de la méthode de préparation non adaptée, nécessitant peut être un polissage suivi d'une attaque thermique. L'épaisseur de l'anode et de l'oxyde mixte sont estimées respectivement à 85  $\mu\text{m}$  et 1 mm.

Les résultats des trois essais de densification du précurseur tout oxyde de la demi-cellule SOFC sont résumés dans le Tableau IV. 4.

En corrélant ces épaisseurs à celles imposées par le cahier des charges ( $e_{\text{support}} \approx 1\text{-}2$  mm et  $e_{\text{anode}} < 90$   $\mu\text{m}$ ) l'objectif de diminuer l'épaisseur de ces deux constituants est encore une fois atteint. La diminution de l'épaisseur de l'anode et de l'électrolyte tout en densifiant ce dernier était un des objectifs que nous souhaitions atteindre. Malgré plusieurs tests de mise en forme pour diminuer l'épaisseur de l'électrolyte, cette tâche s'est révélée très compliquée notamment lors de la mise en forme de matériaux sous forme de lits de poudres. Ainsi, l'épaisseur de l'électrolyte à l'issue de ce test est évaluée à environ 42  $\mu\text{m}$  ce qui certes, ne répond pas au cahier des charges ( $e_{\text{électrolyte}} \approx 10$   $\mu\text{m}$ ), mais qui reste très encourageant notamment pour la mise en forme simultanée de trois matériaux sous forme de lits de poudres.

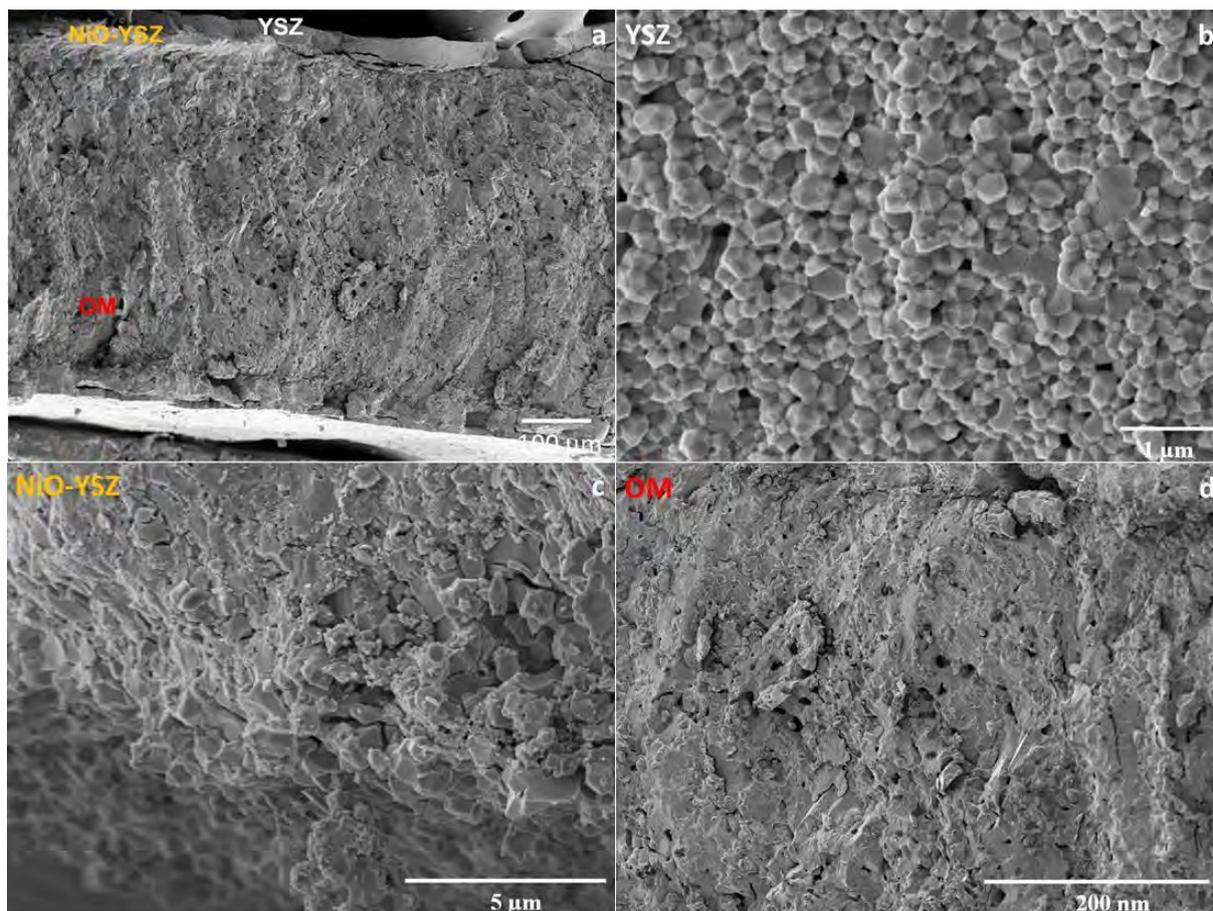


Figure IV. 15 : Images de microscopie électronique à balayage de la fracture d'un empilement mis en forme par SPS avant réduction : **1150°C – 45' – 150 MPa** (a). Zoom sur l'électrolyte (b), NiO-YSZ (c) et l'oxyde mixte (d)

N° cycle de frittage	Cycle de frittage	$e_{\text{électrolyte}}$ ( $\mu\text{m}$ )	$e_{\text{anode}}$ ( $\mu\text{m}$ )	$e_{\text{OM}}$ (mm)
1	1150°C – 5' – 150 MPa	71	90	1
2	1150°C – 30' – 150 MPa	45	95	1
3	1150°C – 45' – 150 MPa	42	85	1

Tableau IV. 4 : Récapitulatif des trois tests de densification avec l'épaisseur de l'électrolyte, de NiO-YSZ et de l'oxyde mixte avant réduction

### IV.3.2.c. Résumé

Comme nous l'avons observé, l'assemblage de la demi-cellule s'est révélé délicat compte tenu de la différence des températures de traitement thermique et des caractéristiques structurales et microstructurales de chaque composant.

Malgré les premiers tests infructueux, nous avons réussi à obtenir une demi-cellule qui présente une bonne tenue mécanique avec un électrolyte dense et ce, dans les conditions de densification les plus sévères pouvant être supportées par l'oxyde mixte précurseur du métal, soit une température de 1150°C, un palier de 45 min et une pression de 150 MPa.

### IV.3.3. Réduction de la demi-cellule SOFC tout oxyde

Les premiers tests de réduction sous H<sub>2</sub> à 800°C pendant 2h avec un débit d'hydrogène à 100 mL/min ayant été réalisés sur des empilements entiers, la caractérisation de ces échantillons n'a pu être effectuée qu'en surface. Toutefois, il est bien connu [182, 185] que les caractérisations microstructurales en surface des échantillons issus du SPS ne sont pas représentative. Ainsi, l'observation de fracture s'avérant essentielle et la difficulté à réaliser de telles fractures sur des éléments métalliques nous ont incités à fracturer le précurseur tout oxyde avant de réaliser la réduction. En procédant ainsi nous espérons avoir accès à la microstructure et la structure de chaque constituant de l'empilement.

L'empilement obtenu avec les paramètres de frittage optimisés (1150°C – 45' – 150 MPa) puis fracturé est réduit sous H<sub>2</sub> dans les conditions décrites précédemment (paragraphe III.3.). L'analyse des phases en présence après réduction est effectuée par diffraction des rayons X utilisant une micro-source. Des pointés ont été effectués sur la tranche de l'empilement dans des zones correspondant respectivement à chacun des trois constituants (Figure IV. 16). Les diffractogrammes reportés en Figure IV. 17 confirment l'obtention de l'alliage métallique identique à celui obtenu dans le Chapitre III (Figure IV. 17 (a)), du cermet Ni-YSZ (Figure IV. 17 (b)) et de l'électrolyte YSZ (Figure IV. 17 (c)).

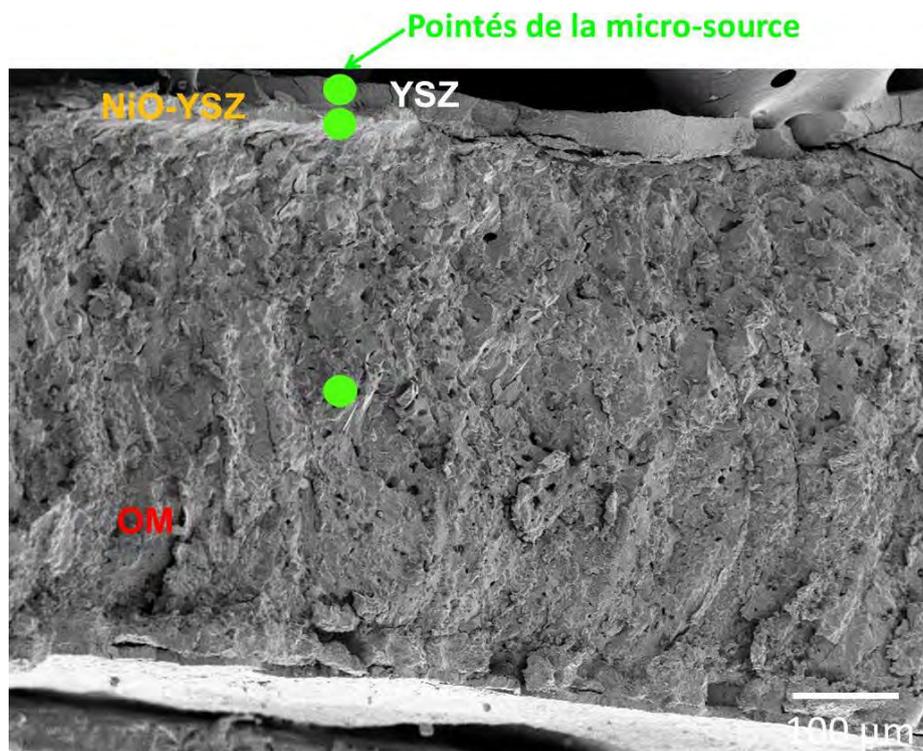


Figure IV. 16 : Exemple d'empilement analysé par diffraction des rayons X par micro-source

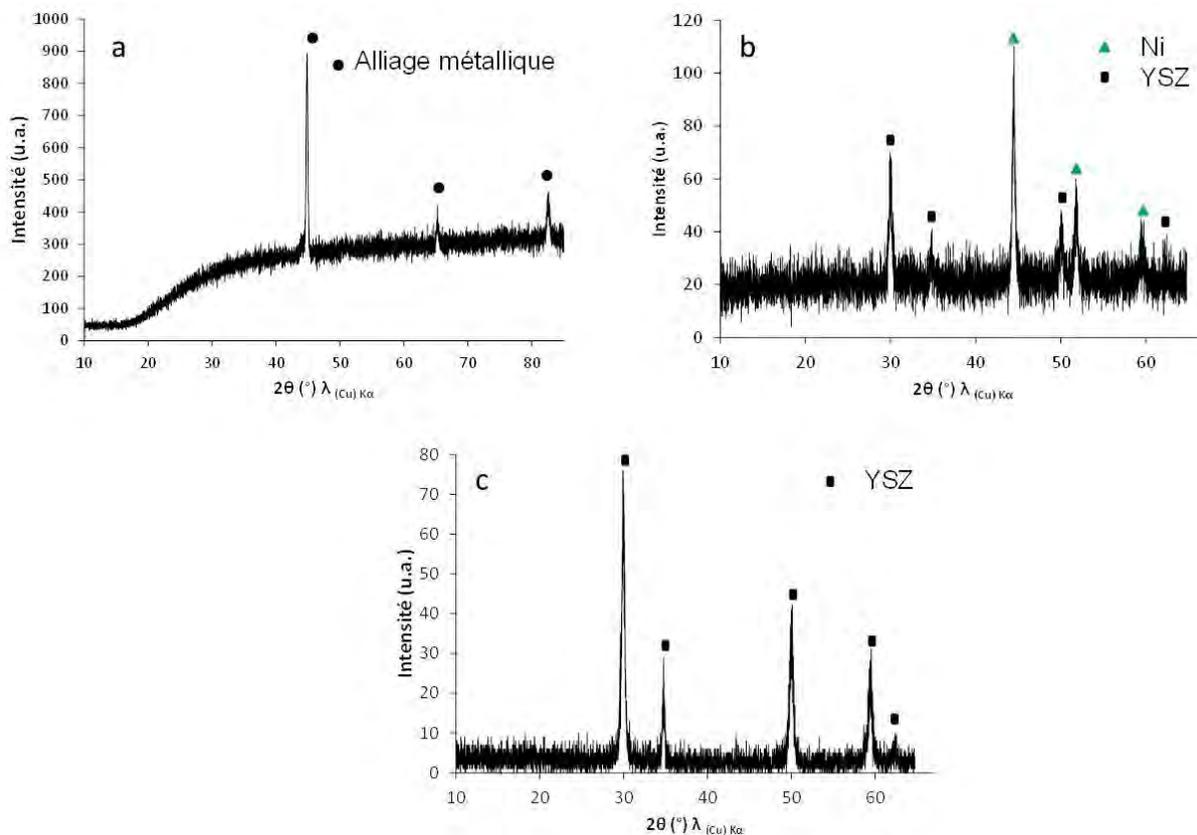


Figure IV. 17 : Diffractogrammes des rayons X du support métallique poreux (a), de l'anode (b) et de l'électrolyte (c) issus de l'empilement après réduction sous hydrogène à 800°C pendant 2h

La coupe transversale de l'empilement OM/NiO-YSZ/YSZ reportée en Figure IV. 18 (a), a été observée par microscopie électronique à balayage. On observe un électrolyte fissuré et des interfaces difficiles à définir. Toutefois, on observe une bonne tenue mécanique de l'ensemble de l'échantillon même après les différents traitements thermiques.

Pour mieux comprendre la bonne tenue mécanique de l'empilement après réduction, l'étude des variations des dimensions des empilements avant et après réduction a été réalisée (Tableau IV. 5). Ces résultats mettent en évidence de faibles variations d'épaisseur et de diamètre. En effet, on observe que le retrait de l'épaisseur avant/après réduction est estimé à 11% et que celui du diamètre avant/après réduction est estimé à 6%, en accord avec les précédents résultats (paragraphe IV.3.2.b.). Lorsqu'on compare ces valeurs à celles des massifs d'oxyde mixte seuls (retrait<sub>épaisseur</sub>  $\approx$  11%, retrait<sub>diamètre</sub>  $\approx$  1%) nous constatons, de manière surprenante, un retrait quasi nul des dimensions latérales de l'empilement. De plus, après réduction la tenue mécanique de l'empilement n'est pas altérée. Ces résultats peuvent être expliqués par deux phénomènes. Le premier concerne le support métallique. L'augmentation de la porosité ouverte permet de compenser la perte d'oxygène et donc de maintenir la forme et la cohésion du matériau, sans altérer les propriétés mécaniques de l'anode et de l'électrolyte ce qui est assez exceptionnel. Le deuxième phénomène est la bonne tenue mécanique de l'empilement expliquée par la bonne cohésion des trois constituants contrairement aux premiers essais infructueux où on observait la présence de fissure et de délamination (paragraphe IV.2.2.). En effet, la bonne accroche cermet/métal support et électrolyte/cermet est observée. L'accroche du cermet et du métal support peut être expliqué par la présence du nickel métallique permettant de créer une jonction cermet/métal support favorisant à la fois la percolation sur toute l'interface et la cohésion. Concernant l'accroche électrolyte/cermet la bonne cohésion de ces deux constituants est favorisée par la présence d'YSZ au sein des deux compartiments et de l'obtention des coefficients de dilatation thermique proches.

L'assemblage de ces trois constituants (OM – NiO/YSZ – YSZ) permet donc l'accommodation des contraintes mécaniques et l'obtention d'une demi-cellule présentant certes quelques fissures mais une bonne tenue mécanique.

	Oxyde Mixte		Empilement	
	Avant réduction	Après réduction	Avant réduction	Après réduction
<b>Epaisseur (mm)</b>	2,20	1,96	1,20	1,07
<b>Retrait épaisseur (%)</b>	11		11	
<b>Diamètre (mm)</b>	8,34	8,31	8,32	7,86
<b>Retrait diamètre (%)</b>	1		6	

Tableau IV. 5 : Récapitulatif des dimensions des massifs d'oxyde mixte et d'empilement avant et après réduction

Les Figure IV. 18 (b) et (c) montrent la présence de pores au sein du support métallique et de l'anode, mais qui reste toutefois difficile à caractériser compte tenu de la rugosité des surfaces. Concernant la partie anodique on observe que le frittage flash et la réduction sous hydrogène pur n'a pas eu d'influence sur la croissance granulaire notamment du nickel métallique contrairement à ce qui est souvent reportée dans la littérature [88], [204]. On distingue la présence de deux types de grains, des grains cubiques d'environ 2  $\mu\text{m}$  assimilés à Ni et des grains sphériques plus petits d'environ 70 nm correspondant à YSZ. La croissance granulaire d'YSZ au sein de l'anode ne présente à priori pas d'inconvénient, puisque aucun phénomène de décohésion ni de fissures au sein même du composite Ni-YSZ n'est observé à l'échelle macroscopique. Comme cela a été précédemment mentionné dans le Chapitre III, lorsque les particules d'YSZ sont volumineuses la conductivité est meilleure.

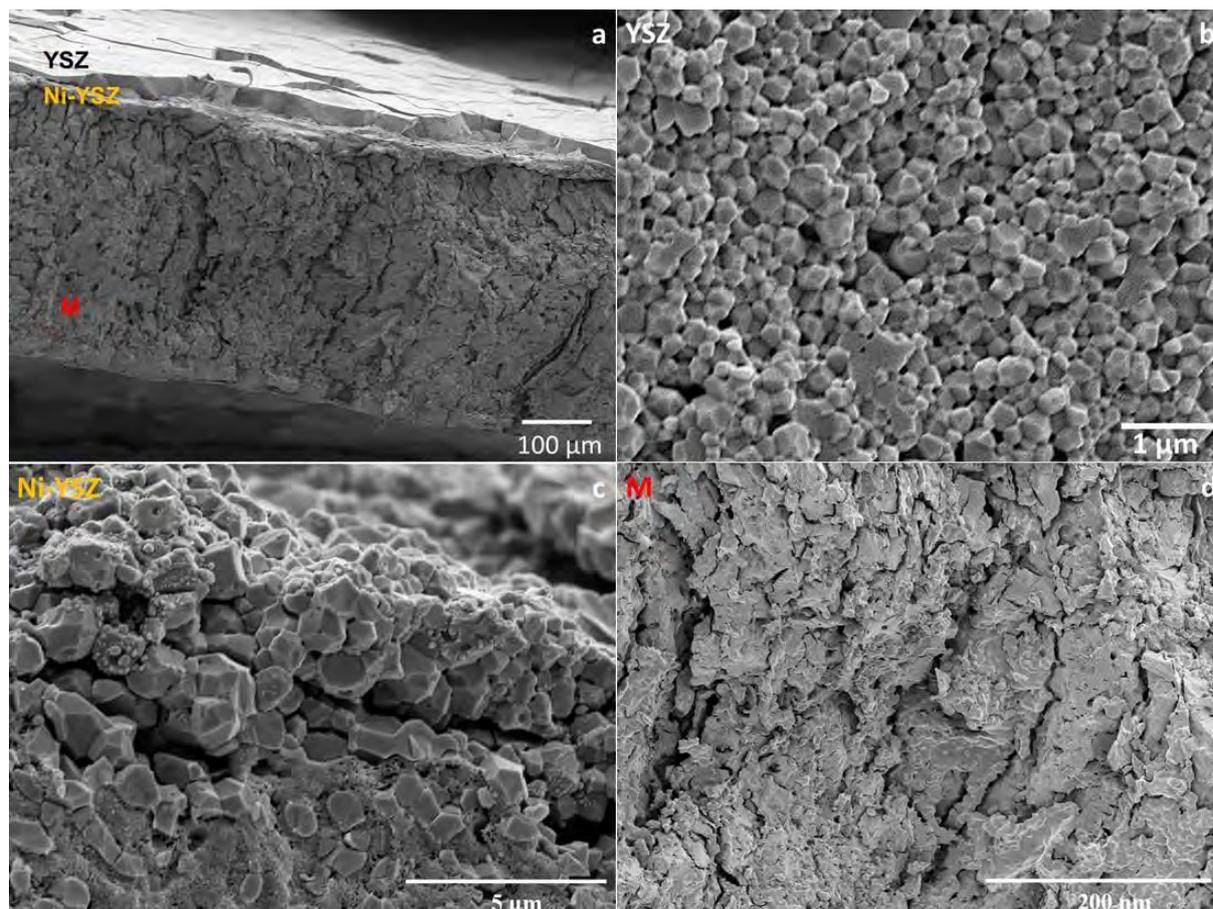


Figure IV. 18 : Images de microscopie électronique à balayage de la fracture d'un empilement mis en forme par SPS après réduction à 800°C-2h : **1150°C-45'-150 MPa** (a) . Zoom sur l'électrolyte (b), l'anode (c) et l'oxyde mixte (d)

La présence de fissure et de délamination pouvant être liées à la méthode de préparation de l'échantillon (par fracture manuelle), un second empilement est préparé en utilisant la découpe par Focused Ion Beam (FIB) intégrée au microscope électronique à balayage. Cette méthode consiste à découper l'échantillon en projetant un faisceau d'ion gallium qui, de masse élevée, permet d'arracher de manière très précise la matière à la surface d'un échantillon.

Dans un premier temps à l'aide d'un faisceau d'ions gallium accéléré à 30 keV sous 65 nA de courant, nous avons réalisé une cavité de 50 µm de longueur, 30 µm de largeur et 100 µm de profondeur (Figure IV. 19). Cette profondeur a été choisie afin de pouvoir observer toute l'épaisseur des différentes couches. Le courant a été progressivement abaissé jusqu'à 0,79 nA afin d'améliorer la qualité de l'image.

Le cliché de microscopie présenté en Figure IV. 19 (a) permet de mettre en évidence une bonne cohésion des trois constituants avec une microstructure conservée en accord

avec les précédents résultats : présence de pores au sein du support métallique et anodique, avec un électrolyte dense. La fissure observée à la surface de l'empilement et sur toute la tranche analysée (interface électrolyte/anode) peut être attribuée à une délamination entre Ni-YSZ /YSZ. Or, lors de la caractérisation de la demi-cellule à plus fort grossissement (Figure IV. 19 (b)) cette fissure s'avère être placée au sein du matériau d'électrolyte et non pas à l'interface Ni-YSZ/YSZ confirmant ainsi l'obtention d'une bonne cohésion sans défauts. L'absence de fissures et de délaminations de l'ensemble de la demi-cellule et entre chaque interfaces YSZ/Ni-YSZ et Ni-YSZ/M permet de confirmer que les fissures observées en Figure IV. 18 (a) sont dues à la méthode de préparation des échantillons.

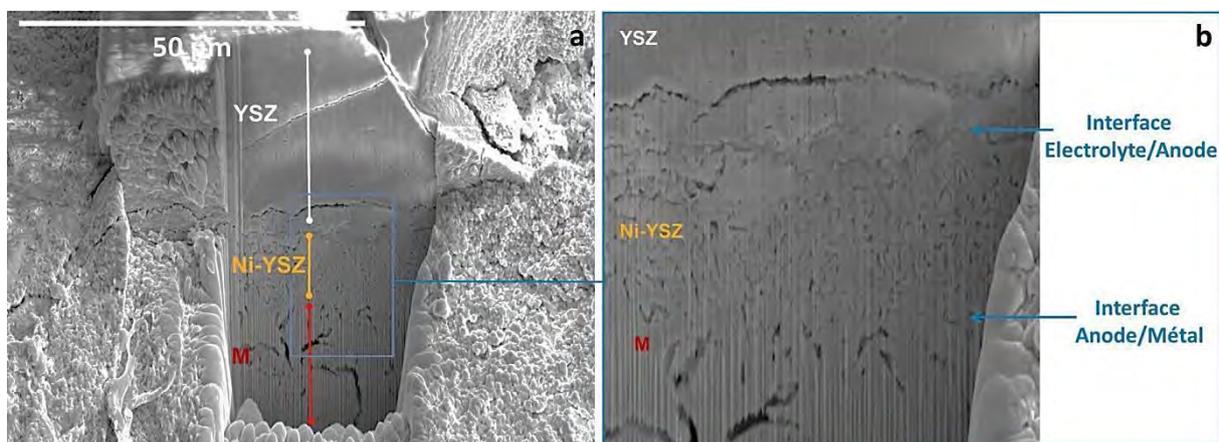


Figure IV. 19 : Image de microscopie électronique à balayage de la ½ cellule SOFC après réduction à 800°C pendant 2h effectuée par FIB

Des analyses par EDX sur deux zones de la tranche (Figure IV. 20) sont réalisées à 15 keV. Elles permettent de confirmer qu'après réduction de la demi-cellule SOFC sous hydrogène, l'oxyde mixte (précurseur du support métallique) et l'oxyde de nickel (du compartiment anodique) sont réduits respectivement en alliage et en nickel métallique, avec YSZ stable sous atmosphère réductrice. L'obtention de la demi-cellule SOFC avec les matériaux suivants : métal poreux – anode – électrolyte est confirmée. Ces analyses microstructurales par le FIB couplées avec l'EDX ne révèlent aucune interdiffusion des éléments métalliques au sein de l'empilement.

Cette méthode de préparation permet donc d'obtenir une microstructure similaire à celle observée précédemment. On distingue trois microstructures différentes, un électrolyte dense, une anode et un support métallique poreux. Aucune fissure, ni délamination entre les

composants de la demi-cellule n'est observée, ce qui valide le concept proposé dans ces travaux : obtenir une demi-cellule SOFC en une seule étape en passant par la réduction des précurseurs oxydes.

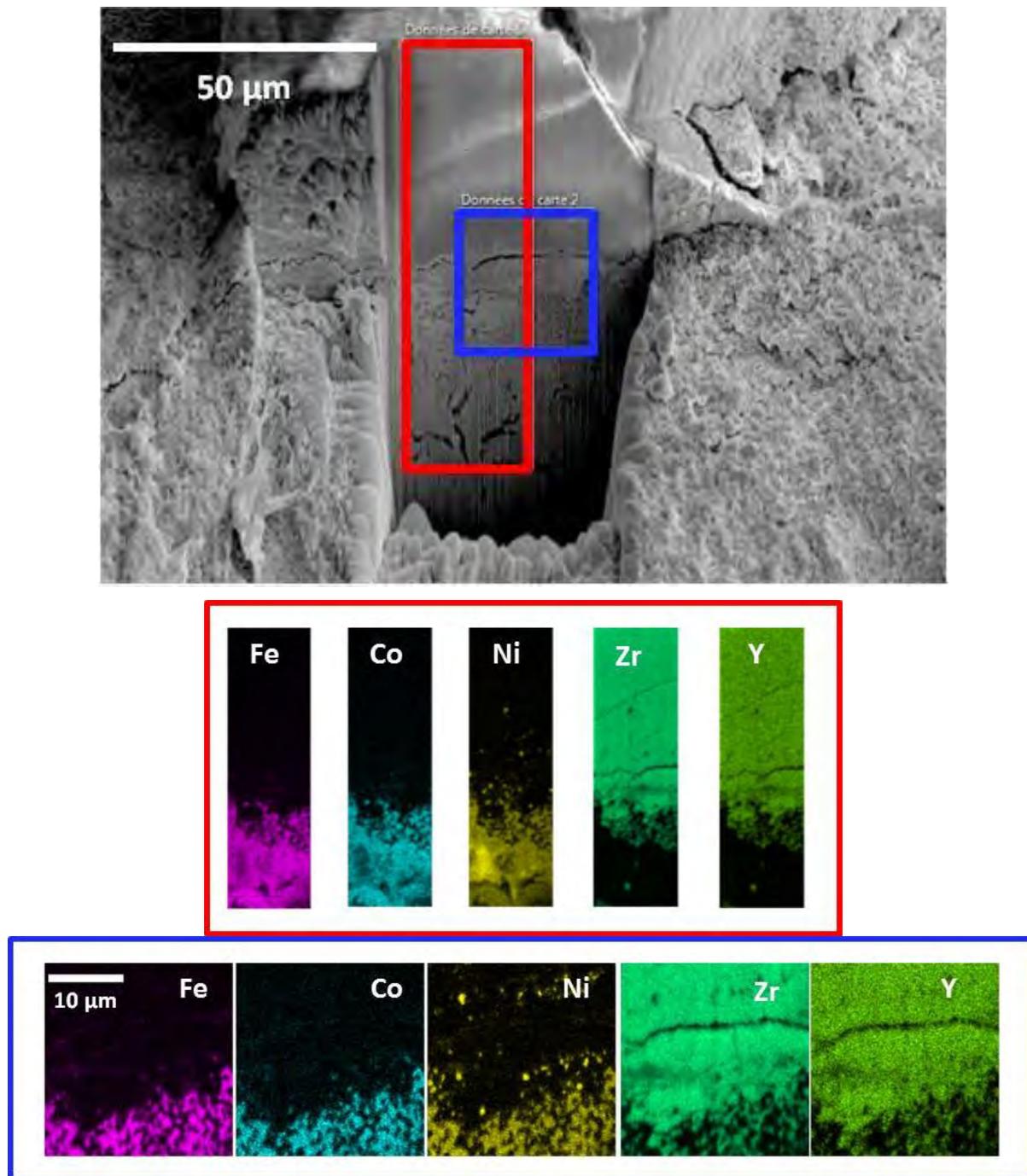


Figure IV. 20 : Analyse élémentaire de la ½ cellule SOFC après réduction effectuée par FIB couplée à de l'EDX

## IV.4. Conclusion

Dans ce chapitre dédié à l'étude de la mise en forme par une méthode de frittage « non conventionnelle », nous avons mis en évidence les points importants pour l'obtention d'une demi-cellule SOFC de troisième génération : faisabilité de réaliser un empilement oxyde en une seule étape exempt de fissures et délamination, obtention d'une demi-cellule SOFC sans limitation de la température de traitement thermique, électrolyte dense > 90%.

Le savoir-faire acquis dans les chapitres précédents a été transféré à des empilements **oxyde précurseur d'oxyde mixte – oxyde précurseur d'anode et oxyde précurseur d'anode – électrolyte**. Les premières tentatives pour réaliser de tels systèmes ont montrés l'impossibilité d'obtenir des empilements avec de bonnes tenues mécaniques exempts de fissures et de délamination. Nous avons mis en évidence que ces résultats étaient attribués en partie à l'état de dispersion de la poudre d'anode avec une ségrégation des phases NiO et YSZ.

A la suite de nombreux essais d'optimisation des paramètres de cycles de frittage, nous avons réussi à élaborer une demi-cellule OM – NiO/YSZ – YSZ en une seule étape par frittage flash à 1150°C avec un palier de 45 min et une pression de 150 MPa. Le traitement de réduction effectué après densification a permis de générer le métal poreux et le cermet tout en conservant la cohésion et la tenue mécanique de l'empilement. L'électrolyte quant à lui est resté stable sous H<sub>2</sub> avec une densité satisfaisante. Bien qu'une faible épaisseur ( $\approx 42\mu\text{m}$ ) soit obtenue, cette valeur reste supérieure à celle imposée par le cahier des charges où  $e_{\text{électrolyte}} \approx 10\ \mu\text{m}$ . Toutefois, par cette méthode de mise en forme les résultats sont tout à fait encourageants.



---

## **Conclusion générale**

---



L'une des solutions envisagées pour protéger l'environnement et éviter le réchauffement climatique est de développer des moyens de production d'énergies dites renouvelables. Néanmoins, certaines d'entre elles comme par exemple l'éolien et le solaire sont intermittentes. Une solution pour remédier à ce problème est de stocker l'énergie produite, ce qui permettrait ultérieurement son utilisation. Le stockage d'énergie est un enjeu important dans notre société puisque l'énergie doit impérativement être disponible à la demande et sans interruption. Parmi les modes de production propres d'électricité voire de stockage de l'énergie, l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique est envisagée par la réalisation de piles à combustible.

Les piles à combustible sont des systèmes électrochimiques utilisant l'hydrogène et l'oxygène de l'air pour générer de l'électricité, de l'eau et de la chaleur. Elles sont composées de deux électrodes poreuses et d'un électrolyte dense. Il existe différents types de piles à combustible qui se différencient selon leur température d'utilisation parmi lesquelles les SOFC (Solid Oxide Fuel Cells). Ces dernières sont très prometteuses compte tenu de leur fonctionnement à haute température qui permet en plus d'utiliser la chaleur produite (mode co-génération), pour atteindre de haut rendement énergétique ( $\approx 85\%$ ).

Il existe trois principales technologies de piles SOFC : la technologie tubulaire, monolithique et planaire. La plus récente est la technologie planaire (1990) qui consiste en des empilements compacts permettant de minimiser les pertes thermiques par rapport aux autres technologies. On recense trois géométries de pile SOFC de type planaire qui se différencient par la nature du constituant du support mécanique de la cellule.

La pile à combustible de troisième génération permet, par l'utilisation d'un métal poreux en tant que support mécanique de la cellule, de diminuer les épaisseurs des constituants les moins conducteurs et par là-même, outre un gain sur les coûts des matières premières, de diminuer la température de fonctionnement. Les contraintes thermo-mécaniques étant moins importantes qu'aux températures habituelles de fonctionnement ( $1000^{\circ}\text{C}$ ) la durée de vie de ces systèmes est améliorée.

Un des verrous technologique à la commercialisation de ces systèmes concerne la réalisation de l'assemblage à une température suffisamment basse pour préserver l'intégrité du métal poreux tout en assurant l'adhésion des éléments électrochimiquement actifs et la densification de l'électrolyte. Pour lever ces verrous, l'objectif de ces travaux est d'élaborer et mettre en forme la cellule sous forme d'empilement d'oxydes, pouvant être traités à

haute température, puis de réduire sélectivement à température modérée l'empilement pour générer le métal support et le cermet.

L'étude bibliographique a permis de mettre en évidence que les supports métalliques couramment utilisés pour une SOFC de troisième génération étaient tous constitués d'au moins 17% de chrome pour ses qualités passivantes via la formation d'une couche d'oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Cependant, les phénomènes d'interdiffusion de Cr au sein de la cellule entraînent une diminution des performances électriques. De plus, des tests préliminaires montrent que la réduction sous  $\text{H}_2$  de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ne débute qu'à une température de  $1000^\circ\text{C}$ , bien supérieure à celle ( $600^\circ\text{C}$ ) des autres constituants envisagés pour cette étude. De ce fait, nous avons opté pour un alliage ferritique en remplaçant le chrome par le cobalt. Le cobalt a été choisi pour ses propriétés d'anti-corrosion et la possibilité de réduction de son oxyde à une température comparable à celle des autres constituants. La composition de cet alliage a été choisie de façon à réunir les effets des trois éléments principaux : 70% en masse de fer pour obtenir un alliage bas coûts, 18% en masse de cobalt pour assurer les propriétés d'anti-corrosion et 12% en masse de nickel afin d'assurer une activité catalytique vis-à-vis de la réaction d'oxydation d' $\text{H}_2$ .

Pour le matériau d'anode, nous avons choisi les cermets à base de nickel métallique et de zircone stabilisée à 8% molaire d' $\text{Y}_2\text{O}_3$ , pour leur propriété de conduction électrique et leur activité électro-catalytiques vis-à-vis de l'oxydation du combustible. A ce jour, le matériau d'électrolyte utilisé est YSZ, car il présente une très bonne conductivité ionique et est chimiquement stable sous atmosphères réductrice et oxydante. De plus, l'étude des coefficients de dilatation thermique des différents constituants a permis de vérifier leur compatibilité thermo-mécanique et de valider leur sélection pour la réalisation de la demi-cellule. En effet, le coefficient de dilatation thermique (CTE) a été déterminé par dilatométrie pour chaque constituant. Une différence de CTE des matériaux à assembler a une influence importante sur la mise en forme de différents matériaux par frittage flash provoquant la présence de contraintes mécaniques localisées notamment au niveau de l'interface. Cette étude a mis en évidence un faible écart de CTE avec respectivement  $\text{CTE}_{\text{OM}} \approx 11,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\text{CTE}_{\text{NiO-YSZ}} \approx 12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  et  $\text{CTE}_{\text{YSZ}} \approx 11,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  confirmant leur compatibilité thermo-mécanique.

Si le cermet Ni-YSZ et l'électrolyte YSZ sont des matériaux largement étudiés pour lesquels nombre de données sont reportées dans la littérature, la spécificité de la composition pour le métal support fait, qu'en préliminaire, une étude complète exclusivement sur ce matériau a été entreprise.

Le précurseur oxyde du support métallique appelé oxyde mixte (OM) a été synthétisé par voie polymère dérivée du procédé Pechini. Cette technique permet, outre la dispersion homogène des différents cations, l'obtention de quantités importantes de poudres à moindre coût avec un contrôle de la granulométrie. La mise en forme est effectuée par frittage flash technique sélectionnée pour la rapidité de traitement permettant de contrôler la densification de l'échantillon en préservant la microstructure et limitant les réactions interfaciales lors de l'assemblage de matériaux différents. Les échantillons obtenus après traitement à 1100°C pendant 5 min et une pression appliquée de 50 MPa présentent une bonne tenue mécanique et leur microstructure s'avère proche de celle de la poudre initiale. Afin de générer le métal poreux les massifs d'OM ont été réduits sous hydrogène pur à 800°C pendant 2h. Leur caractérisation a confirmée l'obtention d'un alliage métallique de composition massique 70% Fe – 18% Co – 12% Ni avec un taux de porosité ouverte de 48%. Ce traitement thermique de réduction a de plus permis le maintien de la cohésion des échantillons bien qu'une forte contraction à l'échelle du grain soit observée en accord avec l'augmentation de la masse volumique lors de la réduction de l'OM (5,26 g/cm<sup>3</sup>) en alliage (8,05 g/cm<sup>3</sup>). La compensation du volume d'oxygène perdu lors de cette étape par création de porosité plutôt que par décohésion des grains semble être à l'origine de ce phénomène. Cette interprétation est en accord avec les mesures de retrait de l'échantillon montrant une forte anisotropie de contraction avec un retrait macroscopique estimé à 10% pour l'épaisseur et d'environ 1% pour le diamètre. Le faible retrait mesuré sur le diamètre de l'échantillon apparaît comme un point positif qui limitera les contraintes interfaciales engendrées lors de la réduction de l'assemblage tout oxyde. Les mesures des propriétés de conduction électroniques du massif confirment le caractère conducteur métallique de l'échantillon. De plus, la mesure des propriétés électriques sur un échantillon réduit in – situ confirme que quel que soit le mode de réduction les performances électriques des deux massifs sont identiques avec des conductivités (400 à 600 S.cm<sup>-1</sup>) au-delà de la valeur minimale requise (200 S.cm<sup>-1</sup>) pour un support métallique. Cette comparaison confirme qu'aucune étape de réduction préalable ne sera nécessaire avant le fonctionnement de la

cellule, la formation du métal support pouvant opérer lors de la première utilisation du dispositif.

La deuxième étape a été de reporter le savoir-faire acquis lors de l'étude du support mécanique à la synthèse et la mise en forme par frittage flash des matériaux actifs de la cellule SOFC : l'anode (Ni-YSZ) et l'électrolyte (YSZ). Dans cette étape il a été mis en évidence la possibilité de synthétiser par voie liquide le composite NiO-YSZ précurseur de l'anode et l'électrolyte YSZ. L'obtention de massifs oxyde précurseur d'anode par SPS, seul constituant de la cellule composé d'un système biphasé, n'a pas été possible rendant ainsi la détermination du taux de porosité compliquée. Toutefois, les caractéristiques structurales et microstructurales réalisées sur les fragments de pastilles confirment la réduction de l'oxyde de nickel en nickel métallique et la stabilité chimique d'YSZ sous atmosphère réductrice. De plus, la microstructure des échantillons reste inchangée après les différents traitements thermiques, notamment aucune croissance des grains de Ni métallique n'est observée.

Concernant la densification du matériau d'électrolyte YSZ, une densification à 1150°C, avec un palier de 45 min et l'application d'une pression de 150 MPa a permis l'obtention d'un électrolyte avec une densification estimée à 93% en accord avec les contraintes imposées par le rôle de séparateur assuré par l'électrolyte au sein des cellules SOFC.

L'ensemble des caractéristiques spécifiques à chaque constituant déterminé, la réalisation de l'assemblage du précurseur « tout oxyde » d'une demi-cellule SOFC a été entreprise par frittage d'empilements de lits de poudre d'OM, de poudre d'oxyde précurseur d'anode NiO-YSZ et de poudre d'YSZ.

Afin de cibler les paramètres clés à la mise en forme de l'empilement « tout oxyde », nous avons choisi de réaliser deux essais d'empilements : « oxyde précurseur du métal support – oxyde précurseur d'anode » et « oxyde précurseur d'anode – électrolyte ». Quel que soit les essais, une faible cohésion entre les différentes parties, avec souvent la présence de fissures et délaminations au niveau des interfaces et au sein même des matériaux, notamment pour le compartiment anodique est observée. Ces phénomènes sont attribués à des dégradations mécaniques (agglomération des particules, croissance granulaire) provoquant la fissuration de l'électrolyte. Malgré les différents essais d'assemblages infructueux des tests d'assemblage de demi-cellules complètes sont réalisés. Après optimisation des paramètres, une demi-cellule OM – NiO/YSZ – YSZ est obtenue en une

seule étape par frittage flash à 1150°C avec un palier de 45 min et une pression de 150 MPa. Le traitement de réduction effectué après densification a permis de générer le métal poreux et le cermet. L'électrolyte quant à lui est resté stable sous H<sub>2</sub> avec une densité satisfaisante. La caractérisation de la tranche de l'empilement après réduction réalisée par diffraction des rayons X utilisant une micro-source a confirmé l'obtention de l'alliage métallique et du cermet identiques à ceux obtenus lors de la caractérisation individuelle de chaque constituant. Les interfaces entre les trois compartiments sont définies et ne présentent aucune fissure ni délamination. Les épaisseurs respectives du métal poreux, de l'anode et de l'électrolyte sont estimées à 1 mm, 85 µm et 42 µm.

Une étude des dimensions macroscopiques des empilements obtenus avant et après réduction a été réalisée pour mieux comprendre la bonne tenue mécanique de l'empilement notamment après réduction. Cette étude a démontrée de faibles variations d'épaisseur et de diamètre avec un retrait estimé à 11% et à 6% respectivement proche de ce qui avait été observé lors de la caractérisation du métal poreux. L'assemblage de ces trois constituants (OM – NiO/YSZ – YSZ) a donc permis l'accommodation des contraintes mécaniques en favorisant la bonne accroche des trois constituants et le maintien de ces propriétés après réduction.

Les travaux réalisés durant cette thèse présentent une grande avancée dans la réalisation de pile à combustible SOFC de troisième génération. L'utilisation d'un précurseur « tout oxyde » permet d'élargir la gamme de température de mise en forme et donc d'obtenir un précurseur oxyde de la cellule SOFC 3G. La pile à combustible de troisième génération est obtenue in – situ lors de la mise en route de la cellule. La faisabilité de réaliser le métal poreux et la demi-cellule SOFC par réduction de matériaux oxyde a été démontrée et validée.

Au-delà des travaux présentés, il reste encore de nombreuses pistes à explorer. Pour la cellule SOFC élaborée par frittage flash, dans un premier temps, il serait nécessaire de caractériser l'étanchéité de l'électrolyte puis, dans un deuxième temps, d'effectuer des tests électrochimiques de la demi-cellule complète. Il conviendrait également en termes d'optimisation de cette cellule de déterminer le taux de porosité dans le matériau anodique.

Compte tenu de la difficulté observée lors de la préparation des empilements par SPS et notamment lors du dépôt de la poudre d'électrolyte au sein de la matrice afin d'atteindre

des épaisseurs < 50  $\mu\text{m}$ , il serait également intéressant d'étudier les potentialités d'autres techniques de mise en forme. Parmi celles-ci, la technique de « trempage-retrait », bien maîtrisée au laboratoire, a été envisagée et des premières études effectuées. Dans ce cas, l'obtention du précurseur tout oxyde nécessite de préparer et de mettre en forme le précurseur oxyde du métal support qui servira ensuite de substrat sur lequel seront déposées des couches contrôlées de précurseur oxyde de l'anode et de l'électrolyte. Dans ce cas les précurseurs sous forme de suspensions stables peuvent être aisément déposés avec contrôle de l'épaisseur. Des traitements thermiques de consolidation sont ensuite effectués. Les premiers tests effectués ont permis de valider ce procédé en montrant l'obtention de la demi-cellule. Toutefois, lors de l'étape de réduction des fissures provoquant la décohésion de la demi-cellule ont été observées. Des améliorations pourront donc être envisagées, notamment au niveau de l'assemblage, avec soit l'optimisation dans la formulation des suspensions soit en ajustant les conditions thermiques de co-frittage et de réduction pour éviter la fissuration. De cette optimisation découle évidemment les tests de densification de la demi-cellule SOFC ainsi que les tests électrochimiques.

Les avancées réalisées et présentées dans ce manuscrit confirment l'avantage du concept proposé : obtenir une SOFC en passant par le « précurseur tout oxyde SOFC » qui, après réduction a permis de générer le métal poreux tout en préservant l'intégrité de l'électrolyte, sans devoir passer par une succession d'étapes de dépôts de la cellule pouvant engendrer une dégradation des matériaux. Ainsi, le transfert de ces techniques de synthèse et de mise en forme à l'échelle industrielle permettrait d'assembler les constituants de la cellule SOFC sans aucune restriction de la méthode car il n'y a plus de limite de température de traitement thermique. Ce nouveau concept permet d'ouvrir une nouvelle voie vers une conception aisée des piles à combustible SOFC qui, en plus d'être facile à mettre en œuvre, est moins onéreuse que les méthodes de mise en forme recensées dans la littérature.

---

## **Annexes**

---



## **Analyses Thermique Différentielles (ATD)**

L'Analyse Thermique Différentielle (ATD) est une technique qui consiste à suivre l'évolution de la différence de température entre un échantillon et un corps témoin inerte, c'est-à-dire dépourvu d'effets thermiques (transformation allotropiques, températures de fusion, de décomposition...) dans le domaine de température étudié. L'ATD s'appuie sur la mesure de la chaleur libérée (exothermique) ou absorbée (endothermique) par la matière au cours des transformations physico-chimiques qui se produisent.

## **Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG)**

L'Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG) est une technique dans laquelle la variation de masse d'un échantillon est enregistrée en fonction de la température. Les gains ou pertes de masse peuvent être reliés à des phénomènes physico-chimiques. Par exemple, une perte de masse peut être associée à un phénomène de désorption, d'évaporation, de sublimation ou de décomposition. A l'inverse, il y aura un gain de masse lors de l'oxydation d'un composé.

Les analyses thermo-gravimétriques menées dans le cadre de ces travaux ont porté essentiellement sur des poudres amorphes obtenues lors des synthèses par voie sol-gel. La rampe de montée en température sous air, pour toutes les mesures est de 5°C/min permettant de séparer toutes les étapes de la décomposition des poudres amorphes en oxydes. Les échantillons de poudres analysés ont une masse comprise entre 20 et 25 mg. La précision de mesure de l'appareil est de  $\pm 0,1 \mu\text{g}$ .

La thermobalance Setaram 92B a été utilisée pour réaliser les analyses thermiques différentielles et thermo-gravimétriques permettant de coupler l'ATD et l'ATG.

## **Mesures de surface spécifique par BET**

La détermination des surfaces spécifiques s'appuie sur la mesure du volume gazeux nécessaire pour former une monocouche de gaz physisorbé à la surface de l'échantillon. Les calculs de surface, d'après les modèles théoriques de Brunauer, Emmett et Teller (BET) ont

été effectués à l'aide d'un appareil Micromeritics DeSorb 2300A. La méthode utilisée est dite « méthode un point », elle est basée sur la détermination d'un volume gazeux désorbé par détection catharométrique (variation de conductivité thermique du mélange gazeux qui entoure le capteur). Connaissant l'aire occupée par une molécule d'adsorbat (azote dans notre cas), l'aire de l'échantillon est calculée à partir du nombre de molécules adsorbées, lui-même déterminé à partir du volume de gaz désorbé. Cette méthode nécessite un étalonnage de l'appareillage avant l'utilisation. Le dégazage préalable des échantillons a été effectué sous balayage d'azote à une température de 250°C. Cette technique a été essentiellement utilisée afin de déterminer la surface spécifique des poudres d'oxydes.

### **Analyse dilatométrique**

Les études dilatométriques des pastilles ont été effectuées avec un dilatomètre électronique NETZCH 402E. Ce dilatomètre permet l'enregistrement en continu, en fonction de la température, de la variation relative d'épaisseur des échantillons analysés :  $\Delta L/L_0$ , avec, dans la gamme utilisée, une incertitude relative de 5 %.

Cette technique de caractérisation permet d'estimer les coefficients d'expansion thermique (CET ou CTE) des matériaux élaborés. En effet, lorsqu'un matériau est soumis à une variation de température  $\Delta T$ , avec  $L_0$  la longueur initiale, l'élongation unitaire a donc pour expression :

$$\Delta L/L_0 = \alpha \cdot \Delta T$$

Le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  représente la pente de la courbe  $\Delta L/L_0 = f(T)$  est exprimé en  $K^{-1}$ .

Durant ces opérations, les pastilles étaient positionnées entre deux feuilles de platine afin d'éviter toute pollution. Une légère charge a été disposée sur chaque pastille (environ 5 g) afin d'éviter que les pastilles ne se déplacent sous le palpeur lors de l'acquisition. Les mesures de CTE ont été effectuées lors de la descente en température entre 20 et 1400°C. La vitesse de montée en température utilisée lors des analyses est de 5°C/min.

## Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode qui sert à identifier la nature et la structure des produits cristallisés. Dans un composé cristallin, les atomes sont arrangés de façon périodique et ordonnée dans des plans réticulaires. Un phénomène de diffraction par les plans réticulaires peut être obtenu en utilisant une lumière avec une faible longueur d'onde  $\lambda$  (sous forme de rayons X). En faisant varier l'angle d'incidence  $\theta$  des rayons X par un déplacement de l'échantillon en géométrie Bragg-Brentano (configuration  $\theta$ - $2\theta$ ), il est possible d'obtenir une signature de l'arrangement atomique d'un cristal par la relation de Bragg :

$$n.\lambda = 2d_{hkl} .\sin \theta$$

Avec  $n$  correspond à l'ordre de diffraction,  $d_{hkl}$  est la distance inter-réticulaire (entre 2 plans cristallographiques successifs) et  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau de rayons X émis.

Le diffractomètre utilisé est un BRUCKER AXS D4 Endeavor, fonctionnant en configuration ( $\theta$ - $2\theta$ ) avec un balayage pas-à-pas. Il est constitué d'une source de rayons X classique à tube scellé (40kV – 40mA), d'un passeur automatique d'échantillons et d'un détecteur linéaire dont la fenêtre de discrimination en énergie permet de sélectionner la radiation  $K\alpha$  du cuivre (0,15418 nm). Cet appareil a été dédié à l'analyse des poudres et des massifs frittés par SPS (Spark Plasma Sintering). L'ensemble des diffractogrammes ont été enregistrés sur un domaine angulaire en  $2\theta$  allant de  $10^\circ$  à  $100^\circ$  avec un pas de mesure angulaire de  $0,12^\circ$  et un temps d'analyse de 5,1 s.

Tous les diffractogrammes obtenus ont été exploités à l'aide du logiciel EVA. Ce logiciel contient une banque de données cristallographiques JCPDS permettant l'identification des phases présentes dans l'échantillon.

Après identification des phases en présence dans les oxydes synthétisés. Par la résolution de l'équation de Scherrer, la taille des cristallites a été obtenue. A partir des diffractogrammes de rayons X, nous avons pu déduire la taille moyenne des cristallites en utilisant la formule Scherrer :

$$D_{(hkl)} = \frac{k.\lambda}{\beta.\cos(\theta)}$$

Avec  $D_{(hkl)}$  le diamètre moyen des cristallites dans une direction normale à la famille des plans (hkl),  $k$  le facteur de forme (0,9),  $\lambda$  la longueur d'onde,  $\theta_{(hkl)}$  l'angle de diffraction de la raie (hkl),  $\beta$  la largeur à mi-hauteur .

## Affinement de Rietveld

La méthode de Rietveld est une méthode d'analyse qui a été développée en 1969 par le cristallographe Hugo Rietveld. Elle consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle structural, puis à ajuster les paramètres structuraux de ce modèle afin que le diffractogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme expérimental. L'affinement des paramètres cristallographiques est réalisé. Cet affinement consiste à minimiser, par la méthode des moindres carrés la fonction  $M$  suivante :

$$M = \sum_i w_i (Y_{i(Obs)} - Y_{i(Calc)})^2$$

Avec  $w_i$  le poids correspondant à chaque point de mesure,  $Y_{i(Obs)}$  les intensités observées à chaque pas de mesure  $i$  du domaine  $2\theta$  et  $Y_{i(Calc)}$  les intensités calculées à partir du modèle structural.

Différents paramètres doivent être renseignés avec précaution, parmi eux :

- **Le bruit de fond** : une détermination correcte est très importante car elle a une influence sur la simulation des raies de diffraction
- **La longueur d'onde**  $\lambda$  du rayonnement utilisé
- **Le groupe d'espace** de la phase cristalline à étudier (dans notre cas se sera R-3c, Fd-3m ou Fm-3m)
- **Paramètres de mailles** issus des fiches JCPDS
- **Unité asymétrique**

Après avoir renseigné ces premières données, le fichier de départ est créé, l'affinement de différents paramètres peut débuter. Lors de l'affinement, plusieurs paramètres peuvent être ajustés, tels que : les paramètres liés à l'instrument de mesure comme le décalage de l'origine, le facteur d'échelle et le bruit de fond, les paramètres liés à la structure cristalline (position atomique, facteur d'agitation thermique, taux d'occupation

et paramètres de maille) et les paramètres reliés au profil des pics comme la forme et la largeur à mi-hauteur (Tableau. 1).

Paramètres structuraux	Positions atomiques	Taux d'occupation des sites	Facteurs d'agitation thermiques	
Paramètres de profil de raies	Facteurs d'échelle	Forme des raies	Paramètres de largeur de raie (U, V, W)	Asymétrie des raies $\eta$
Paramètres d'enregistrement	Bruit de fond		Décalage du zéro	

Tableau. 1 : Paramètres ajustés au cours d'un affinement par la méthode de Rietveld

Les paramètres vont être affinés les uns après les autres afin d'assurer une convergence correcte, puis tous en même temps afin de faire correspondre au mieux les deux diffractogrammes. L'ordre d'affinement des paramètres est le suivant :

- Le facteur d'échelle  $s$
- Les paramètres de maille  $a, b, c$
- Le décalage du zéro
- Les paramètres de profil des pics de diffraction :
- Facteur d'agitation
- Facteurs d'occupation des sites
- Positions atomiques

L'affinement est répété jusqu'à obtention d'un modèle satisfaisant et lorsque la grandeur  $Y_{obs}-Y_{calc}$  est suffisamment faible voire proche de zéro.

## **Diffraction des rayons X avec une micro-source**

La micro-diffraction des rayons X est une technique qui permet de vérifier les phases présentes dans les empilements métal support-anode-électrolyte, et essentiellement après réduction. Pour cela, la mesure a été effectuée sur un diffractomètre Bruker D8 Advance (2008). La source utilisée est un tube scellée muni d'une anticathode de cuivre à foyer ponctuel avec une optique primaire de type monocapillaire en optique avant, produisant ainsi un faisceau d'une taille de 100  $\mu\text{m}$  environ. Le positionnement de l'échantillon est assuré à l'aide d'une table XYZ et d'une visée laser alignée avec le faisceau de rayons X. Le

détecteur utilisé est un détecteur rapide 1D de type Lynxeye, sur lequel est placé un filtre Ni pour supprimer l'émission  $K_{\beta}$ . L'ensemble des diffractogrammes ont été enregistrés sur un domaine angulaire en  $2\theta$  allant de  $10^{\circ}$  à  $90^{\circ}$ .

## Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Les méthodes de caractérisation par microscopie électronique sont basées sur les propriétés des interactions électron-matière. Lorsqu'un faisceau d'électrons accéléré est projeté sur un échantillon, l'émission d'un certain nombre de particules (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger, photons X et photons U.V) (Figure. 1) permet la formation d'images ou l'obtention de spectres énergétiques caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon analysé.

Un microscope électronique à balayage JE6510LV a été utilisé pour les observations des matériaux pulvérulents et massifs. Dans cet appareil, un filament de tungstène chauffé à haute température est la source électronique. Les électrons focalisés passent au travers d'une colonne électronique constituée de plusieurs éléments qui permettent de régler le faisceau sous vide (condenseurs, bobines d'alignement, dispositif de balayage). Ces électrons primaires impactent les échantillons introduits dans une chambre objet. Les interactions élastiques et inélastiques de cette source d'électrons avec les atomes en surface des échantillons (Figure. 1) produisent de nouvelles émissions électromagnétiques, d'électrons ou de rayons X. Ces émissions sont récupérées par des détecteurs spécifiques et analysées par un logiciel de traitement d'images.

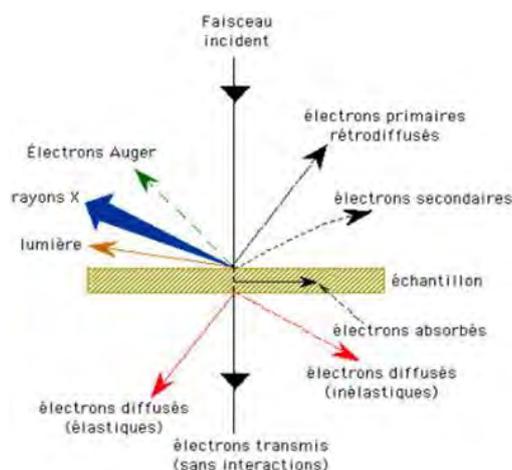


Figure. 1 : Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon

Dans le cadre de ces travaux, deux différents types d'émissions ont servi pour l'analyse des poudres, massifs et assemblages. Une grande partie des images obtenues résultent du traitement des électrons secondaires qui permettent d'analyser la topographie de la surface des échantillons. Lorsque l'échantillon est isolant, l'évacuation des charges superficielles est assurée par le dépôt préalable d'un film conducteur d'argent (dépôt de métallisation). Les électrons rétrodiffusés, de fortes énergies, ont été utilisés pour obtenir des images en contraste chimique. Enfin, le microscope est équipé d'un détecteur de rayons X, ce qui a permis d'effectuer des analyses élémentaires qualitatives par EDX ainsi que des cartographies d'éléments chimiques constituant la surface des échantillons analysés.

Un microscope électronique à balayage muni d'un canon à effet de champ (MEB-FEG) JEOL 6700F a été utilisé en complément lorsque la résolution du MEB JE6510LV était insuffisante, notamment pour l'observation des poudres d'oxydes nanométriques et des matériaux massifs.

### **Microscopie Electronique à Balayage couplé au FIB**

Les appareils récents permettant la mise en œuvre de la technique FIB (Focused Ion Beam) sont équipés de deux canons : un canon à électrons et un canon à ions  $\text{Ga}^+$ ; ce sont les appareils de type Dual Beam (Figure. 2).

La colonne du canon à ions est généralement installée dans la chambre d'un microscope à balayage déjà équipé d'une colonne électronique. Les deux colonnes permettent de faire de l'imagerie ionique ou électronique. Le FIB utilisé dans ce travail est un dual beam FEI Helios 600i doté d'un canon à électrons à émission de champs (source FEG), d'un canon à ions gallium, d'un injecteur de platine et d'un spectromètre dispersif en énergie (EDS SSD Oxford Instruments 80 mm<sup>2</sup>).

Les ions  $\text{Ga}^+$  ont une masse beaucoup plus élevée que les électrons et leurs interactions avec l'échantillon est ainsi beaucoup plus forte. Un tel canon permet d'arracher, de manière très précise, la matière à la surface d'un échantillon.

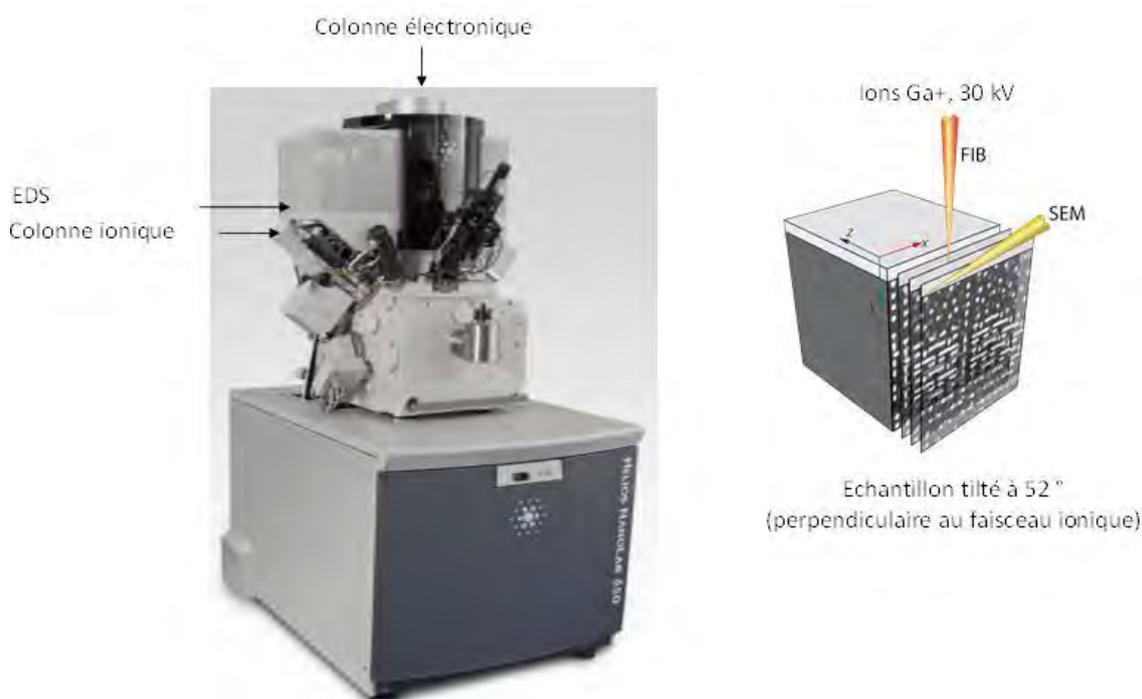


Figure. 2 : Photographie d'un MEB couplé au FIB

## Microscopie Electronique en Transmission (MET)

Le microscope électronique à transmission (MET) permet d'accéder à la topographie, à la structure des phases étudiées et à la composition chimique lorsque qu'il est couplé à un système d'analyse élémentaire. Le pouvoir de résolution est supérieur à celui du microscope électronique à balayage (de l'ordre du nanomètre). Le principe consiste à envoyer un faisceau d'électrons accélérés à 105 Volts sur un échantillon ultra-mince (quelques centaines de nanomètres) et d'analyser le faisceau transmis. La structure cristalline des composés peut être identifiée grâce aux propriétés de diffraction des électrons.

Les échantillons MET ont été préparés par M. Laurent Weingarten (Technicien UPS) au Centre de Micro-caractérisation Raimond Castaing. Pour une poudre ou un massif magnétique, le matériau est placé dans un cylindre en cuivre de 3 mm de diamètre dans lequel est introduit de la résine époxy polymérisée à 50°C à l'étuve. Le matériau est ensuite découpé en rondelles avec une épaisseur moyenne de 500  $\mu\text{m}$  à l'aide d'une scie à fil, puis aminci par polissage mécanique sur du papier SiC avec une taille de grain de 5  $\mu\text{m}$  sur les deux faces jusqu'à obtenir une épaisseur de 60  $\mu\text{m}$ . Après une étape de cuveteuse permettant d'amincir localement le matériau jusqu'à 15  $\mu\text{m}$ , un amincissement final est

réalisé par bombardement ionique (PIPS) sous une tension de 5 keV avec des angles de 10° pour le canon. Les échantillons sont ensuite refroidis à l'azote liquide pour éviter l'échauffement ce qui permet de limiter l'arrachement des grains lié à la porosité des échantillons. Toutes les observations ont été réalisées en tranche à l'aide d'un microscope JEOL 2100F haute résolution utilisant un canon à effet de champ avec une tension d'accélération pouvant atteindre 200 kV.

## Fluorescence X

La fluorescence des rayons X (XRF) est une technique non destructrice qui sert à quantifier la composition élémentaire des échantillons solides et liquides. Lorsque la matière est bombardée par des rayons X elle réémet de l'énergie sous la forme de rayons X. Le spectre des rayons X émis est caractéristique de la composition de l'échantillon, en analysant ce spectre, on peut en déduire sa composition élémentaire.

## Calcul de densités relatives

Dans ces travaux de thèse il a été nécessaire d'évaluer la densité des poudres pulvérulentes et des pastilles. Pour évaluer la densité des matériaux, leur masse volumique  $\rho$  est déterminée à partir du volume de la pastille  $V$  et de leur masse  $m$  :

$$\rho = m/V$$

Avec  $V$  le volume déterminé à partir des dimensions de la pastille (diamètre, épaisseur).

La compacité  $\tau$  correspond alors au rapport entre cette masse volumique  $\rho$  et celle théorique  $\rho_{th}$  :

$$\tau = \rho / \rho_{th}$$

Pour les pastilles d'oxyde mixte, la masse volumique calculée à l'aide de la diffraction des rayons X est  $\rho_{OM} = 5,33 \text{ g.cm}^{-3}$ .

Pour les pastilles de zircone yttrée, la masse volumique théorique est  $\rho_{YSZ} = 5,98 \text{ g.cm}^{-3}$ .

La masse volumique théorique des pastilles composites NiO-YSZ est elle-même déterminée, par une simple loi de mélange, à partir des fractions volumiques théoriques de chaque oxyde

NiO et YSZ, introduit dans le composé et dont les masses volumiques sont respectivement :  $\rho_{\text{NiO}} = 6,67 \text{ g.cm}^{-3}$  et  $\rho_{\text{YSZ}} = 5,98 \text{ g.cm}^{-3}$ .

Pour les pastilles qui ont été réduites sous hydrogène, conduisant au cermet Ni-YSZ, la masse volumique a alors été déterminée à partir de la masse volumique théorique du nickel métallique  $\rho_{\text{Ni}} = 8,90 \text{ g.cm}^{-3}$  et  $\rho_{\text{YSZ}} = 5,98 \text{ g.cm}^{-3}$ .

### Analyse par Réduction de la Température Programmée (R.T.P.)

La R.T.P. consiste à mesurer la consommation d'hydrogène nécessaire à la réduction d'un oxyde soumis à une rampe de température constante. Ces analyses ont été réalisées pour mettre en évidence la réductibilité support métallique. Dans ces travaux, l'appareil utilisé est un Analyseur AutoChem 2920 (Figure. 3).



Figure. 3 : Analyseur AutoChem 2920 et schéma du réacteur en U utilisé pour les analyses R.T.P.

Le banc de mesure est composé d'un système d'alimentation de gaz, d'un réacteur en U et d'un spectromètre de masse pour le suivi dans le temps des espèces gazeuses. La Figure. 3 représente un réacteur en U utilisé pour ces analyses. Un détecteur à conductivité thermique (TCD) est utilisé pour mesurer les variations de la conductivité thermique du gaz et est convertie en concentration de gaz actif.

Le détecteur est calibré à chaque analyse, pour cela des quantités connues d'hydrogène (pulses de calibration) sont envoyées directement sur le catharomètre (Figure. 4). La moyenne des intensités des signaux associés à la quantité d'hydrogène permet de

calibrer le détecteur et de pouvoir déterminer la quantité d'hydrogène détecté à un instant  $t$ .

Pour toutes les analyses 100 à 200 mg d'échantillon a été chauffé de 20 à 900°C, sous atmosphère composée de 5% d'hydrogène dilué dans de l'argon (95%). Deux flux d'hydrogène ont été utilisés 25 et 75 mL/min. La consommation d'hydrogène est enregistrée pendant toute l'acquisition puis quantifiée après étalonnage.

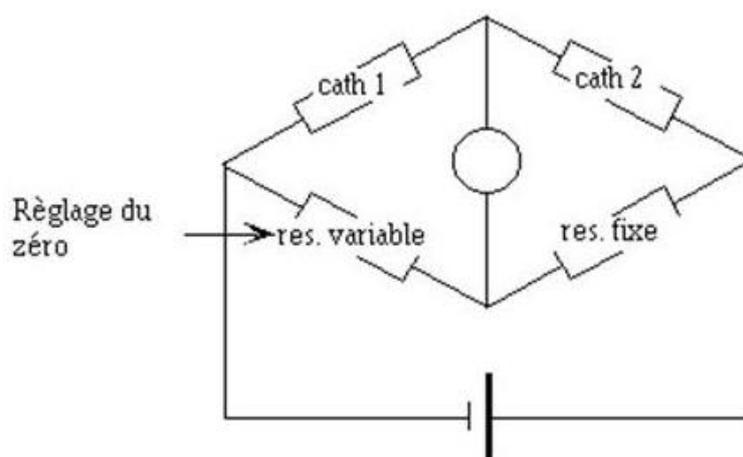


Figure. 4 : Schéma d'un catharomètre

## Analyse par pycnométrie à hélium

Dans ces travaux la porosité des échantillons avant et après réduction a été déterminée par pycnométrie à hélium.

La mesure du volume « vrai » des matériaux s'effectue à l'aide d'un pycnomètre à hélium ACCUPYC 1330. Le principe de la mesure est basé sur la détermination du volume de l'objet solide possédant ou non une surface régulière. La Figure. 5 représente le diagramme simplifié de l'appareillage.

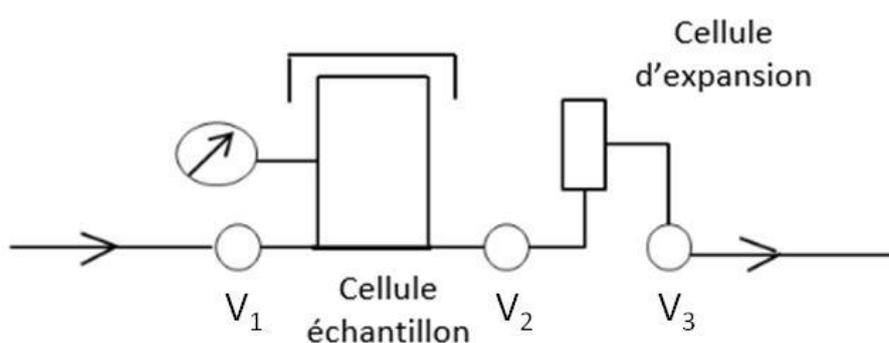


Figure. 5 : Diagramme simplifié de l'appareillage ACCUPYC 1330

Avant toutes mesures, la cellule échantillon et la cellule d'expansion sont étalonnées en volume à l'aide d'une bille de calibration (bille métallique étalon de volume connu). Une masse connue d'échantillon est introduite dans la chambre de mesure puis un cycle de purge est lancé permettant d'éliminer les vapeurs pouvant se dégager de l'échantillon. Lorsque la pression dans la chambre n'évolue plus (signe de dégazage de l'échantillon est terminé), la série de mesures (environ 10 mesures) est activée. La cellule échantillon et d'expansion sont initialement à la même pression (la pression ambiante noté  $P_A$ ), à la même température  $T_A$  avec la vanne  $V_2$  ouverte (les vannes  $V_1$  et  $V_3$  fermées). La pression augmente pour se stabiliser à une nouvelle valeur  $P_1$ . Quand la vanne  $V_2$  est ouverte ( $V_1$  fermée), la pression chute et s'équilibre à une valeur intermédiaire  $P_2$ . L'évolution des pressions est enregistrée et le volume réel de l'échantillon est calculé à partir de l'équation suivante :

$$V \text{ échantillon} = V \text{ cellule} - \frac{V \text{ expérimental}}{\frac{P_1}{P_2} - 1}$$

## Spectroscopie XPS

La spectroscopie par photoélectrons X (XPS) est basée sur l'effet photoélectronique. Le principe réside dans l'interaction entre un rayon de photon X monoénergétique et l'extrême surface d'un matériau (Figure. 6). Ce bombardement photonique entraîne l'excitation des électrons des éléments constituant le matériau, et génère ainsi d'autres électrons, appelés photoélectrons. Étant donné que l'énergie de liaison varie avec la nature, l'environnement chimique et l'énergie d'oxydation de l'atome émetteur, l'analyse spectrale de l'émission photoélectronique constitue une analyse permettant de détecter la nature chimique et le degré d'oxydation des éléments présents en extrême surface d'un matériau.

Les analyses XPS ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Thermo Scientific K-Alpha. La sensibilité de détection de cette technique est de l'ordre de 0,1% atomique. La profondeur d'analyse est de quelques nanomètres.

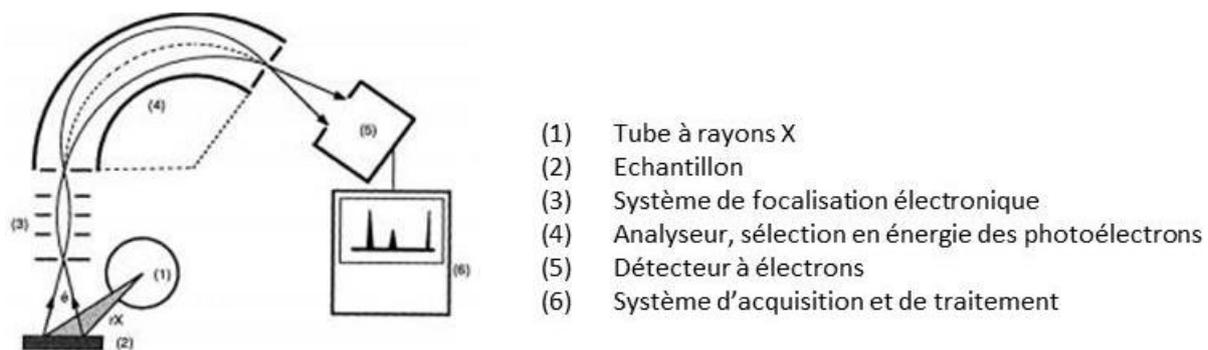


Figure. 6 : Schéma du principe de mesure XPS



---

## Références bibliographiques

- [1] Site internet du “Worldometers”, <http://www.worldometers.info/fr/population-mondiale/>.
- [2] Site internet de “Macop21”, <http://macop21.fr/accord-de-paris-sur-le-climat-tout-reste-a-faire-pour-quil-devienne-historique-2/>.
- [3] Site internet “leclimatchange”, <http://leclimatchange.fr/>.
- [4] Site internet de l’“ifp”, [www.ifp.fr](http://www.ifp.fr).
- [5] Site internet du “GDR PACS”, <http://www.gdr-pacs.cnrs.fr>.
- [6] Site internet de “Assemblée Nationale”, <http://www.assemblee-nationale.fr/14/rap-off/i1672.asp>.
- [7] P. Stevens, F. Novel-Cattin, A. Hammou, C. Lamy, M. Cassir, “Piles à combustible”, Techniques de l'Ingénieur D3340, (2000).
- [8] L. Cerovic, V. Lair, O. Lupan, M. Cassir, and A. Ringuedé, “Electrochemical synthesis and characterization of nanorods, nanocolumnar ceria - Based thin films on different glass substrates”, *Chemical Physique Letters*, 494, (2010), 237–242.
- [9] M. Gaudon, “Elaboration par procédé sol-gel et caractérisation de films d’oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  et  $\text{ZrO}_2\text{-}8\%\text{Y}_2\text{O}_3$ . Applications aux piles à combustible à oxyde solide (SOFC)”, Thèse de doctorat, Université de Toulouse III, (2002).
- [10] M.L. Fontaine, “Elaboration et caractérisation par le procédé sol-gel d’architectures d’électrodes de nickelâtes de lanthane sous forme de films minces (< 1 micron). Application Pile à Combustible à Oxyde fonctionnant à température intermédiaire”, Thèse de doctorat, Université de Toulouse III, (2004).
- [11] R. F. Cienfuegos, “Synthèse par voie sol-gel et mise en forme de couches épaisses de nickelates de lanthane. Applications comme cathodes de piles à combustible SOFC”, Thèse de doctorat, Université de Toulouse III, (2008).
- [12] M. Rieu, “Préparation par voie sol-gel et caractérisation d’une cellule complète SOFC sur support métallique poreux”, Thèse de doctorat, Université Toulouse III, (2009).
- [13] J. Puig, “Développement de verres de scellement par voie sol-gel en vue de l’élaboration d’une Serial Repeat Unit (SRU) pour piles à combustible SOFC”, Thèse de doctorat, Université Toulouse III, (2012).
- [14] C.F. Schonbein, *Philosophical Magazine*, 3(14), (1839), 43-45.

- [15] W.R. Grove, *Philosophical Magazine*, 3(14), (1839), 127-130.
- [16] F.T. Bacon, F.T., *Beama Journal*, 6, (1954), 61-67.
- [17] M. Boudellal, "La pile à combustible. L'hydrogène et ses applications", Livre 2<sup>e</sup> édition Dunod, (2012).
- [18] W. Winkler, H. Lorenz, "The design of stationary and mobile solid oxide fuel cell-gas turbine systems", *Journal of Power Sources*, 105(2), (2002), 222-227.
- [19] S. C. Singhal, K. Kendall, "Introduction to SOFCs", 2nd edition,(1), (2003).
- [20] J. Molenda, K. Świerczek, W. Zając, "Functional materials for the IT-SOFC", *Journal of Power Sources*, 173(2),(2007), 657-670.
- [21] T. Wen, D. Wang, M. Chen, H. Tu, Z. Lu, Z. Zhang, H. Nie, W. Huang, "Material research for planar SOFC stack", 148, (2002), 513-519.
- [22] T. Talebi, M. Haji, B. Raissi, A. Maghsoudipour, "YSZ electrolyte coating on NiO–YSZ composite by electrophoretic deposition for solid oxide fuel cells (SOFCs) ", *International Journal of Hydrogen Energy*,35(17), (2010), 9455-9459.
- [23] M. Han, X. Tang, H. Yin, S. Peng, "Fabrication, microstructure and properties of a YSZ electrolyte for SOFCs", *Journal of Power Sources*, 165(2), (2007), 757-763.
- [24] J.B. Goodenough, « Oxide-Ion Electrolytes », *Annual Reviews of Materials Research*, 33, (2003), 91-128.
- [25] S. M. Haile, "Fuel cell materials and components", *Acta Materialia*, 51, (2003), 5981-6000.
- [26] Y. Zhang, J. Gao, D. Peng, M. Guangyao, and X. Liu, "Dip-coating thin yttria-stabilized zirconia films for solid oxide fuel cell applications," *Ceramics International*, 30, (2004), 1049-1053.
- [27] Y Y. Zhang, X. Huang, Z. Lu, Z. Liu, X. Ge, J. Xu, X. Xin, X. Sha, W. Su, "A study of the process parameters for yttria-stabilized zirconia electrolyte films prepared by screen-printing", *Journal of Power Sources*, 160(2), (2006), 1065-1073.
- [28] S. J. Litzelman, J. L. Hertz, W. Jung, H. L. Tuller, "Opportunities and challenges in materials development for thin film solid oxide fuel cells", *Fuel Cells*, 8(5), (2008), 294-302.
- [29] T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, T. Iwata, "Characteristics of slurry-coated nickel zirconia cermet anodes for solid oxide fuel cells", *Journal of The Electrochemical Society*, 137 (10), (1990), 3042-3047.

- 
- [30] D. S. Lee, W. S. Kim, S. H. Choi, J. Kim, H. W. Lee, J. H. Lee, "Characterization of  $ZrO_2$  co-doped with  $Sc_2O_3$  and  $CeO_2$  electrolyte for the application of intermediate temperature SOFCs", *Solid State Ionics*, 176(1–2), (2005), 33-39.
- [31] T. Tsai, "Increasing Solid Oxide Fuel Cell power densities at Low Temperatures using thin-film electrolytes and enhanced electrodes", Thèse de doctorat, (1997).
- [32] N. Christiansen, J. B. Hansen, H. Holm-Larsen, S. Linderoth, P. H. Larsen, P.V.Hendriksen, M. Mogensen, "Solid oxide fuel cell development at Topsoe Fuel Cell and Risø", *Fuel Cells Bulletin*, 8, (2006), 12–15.
- [33] P. Brandon, S. Skinner, B.C.H. Steele, "Recent Advances in Materials For Fuel Cells", *Annual Review of Materials Research*, 33, (2003), 183-213.
- [34] B. C. H. Steele and A. Heinzl, "Materials for fuel-cell technologies", *Nature*, 414, (2001), 345–352.
- [35] A. Hauch, M. Mogensen, and A. Hagen, "Ni/YSZ electrode degradation studied by impedance spectroscopy - Effect of  $p(H_2O)$ ", *Solid State Ionics*, 192(1), (2011), 547-551.
- [36] A. J. Jacobson, "Materials for Solid Oxide Fuel Cells", *Chemistry of Materials*, 22(3), (2010), 660–674.
- [37] S. J. Skinner, J. A. Kilner, "Oxygen ion conductors", *Materials Today*, 6(3), (2003), 30-37.
- [38] H. Yoshioka, "Oxide ionic conductivity of apatite-type lanthanum silicates", *Journal of Alloys Compounds*, 408-412, (2006), 649-652.
- [39] S. B. Adler, "Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes", *Chemical Reviews*, 104(10), (2004), 4791-4843.
- [40] X. D. Zhu, K. N. Sun, N. Q. Zhang, X. B. Chen, L. J. Wu, and D. C. Jia, "Improved electrochemical performance of  $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}-La_{0.45}Ce_{0.55}O_{2-\delta}$  composite cathodes for IT-SOFC", *Electrochemistry communications*, 9(3), (2007), 431-435.
- [41] S. W. Baek, J. Jeong, H. Schlegl, A. K. Azad, D. S. Park, U. B. Baek, J. H. Kim, "Metal-supported SOFC with an aerosol deposited in-situ LSM and 8YSZ composite cathode", *Ceramics International*, 42(2), (2016), 2402-2409.
- [42] K. Miyoshi, T. Miyamae, H. Iwai, M. Saito, M. Kishimoto, H. Yoshida, "Exchange current model for  $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.95}MnO_3$  (LSM) porous cathode for solid oxide fuel cells", *Journal of Power Sources*, 315, (2016), 63-69.
-

- [43] A. Chroneos, R. V. Vovk, I. L. Goulatis, L. I. Goulatis, "Oxygen transport in perovskite and related oxides: A brief review", *Journal of Alloys and Compounds*, 494(1-2), (2010), 190-195.
- [44] V.V. Kharton, E.V. Tsipis, I.P. Marozau, A.P. Viskup, J.R. Frade, J.T.S. Irvine, "Mixed conductivity and electrochemical behavior of  $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.95}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ", *Solid State Ionics*, 178(1-2), (2007), 101-113.
- [45] A. Hammouche, E. Siebert, A. Hammou, "Crystallographic, thermal and electrochemical properties of the system  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  for high temperature solid electrolyte fuel cells", *Materials Research Bulletin*, 24(3), (1989), 367-380.
- [46] O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno, M. Noda, "Perovskite-type oxides as oxygen electrodes for high temperature oxide fuel cells", *Solid State Ionics*, 22(2-3), (1987), 241-246.
- [47] K. C. Wincewicz, J. S. Cooper, "Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives", *Journal of Power Sources*, 140(2), (2005), 280-296.
- [48] R. J. Kee, H. Zhu, D. G. Goodwin, "Solid-oxide fuel cells with hydrocarbon fuels", *Proceedings of the Combustion Institute*, 30(2), (2005), 2379-2404.
- [49] Y. Sakaki, Y. Takeda, A. Kato, N. Imanishi, O. Yamamoto, M. Hattori, M. Iio, Y. Esaki, " $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (Ln=Pr, Nd, Sm and Gd) as the cathode material for solid oxide fuel cells," *Solid State Ionics*, 118, (1999), 187-194.
- [50] S. Vasala, M. Lehtimäki, Y. H. Huang, H. Yamauchi, J. B. Goodenough, M. Karppinen, "Degree of order and redox balance in B-site ordered double-perovskite oxides,  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$  (M=Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn)", *Journal of Solid State Chemical*, 183, (2010), 1007-1012.
- [51] M.J.L. Ostergard, C. Clausen, C. Bagger, M. Mogensen, "Manganite-zirconia composite cathodes for SOFC: Influence of structure and composition", *Electrochimica Acta*, 40(12), (1995), 1971-1981.
- [52] K. Hayashi, M. Hosokawa, T. Yoshida, Y. Ohya, Y. Takahashi, O. Yamamoto, H. Minoura, " $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -YSZ composite film electrodes prepared by metal-organic decomposition for solid oxide fuel cells", *Materials Science And Engineering*, B49, (1997), 239-242.

- 
- [53] E. Wanzenberg, F. Tietz, D. Kek, P. Panjan, D. Stöver, "Influence of electrode contacts on conductivity measurements of thin YSZ electrolyte films and the impact on solid oxide fuel cells", *Solid State Ionics*, 164(3-4), (2003), 121-129.
- [54] E. Boehm, J. Bassat, P. Dordor, F. Mauvy, J. Grenier, P. Stevens, "Oxygen diffusion and transport properties in non-stoichiometric LnNiO oxides", *Solid State Ionics*, 176(37-38), (2005), 2717-2725.
- [55] A. Mitterdorfer, "La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> formation and oxygen reduction kinetics of the La<sub>0.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>MnyO<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>(g)|YSZ system", *Solid State Ionics*, 111(3-4), (1998), 185-218.
- [56] H. Ullmann, N. Trofimenko, F. Tietz, D. Stöver, Ahmad-Khanlou, "Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes", *Solid State Ionics*, 138(1-2), (2000), 79-90.
- [57] C. Lalanne, "Synthèse et mise en forme de nouveaux matériaux de cathode pour piles IT-SOFC : réalisation et tests de cellules", Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, (2005).
- [58] Z. Liu, M. Liu, L. Yang, M. Liu, "LSM-infiltrated LSCF cathodes for solid oxide fuel cells", *Journal of Energy Chemistry*, 22(4), (2013), 555-559.
- [59] M. Petitjean, G. Caboche, E. Siebert, L. Dessemond, L. C. Dufour, "(La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>)(Mn<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>)O<sub>3±δ</sub> oxides for IT-SOFC cathode materials Electrical and ionic transport properties", *Journal of the European Ceramic Society*, 25(12), (2005), 2651-2654.
- [60] R. V. Wandekar, B. N. Wani, S. R. Bharadwaj, "Crystal structure, electrical conductivity, thermal expansion and compatibility studies of Co-substituted lanthanum strontium manganite system," *Solid State Sciences*, 11(1), (2009), 240-250.
- [61] P. Decorse, G. Caboche, L. Dufour, "A comparative study of the surface and bulk properties of lanthanum-strontium-manganese oxides La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3±δ</sub> as a function of Sr-content, oxygen potential and temperature", *Solid State Ionics*, 117, (1999), 161-169.
- [62] S. P. Jiang, "Development of lanthanum strontium manganite perovskite cathode materials of solid oxide fuel cells: a review", *Journal of Materials Science*, 43, (2008) 6799-6833.
- [63] M. Hrovat, "Characterisation of LaNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> as a possible SOFC cathode material" *Solid State Ionics*, 83(1-2), (1996), 99-105.
- [64] Y Y. W. Gu, K. a Khor, P. Cheang, "Bone-like apatite layer formation on hydroxyapatite
-

- prepared by spark plasma sintering (SPS)", *Biomaterials*, 25(18), (2004), 4127-4134.
- [65] E. Boehm, "Les nickelâtes  $A_2MO_{4+\delta}$ , nouveaux matériaux de cathode pour piles à combustible SOFC moyenne température", Thèse de doctorat, l'Université Bordeaux I, (2002).
- [66] G. C. Kostogloudis, G. Tsiniarakis, C. Ftikos, "Chemical reactivity of perovskite oxide SOFC cathodes and yttria stabilized zirconia", *Solid State Ionics*, 135(1-4), (2000), 529-535.
- [67] G. Amow, S.J. Skinner, "Recent developments in Ruddlesden-Popper nickelate systems for solid oxide fuel cell cathodes", *Journal of Solid State Electrochemistry*, 10, (2006), 538-546.
- [68] A. Rougier, A. Flura, C. Nicollet, V. Vibhu, S. Fourcade, E. Lebraud, J.-C. Grenier, " $Ln_2NiO_{4+\delta}$  (Ln=La, Pr) As Suitable Cathodes for Metal Supported Cells", *Conference Paper*, 68(1), (2015), 817-823.
- [69] T. Ogier, "Nouveaux matériaux d'anode et cellule architectures pour électrolyseur à haute température", Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, (2012).
- [70] V. Vibhu, A. Rougier, C. Nicollet, A. Flura, J. C. Grenier, J. M. Bassat, " $La_2NiO_{4+\delta}$  as suitable cathodes for metal supported SOFCs", *Solid State Ionics*, 278, (2015), 32-37.
- [71] M. J. Escudero, A. Aguadero, J. A. Alonso, L. Daza, "A kinetic study of oxygen reduction reaction on  $La_2NiO_4$  cathodes by means of impedance spectroscopy", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 611(1-2), (2007), 107-116.
- [72] F. Mauvy, C. Lalanne, J.-M. Bassat, J.-C. Grenier, H. Zhao, L. Huo, Ph. Stevens, "Electrode properties of  $Ln_2NiO_{4+\delta}$  (Ln=La, Nd, Pr) - AC impedance and DC polarization studies", *Journal of the Electrochemical Society*, 153(8), (2006), A1547-A1553.
- [73] C. Sun, R. Hui, J. Roller, "Cathode materials for solid oxide fuel cells: A review," *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14(7), (2010), 1125-1144.
- [74] A. B. Stambouli, E. Traversa, "Solid oxide fuel cells (SOFCs): A review of an environmentally clean and efficient source of energy", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6(5), (2002), 433-455.
- [75] T. Talebi, M. H. Sarrafi, M. Haji, B. Raissi, A. Maghsoudipour, "Investigation on microstructures of NiO-YSZ composite and Ni-YSZ cermet for SOFCs", *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(17), (2010), 9440-9447.

- 
- [76] J. Laurencin, G. Delette, F. Usseglio-Viretta, S. Di Iorio, "Creep behaviour of porous SOFC electrodes: Measurement and application to Ni-8YSZ cermets", *Journal of the European Ceramic Society*, 31(9), (2011), 1741-1752.
- [77] W. Z. Zhu, S. C. Deevi, "A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells", *Materials Science and Engineering*, A 362(1-2), (2003), 228-239.
- [78] E. V. Tsipis, V. V. Kharton, "Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review. III. Recent trends and selected methodological aspects", *Journal of Solid State Electrochemistry*, 15, (2011), 1007-1040.
- [79] R. J. Gorte, J. M. Vohs, "Nanostructured anodes for solid oxide fuel cells", *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 14(4), (2009), 236-244.
- [80] H. Koide, Y. Someya, T. Yoshida, T. Maruyama, "Properties of Ni/YSZ cermet as anode for SOFC", *Solid State Ionics*, 132, (2000), 253-260.
- [81] A. Faes, A. Hessler-Wyser, A. Zryd, J. Van Herle, "A review of RedOx cycling of solid oxide fuel cells anode", *Membranes (Basel)*, 2(3), (2012), 585-664.
- [82] Z. Shao, W. Zhou, Z. Zhu, "Advanced synthesis of materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells", *Progress in Materials Science*, 57(4), (2012), 804-874.
- [83] Q. Jeangros, A. B. Aebbersold, C. Hubert, J. Van herle, A. Hessler-Wyser, "A TEM study of Ni interfaces formed during activation of SOFC anodes in H<sub>2</sub>: Influence of grain boundary symmetry and segregation of impurities", *Acta Materials*, 103, (2016), 442-447.
- [84] A. Atkinson, S. Barnett, R. J. Gorte, J. T. S. Irvine, A. J. McEvoy, M. Mogensen, S.C. Singhal, J. Vohs, "Advanced anodes for high-temperature fuel cells", *Nature Materials*, 3(1), (2004), 17-27.
- [85] R. J. Gorte, S. Park, J. M. Vohs, C. Wang, "Anodes for Direct Oxidation of Dry Hydrocarbons in a Solid-Oxide Fuel Cell", *Advanced Materials*, 12(19), (2000), 1465-1469.
- [86] N. Q. Minh, "Ceramic Fuel Cells", *Journal of the American Ceramic Society*, 76(3), (1993), 563-798.
- [87] W. Z. Zhu, S.C. Deevi, "Development of interconnect materials for solid oxide fuel cells", *Materials Science and Engineering*, A348(1-2), (2003), 227-243.

- [88] J. W. Fergus, "Metallic interconnects for solid oxide fuel cells", *Materials Science and Engineering*, A397(1-2), (2005), 271-283.
- [89] W. Z. Zhu, S. C. Deevi, "Opportunity of metallic interconnects for solid oxide fuel cells: a status on contact resistance", *Materials Research Bulletin*, 38(6), (2003), 957-972.
- [90] C. Collins, J. Lucas, T. L. Buchanan, M. Kopczyk, A. Kayani, P. E. Gannon, M. C. Deibert, R. J. Smith, D. S. Choi, V. I. Gorokhovskiy, "Chromium volatility of coated and uncoated steel interconnects for SOFCs", *Surface & Coatings Technology*, 201, (2006), 4467-4470
- [91] R. Sachitanand, M. Sattari, J.-E. Svensson, J. Froitzheim, "Evaluation of the oxidation and Cr evaporation properties of selected FeCr alloys used as SOFC interconnects", *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(35), (2013), 15328-15334.
- [92] J. G. Grolig, J. Froitzheim, J. E. Svensson, "Coated stainless steel 441 as interconnect material for solid oxide fuel cells: Oxidation performance and chromium evaporation", *Journal of Power Sources*, 248, (2014), 1007-1013.
- [93] A. Balland, P. Gannon, M. Deibert, S. Chevalier, G. Caboche, S. Fontana, "Investigation of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and/or (Co,Mn)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> deposits on Crofer22APU for the SOFC interconnect application", *Surface & Coatings Technology*, 203(20-21), (2009), 3291-3296.
- [94] G. Straffelini, V. Fontanari, A. Molinari, "Comparison of impact and slow bend behavior of PM ferrous alloys", *Materials Science and Engineering*, A248(1-2), (1998), 153-160.
- [95] S. J. Geng, J. H. Zhu, Z. G. Lu, "Evaluation of Haynes 242 alloy as SOFC interconnect material", *Solid State Ionics*, 177(5-6), (2006), 559-568.
- [96] W. Thierfelder, H. Greiner, W. Kock, "High temperature corrosion behaviour of chromium based alloys for high temperature SOFC", *Proceedings of the Fifth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells*, 97-40, (1997), 1306-1312.
- [97] D. M. Bastidas, "High temperature corrosion of metallic interconnects in solid oxide fuel cells", *Revista de metalurgia*, 42(6), (2006), 425-443.
- [98] J. Laurencin, "Fonctionnement sous méthane d'une pile à combustible « SOFC : optimisation des performances et de la durabilité", Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, (2009).
- [99] R. Fleck, H. Greiner, A. Zampieri, "Planar high-temperature fuel cell", Brevet US8940451 B2, (2015).

- [100] J. Mougin, Th. Pietri, "Substrate made of porous metal or metal alloy, preparation method thereof, and HTE or SOFC cells with a metal support comprising this substrate", Brevet US9005846 B2, (2015).
- [101] J. Hierso, "Synthèse et caractérisation d'une nouvelle architecture de cathode pour pile à combustible fonctionnant aux températures intermédiaires (IT-SOFC) ", Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, (2010).
- [102] E.S. Greene, "Mass transfer in graded microstructure solid oxide fuel cell electrodes", *Journal of Power Sources*, 161(1), (2006), 225-231.
- [103] Y. Liu, "Nanostructured and functionally graded cathodes for intermediate temperature SOFCs", *Fuel Cells Bulletin*, 2004(10), (2004), 12-15.
- [104] H. Danninger, C. Gierl-mayer, "Advanced powder metallurgy steel alloys", *Proceedings*, 7, (2013), 149-201.
- [105] M. Hakima, "Elaboration d'un composite WC/Cu par infiltration ", Thèse de doctorat, Université de Mouloud, (2013).
- [106] Z. Cai, C. Zhang, R. Wang, C. Peng, K. Qiu, Y. Feng, "Preparation of Al-Si alloys by a rapid solidification and powder metallurgy route", *Materials Design*, 87, (2015), 996-1002.
- [107] D. Bernache-Assolant, "Chimie-physique du frittage", Livre « Forceram », Hermes, (1993).
- [108] J. Capek and D. Vojtech, "Microstructural and mechanical characteristics of porous iron prepared by powder metallurgy", *Materials Science and Engineering*, 43, (2014), 494-501.
- [109] U. Esgin, D. Özyürek, H. Kaya, "An investigation of wear behaviors of different Monel alloys produced by powder metallurgy", 1727(020008), (2016).
- [110] T. Kariya, H. Tanaka, T. Hirono, T. Kuse, K. Yanagimoto, K. Uchiyama, M. Henmi, M. Hirose, I. Kimura, K. Suu, H. Funakubo, "Development of a novel cell structure for low-temperature SOFC using porous stainless steel support combined with hydrogen permeable Pd layer and thin film proton conductor", *Journal of Alloys Compound*, 654, (2016), 171-175.
- [111] R. Vassen, D. Hathiramani, J. Mertens, V.A.C. Haanappel, I.C. Vinke, "Manufacturing of high performance solid oxide fuel cells (SOFCs) with atmospheric plasma spraying (APS)", *Surface & Coatings Technology*, 202(3), (2007), 499-508.

- [112] P.O. Santacreu, P. Girardon, M. Zahid, J.V. Herle, A. Hessler-Wyser, J. Mougin, V. Shemet, "On potential application of Coated Ferritic Stainless Steel Grades K41X and K44X in SOFC/HTE Interconnects", *ECS Transactions*, 35(1), (2011), 2481-2488.
- [113] D. Roehrens, F. Han, M. Haydn, W. Schafbauer, D. Sebold, N. H. Menzler, H. Peter, "Advances beyond traditional SOFC cell designs", *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, (2015), 11538-11542.
- [114] K. H. Kim, Y. M. Park, and H. Kim, "Fabrication and evaluation of the thin NiFe supported solid oxide fuel cell by co-firing method", *Energy*, 35(12), (2010), 5385-5390.
- [115] C. Hwang, C.-H. Tsai, C.-L. Chang, C.-M. Chuang, Z.-Y. C. Shie, S.-W. Cheng, S.-H. Wu, "Plasma sprayed metal-supported solid oxide fuel cell and stack with nanostructured anodes and diffusion barrier layer", *Thin Solid Films*, 570, (2014), 183-188.
- [116] Y. Zhou, X. Xin, J. Li, X. Ye, C. Xia, S. Wang, Z. Zhan, "Performance and degradation of metal-supported solid oxide fuel cells with impregnated electrodes", *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(5), (2014), 2279-2285.
- [117] M. E. Sotomayor, L. M. Ospina, B. Levenfeld, A. Várez, "Characterization of 430L porous supports obtained by powder extrusion moulding for their application in solid oxide fuel cells," *Materials Characterization*, 86, (2013), 108-115.
- [118] W.-J. Shong, C.-K. Liu, S.-H. Wu, H.-C. Liu, P. Yang, "Oxidation behavior of nickel coating on ferritic stainless steel interconnect for SOFC application", *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, (2014), 19737-19746.
- [119] R. Hui, J. O. Berghaus, C. Decès-Petit, W. Qu, S. Yick, J.-G. Legoux, C. Moreau, "High performance metal-supported solid oxide fuel cells fabricated by thermal spray", *Journal of Power Sources*, 191(2), (2009), 371-376.
- [120] C. Lee, J. Bae, "Fabrication and characterization of metal-supported solid oxide fuel cells", *Journal of Power Sources*, 176(1), (2008), 62-69.
- [121] K. Li, X. Wang, L. Jia, D. Yan, J. Pu, B. Chi, L. Jian, "High performance Ni-Fe alloy supported SOFCs fabricated by low cost tape casting-screen printing-cofiring process", *International of Journal Hydrogen Energy*, 39(34), (2014), 19747-19752.
- [122] S. Geng, J. Zhu, "Promising alloys for intermediate-temperature solid oxide fuel cell interconnect application", *Journal of Power Sources*, 160, (2006), 1009-1016.
- [123] D. Alamn, P. Jablonski, "Effect of minor elements and a Ce surface treatment on the

- oxidation behavior of an Fe–22Cr–0.5Mn (Crofer 22 APU) ferritic stainless steel”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(16), (2007), 3743-3753.
- [124] C. Mardare, H. Asteman, M. Spiegel, A. Savan, A. Ludwig, “Investigation of thermally oxidised Mn–Co thin films for application in SOFC metallic interconnects”, *Applied Surface Science*, 255(8), (2008), 1850-1859.
- [125] S. Geng, S. Qi, Q. Zhao, Z. Ma, S. Zhu, and F. Wang, “Effect of columnar nano-grain structure on the oxidation behavior of low-Cr Fe–Co–Ni base alloy in air at 800°C,” *Materials Letters*, 80, (2012), 33-36.
- [126] W. Zhang, D. Yan, J. Yang, J. Chen, B. Chi, J. Pu, J. Li, “A novel low Cr-containing Fe-Cr-Co alloy for metallic interconnects in planar intermediate temperature solid oxide fuel cells”, *Journal of Power Sources*, 271, (2014), 25-31.
- [127] J.-H. Lee, H. Moon, H.-W. Lee, J. Kim, J.-D. 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), (2002), 15-26.
- [128] W.J. Quadackers, J. Piron-Abellan, V. Shemet, L. Singheiser, “Metallic interconnectors for solid oxide fuel cells – a review”, *Materials at High Temperatures*, 20, (2003), 115-127.
- [129] E. Konyshева, J. Laatsch, E. Wessel, F. Tietz, N. Christiansen, L. Singheiser, K. Hilpert, “Influence of different perovskite interlayers on the electrical conductivity between  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  and Fe/Cr based steels”, *Solid State Ionics*, 177(9-6), (2006), 923-930.
- [130] I. Antepará, I. Villarreal, L. M. Rodríguez-Martínez, N. Lecanda, U. Castro, A. Laresgoiti, “Evaluation of ferritic steels for use as interconnects and porous metal supports in IT-SOFCs”, *Journal of Power Sources*, 151, (2005), 103-107.
- [131] G. Cabouro, G. Caboche, S. Chevalier, P. Piccardo, “Opportunity of metallic interconnects for ITSOFC: Reactivity and electrical property”, *Journal of Power Sources*, 156(1), (2006), 39-44.
- [132] K. Huang, P. Y. Hou, J. B. Goodenough, “Characterization of iron-based alloy interconnects for reduced temperature solid oxide fuel cells”, *Solid State Ionics*, 129(1), (2000), 237-250.
- [133] J. B. Goodenough, Y.-H. Huang, “Alternative anode materials for solid oxide fuel cells”, *Journal of Power Sources*, 173(1), (2007), 1-10.
- [134] T. Brylewski, M. Nanko, T. Maruyama, K. Przybylski, “Application of Fe-16Cr ferritic

- alloy to interconnector for a solid oxide fuel cell”, *Solid State Ionics*, 143(2), (2001), 131-150.
- [135] S. Fontana, R. Amendola, S. Chevalier, P. Piccardo, G. Caboche, M. Viviani, R. Molins, and M. Sennour, “Metallic interconnects for SOFC: Characterisation of corrosion resistance and conductivity evaluation at operating temperature of differently coated alloys,” *Journal of Power Sources*, 171(2), (2007), 652-662.
- [136] W. Qu, L. Jian, J. M. Hill, and D. G. Ivey, “Electrical and microstructural characterization of spinel phases as potential coatings for SOFC metallic interconnects”, *Journal of Power Sources*, 157(1), (2006), 335-350.
- [137] K. Lee, S. Jin, J. Kang, S. Lee, J. Bae, “Development of Metal Supported Solid Oxide Fuel Cell Based on Interconnect Coating”, *ECS Transactions*, 68(1), (2015), 1721-1726.
- [138] M. Zahid, F. Tietz, D. Sebold, H.P. Buchkremer, “Reactive Coatings against Chromium Evaporation in Solid Oxide Fuel Cells”, *Proceedings Sixth European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, 2, (2004), 820-827.
- [139] J.-J. Choi, J. Ryu, B.-D. Hahn, C.-W. Ahn, J.-W. Kim, W.-H. Yoon, D.-S. Park, “Low temperature preparation and characterization of solid oxide fuel cells on FeCr-based alloy support by aerosol deposition”, *International of Journal Hydrogen Energy*, 39(24), (2014), 12878-12883.
- [140] J. H. Joo, G. M. Choi, “Simple fabrication of micro-solid oxide fuel cell supported on metal substrate”, *Journal of Power Sources*, 182(2), (2008), 589-593.
- [141] R. Vassen, D. Hathiramani, J. Mertens, V. a C. Haanappel, and I. C. Vinke, “Manufacturing of high performance solid oxide fuel cells (SOFCs) with atmospheric plasma spraying (APS)”, *Surface & Coatings Technology*, 202(3), (2007), 499-508.
- [142] X. He, B. Meng, Y. Sun, B. Liu, M. Li, “Electron beam physical vapor deposition of YSZ electrolyte coatings for SOFCs”, *Applied Surface Science*, 254(22), (2008), 7159-7164.
- [143] N. P. Brandon, D. Corcoran, D. Cummins, A. Duckett, K. El-Khoury, D. Haigh, R. Leah, G. Lewis, N. Maynard, T. McColm, R. Trezona, A. Selcuk, M. Schmidt, K. El-Khoury, “Development of Metal Supported Solid Oxide Fuel Cells for Operation at 500-600 °C”, *Journal of Fuel Cell Science and technology*, 13(3), (2004), 61-65.
- [144] A. Harvego, M.G. Mickellar, M.S. Sohal, J.E. O’Brien, J.S. Hareng, “System Evaluation and Economic Analysis of a Nuclear Reactor Powered High-Temperature Electrolysis Hydrogen-Production Plant”, *Journal of Energy Resources Technology*, 132(2), (2010),

- 1-9.
- [145] C. Brahim, "Conception et performances électrochimiques de matériaux nanostructurés pour piles à combustible à oxyde solide", Thèse de doctorat, Université Chimie ParisTech, (2006).
- [146] D. Perednis, "Solid oxide fuel cells with electrolytes prepared via spray pyrolysis", *Solid State Ionics*, 166(3-4), (2004), 229-239.
- [147] M. C. Tucker, "Progress in metal-supported solid oxide fuel cells: A review", *Journal of Power Sources*, 195(15), (2005), 4570-4582.
- [148] P. Blennow, J. Hjelm, T. Klemenso, A. Persson, K. Brodersen, A. Srivastava, H. Frandsen, M. Lundberg, S. Ramousse, M. Mogensen, "Development of Planar Metal Supported SOFC with Novel Cermet Anode", *ECS Transactions*, 25, (2009), 701-710.
- [149] Y.B. Matus, L.C. De Jonghe, C.P. Jacobson, S.J. Visco, "Metal-supported solid oxide fuel cell membranes for rapid thermal cycling", *Solid State Ionics*, 176, (2005), 443-449.
- [150] I. Vallarreal, C. Jacobson, A. Leming, Y. Matus, S. Visco, L. De Jonghe, "Metal-supported Solid Oxide Fuel Cells", *Electrochemical and Solid-State Letters*, 6(9), (2003), A178-A179.
- [151] S. Hui, D. Yang, Z. Wang, S. Yick, C. Decès-Petit, W. Qu, A. Tuck, R. Maric, D. Ghosh, "Metal-supported solid oxides fuel cells operated at 400-600°C", *Journal of Power Sources*, 167, (2007), 336-339.
- [152] H. Je Cho, G. Man Choi, "Fabrication and characterization of Ni-supported solid oxide fuel cell", *Solid State Ionics*, 180, (2009), 792-795.
- [153] A. Momma, Y. Kaga, K. Fuji, H. Hohjyo, M. Kanazawa, T. Okuo, U. Stimming, S.C. Singhal, H. Tagawa, W. Lehnert, "Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)", *The Electrochemical Society*, 97(40), (1997), 311-320.
- [154] J. Harris, Y. Yan, R. Bateni, O. Kesler, "Degradation of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ - $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  Cathodes on Coated and Uncoated Porous Metal Supports", *Fuel Cells*, (2016), 1-11.
- [155] Y. B. Matus, L. C. De Jonghe, C. P. Jacobson, S. J. Visco, "Rapid Thermal Cycling of Metal-Supported", *Solid Oxide Fuel Cell Membranes*, (2004)
- [156] L. Blum, L. G. J. Bert de Haart, J. Malzbender, N. H. Menzler, J. Remmel, R. Steinberger-Wilckens, "Recent results in Jülich solid oxide fuel cell technology development", *Journal of Power Sources*, 241, (2013), 477-485.

- 
- [157] T. Zhu, Z. Yang, M. Han, "Metal-Supported Solid Oxide Fuel Cell with  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  Cathode", *Journal of Electrochemical Society*, 163(2), (2016), F122–F125.
- [158] M.P. Pechini, "Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor", Brevet U.S. n°3 330 697, (1967).
- [159] L. Tai, P. A. Lessing, "Modified resin-intermediate processing of perovskite powders : Part I. Optimization of polymeric precursors", (1), (1992).
- [160] V. Agarwal, M. Liu, "Electrochemical Properties of  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_3$  Electrolyte Films Deposited on Ni- $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_3$  Substrates", *Journal of Electrochemical Society*, 144(3), (1996), 1035-1040.
- [161] H. Taguchi, H. Yoshioka, D. Matsuda, M. Nagao, "Crystal Structure of  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  Synthesized Using Poly(Acrylic Acid) ", *Journal of Solid State Chemistry*, 104(2), (1993), 460-463.
- [162] P. Lenormand, D. Caravaca, C. Laberty-Robert, F. Ansart, "Thick films of YSZ electrolytes by dip-coating process", *Journal of the European Ceramic Society*, 25(12), (2005), 2643-2646.
- [163] I. Maurin, P. Barboux, J.P. Boilot, "Crystallization of Perovskites from solutions, Materials Research Society Symposium", *Proceedings*, 453, (1997), 41.
- [164] I. Valente, "Application de la Chimie des Solutions à la Synthèse d'Oxydes Supraconducteurs", Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie Paris VI, (1989).
- [165] P. Lenormand, S. Castillo, J.-R. Gonzalez, C. Laberty-Robert, F. Ansart, "Lanthanum ferromanganites thin films by sol-gel process. Influence of the organic/inorganic R ratio on the microstructural properties", *Solid State Science*, 7, (2005), 159-163.
- [166] H. M. Rietveld, "Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement," *Acta Crystallographica*, 22(1), (1967), 151-152.
- [167] H.M. Rietveld, "A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures", *Journal Applied Crystallography*, 2, (1969), 65-71.
- [168] J. Zielinski, I. Zglinicka, L. Znak, Z. Kaszukur, "Reduction of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  with hydrogen", *Applied Catalysis A: General*, 381, (2010), 191-196.
- [169] C. I. H.Lin, Y.Chen, "The mechanism of reduction of iron oxide by hydrogen", *Thermochimica Acta*, 400(1-2), (2003), 61-67.
-

- [170] S S. Zhang, H. Yu, C. Li, S. Y. Lai, C. Li, G.-J. Yang, H. Sun, T. Wei, M. Liu, "Thermal sprayed high-performance porous metal-supported solid oxide fuel cells with nanostructured  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  cathodes", *Journal of Material Chemical A*, 4(19), (2016), 1-8.
- [171] T. Li, R. J. Brook, B. Derby, "Sintering of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  Gas Mixtures", *Journal of the European Ceramic Society*, 19(3), (1999), 399-405.
- [172] W. Kai, W. L. Jang, R. T. Huang, C. C. Lee, H. H. Hsieh, C. F. Du, "Air Oxidation of FeCoNi-Base Equi-Molar Alloys at 800–1000°C", *Oxidation of Metals*, 63, (2005), 169-192.
- [173] G. Jalilvand, M. A. Faghihi-Sani, "Fe doped Ni-Co spinel protective coating on ferritic stainless steel for SOFC interconnect application", *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(27), (2013), 12007-12014.
- [174] E. Campazzi, A. Jonas, B. Nysten, C. Burhin, "Revetement anti-corrosion nanostructure, structure le comprenant, procédé de protection anti-corrosion d'un substrat", Brevet WO 2009092940 A1, (2009).
- [175] J.P. Smit, P.C. Stair, K.R. Poeppelmeier, "Polymorphism in  $\text{Li}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$  Revisited", *Crystal Growth & Design*, 7(3), (2007), 521-525.
- [176] D. W. Luo, Z. S. Shen, "Oxidation behavior of Kovar alloy in controlled atmosphere", *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 21(6), (2008), 409-418.
- [177] T. Kase, "On the Equilibrium Diagram of the Iron-Cobalt-Nickel System", *164th Steel, Other Metals*, 16, (1927), 491-513.
- [178] H. Shen, W. Zhang, R. Wang, Z. Du, G. Liu, "Experimental Measurement of the Phase Equilibria of the Fe-Co-Ni Ternary System", *Proceedings of the 8th National Symposium Phase Diagrams*, 43, (1995), 60-61.
- [179] W. Köster, W.D. Haehl, "The Real Constitution Diagram and the Obtention of Equilibrium in the Ternary System Iron-Cobalt-Nickel", *Arch. Eisenhuettenwes.*, 40(7), (1969), 569-574.
- [180] G.V. Raynor, V.G. Rivlin, "Co-Fe-Ni" in "Phase Equilibria in Iron Ternary Alloys", *Journal of the Institute of Metals*, (1988), 247-255.
- [181] G. Selvaduray, "Utility of Ternary Phase Diagrams Glass compositions", Présentation SJSU, (2004).
- [182] D. Potoczna-Petru, L. Kepinski, "Reduction study of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  model Catalyst by electron

- microscopy”, *Catalysis Letters*, 73(1), (2001), 41-46.
- [183] B. Tomić-Tucaković, D. Majstorović, D. Jelić, S. Mentus, “Thermogravimetric study of the kinetics of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  reduction by hydrogen”, *Thermochimica Acta*, 541, (2012), 15-24.
- [184] B. V. L’vov, A. K. Galwey, “The mechanism and kinetics of NiO reduction by hydrogen”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 110, (2012), 601-610.
- [185] R. Chatterjee, S. Banerjee, S. Banerjee, D. Ghosh, “Reduction of Nickel Oxide Powder and Pellet by Hydrogen”, *Proceedings of the International Conference on Advances in Materials and Materials Processing*, 65(3), (2012), 265-273.
- [186] Q. Xu, S. Cheah, Y. Zhao, “Initial reduction of the NiO (100) surface in hydrogen”, *Journal of Chemical Physical*, 139, (2013), 024704.
- [187] C. Estournés, “Mise en forme de matériaux par frittage flash”, Techniques de l'Ingénieur IN56, (2006).
- [188] A. Pavia, “Etudes fondamentales pour la compréhension des mécanismes de densification des matériaux par la technologie Spark Plasma Sintering”, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, (2012).
- [189] J. Gauthier, “Le frittage flash (SPS) : de la réactivité à l’assemblage de batteries « tout solide”, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, (2012).
- [190] U. Anselmi-Tamburini, J. E. Garay, Z. A. Munir, “Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process”, *Materials Science and Engineering*, A407(1-2), (2005), 24-30.
- [191] G. Wang, J. Yang, and X. Jiao, “Microstructure and mechanical properties of Ti-22Al-25Nb alloy fabricated by elemental powder metallurgy,” *Materials Science and Engineering*, 654, (2016), 69-76.
- [192] C. Voisin, “Mise en forme et élaboration par Spark Plasma Sintering de nanocéramique à base de  $\text{BaTiO}_3$ . Etude du processus de recuit, de la diffusion de l’oxygène et obtention de condensateurs céramiques aux propriétés diélectriques optimisées”, Thèse de doctorat, Université de Paul Sabatier, (2013).
- [193] M. Carney, T.I. Mah, “Current Isolation in Spark Plasma Sintering of Conductive and Nonconductive Ceramics”, *Journal of the American Ceramic Society*, 91(10), (2008), 3448-3450.
- [194] S. Ovtar, S. Le Gallet, L. Minier, N. Millot, D. Lisjak, “Control of barium ferrite

- decomposition during spark plasma sintering: towards nanostructured samples with anisotropic magnetic properties”, *Journal of the European Ceramic Society*, 24(2), (2014), 337-346.
- [195] T. Misawa, N. Shikatani, Y. Kawakami, T. Enjoji, Y. Ohtsu, H. Fujita, “Observation of internal pulsed current flow through the ZnO specimen in the spark plasma sintering method”, *Journal of Material Science*, 44(6), (2008), 1641-1651.
- [196] V. Blaskov, V. Petkov, V. Rusanov, L. M. Martinez, B. Martinez, J. S. Muñoz, M. Mikhov, “Magnetic properties of nanophase  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  particles”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 162(2-3), (1996), 331-337.
- [197] Site internet “Gwyddion”, <http://gwyddion.net/download/user-guide/gwyddion-user-guide-fr.pdf>.
- [198] S. Visco, C. Jacobson, L. C. De Jonghe, P. Hou, “Alloy Supported SOFCs”, Présentation au Workshop SECA, Pittsburgh, (2002)
- [199] R R. Fernández-González, E. Hernández, S. Savvin, P. Núñez, A. Makradi, N. Sabaté, J.P. Esquivel, J. C. Ruiz-Morales, “A novel microstructured metal-supported solid oxide fuel cell”, *Journal of Power Sources*, 272, (2014), 233-238.
- [200] K. Kim, B. Kim, J. Son, J. Kim, H. Lee, J. Lee, J. Moon, “Characterization of the electrode and electrolyte interfaces of LSGM-based SOFCs”, *Solid State Ionics*, 177(19-25), (2006), 2155-2158.
- [201] M. Mori, T. Yamamoto, H. Itoh, H. Inaba, H. Tagawa, “Thermal expansion of nickel zirconia anodes in solid oxide fuel cells during fabrication and operation”, *Journal of The Electrochemical Society*, 145(4), (1998), 1374-1381.
- [202] H. Hayashi, T. Saitou, N. Maruyama, H. Inaba, K. Kawamura, M. Mori, “Thermal expansion coefficient of yttria stabilized zirconia for various yttria contents”, *Solid State Ionics*, 176, (2005), 613-619.
- [203] S.-D. Kim, H. Moon, S.-H. Hyun, J. Moon, J. Kim, H.-W. Lee, “Ni-YSZ cermet anode fabricated from NiO-YSZ composite powder for high performance and durability of solid oxide fuel cells”, *Solid State Ionics*, 178, (2007), 1304-1309.
- [204] D. Simwonis, F. Tietz, D. Stover, “Nickel coarsening in annealed Ni/8YSZ anode substrates for solid oxide fuel cells”, *Solid State Ionics*, 132, (2000), 241-251.
- [205] S.T. Aruna, M. Muthuraman, K.C. Patil, “Synthesis and properties of Ni-YSZ cermet: anode material for solid oxide fuel cells”, *Solids State Ionics*, 111, (1998), 45-51.

- [206] K.A. Khor, L.G. Yu, S.H. Chan, X.J. Chen, "Densification of plasma sprayed YSZ electrolytes by spark plasma sintering (SPS) ", *Journal of the European Ceramic Society*, 23, (2003), 1855-1863.
- [207] L Gao, J.S. Hong, S. Torre, "Bending strength and microstructure of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics densified by spark plasma sintering", *Journal of the European Ceramic Society*, 20(12), (2000), 2149-2152.
- [208] J. Ragani, "Élaboration par co-déformation de matériaux stratifiés alliage léger/verre métallique", Thèse de doctorat, Université de Grenoble Alpes, (2011).
- [209] W.H. Tuan, S.M. Liu, C.J. Ho, C.S. Lin, T.J. Yang, D.M. Zhang, Z.Y. Fu, J.K. Guo., "Preparation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Ni nanocomposite by pulse electric current and pressure less sintering", *Journal of the European Ceramic Society*, 25(13), (2005), 3125-3133.
- [210] T.S. Srivatsan, G. Guruprasad, D. Black, A. Petraroli, R. Radhakrishnan, T.S. Sudarshan, "Microstructural development and hardness of TiB<sub>2</sub>-B<sub>4</sub>C composite samples: Influence of consolidation temperature", *Journal of Alloys and Compounds*, 413(1-2), (2006), 63-72.
- [211] K. Morita, K. Hiraga, B.N. Kim, H. Yoshida, K. Hiraga, "Spark-Plasma-Sintering Condition Optimization for Producing Transparent MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel Polycrystal", *Journal of the American Ceramic Society*, 96(6), (2009), 1208-1216.
- [212] C. Morin, "Elaboration par frittage flash de composés céramique/ métal pour la protection balistique", Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, (2012).
- [213] A. Solovyev, I.V. Ionov, A.N. Kovalchuk, A.I. Kirdyashkin, "Sintering of Ni/YSZ Anode Layers for Metal-Supported Solid Oxide Fuel Cell", *Advanced Materials Research*, 1040, (2014), 155-160.
- [214] L. Holzer, B. Iwanschitz, T. Hocker, B. Munch, M. Prestat, D. Wiedenmann, U. Vogt, P. Holtappels, J. Sfeir, A. Mai, T. Graule, "Microstructure degradation of cermet anodes for solid oxide fuel cells: Quantification of nickel grain growth in dry and in humid atmospheres", *Journal of Power Sources*, 196 (3), (2011), 1279-1294.
- [215] S. Guillot, "Etude des paramètres principaux gouvernant les propriétés de conduction dans les apatites, électrolytes pour piles SOFC", Thèse de doctorat Université de Lille, (2009).

**Title :** Elaboration, shaping and characterization of electrochemical cells converting energy and working at high temperature (SOFC)

---

**Abstract :**

The works presented concern in the realization of a third generation of SOFC cell. The main problem is the shaping process of the cell which must allow obtaining a dense (high temperature) electrolyte associated with a porous metal (low temperature). In order to solve this issue, we propose an innovative approach consisting in developing and shaping, at high temperature, a stack of oxide precursors which will be reduced in a second step at moderate temperature to generate the metal parts.

The sol-gel route derived from the Pechini process, known to allow obtaining at low cost homogeneous samples of complex composition and controlled microstructure, was used to obtain the oxide precursors of the constituents of the cell. Their shaping was carried out by flash sintering, a technique selected for the speed of treatment allowing to control the densification, to preserve the microstructure and to limit the interfacial reactions during the assembly of different materials. The densification parameters and then the reduction conditions were optimized for each precursor before being transferred for the production of a half-cell. The departure of the oxygen results in an increase in the porosity without coalescence of the metal parts or detachment at the interfaces between constituents. Thus, the results presented validate the proposed approach showing the expected benefit of the use of oxide precursors allowing the dissociation of the shaping and densification step of the electrolyte from that of the obtaining of the porous metal.

After carrying out the electrochemical tests on the half-cell, the full cell will be produced the upscaling, facilitated by the use of adequate chemical processes will be considered.

---

**Key words :** Solid Oxide Fuel Cell (SOFC), porous metal support, sol-gel, flash sintering, reduction, physico-chemical characterizations.

**Discipline :** Sciences et Génie des Matériaux

**Laboratoire :** Institut Carnot CIRIMAT – Université de Toulouse

Bât. CIRIMAT, 118 route de Narbonne 31062 Toulouse Cedex 09

**Auteur :** Dalya Alkattan

**Titre :** Elaboration, mise en forme et caractérisations de cellules électrochimiques convertissant l'énergie et fonctionnant à haute température (SOFC)

**Directeurs de thèse :** Patrick Rozier et Pascal Lenormand

**Lieu et date de soutenance :** Université Toulouse 3 Paul Sabatier, le 25 mars 2016

---

**Résumé :**

Les travaux présentés s'intéressent à la réalisation de piles SOFC de 3<sup>ème</sup> génération. La problématique essentielle de cette configuration concerne le processus de mise en forme de la cellule devant permettre l'obtention d'un électrolyte dense (haute température) associé à un métal poreux (basse température). Afin de répondre à cette problématique, nous proposons une approche innovante consistant à élaborer et mettre en forme, à haute température, un empilement de précurseurs oxydes réduits dans une deuxième étape à température modérée pour générer les parties métalliques.

La voie sol-gel dérivée du procédé Pechini réputée pour permettre l'obtention à moindre coût d'échantillons homogènes de composition complexe et à microstructure contrôlée a permis d'obtenir les précurseurs oxydes des constituants de la cellule. Leur mise en forme a été réalisée par frittage flash, technique sélectionnée pour la rapidité de traitement permettant de contrôler la densification, préserver la microstructure et limiter les réactions interfaciales lors de l'assemblage de matériaux différents. Les paramètres de densification puis les conditions de réduction ont été optimisés pour chaque précurseur avant d'être transférés pour la réalisation d'une demi-cellule. Le départ de l'oxygène se traduit par une augmentation de la porosité sans coalescence des parties métallique ni décollement au niveau des interfaces entre constituants. Ainsi, les résultats présentés valident l'approche proposée montrant le bénéfice attendu de l'utilisation de précurseurs oxydes permettant la dissociation de l'étape mise en forme et densification de l'électrolyte de celle de l'obtention du métal poreux. Après réalisation des tests électrochimiques sur la demi-cellule, la réalisation d'une cellule complète pourra être proposée avant d'envisager un transfert d'échelle, rendu possible par l'utilisation de procédés facilement industrialisables.

---

**Mots-Clés :** Pile à combustible SOFC, support métallique poreux, sol-gel, frittage flash, réduction, caractérisations physico-chimiques.