



HAL
open science

Développement d'un procédé de coulage en bande séquentiel en voie aqueuse pour la mise en forme de cellules SOFC

Laura Parvaix

► **To cite this version:**

Laura Parvaix. Développement d'un procédé de coulage en bande séquentiel en voie aqueuse pour la mise en forme de cellules SOFC. Matériaux. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2023. Français. NNT : 2023TOU30249 . tel-04503110

HAL Id: tel-04503110

<https://theses.hal.science/tel-04503110>

Submitted on 13 Mar 2024

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'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE
Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier**

**Présentée et soutenue par
Laura PARVAIX**

Le 17 novembre 2023

**Développement d'un procédé de coulage en bande séquentiel en
voie aqueuse pour la mise en forme de cellules SOFC**

Ecole doctorale : **SDM - SCIENCES DE LA MATIERE - Toulouse**

Spécialité : **Sciences et Génie des Matériaux**

Unité de recherche :

**CIRIMAT - Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des
Matériaux**

Thèse dirigée par
Patrick ROZIER et Pascal LENORMAND

Jury

M. Fabrice ROSSIGNOL, Rapporteur
Mme Annie LE GAL LA SALLE, Rapporteur
Mme Armelle RINGUEDE, Examinatrice
M. Christophe TURPIN, Examineur
M. Patrice TOCHON, Examineur
M. Patrick ROZIER, Directeur de thèse
M. Pascal LENORMAND, Co-directeur de thèse
M. Patrice BACCHIN, Président

Remerciements

Ce manuscrit est le fruit de trois années de thèse de doctorat au sein du Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux - UMR 5085 CNRS UT3 Toulouse-INP. Cette période a été enrichissante tant sur le plan professionnel que personnel. Je souhaite exprimer ma gratitude envers les personnes qui ont contribué à cette réalisation.

Je tiens à remercier Christophe Laurent, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire et Marie-Noëlle Menu pour son accueil dans l'équipe Revêtements et Traitements de Surface.

Un immense merci à Patrick Rozier pour avoir dirigé cette thèse. Ses nombreux conseils, sa bienveillance et son engagement constant ont été une source de motivation essentielle dans la réussite de ces travaux. Merci pour les nombreuses heures de relecture ! Je tiens également à remercier Pascal Lenormand pour son encadrement et son soutien tout au long de cette période.

Je souhaite également remercier M. Patrice Bacchin pour sa présidence du jury. Également, je remercie Mme Annie Le Gal La Salle et M. Fabrice Rossignol pour avoir rapporté et juger mes travaux de thèse. Mes remerciements vont également à Mme Armelle Ringuedé et M. Patrice Tochon pour avoir examiné ce projet de recherche. Les discussions très variées et enrichissantes que nous avons eues autour de mon travail resteront un excellent souvenir pour moi.

Un grand merci à Florence Ansart et Sandrine Duluard pour avoir accompagné l'évolution du projet et prodigué de nombreux conseils.

Merci à Christophe Turpin pour m'avoir accueilli au sein de la Plateforme Hydrogène de Toulouse et d'avoir accepté d'examiner mes travaux de thèse. J'en profite pour remercier vivement toutes les personnes travaillant au sein de la plateforme, pour leur aide et nos nombreux échanges.

Je voudrais exprimer ma reconnaissance envers tous ceux qui ont été présents au quotidien : membres permanents, doctorants et amis. Très grand merci à tous les stagiaires pour leur travail qui a contribué à la réussite de ces travaux.

Enfin, je souhaite remercier mon compagnon Adrien qui m'a supportée et épaulée tout au long de mes études et qui a su me motiver dans les moments les plus difficiles. Enfin merci à mes chats pour leur soutien, installés fidèlement sur mes genoux durant la rédaction de ce manuscrit.

Abréviations

PAC	Pile A Combustible
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
SRU	Serial Repeat Unit
PAA	Polyacrylique
PVA	Alcool Polyvinylique
PEG	Polyéthylèneglycol
TDDE	2,4,7,9-Tetramethyl-5-Decyne-4,7-Diol Ethoxylate
PMMA	Polyméthacrylate de Méthyle
PE	Polyéthylène
8YSZ	Zircone Stabilisée à L'yttrium à 8%Mol
10GDC	Cérine Gadolinée à 20%Mol
LNO	Nickelate De Lanthane $\text{La}_2\text{NiO}_4+\Delta$
MEK/EtOH	Méthyléthylcétone/Ethanol
Acac	Acétylacétone
CTE	Coefficient D'expansion Thermique
DBL	Diffusion Barrier Layer
OCV	Open Circuit Voltage
ASR	Area Specific Resistance

Table des matières

Introduction générale	7
------------------------------------	----------

Chapitre I – Généralités et bibliographie

Introduction	12
I.1 Principe de fonctionnement de la pile SOFC.....	14
I.2 Matériaux de cœur de pile	17
I.2.1 Electrolyte.....	18
I.2.2 Anode	22
I.2.3 Cathode	24
I.3 Des matériaux à la cellule élémentaire : problématiques d'assemblage	26
I.3.1 Présentation des différentes configurations de cellules SOFC.....	26
I.3.2 Optimisation des performances des cellules AS-SOFC.....	28
I.3.3 Problématique matériaux pour l'assemblage des cellules MS-SOFC	29
I.4 Méthodes d'élaboration de cellules SOFC.....	32
I.4.1 Etat de l'art des procédés de fabrication de SOFC.....	32
I.4.2 Dépôt de revêtements par trempage-retrait	34
I.4.3 Coulage en bande et sérigraphie	37
I.5 Conclusion	47

Chapitre II – Problématique du transfert d'échelle : Vers nos travaux

Introduction	56
II.1 Procédé de fabrication conventionnel	56
II.1.1 Stratégie d'élaboration de la cellule.....	57
II.1.2 Elaboration de l'anode par pastillage.....	58
II.1.3 Dépôts par dip-coating	60
II.1.4 Discussion sur le procédé d'élaboration	67
II.2 Vers le développement d'un procédé à bas coût et « ecofriendly »	69
II.3 Conclusion	72

Chapitre III – Elaboration de barbotines en phase aqueuse avec additifs non toxiques

Introduction	78
III.1 Caractérisation des matériaux de cœur de pile	79
III.1.1 Caractérisations des poudres	79
III.1.2 Stabilité en température des poudres et interface cathode/électrolyte	85
III.2 Elaboration de la barbotine d'électrolyte	91
III.2.1 Optimisation de la formulation	92
III.2.2 Comportement thermique	105
III.2.3 Optimisation de la compacité à cru.....	108
III.2.4 Stabilité et comportement au coulage	110
III.3 Transfert de méthode pour les barbotines de la couche barrière de diffusion et d'anode	115
III.3.1 Adaptation de la dispersion	116
III.3.2 Formulation des barbotines	120
III.3.3 Stabilité et étude du coulage des barbotines.....	121
III.3.4 Comportements au frittage des bandes.....	123
III.4 Optimisation de la barbotine pour le support mécanique	127
III.5 Conclusion	132

Chapitre IV – Elaboration d'une cellule AS-SOFC par coulage en bande et sérigraphie

Introduction	138
IV.1 Cellule simplifiée cathode/électrolyte/anode	138
IV.1.1 Elaboration de la demi-cellule anodique	138
IV.1.2 Dépôt du revêtement cathodique par sérigraphie	148
IV.2 Préparation et caractérisations de la cellule simplifiée	153
IV.3 Mise en forme par coulage en bande séquentiel	157
IV.3.1 Présentation des différentes configurations de cellules SOFC	158
IV.3.2 Tests électrochimiques et caractérisations post-mortem	168
IV.4 Cellule AS-SOFC par ajout d'une couche d'anode structurale	176
IV.4.1 Couche d'anode structurale	176
IV.4.2 Assemblage et caractérisation de la cellule AS-SOFC	184
IV.5 Conclusion	191

Chapitre V – vers le changement d'échelle et les SOFC métal support

Introduction	196
PARTIE 1 : CHANGEMENT D'ECHELLE POUR LA CONFIGURATION AS-SOFC	197
V.1 Changement de forme pour la configuration SOFC anode support	197
V.2 Changement d'échelle pour la configuration SOFC anode support	198
V.2.1 Etude du séchage de barbotines aqueuses pour le coulage séquentiel	199
V.2.2 Déliantage et cofrittage	206
V.3 Conclusion et perspectives	209
PARTIE 2 : VERS LA CELLULE MS-SOFC PAR COULAGE EN BANDE SEQUENTIEL	211
V.4 Stratégie du procédé	212
V.5 Oxyde précurseur du métal support	213
V.6 Formulation de la barbotine	216
V.6.1 Dispersant	217
V.6.2 Autres additifs	218
V.7 Coulage séquentiel	221
V.8 Etude du cofrittage	222
V.9 Comportement des demi-cellules anodiques sous H₂.....	231
V.10 Conclusion et perspectives	237
Conclusion générale.....	241
Annexe.....	246

Introduction générale

En décembre 2019, la Commission européenne a dévoilé le Pacte Vert pour l'Europe, avec pour objectif central de parvenir à la neutralité carbone d'ici 2050. Pour atteindre cette neutralité, outre la réduction de la consommation, il est essentiel de remplacer progressivement les sources d'énergie fossiles par des alternatives durables et à faible émission de carbone. Bien que l'électricité produite à partir des énergies renouvelables ou du nucléaire soit appelée à jouer un rôle essentiel dans le futur mix énergétique mondial, certains usages actuels de l'énergie, tels que la mobilité lourde et longue distance et certains procédés industriels, ne peuvent pas être facilement électrifiés.

C'est dans ce contexte que l'hydrogène émerge comme une solution prometteuse, offrant la possibilité de remplacer les carburants issus des énergies fossiles. L'hydrogène est considéré comme un vecteur énergétique, car une fois produit, il peut être stocké, transporté et utilisé pour générer de l'énergie à l'aide de piles à combustible.

Traditionnellement, l'hydrogène était principalement utilisé dans certaines industries et produit à partir d'énergies fossiles, ce qui est connu sous le nom d'hydrogène gris. Cependant, pour que cette filière soit réellement pertinente dans la transition énergétique, l'objectif est désormais de produire de l'hydrogène vert en utilisant l'électrolyse de l'eau, elle-même utilisant de l'électricité décarbonée ou renouvelable. En ce sens, le plan européen REPowerEU vise à produire de l'énergie propre et à diversifier ses approvisionnements énergétiques avec une augmentation de la capacité d'électrolyse de 1,75GW/an à 100GW/an en 2030. L'hydrogène est aussi une solution prometteuse pour décarboner la mobilité lourde avec des prévisions d'utilisation de piles à combustible pour 55% des camions et 25% des bus en 2050. La France soutient activement cette filière et s'est fixée trois objectifs ambitieux d'ici 2030 avec le Plan d'Investissement d'Avenir (PIA4) et le Plan France 2030 : décarboner l'industrie pour contribuer à la neutralité carbone, développer les mobilités et soutenir la recherche et la formation dans ce domaine. La transition de l'hydrogène gris à l'hydrogène vert pourrait permettre à la France de réduire ses émissions de CO₂ de 6 millions de tonnes par an¹⁻⁴. En Occitanie, le développement de la filière Hydrogène est le plus ambitieux à l'échelle régionale

et concerne le développement de la mobilité lourde « hybride » (ferroviaire batterie/piles à combustible), l'opération « Hyport », l'avion bas carbone et aussi la création du « Technocampus Hydrogène »⁵. La majorité de ces travaux de thèse a été développée au sein de la Plateforme Hydrogène dans le cadre du projet PACAERO soutenu par la région avec le programme FEDER⁶.

Les piles à combustible (PAC) représentent une technologie clé pour l'utilisation de l'hydrogène dans différents secteurs. Elles permettent de convertir la réaction électrochimique entre l'hydrogène et l'oxygène en électricité, vapeur d'eau et chaleur. Les PAC offrent un rendement élevé et proposent une alternative propre et efficace aux moteurs thermiques. Parmi les différentes technologies de PAC, les piles à oxyde solide (Solid Oxide Fuel Cell - SOFC) se distinguent par leur fonctionnement à des températures élevées, généralement entre 700 et 1000°C, ce qui leur permet de bénéficier d'avantages bien spécifiques. D'une part, la haute température de fonctionnement permet, en attendant la production et le déploiement de l'approvisionnement en H₂, une grande versatilité de choix de combustibles en permettant le reformage de gaz naturels sans nécessité de catalyseur à base de métaux nobles. D'autre part, les SOFC fournissent de la chaleur exploitable en cogénération, augmentant le rendement à hauteur de 80%. Ces systèmes ont également la particularité d'être réversibles, donc de fonctionner en mode pile pour produire de l'électricité ou en mode électrolyseur pour produire de l'hydrogène^{7,8}.

Cependant, malgré leur potentiel, les SOFC font face à certains défis qui entravent leur commercialisation à grande échelle. L'un des obstacles est le pendant d'un des avantages et concerne la température de fonctionnement élevée qui engendre des défis en termes de conception, durabilité et assemblage des matériaux. Le second est lié au coût de production incluant un procédé énergivore et des matériaux onéreux voire critiques pour certains. Ces deux aspects sont étroitement liés et nécessitent des avancées significatives pour rendre les SOFC compétitives sur le marché de l'énergie. Le développement des SOFC implique ainsi de diminuer la quantité des matériaux ou de trouver des matériaux moins chers, durables et recyclables mais aussi de proposer des méthodes de production plus efficaces et respectueuses de l'environnement⁹.

Pour surmonter ces défis, les travaux présentés se concentrent sur le développement d'un procédé de fabrication de SOFC basé sur la méthode de coulage en bande séquentiel utilisant des barbotines à base aqueuse avec des additifs non toxiques et visant à réduire le nombre de traitements thermiques. Afin de se focaliser sur le procédé, les matériaux modèles dans la gamme de température de fonctionnement visée tels que le nickelate de lanthane $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (cathode), la zircone yttrée 8YSZ (électrolyte) et le cermet Ni-8YSZ (anode) ont été sélectionnés.

Ce manuscrit se divise en cinq parties. Le premier chapitre est consacré au fonctionnement des SOFC afin de décrire les différents constituants et de détailler leur cahier des charges pour présenter les problématiques d'assemblage et les méthodes d'élaboration. Le deuxième chapitre décrit la fabrication de cellules anode support (AS-SOFC) par la méthode de trempage retrait et pressage uniaxial réalisés pour identifier les paramètres « procédés » nécessaires à contrôler et définir la stratégie de développement et d'adaptation du coulage en bande et cofrittage pour l'élaboration la demi-cellule anodique entière en un seul traitement thermique, couche barrière de diffusion incluse. Le troisième chapitre détaille pour chaque constituant de la demi-cellule anodique l'optimisation de la formulation de barbotines aqueuses ainsi que leur comportement lors du coulage en bande séquentiel. Les conditions de traitements thermiques nécessaires au déliantage puis cofrittage permettant d'obtenir la cellule et ses caractérisations électrochimiques font l'objet du quatrième chapitre. Enfin, le cinquième chapitre est consacré aux perspectives d'évolutions du procédé développé au cours de ces travaux. Le changement d'échelle et ses problématiques sont discutés pour obtenir des cellules se rapprochant des standards commerciaux et la faisabilité du transfert de ce procédé pour la fabrication de cellules métal support (MS-SOFC) est étudiée.

1. L'hydrogène et ses avantages. *Ministères Écologie Énergie Territoires*, <https://www.ecologie.gouv.fr/lhydrogene-et-avantages> (2021), consulté août 2023.
2. Hydrogène vert : mythe ou réalité ? *RTE*, <https://www.rte-france.com/wiki-energie/hydrogene-vert-mythe-realite> (2022), consulté août 2023.
3. Qu'est-ce que la neutralité carbone et comment l'atteindre d'ici 2050 ? *Parlement européen*, <https://www.europarl.europa.eu/news/fr/headlines/society/20190926STO62270/qu-est-ce-que-la-neutralite-carbone-et-comment-l-atteindre-d-ici-2050> (2019), consulté août 2023.
4. « France 2030 » : cap sur la transition écologique. *Ministères Écologie Énergie Territoires* <https://www.ecologie.gouv.fr/france-2030-cap-sur-transition-ecologique> (2021), consulté août 2023.
5. Région Occitanie / Pyrénées-Méditerranée. *Vig'Hy*, <https://vighy.france-hydrogene.org/annuaire-des-acteurs/region-occitanie-pyrenees-mediterranee/> (2023), consulté août 2023.
6. Plateforme Hydrogène. *LAPLACE*, <https://www.laplace.univ-tlse.fr/plateforme-hydrogene/> (2023), consulté août 2023.
7. Rissman, J. *et al.* Technologies and policies to decarbonize global industry: Review and assessment of mitigation drivers through 2070. *Appl. Energy* **266**, 114848 (2020).
8. Stevens, P. *et al.* Piles à combustible. 31 (2000).
9. Singh, M. *et al.* Solid oxide fuel cell: Decade of progress, future perspectives and challenges. *Int. J. Hydrog. Energy* **46**, 27643–27674 (2021).

Chapitre I

Généralités et bibliographie

Table des matières

Introduction	12
I.1 Principe de fonctionnement de la pile SOFC	14
I.2 Matériaux de cœur de pile	17
I.2.1 Electrolyte.....	18
I.2.2 Anode	22
I.2.3 Cathode	24
I.3 Des matériaux à la cellule élémentaire : problématiques d'assemblage	26
I.3.1 Présentation des différentes configurations de cellules SOFC.....	26
I.3.2 Optimisation des performances des cellules AS-SOFC.....	28
I.3.3 Problématique matériaux pour l'assemblage des cellules MS-SOFC	29
I.4 Méthodes d'élaboration de cellules SOFC.....	32
I.4.1 Etat de l'art des procédés de fabrication de SOFC.....	32
I.4.2 Dépôt de revêtements par trempage-retrait	34
I.4.3 Coulage en bande et sérigraphie	37
I.5 Conclusion	47

Introduction

Les piles à combustible (PAC) sont des dispositifs électrochimiques produisant un courant électrique et de la chaleur par la réaction d'oxydation d'un combustible et de réduction d'un comburant. Lorsque l'hydrogène H_2 et l'oxygène O_2 sont respectivement le combustible et le comburant, l'eau est le seul produit de réaction. Ce système est donc un générateur d'énergie « propre » puisqu'il n'émet pas de gaz à effet de serre et qu'il ne puise pas dans des énergies fossiles. De plus, le rendement de conversion énergétique des piles à combustible (voisin de 60%)¹, est supérieur à celui des moteurs thermiques (proche de 40%)^{2,3}. Le fort rendement des piles à combustible est lié à la conversion directe de l'enthalpie libre de réaction en énergie électrique. Ce rendement, dans le cas des PAC haute température, augmente jusqu'à 80% avec l'utilisation de la chaleur de réaction (mode cogénération).

La PAC est composée de cellules élémentaires dans lesquelles les réactions électrochimiques se produisent. Deux électrodes sont de part et d'autre d'un électrolyte qui sépare le combustible et le comburant pour empêcher la réaction directe entre l'hydrogène et l'oxygène qui provoquerait un court-circuit chimique. L'électrode à comburant, appelée cathode, est le siège de la réaction de réduction de l'oxygène et l'électrode à combustible, appelée anode, est le siège de la réaction d'oxydation de l'hydrogène. Ces cœurs de pile sont complétés par des interconnecteurs pour collecter le courant, distribuer les gaz et évacuer l'eau produite. L'ensemble forme un élément de répétition élémentaire (Serial Repeat Unit, SRU) ensuite empilé pour former la pile à combustible utilisable (**Figure 1**). Il existe différentes technologies reposant sur le même principe mais qui se distinguent par la nature des espèces échangées, la température de fonctionnement et leur domaine d'application.

Parmi ces différentes technologies, les PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cells) et les SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) sont les plus développées et commercialisées. Les PEMFC possèdent un électrolyte solide consistant en une membrane polymère échangeuse de protons H^+ via des groupements acides. La membrane, support mécanique des électrodes sur chacune de ses faces, possède une épaisseur entre 50 et 150 μm . Les PEMFC fonctionnent entre 25 et 80°C et leur rendement est compris entre 50 et 60%. Facile à assembler, elles sont conçues pour le domaine du transport pour leur rapidité de mise en fonctionnement et leur

faible température de fonctionnement. Un inconvénient majeur réside dans leur coût élevé principalement lié à l'utilisation de platine pour la catalyse des réactions aux électrodes.

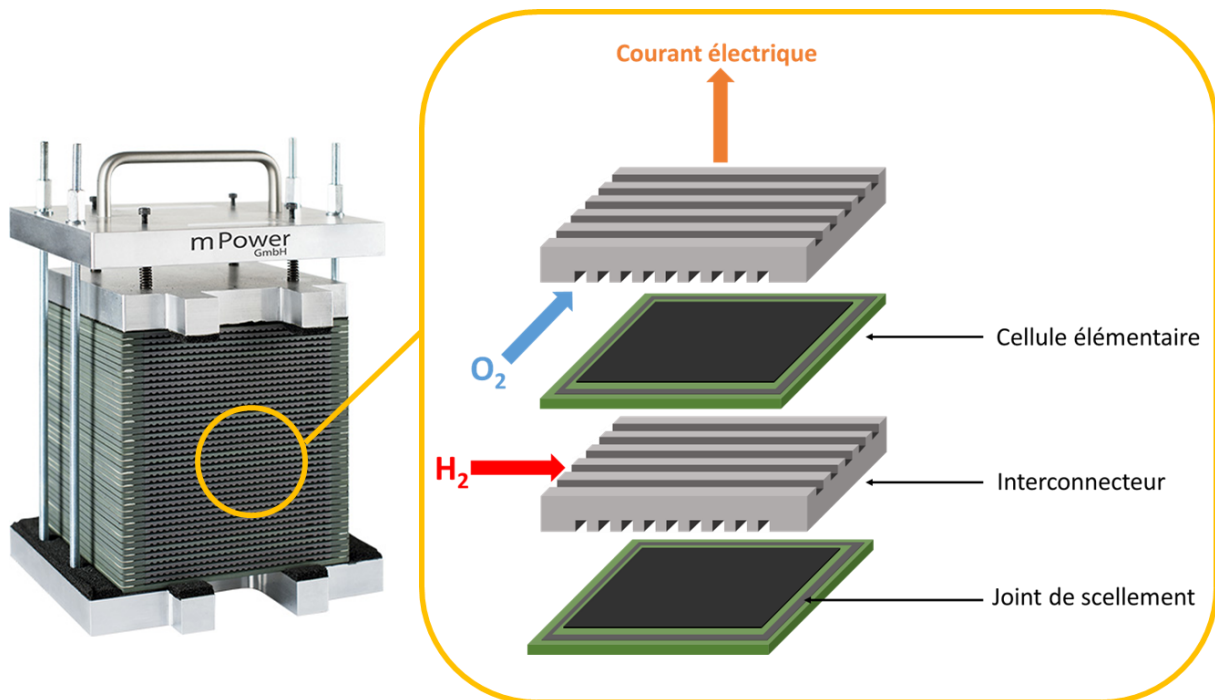


Figure 1 : Stack de pile à combustible type SOFC (mPower GmbH ¹) et schématisation de l'empilement des cellules élémentaires.

Les SOFC sont des systèmes multicouches de céramiques dont le fonctionnement est optimal entre 700 et 1000°C. Cette température, nécessaire pour activer les réactions chimiques et la conductivité des matériaux, bien qu'élevée et induisant des contraintes spécifiques en terme de sélection des matériaux et d'assemblage des constituants confère cependant des avantages sur les autres types de PAC :

- Pas de catalyseur coûteux nécessaire
- Possibilité d'utiliser des hydrocarbures comme combustible
- Utilisation de la chaleur émise par la production de vapeur d'eau et donc augmentation du rendement jusqu'à 80% ⁴.

Les travaux présentés dans ce manuscrit portant exclusivement sur l'étude des piles SOFC, une description plus détaillée est nécessaire.

I.1. Principe de fonctionnement de la pile SOFC

La **Figure 2** illustre le fonctionnement de la cellule élémentaire dans le cas où l'électrolyte est conducteur anionique avec l'hydrogène comme combustible et l'oxygène en comburant ⁵.

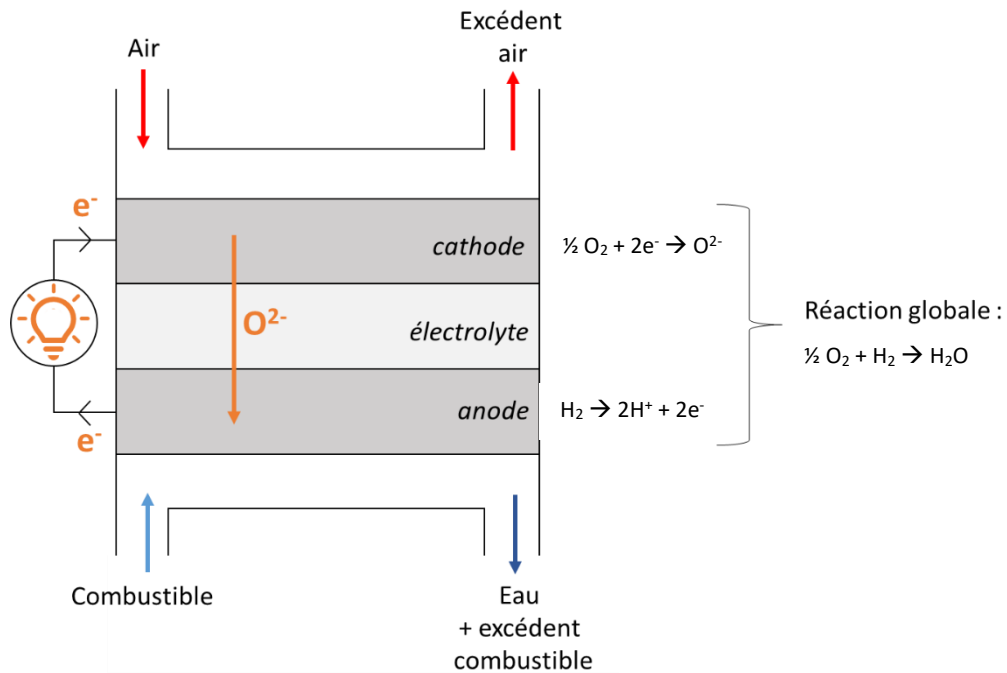


Figure 2 : Schéma du principe de fonctionnement d'une pile à combustible de type SOFC.

A l'anode le combustible (H_2) est oxydé libérant des protons et des électrons (**réaction 1**). Les électrons circulent dans le circuit externe vers la cathode où s'opère la réduction du comburant (O_2) (**réaction 2**). L'ion O^{2-} ainsi formé migre à travers l'électrolyte vers l'anode pour assurer la compensation des charges et réagit avec les protons pour former de l'eau. L'équation bilan (**réaction 3**) auquel doit être ajoutée la formation d'électricité et de chaleur présente une enthalpie libre $\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ$ caractérisée dans le cas de l'utilisation de H_2 et O_2 par un potentiel électrochimique dérivé de la formule de Nernst (**équation 4**)



Lorsque le combustible s'oxyde à l'anode, des électrons sont libérés et circulent dans le circuit externe pour produire de l'électricité. Pour maintenir l'électroneutralité du système, les anions chargés négativement, O^{2-} , diffusent vers l'anode. La diffusion des anions est favorisée par la structure cristalline spécifique de l'électrolyte.

Le potentiel électrochimique E d'une SOFC avec l'hydrogène comme combustible peut être exprimé avec l'équation de Nernst :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{p_{H_2} p_{O_2}^{0,5}}{p_{H_2O}} \quad (4)$$

Où,

$$E^0 = \frac{-\Delta G^0}{nF} \quad (5)$$

E^0 est le potentiel à l'équilibre (à intensité de courant nulle), $-\Delta G^0$ est l'enthalpie libre standard, $R = 8,314 \text{ J/mol.K}$ (constante des gaz parfaits), $F = 96485 \text{ C/mol}$ (constante de Faraday) et n est le nombre d'électrons échangés. p_{H_2} , p_{O_2} et p_{H_2O} représentent respectivement les pressions partielles en hydrogène, oxygène et en vapeur d'eau. Le potentiel à l'équilibre E est aussi connu sous le nom de force électromotrice (fem) ou de tension en circuit ouvert (OCV). Dans les conditions standards, $\Delta G^0 = -237 \text{ kJ/mol}$, ce qui correspond à un potentiel standard $E^0 = 1,23 \text{ V}$ à 298 K ². L'OCV peut être calculé suivant l'équation de Nernst (4) en considérant l'enthalpie libre de réaction à la température de fonctionnement et la composition des gaz dans les compartiments (en particulier la quantité d'eau dans le compartiment anodique).

En fonctionnement, la tension et les performances de la cellule sont modifiées par un ensemble de phénomènes liés au procédé de fabrication et d'assemblage de la pile et inhérents aux matériaux et au principe même de fonctionnement⁶. En circuit ouvert, le potentiel mesuré devrait être exactement celui calculé par la loi de Nernst mais des déviations sont souvent attribuées à des fuites de gaz à travers la membrane dues à des fissures dans l'électrolyte ou à un scellement pas totalement étanche dans le stack. Les matériaux sont sources de surtensions ou de résistances liées à leur nature et leur microstructure :

- Surtension d'activation (η_{act}) : correspond à l'énergie permettant d'initier les réactions électrochimiques aux électrodes. Sa valeur dépend de l'activité catalytique des matériaux d'électrodes vis-à-vis des réactions d'oxydation de l'hydrogène et de réduction de l'oxygène et de la microstructure en particulier la densité volumique de points de triple contact (interfaces gaz/conducteur ionique/conducteur électronique). Plus la quantité de points de triple contact augmente, plus les performances augmentent.
- Surtensions de concentration (η_{conc}) : générées par le transport de matière (gaz) dans les électrodes au travers des pores, en surface et en volume des matériaux d'électrodes ⁷. Elles dépendent du matériau, de la morphologie de l'électrode et de la composition de la phase gazeuse. Elles sont souvent négligées puisqu'il y a généralement une forte diffusion gazeuse à haute température grâce à des microstructures d'électrodes adaptées. Pourtant, des études comme celles de *Shi et al.* ⁸ montrent une perte de performances de 30% lorsque l'épaisseur de l'anode est augmentée de 300 à 1800 μm , en présence d'une atmosphère à faible concentration en combustible (20% H_2 , 80% H_2O).
- Résistance ohmique (R_e) : Elle correspond aux limites de conduction ionique de l'électrolyte solide utilisé et dépend de sa nature, de son épaisseur et de sa microstructure.

Donc, à courant non nul, la tension aux bornes de la cellule (U) peut s'écrire selon l'équation 6 :

$$U = E - IR_e - (\eta_{act} + \eta_{conc})_{anode} - (\eta_{act} + \eta_{conc})_{cathode} \quad (6)$$

L'amélioration des performances de la pile à combustible à oxyde solide (SOFC) peut être obtenue en minimisant les résistances et les surtensions induites par les différents composants de la cellule. Cela nécessite une recherche approfondie sur les matériaux utilisés, la microstructure de chaque composant et les conditions de fonctionnement.

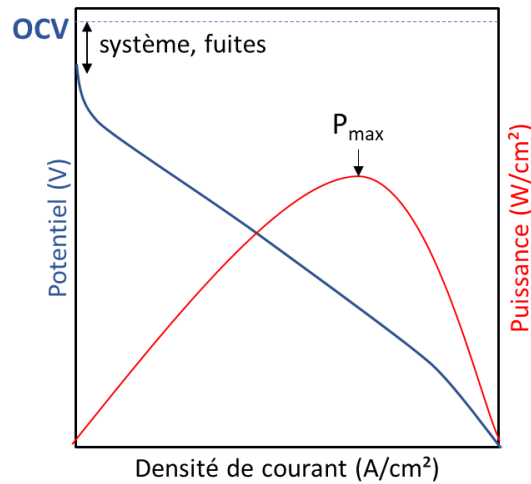


Figure 3 : Courbes i/V et i/P d'une pile à combustible

Les performances sont évaluées en traçant des courbes de potentiel et de densité de puissance en fonction de la densité de courant (j/V et j/P respectivement), comme illustré dans la **Figure 3**. La courbe j/P présente un maximum, représentant le point de fonctionnement électrique optimal (P_{\max}) de la cellule. Les densités de puissance visées dépendent de l'application et de la technologie de SOFC et varient entre 0,5 et 1W/cm¹.

Pour maximiser la densité de puissance, il est crucial de minimiser les résistances internes de la cellule, telles que la résistance ohmique des différentes couches, ainsi que la résistance de transfert des espèces réactives aux interfaces. La sélection de matériaux appropriés avec une conductivité ionique élevée, une catalyse efficace et une compatibilité avec les conditions de fonctionnement est essentielle pour réduire les résistances. De plus, l'optimisation de la microstructure des électrodes, en contrôlant la taille des grains, la porosité et la distribution des phases, permet d'améliorer les performances et de réduire les surtensions. La qualité de l'assemblage entre les couches et des joints de scellement entre les SRU est également cruciale pour minimiser les résistances et les fuites de gaz indésirables.

1.2 Matériaux de cœur de pile

Le cœur de pile des SOFC est constitué d'une électrode à oxygène (cathode), d'une électrode à hydrogène (anode) et d'un électrolyte. Les propriétés, microstructures et nature des matériaux répondent à des critères spécifiques à chacune des couches.

I.2.1 Electrolyte

Le cahier des charges de l'électrolyte est décrit dans le **Tableau 1**. L'électrolyte doit être stable sur un large domaine de pression partielle en oxygène et il doit être inerte sous atmosphère réductrice à la température de fonctionnement. Sa conductivité électronique doit être minimale pour éviter tout court-circuit mais il doit présenter une bonne conductivité anionique.

Tableau 1: Cahier des charges partiel de l'électrolyte de SOFC à la température de fonctionnement (700-1000°C)

Domaine de stabilité (T)	20-1000°C
Domaine de stabilité (pO₂)	pO ₂ ≈ 10 ⁻²¹ atm côté anodique pO ₂ ≈ 0,2 à 1 atm côté cathodique
Conductivité électronique	<10 ⁻⁴ S.cm ⁻¹
Conductivité ionique	≥ 10 ⁻² S.cm ⁻¹

L'électrolyte doit être compatible chimiquement avec les autres matériaux de la cellule en particulier aux températures d'élaboration et de mise en forme (jusqu'à 1500-1600°C), mais également en fonctionnement. Pour éviter toute contrainte mécanique entraînant des fissures et de la délamination aux interfaces, les coefficients d'expansion thermique (CET) des différents matériaux de la pile doivent être aussi proches que possible. Le CET des matériaux d'électrolyte, de l'ordre de 10-13.10⁻⁶ K⁻¹, est bien souvent le plus limitant.

L'électrolyte agissant comme séparateur mécanique des électrodes doit être imperméable aux gaz des compartiments cathodiques et anodiques aux températures de fonctionnement de la cellule et doit donc être dense, sans porosité ouverte et interconnectée. Tout défaut (fissure ou porosité trop importante) impactera directement les performances de la cellule. En effet, selon l'équation de Nernst (eq 4), la tension de la cellule en circuit ouvert (OCV) dépend de la différence de pression partielle en oxygène dans les compartiments cathodiques et anodiques. La membrane électrolytique doit donc être suffisamment fine pour minimiser la résistance ohmique, tout en assurant l'étanchéité aux gaz. La taille de grain et en particulier le nombre de joints de grains va impacter la résistance de l'électrolyte. Plus les grains seront

petits, plus la résistance du séparateur va augmenter car les joints de grains sont hautement résistifs à la diffusion ionique ⁹.

Les matériaux majoritairement étudiés sont de structure type fluorine. Les matériaux à base d'oxyde de zirconium et de cérium sont les plus répandus et seront utilisés dans ces travaux ¹⁰.

- La zircone yttriée YSZ

La zircone, une fois stabilisée à l'yttrium, est largement utilisée en tant qu'électrolyte pour pile à combustible type SOFC. Comme le montre le diagramme de phase en **Figure 4**, la substitution d'un minimum de 16% cationique de zirconium par de l'yttrium permet de stabiliser la structure cubique de la zircone à température ambiante.

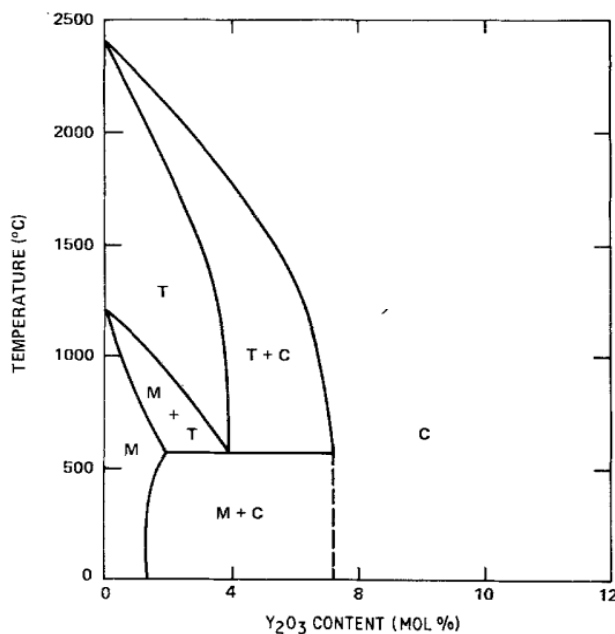


Figure 4 : Diagramme de phase du système ZrO_2 - Y_2O_3 ⁹

La structure, de type fluorine (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$), est représentée en **Figure 5**. Les anions O^{2-} sont au centre des sites tétraédriques du réseau cubique face centré formé par les cations Zr^{4+} ou Y^{3+} .

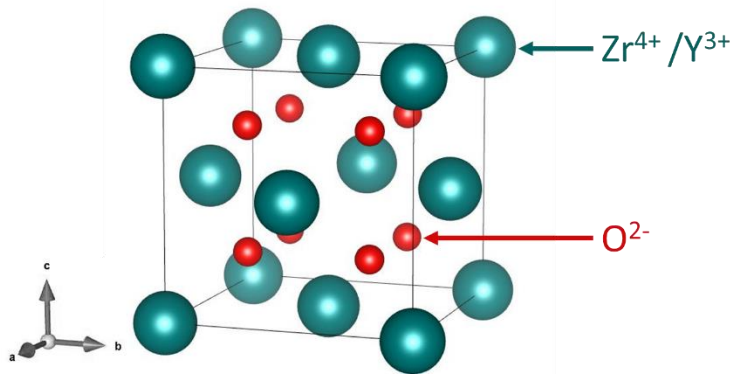


Figure 5 : Représentation de la structure cubique de type fluorine de 8YSZ.

De plus, cette substitution hétérovalente (Zr^{4+} par Y^{3+}) permet pour la compensation des charges la création de lacunes en oxygènes au sein de la solution solide $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_{x/2}\square_x$. La conductivité ionique de la zircone stabilisée est alors activée à haute température par diffusion lacunaire des anions.

La **Figure 6** reporte l'évolution en fonction de la température de la conductivité de YSZ pour différents taux de substitution par Y_2O_3 ¹¹. La conductivité ionique augmente avec l'augmentation la quantité de substituants puisque la quantité de lacunes en oxygène augmente. Mais après avoir atteint un maximum à 10%_{mol} en substituants, la conductivité diminue. Cette diminution de conductivité est attribuée à la formation de défauts de structure par relaxation mécanique pour accommoder les contraintes liées à la trop grande quantité de lacunes.

Ainsi, le taux de substitution de 8% d'yttrine (8YSZ) correspondant à la formule $Zr_{0,84}Y_{0,16}O_{1,92}$ est le compromis le plus utilisé permettant à la fois la stabilisation à température ambiante de la variété cubique et l'obtention d'une conduction ionique élevée de 10^{-2} S/cm à 800°C.

La zircone réagit fortement avec les matériaux de cathode usuels à base de lanthane pendant le traitement thermique de consolidation ou pendant le fonctionnement de la cellule ¹². Cette réaction, forme une couche isolante de type pyrochlore à l'interface entre l'électrolyte et la cathode bloquant le transfert des anions. Des couches barrières empêchant ces réactions sont souvent déposées à l'interface électrolyte/cathode.

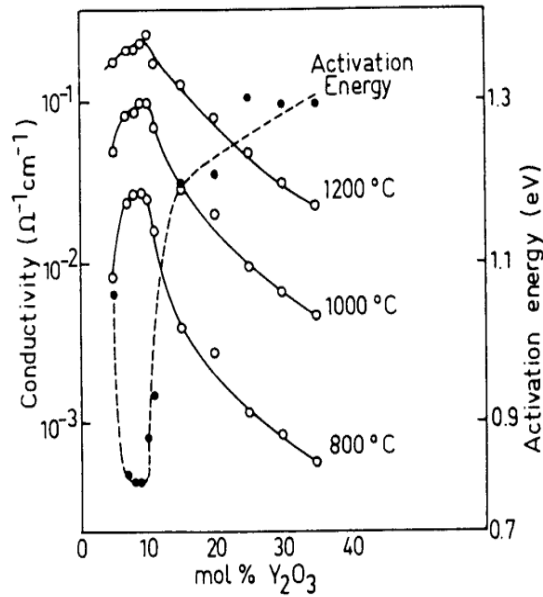


Figure 6 : Conductivité ionique de la zircone en fonction de la quantité de Y_2O_3 et de la température ¹⁰.

- La cérine gadolinée GDC

La cérine CeO_2 , cristallisant aussi dans un système cubique de type fluorine (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$), est également utilisée comme électrolyte. Tout comme la zircone yttrée, la conductivité anionique apparaît par substitution du cérium Ce^{4+} par un élément de degré d'oxydation inférieur comme le gadolinium. La conductivité ionique est supérieure à celle de 8YSZ dans une gamme de températures dite « intermédiaire » entre 500 et 600°C ¹³. Toutefois, la conductivité électronique de GDC devient non négligeable à partir de 700°C puisque le matériau se réduit facilement à faible pression partielle d'oxygène ($Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$), entraînant une diminution de l'OCV ¹⁴. En revanche, GDC est bien plus stable chimiquement avec les matériaux cathodiques standards que YSZ. De fait, GDC est souvent utilisé en tant que couche barrière de diffusion à l'interface YSZ/cathode.

Dans le cadre de ces travaux, un électrolyte bi-couches composé d'une couche de GDC et de YSZ a été choisi. La couche de 8YSZ sera côté anodique puisque cet électrolyte est stable chimiquement sous très faible pression partielle en oxygène et compatible avec le matériau d'anode. La cérine substituée au gadolinium sera quant à elle utilisée en tant que barrière de diffusion à l'interface cathode/électrolyte.

I.2.2 Anode

Le cahier des charges de l'anode est présenté dans le **Tableau 2**. L'anode est le siège de l'oxydation du combustible et doit présenter une bonne conductivité ionique pour que les anions O^{2-} puissent diffuser jusqu'aux sites réactionnels. Une bonne conductivité électronique est également nécessaire pour que les électrons produits par oxydation du combustible puissent circuler jusqu'au circuit externe. L'électrode doit être stable à haute température sous atmosphère réductrice et supporter les différents cycles thermiques et redox de la cellule en fonctionnement. Elle doit également pouvoir supporter la présence d'eau produite à l'anode. La compatibilité thermomécanique entre les différentes couches n'est possible qu'avec un coefficient de dilatation de l'anode proche de celui de l'électrolyte ($10,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ pour 8YSZ⁴). Une microstructure poreuse est nécessaire pour une bonne diffusion des gaz dans le volume de l'électrode (combustible et évacuation de la vapeur d'eau produite).

Tableau 2: Cahier des charges partiel du matériau anodique de SOFC à la température de fonctionnement (700-1000°C)

Domaine de stabilité (T)	20-1000°C
Domaine de stabilité	10^{-10} - 10^{-24} atm
Conductivité électronique	100 S.cm ⁻¹
Conductivité ionique	$\geq 10^{-2}$ S.cm ⁻¹

Les matériaux anodiques les plus utilisés sont les composites céramiques-métal (cermet) de nickel et de zircone yttrée (Ni-YSZ). Ce composite combine la conductivité électronique et les bonnes propriétés catalytiques du nickel avec la forte conductivité ionique de la zircone yttrée. La zircone yttrée, en plus de son rôle de conducteur anionique, assure la tenue mécanique de l'anode, évitant que les particules de nickel ne s'agglomèrent et permet d'obtenir un CET du composite proche de celui de l'électrolyte.

Le nickel, outre la conduction électronique, est utilisé pour ses propriétés catalytiques en partie liées à la grande affinité entre hydrogène et nickel. Lorsqu'une molécule de dihydrogène entre en contact avec une surface de nickel, une réaction de chimisorption

dissociative se produit de manière spontanée sur les sites réactionnels du Ni (notés * dans la réaction 7) à proximité des points de triple contact. Cette réaction conduit à la dissociation de H₂ et à l'adsorption des fragments H* sur des sites adjacents. La plupart des fragments H* se recombinent pour former H₂, tandis qu'une partie d'entre eux participe à la réaction d'oxydation pour former de l'eau^{15,16} (**Figure 7**).

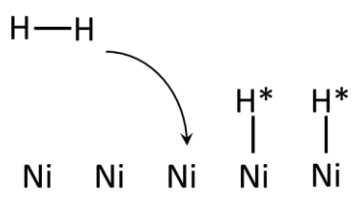
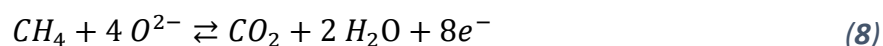


Figure 7 : Phénomène de chimisorption dissociative de H₂ à la surface du nickel.

Afin d'assurer l'ensemble de ces fonctions, le cermet doit être constitué de 40% en volume de Ni (percolation du réseau métallique) et d'une porosité de 30% en volume pour la diffusion des gaz et l'optimisation de la surface spécifique et active¹⁷.

L'une des problématiques des matériaux anodiques est qu'ils doivent résister à un phénomène d'empoisonnement constaté lors de l'utilisation de gaz naturels, tels que le méthane, comme combustible au lieu du dihydrogène. A la température de fonctionnement des SOFC le méthane est oxydé selon la réaction (8)¹⁸.



L'eau formée réagit avec le méthane gazeux résiduel (réaction, dite de vaporeformage), pour créer deux gaz de nouveau facilement oxydables, le dihydrogène et le monoxyde de carbone (réaction 9, 10 et 11).



Si, le nickel catalyse le craquage du méthane (réaction **12**), le carbone formé peut se déposer sur les sites réactionnels et empêcher l'adsorption de l'hydrogène. Cet « empoisonnement » provoque une diminution des performances de la pile ¹⁸.



De plus, les sulfures (H₂S) présents dans le gaz naturel peuvent modifier la morphologie du Ni, former des sulfures de Ni, voire accélérer le dépôt de carbone ^{19,20}. Les autres dégradations typiques de l'anode sont l'oxydation et l'agglomération des particules de Ni. Certaines conditions d'utilisation des SOFC accélèrent ces phénomènes ²¹⁻²³ : températures trop élevées ou concentration trop importante en éléments oxydants (H₂O, O₂, CO₂) dans le compartiment anodique par rapport à la concentration en combustible (H₂, CO, CH₄). Les simulations de *Hubert et al.*²⁴ ont ainsi montré que les changements structuraux dues à l'agglomération de Ni dans l'anode expliquent 30% des dégradations en mode SOFC.

I.2.3 Cathode

La cathode est le siège de la réaction électrochimique de réduction du comburant (oxygène). Son cahier des charges ressemble à celui de l'anode. Elle doit être chimiquement stable face aux autres éléments de la pile pour éviter tout risque de former des phases isolantes entraînant des pertes de performance. Pour l'assemblage et vu les températures de fonctionnement, le coefficient de dilatation de la cathode doit être compatible avec les autres couches de la pile et en particulier avec celui de l'électrolyte ($10,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). L'électrode doit être suffisamment poreuse et conductrice électronique pour permettre à la fois l'acheminement du comburant mais aussi assurer le transport électronique sur l'ensemble du volume de l'électrode. Plus précisément, le compartiment cathodique n'ayant aucune fonction mécanique au sein de la cellule, son épaisseur peut être diminuée et permettre d'utiliser sous forme de couche d'environ 30µm d'épaisseur avec un seul matériau bon catalyseur de la réduction de l'oxygène et conducteur électronique seulement ($>100 \text{ S.cm}^{-1}$). Dans ce cas, même si la réaction de réduction de l'oxygène se produit dans tout le volume de l'électrode, seuls les anions O²⁻ produits aux zones de triples contacts entre l'électrolyte, le gaz et la cathode sont électrochimiquement actifs. Pour ne pas limiter la production d'O²⁻ à l'interface cathode/électrolyte et améliorer les performances en augmentant la densité de

points de triple contact dans tout le volume de l'électrode, il est nécessaire d'améliorer la conduction ionique au niveau de l'électrode ce qui peut être atteint par deux voies (**Figure 8**) :

- Utilisation d'un composite (similaire au compartiment anodique) comprenant un matériau avec une bonne conduction électronique et un autre avec une bonne conduction ionique,
- Utilisation d'un matériau conducteur mixte ionique et électronique (MIEC) permettant de délocaliser la réduction de l'oxygène sur toute la surface spécifique de la cathode et la diffusion ionique dans tout son volume, on parle d'électrode à diffusion interne.

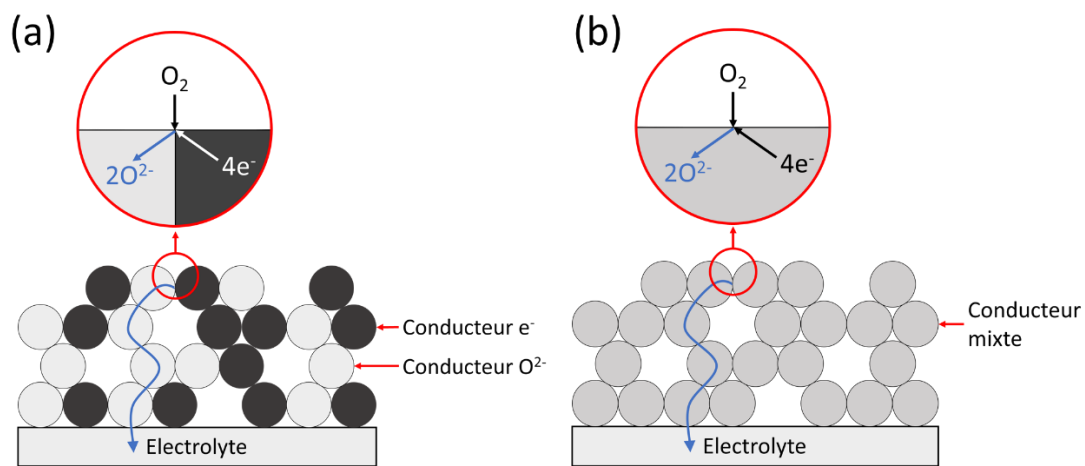


Figure 8 : Schéma du mécanisme de réduction et de diffusion de l'oxygène dans le cas (a) d'une cathode composite conducteur ionique et électronique et (b) d'une cathode à conductivité mixte.

La cathode fonctionnant à haute température sous atmosphère oxydante, le choix du matériau est restreint aux oxydes conducteurs mixtes. Les phases de type pérovskite $LaBO_3$ avec B un métal de transition (Ni, Co, Cu,) permettent d'obtenir des conductivités électroniques élevées [4,25]. En substituant le lanthane par du strontium, il est possible d'améliorer la conductivité électronique comme dans le cas des cobaltites de lanthane substituées au strontium $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-x/2}$ (LSC) [26]. Cependant, LSC présente un CET largement supérieur à celui de la zircone yttrée ($20 \times 10^{-6} K^{-1}$ pour LSC [27] et $10,5 \times 10^{-6} K^{-1}$ pour YSZ) entraînant l'apparition, lors de l'assemblage, de contraintes mécaniques à l'interface cathode/électrolyte pouvant provoquer des délaminations. Une substitution partielle du

cobalt par du fer ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ - LSCF) diminue le CET et induit de la conduction ionique créant un des matériaux cathodiques conducteurs mixtes largement utilisés [4].

Les conducteurs mixtes de type nickellate de lanthanide $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ sont également de potentiels matériaux cathodiques ²⁸⁻³⁰. Ces composés de formule générale $\text{Ln}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ avec B un métal de transition (souvent Ni) ont une structure type Ruddlesden-Popper, dérivée des pérovskites. Elle peut être décrite comme un empilement de n couches de blocs pérovskite d'octaèdres MO_6 et d'une couche LaO (structure type NaCl). Cette dernière peut accueillir des oxygènes supplémentaires permettant une diffusion des ions O^{2-} par mécanisme interstitiel conférant au matériau une conductivité ionique supérieure à celle de LSCF ($2 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ pour $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ contre $5 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ pour LSCF à 700°C ³¹). La compensation des charges supplémentaires liées aux oxygènes interstitiels est assurée par une oxydation partielle du Ni^{2+} en Ni^{3+} à l'origine de l'apparition d'une conduction électronique ³²⁻³⁴ (30 à 70 S.cm^{-1} suivant les études). De plus, le CET de cette famille de matériau, proche de celui de la zircone yttriée ($10\text{-}15 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ entre 30 et 1000°C) permet de minimiser les contraintes thermomécaniques et favorise la stabilité de l'interface lors de l'assemblage.

I.3 Des matériaux à la cellule élémentaire : problématiques d'assemblage

Il existe plusieurs façons d'assembler les couches actives pour former la cellule élémentaire. Les configurations anode support et métal support seront particulièrement détaillées dans ce chapitre.

I.3.1 Présentation des différentes configurations de cellules SOFC

Les SOFC existent sous deux géométries différentes : tubulaires et planaires. La géométrie tubulaire présente une très bonne durabilité, ne nécessite pas de scellement et permet des vitesses de chauffage et de refroidissement élevées en particulier pour les SOFC microtubulaires pour lesquelles les canaux font quelques millimètres de diamètre ³⁵⁻³⁷. En revanche, leur géométrie limite les densités d'énergie accessibles et induit des coûts de fabrication élevés ².

La géométrie plane, plus compacte, permet d'obtenir des densités d'énergie plus élevées pour des coûts de fabrication limités. Cette géométrie se caractérise par la présence d'un élément, qui peut être un des composants de la pile, agissant comme support mécanique de la cellule (**Figure 9**)³⁸.

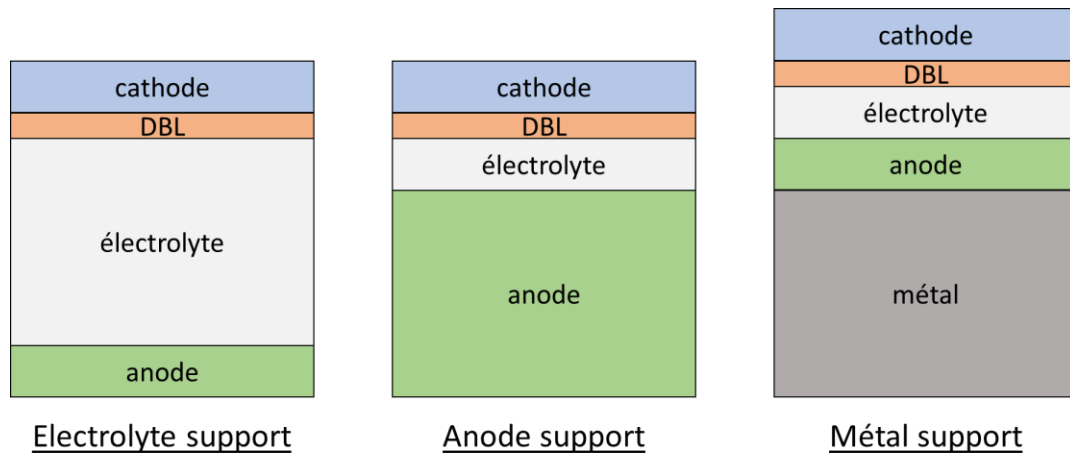


Figure 9 : Schéma représentant les différentes configurations d'empilement des SOFC planes.

La première génération de SOFC utilise une couche d'électrolyte suffisamment épaisse pour assurer la fonction de support mécanique tout en optimisant la séparation des compartiments anodique et cathodique³⁹. Toutefois, l'augmentation de la résistance ionique doit être contrebalancée par une élévation de la température de fonctionnement (1000°C) afin d'améliorer la conductivité ionique de l'électrolyte. A cette température, les mécanismes de dégradation sont accélérés entraînant une diminution notable des performances de la cellule. Pour pallier ce problème, une deuxième génération de SOFC utilisant l'anode comme support mécanique a été développée et est actuellement très largement utilisée⁴⁰, bien que son coût de fabrication soit élevé en raison notamment du coût des matériaux constituant l'anode.

Une troisième génération en cours de développement utilise cette fois le collecteur de courant anodique comme support mécanique. Plus exactement, le collecteur de courant est constitué d'une couche de métal, assurant un bon transfert électronique et thermique, de porosité contrôlée pour permettre l'acheminement des gaz vers l'anode et l'évacuation de l'eau. Cette configuration Métal Support (MS-SOFC), en plus d'assurer la tenue mécanique de la cellule,

permet de minimiser les épaisseurs des couches actives réduisant à la fois les coûts de fabrication et la température de fonctionnement, donc améliorant la durée de vie de la cellule.

Dans toutes les configurations, outre les couches actives et le support mécanique, une couche supplémentaire doit être positionnée à l'interface cathode/électrolyte (**Figure 9**). Cette barrière de diffusion (Diffusion Barrier Layer, DBL) évite toute réactivité entre les éléments de la cathode et de l'électrolyte au cours du traitement thermique de consolidation de la cathode ($T > 1100^{\circ}\text{C}$) et pendant le fonctionnement de la pile ($T > 750^{\circ}\text{C}$). *Montenegro-Hernandez et al.*⁴¹ ont notamment montré que la réaction entre $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ et YSZ formant le pyrochlore $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ isolant ionique ($4,2 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ contre $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ pour 8YSZ à 800°C ⁴²) pouvait aisément être évitée en intercalant une couche de CeO_2 substituée au Gadolinium (GDC) inerte vis à vis à la fois de l'électrolyte et du matériau cathodique. La difficulté majeure réside dans le contrôle de l'épaisseur et de la densité de cette couche barrière pour minimiser l'effet résistif de l'ensemble de l'électrolyte tout en assurant la fonction barrière.

1.3.2 Optimisation des performances des cellules AS-SOFC

Dans la configuration AS-SOFC, si les pertes ohmiques sont bien plus faibles que dans les cellules à électrolyte support, la nécessité d'avoir une anode épaisse implique une augmentation des résistances de polarisation et limite la densité de puissance^{43,44}. Notamment comme déjà mentionné, la porosité de l'anode gouverne les surtensions d'activation et de concentration responsables de la diminution de performance des AS-SOFC. Une grande porosité favorise la diffusion des gaz et donc minimise les surtensions de concentration mais diminue la quantité des points de triples contact, favorisant la surtension d'activation. Ce phénomène est d'autant plus marqué que l'épaisseur augmente.

Pour pallier cet antagonisme, deux zones de porosité et d'épaisseur différentes sont créées. Une couche de faible porosité (environ 20%) et de faible épaisseur concentrant les réactions constitue la partie fonctionnelle de l'anode (Anode Functional Layer, AFL) et minimise la surtension d'activation. Une autre couche de forte porosité (minimum 40%), permet l'acheminement des gaz et limite la surtension de concentration. Sa grande épaisseur, entre $300\mu\text{m}$ et 1mm , remplit le rôle de support mécanique (Anode structural Layer, ASL). Les

épaisseurs des AFL sont traditionnellement entre 10 et 100 μ m et *Kagomiya et al.*⁴³ ont montré que les performances augmentent avec la diminution de l'épaisseur de l'AFL puisque la résistance de concentration liée à la diffusion et au transfert de gaz diminue. L'utilisation d'agents porogènes (graphite, farine, ou autres composés organiques) est un moyen efficace de contrôler la porosité^{45,46}. *Zhou et al.*⁴⁷ et *Horri et al.*⁴⁸ ont montré que la microstructure de l'ASL contrôlée par l'utilisation d'agents porogènes a une influence conséquente sur les performances des AS-SOFC. *Drozd et al.*⁴⁹ ont toutefois identifié la trace de carbone résiduel après frittage avec l'utilisation de graphite comme agent porogène.

I.3.3 Problématique matériaux pour l'assemblage des cellules MS-SOFC

Contrairement aux anciennes générations de SOFC, les MS-SOFC n'utilisent pas une couche active de la cellule élémentaire comme support mécanique mais un alliage métallique additionnel. Un métal peut être utilisé comme support de la cellule s'il possède une porosité suffisante pour la diffusion des gaz, s'il fournit une résistance mécanique suffisante et s'il conduit les électrons tout en ayant un coefficient d'expansion thermique proche de celui des autres composants de la cellule. Il doit résister aux atmosphères réductrices et à l'humidité⁵⁰. Comme décrit par *Rose et al.*⁵¹, une porosité totale de 20% minimum qui ne se ferme pas pendant le fonctionnement de la cellule est nécessaire pour assurer le transport du flux de combustible.

L'utilisation d'un métal engendre une complexité du procédé d'élaboration puisque les températures de fusion des alliages métalliques et de la zircone yttrée sont incompatibles pour un quelconque cofrittage. Si le métal est chauffé à une température proche ou supérieure à sa température de fusion, sa tenue mécanique sera impactée et la porosité va drastiquement diminuer ce qui va empêcher la diffusion du gaz vers la couche anodique. Les matériaux et techniques d'assemblage sont présentés par la suite.

- Matériaux utilisés

Certains alliages, comme les aciers inoxydables ferritiques ont un coefficient de dilatation thermique proche de celui de la zircone ($10-12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) permettant de les utiliser en tant que support mécanique de la cellule et donc en tant que matériau majoritaire de la cellule. Les

alliages ferritiques sont relativement moins onéreux que la zircone ou la cérine ce qui promet une large diminution des coûts en matériaux ⁵². Plusieurs études portant sur des aciers inoxydables contenant du chrome montrent que lorsque le taux de Cr est supérieur à 10,5%_{mass}, une fine couche de passivation d'oxyde de chrome se forme et protège le métal contre l'oxydation (H₂O) ⁵³. L'agence spatiale allemande (DLR) a été la première à produire une cellule MS-SOFC en utilisant une technique de spray plasma. En 2004, Ceres Power (Royaume-Uni) fut la première société à produire un stack avec des cellules MS-SOFC avec des techniques céramiques à bas coût. Les couches actives sont déposées par pulvérisation, sérigraphie ou par dépôt électrophorétique sur une feuille métallique poreuse en acier inoxydable permettant de produire une cellule avec une densité de courant de 310mW/cm² à 600°C ^{54,55}. Les alliages SS430L, Crofer et AISI441 sont aujourd'hui les substrats dominants en aciers inoxydables avec des CTE variant entre 10 et 12.10⁻⁶ K⁻¹, compatibles avec les couches céramiques de YSZ et GDC. Cependant, des études ont montré la diffusion du Fe et du Cr issus du métal vers l'électrode anodique créant des couches d'oxydes isolantes électroniques (Cr₂O₃, NiCr₂O₄, FeO) imposant l'utilisation d'une couche barrière de diffusion pour améliorer la stabilité à long terme ⁵⁰.

Des substrats à base de nickel peuvent également être utilisés. La différence de CTE entre le Ni (16,5.10⁻⁶ K⁻¹) et celui de l'électrolyte (10,5.10⁻⁶ K⁻¹) est diminuée par l'ajout de fer avec un ratio 1 :1 (CTE_{Ni-Fe}=13,7.10⁻⁶ K⁻¹) ⁵⁰. La résistance à la corrosion de cet alliage doit être améliorée par l'ajout de chrome ou de cobalt ⁵⁶.

Une autre caractéristique des MS-SOFC est l'usage de deux couches barrières (DBL). Une première, commune aux autres types de SOFC, est la couche barrière évitant la réaction à l'interface cathode/électrolyte décrit précédemment (**Partie I.4.1**). La seconde couche barrière, propre aux MS-SOFC, est celle évitant l'interdiffusion de Ni (de l'anode), de Fe et Cr (métal) à interface entre l'anode et le support métallique. La diffusion du nickel vers l'acier inoxydable peut créer des phases d'acier riche en nickel (austénitique) augmentant le CTE à l'interface anode/métal. Ce phénomène peut générer des fissures internes et de la délamination. La diffusion du Fe et du Cr vers la couche anodique peut convertir la phase nickel en un alliage base nickel riche en Fe et Cr. L'activité électrochimique de l'anode sera ainsi diminuée résultant en une baisse des performances de la cellule à long terme ⁵⁷. Les DBL

anodiques doivent être conductrice électronique, chimiquement stable dans une atmosphère réductrice et humide ($\sigma = 1-3 \text{ S/cm}$) et avoir un CTE compatible avec celui des autres couches de la cellule ($\text{CTE} = 10-11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)⁵⁷. Il existe deux configurations pour intégrer une couche barrière de diffusion anodique⁵² : soit déposer une couche à l'interface anode/métal qui doit être poreuse pour la diffusion du combustible, soit enrober la surface des particules métalliques d'une couche dense du matériau barrière. La plupart des travaux se concentre sur les chromites de lanthane ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,2}\text{Ca}_{0,2}\text{CrO}_3$)^{53,57}, CeO_2 ⁵⁸ ou GDC^{53,59} déposés à l'interface anode/métal.

- Problématique d'assemblage

Si le métal poreux est consolidé à partir de poudre métallique, il doit être traité thermiquement sous atmosphère réductrice ou sous vide pour éviter toute oxydation à la surface du métal. Pour pallier à ces contraintes, le métal peut être préparé en amont puis les couches anodiques, électrolytiques et cathodiques sont déposées dans un second temps. Cette méthode impose de trouver des solutions pour densifier l'électrolyte à des températures inférieures aux températures de fusion des alliages utilisés (en dessous de 1200°C en général). Pour diminuer cette température de frittage, la distribution granulométrique de l'électrolyte peut être optimisée ou des agents de frittage peuvent être ajoutés mais, souvent isolants, provoquent une augmentation de la résistance du séparateur électrolytique⁵⁰.

Plusieurs équipes se sont affranchies du problème d'oxydation du métal pendant les traitements thermiques en déposant les couches actives par Atmospheric Plasma Spray (APS)^{60,61}, Very low pressure plasma spraying (VLPPS) ou Pulsed Laser Deposition (PLD) qui ne nécessitent pas de traitements thermiques après le dépôt⁶². Les techniques de pulvérisation ont l'avantage d'être rapides et peuvent être facilement automatisées. Mais il est difficile d'atteindre des microstructures particulières (dense ou poreuse) et des épaisseurs aussi contrôlées qu'avec les méthodes céramiques conventionnelles. Les électrolytes déposés par spray ne sont pas complètement étanches au gaz, ce qui augmente les résistances ohmiques. De plus, le coût de ces techniques les rend difficilement industrialisables.

Des travaux ont aussi montré la possibilité d'assembler par des méthodes céramiques (pastillage, coulage en bande ou sérigraphie) et par des opérations de frittage (conventionnelles ou par Spark Plasma Sintering) le précurseur tout oxyde d'une cellule⁶³⁻⁶⁸. La réduction de l'oxyde en alliage métallique est ensuite effectuée soit par un traitement thermique en atmosphère réductrice qui peut être dissocié ou intervenir lors de la mise en fonctionnement de la cellule. Les substrats sont principalement en Ni^{63,68} ou Ni-Fe⁶³⁻⁶⁷ et les cellules boutons produites présentent de bonnes densités de courant, démontrant la preuve du concept. La méthode « précurseur tout oxyde » permettant de s'affranchir des problèmes d'oxydation du métal pendant les traitements thermiques de densification de l'électrolyte ou de consolidation sous air de la cathode, l'étude de sa faisabilité par coulage en bande séquentiel est intégrée dans les travaux présentés.

I.4 Méthodes d'élaboration de cellules SOFC

I.4.1 Etat de l'art des procédés de fabrication de SOFC

Plusieurs procédés d'élaboration peuvent être mis en œuvre pour réaliser des multicouches de céramiques et/ou métaux pour des applications de pile à combustible. Il s'agit souvent de coupler plusieurs méthodes pour obtenir des épaisseurs et microstructures différentes pour chacune des couches. Les méthodes les plus retrouvées dans la littérature, résumées dans le **Tableau 3**, sont le coulage en bande, la sérigraphie, le pressage uniaxial, le Spark Plasma Sintering (SPS) ou les techniques de production de revêtements comme le dépôt à la tournette (spin-coating), par trempage-retrait (dip_coating), par laser pulsé (Pulsed Laser Deposition - PLD), et chimique ou physique en phase vapeur (Chemical Physical Vapor Deposition - CVD et PVD)^{10,69,70}.

Les méthodes comme la CVD, PVD ou PLD permettent d'obtenir des dépôts respectant le cahier des charges de fabrication de SOFC en termes d'épaisseurs et microstructures des couches mais leur coût est élevé et la multiplicité des étapes et leur temps de dépôt peut être trop important pour être industrialisés. Le trempage-retrait consiste à déposer un film sur un support à partir d'un sol ou d'une suspension. Le contrôle du substrat (énergie de surface, rugosité...), du milieu d'immersion (concentration, viscosité...) et du procédé (vitesse de

trempage, temps d’immersion, vitesse de retrait) permettent d’obtenir, après traitements thermiques adaptés, des revêtements à épaisseur et porosité contrôlées.

Tableau 3 : Principales méthodes de fabrication de SOFC

Méthodes	Procédé	Epaisseurs couches	Avantages	Inconvénients	Scale-up ?
Chimiques	CVD	<1µm	Couches fines et denses	Lent (10 µm/h), texturé (colonnaire) Coût élevé Non adapté pour substrat	✗
	Tournette / trempage retrait	10nm-30µm	Microstructure et épaisseurs contrôlées Bas coût	Lent Non adapté pour substrat Beaucoup de matière utilisée (trempage-retrait)	✗
Physiques	PLD	<1µm	Couches fines et denses Basse température	Lent (1 µm/h) et texturé (colonnaire) Coût élevé Non adapté pour substrat	✗
	SPS	>0,5mm	Rapide et température de frittage plus faible	Coût élevé Non adapté pour couches fines	✗
	PVD	0,5-2µm	Dépôt uniforme	Coût élevé Lent (0,25 à 2,5µm/h) Peu adapté aux dimensions industrielles Non adapté pour substrat	✗
Céramiques	Pastillage	>1mm	Facile Bas coût	Limité par taille de matrice et presse Non adapté pour couches fines	✗
	Coulage en bande	5-800µm	Bas coût Continue Forme contrôlée	Etapas de formulation de barbotines jusqu’au frittage à contrôler	OK
	Sérigraphie	5-150µm	Bas coût Forme dépôt contrôlée	Couches seulement poreuses Non adapté pour substrat	OK

Le pastillage et le SPS sont des moyens de production de substrats épais mais qui ne permettent pas une production continue et nécessitent des traitements des échantillons obtenus (polissage, ...) les rendant difficilement industrialisables.

Actuellement le couplage du procédé de coulage en bande et de la sérigraphie est considéré comme la méthode optimale pour industrialiser la fabrication de SOFC. Ces procédés sont facilement transférables à l'échelle industrielle, présentent un coût raisonnable et, grâce à la flexibilité des paramètres, peuvent être adaptés à un large choix de matériaux et permettre de contrôler épaisseurs et microstructures.

En plus du choix de la méthode, le choix des précurseurs des matériaux, de la formulation des encres et suspensions, des paramètres du procédé et des traitements thermiques influenceront grandement les propriétés de la cellule. La commercialisation des SOFC est intimement liée à la capacité à réduire les coûts par le choix de matériaux durables et en réduisant le coût de production par la diminution du nombre et des températures des traitements thermiques⁷¹. Le choix entre ces méthodes sera donc un compromis entre le coût de production et le bénéfice en performance et durabilité. Les travaux présentés se concentreront sur l'étude de trois techniques de fabrication, à savoir le trempage-retrait, le coulage en bande et la sérigraphie. Ces procédés offrent un contrôle précis de l'épaisseur des couches, de la microstructure des matériaux et présentent une flexibilité de conception.

1.4.2 Dépôt de revêtements par trempage-retrait

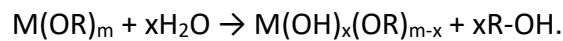
La voie sol-gel (solution-gélification) est une méthode de synthèse et de mise en forme d'oxydes inorganiques et d'hybrides à basse température. Ce procédé est employé pour la production de matériaux sous différentes formes : poudres, fibres, couches minces, monolithes ou des membranes poreuses. Incluant une étape d'homogénéisation des espèces chimiques en solution, il permet de plus d'étendre les domaines de compositions chimiques des matériaux obtenus et d'assurer une meilleure dispersion des différents constituants⁷². Le revêtement de petits objets se fait à la tournette tandis que des grandes surfaces ou des pièces complexes peuvent être revêtues par trempage-retrait. Le paragraphe suivant présente les deux voies sol-gel et la méthode de trempage-retrait qui seront utilisées pour certains des travaux présentés.

I.4.2.1 Synthèses par voies sol-gel

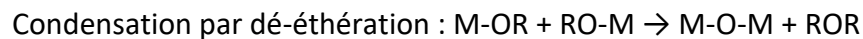
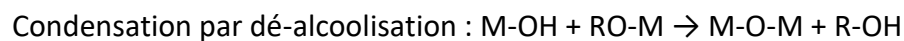
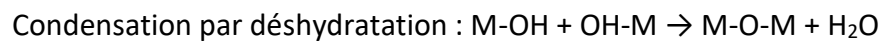
- Voie alcoxyde

Comme son nom l'indique, cette voie sol-gel utilise des précurseurs alcoxydes inorganiques de formule $M(OR)_n$, où M désigne un métal et OR un groupement alcoxy avec R une chaîne alkyle. Par des réactions d'hydrolyse-condensation, un polymère inorganique ou des colloïdes de taille variable peuvent être préparés. Les réactions d'hydrolyse et de condensation, sont simultanées et/ou compétitives :

- La réaction d'hydrolyse, initiée par l'ajout d'eau à la solution d'alcoxyde, crée un groupement hydroxyle sur le monomère et élimine l'alcool.



- Les réactions de condensation entraînent la formation de chaînes M-O-M par l'élimination de molécules d'eau, d'alcool ou d'éther :



Pour éviter la précipitation directe des produits de réaction lors de l'ajout d'eau à la solution d'alcoxyde, des agents complexant sont utilisés pour gouverner les cinétiques de réactions d'hydrolyse et de condensation et permettre la transition du sol vers la formation d'un gel. Ce gel est constitué d'un réseau M-O-M emprisonnant le solvant. Lorsque les réactions de condensation sont prépondérantes, la formation d'espèces polymériques plus ou moins ramifiées conduisant à un gel est favorisée. Lorsque ce sont les réactions d'hydrolyses qui sont prépondérantes, le sol sera de nature colloïdale conduisant à un gel où la transition est conduite majoritairement par des mécanismes d'agrégation. Les paramètres de synthèse sont donc :

- Le taux d'hydrolyse : $W = [H_2O]/[\text{alcoxyde}]$
- Le taux de condensation/complexation : $R = [\text{complexant}]/[\text{alcoxyde}]$
- La concentration en alcoxyde : $C = [\text{alcoxyde}]$

Un revêtement peut être directement mis en forme par trempage-retrait d'un substrat dans un sol. Le revêtement d'oxyde est alors obtenu après traitement thermique. Le gel peut quant à lui être séché et décomposé thermiquement à faible température pour éliminer les résidus

organiques. Un traitement thermique supplémentaire à plus haute température est généralement nécessaire pour favoriser la cristallisation de l'oxyde.

- Synthèse dérivée du procédé Pechini

Le procédé Pechini est une voie de synthèse consistant à incorporer des cations métalliques dans des chaînes de polymères en solution. Ces chaînes polymériques sont obtenues par chauffage d'un acide polycarboxylique et d'un polyalcool pour initier les réactions d'estérification. Les cations métalliques sont dispersés aléatoirement par le polymère chélatant, assurant une distribution homogène à l'échelle moléculaire. Cette méthode permet d'obtenir une phase oxyde pure après traitement thermique.

Le protocole utilisé dans ces travaux est dérivé de ceux décrits par *Valente et al.*⁷³. La polymérisation n'est pas une réaction d'estérification mais une réaction d'hydrolyse entre deux agents polymérisant : l'hexaméthylènetétramine (HMTA) et l'acétylacétone (acac). Le solvant est l'acide acétique et les nitrates métalliques sont dissous dans une faible quantité d'eau. Les paramètres principaux de synthèse sont la concentration en agents polymérisant et en sels métalliques. Un sol « polymère » est obtenu par chauffage à 80°C et la viscosité est contrôlée par le temps de polymérisation.

Tout comme la voie sol-gel alcoxyde, des revêtements peuvent être obtenus par trempage-retrait dans le sol. Pour obtenir de la poudre d'oxyde, le sol polymère est décomposé thermiquement puis cristallisé par traitement thermique.

1.4.2.2 Trempage retrait

Le dépôt par trempage-retrait consiste à créer un dépôt sur un substrat par immersion dans un sol ou une suspension de poudre. Le contrôle du procédé est lié au substrat (rugosité et énergie de surface) et au milieu d'immersion (viscosité et concentration, composition). Des revêtements de l'ordre de 10 à 200nm peuvent être obtenus en utilisant un sol de type alcoxyde ou polymère. Pour obtenir des revêtements plus épais, une suspension de poudre à viscosité contrôlée doit être utilisée. Il s'agit de poudre d'oxyde dispersée dans un solvant aqueux ou organique contenant un dispersant et optionnellement un liant pour ajuster la viscosité du milieu de dispersion. Pour améliorer la densification du revêtement, un sol peut

être ajouté dans la suspension pour une croissance *in situ* de l'oxyde entre les particules de la poudre d'oxyde ⁷⁴.

I.4.3 Coulage en bande et sérigraphie

Le coulage de la méthode de coulage en bande pour produire des demi-cellules anodiques et de la sérigraphie pour déposer la cathode est un moyen de production de SOFC à bas coût et facilement industrialisable. Le principe et les paramètres clés sont détaillés ci-dessous.

I.4.3.1 Coulage en bande

Le coulage en bande est un procédé largement utilisé dans le domaine des céramiques. Il consiste à déposer une barbotine sur un support avec une épaisseur contrôlée par le passage d'une lame (doctor blade).

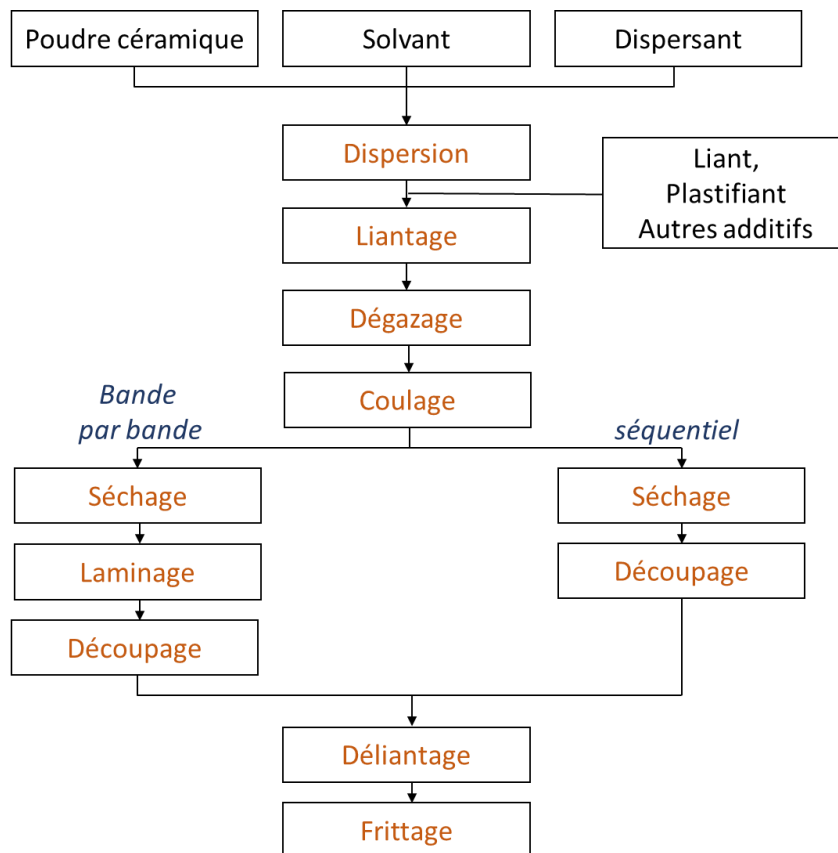


Figure 10 : Résumé des étapes du procédé pour obtenir un multicouche céramique par coulage en bande.

Il est peu coûteux et facile à mettre en œuvre pour réaliser des couches entre 5 et 800 μm une fois frittées ⁷¹. La **Figure 10** résume les différentes étapes du procédé depuis l'élaboration des barbotines jusqu'à la mise en œuvre d'un multicouche céramique.

Chaque couche peut être coulée individuellement puis les différentes couches sont laminées à chaud pour former le multicouche, ou, pour gagner du temps, les couches peuvent être coulées les unes sur les autres sans étape intermédiaire (coulage séquentiel). Il est alors possible de réaliser des cellules planes avec des interfaces bien délimitées et des couches adhérentes entre elles avec une microstructure contrôlée tout en évitant la délamination, la fissuration et l'apparition de phases secondaires dues à une réactivité chimique pendant les traitements thermiques. Deux techniques de coulage séquentiel existent : le coulage séquentiel conventionnel et inversé (**Figure 11**) ⁷⁵.

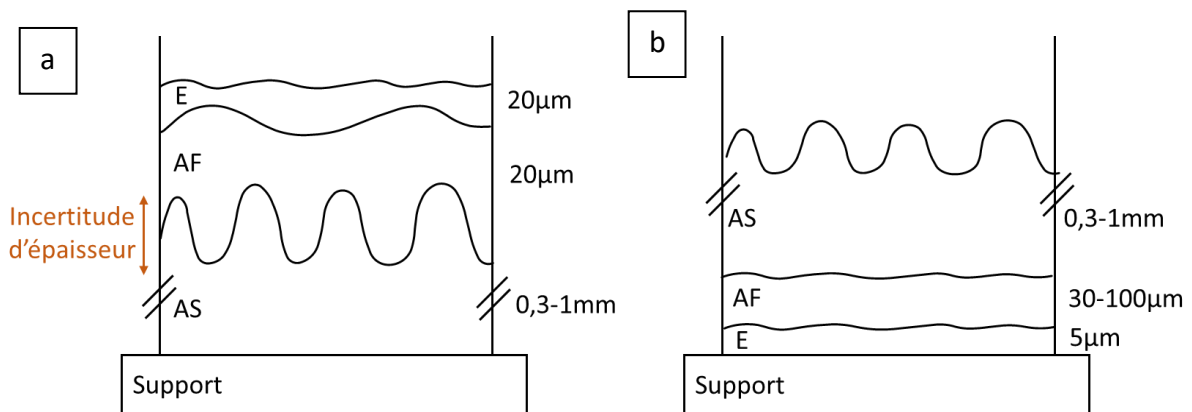


Figure 11 : Comparaison schématique de la planéité des interfaces obtenues par coulage a) séquentiel et b) séquentiel inversé.

Le coulage séquentiel consiste à couler la couche d'électrolyte sur les couches d'anode fonctionnelle (AF) et anode structurale (AS). *Menzler et al.* ⁷¹ expliquent dans leurs travaux que l'épaisseur d'une bande peut varier de 3 à 5% par rapport à l'écartement du dispositif d'étalement (incertitudes du doctor blade, de manipulation et défauts dans la barbotine).

Pour un substrat d'anode structurale coulée à 300 μm , une variation de $\pm 15\mu\text{m}$ peut donc être observée. L'état de surface des couches inférieures (porosité, rugosité) gouverne l'épaisseur et la microstructure des couches suivantes. Les déviations observées lors du coulage des bandes les plus épaisses atteignent rapidement des valeurs équivalentes à celle des couches les plus fines modifiant drastiquement l'uniformité des épaisseurs (**Figure 11.a**). Pour s'affranchir de ce problème, la méthode de coulage séquentiel inversée a été développée. Elle

consiste à déposer en premier les couches dont l'épaisseur doit être parfaitement contrôlée (cas de l'électrolyte dans les SOFC à anode support) puis d'empiler celles pour lesquelles les grandes épaisseurs visées nivelleront facilement les déviations précédemment introduites ou pour lesquelles la planéité n'est pas un critère contraignant (**Figure 11.b**).

a) Constituants des barbotines

Une barbotine est composée non seulement de poudre à déposer, mais également d'un solvant, d'un dispersant pour assurer une répartition homogène de la poudre, d'un liant et éventuellement d'un plastifiant.

La nature et quantité des différents constituants doivent être optimisées de façon à ajuster les paramètres rhéologiques de la barbotine pour optimiser le coulage, à assurer la cohésion et la plasticité de la bande pour permettre sa manipulation et enfin à optimiser le ratio matériaux à déposer/autres constituants de façon à respecter les objectifs de densité des couches céramiques. Plus le ratio entre les composés solides et liquide est élevé, plus la compacité de la poudre dans la couche crue sera élevée. Chaque constituant ayant un rôle spécifique il n'en demeure pas moins qu'il peut aussi influencer sur les différents paramètres du processus, les propriétés de la bande et/ou de la couche céramique.

- Solvant

Le solvant permet de disperser la poudre céramique et contrôle la viscosité de la barbotine pour qu'elle puisse se distribuer de manière homogène lors du coulage. Une quantité minimale de solvant est nécessaire pour disperser la poudre et dissoudre le liant, tout en sachant que plus la quantité de solvant diminue, plus la viscosité augmente.

La plupart des travaux publiés dans la littérature sont basés sur des barbotines utilisant des solvants organiques comme le xylène, butanone, éthanol, ou le toluène⁷⁶⁻⁸⁰ qui sont tous très inflammables et la plupart toxiques, irritants, voire classés CMR (Cancérogènes, Mutagènes et Reprotoxiques)⁸¹⁻⁸⁴. Les procédés d'élaboration en milieu organique sont bien maîtrisés, mais la tendance est aujourd'hui à l'utilisation de solvants aqueux, évitant la toxicité et la dangerosité de certains solvants et les surcoûts de traitements des déchets pour parvenir à un meilleur respect des enjeux environnementaux. L'utilisation de l'eau comme solvant, si elle permet de résoudre ces problèmes, nécessite d'adapter les paramètres du processus

notamment pour éviter l'apparition de bulles pendant le mélange de la barbotine ou la déformation de la bande pendant le séchage.

- Dispersant

Les agents dispersants participent à l'homogénéisation des particules d'oxydes dans le solvant par l'intermédiaire de mécanismes de répulsions à la surface des particules. Ils évitent la formation d'agglomérats nuisibles pour le coulage en bande. L'optimisation de la dispersion est aussi un moyen d'augmenter la quantité de poudre dans la barbotine : plus les particules sont dispersées, plus la viscosité diminue. Ils réduisent également la tension de surface de la suspension, modifiant les propriétés de mouillage et rendant le décollage de la bande de son support de coulage plus facile. Il existe deux types d'agents de dispersion :

- Dispersant à gène électrostatique (**Figure 12**) : composés chimiques contenant des contre-ions qui entourent les particules et exercent une répulsion entre les charges présentes à la surface des particules.
- Dispersant à gène stérique (**Figure 12.b.**) : leur longue chaîne carbonée vient s'adsorber à la surface des particules et construisent une barrière physique séparant les particules.

Les travaux de *Duncan et al.*⁸⁵ ont prouvé que le couplage des mécanismes de répulsion stérique et électrostatique (dispersion électrostérique) permet d'obtenir une dispersion optimale de la poudre (**Figure 12.c.**).

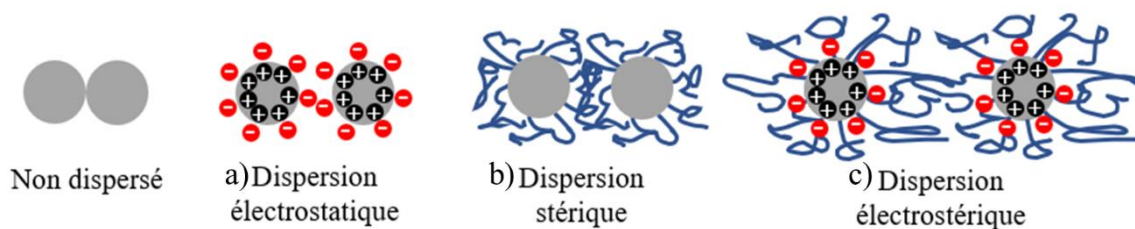


Figure 12 : Représentation des différents types de dispersants dans les barbotines

- Liant

Le liant apporte une tenue mécanique aux bandes crues après évaporation du solvant. Il crée un réseau polymère entre les particules céramiques et est éliminé pendant le déliantage.

L'objectif est donc d'avoir un minimum de liant pour obtenir des bandes flexibles et aisément manipulables et pouvant être découpées à la forme souhaitée.

- Autres additifs

Des agents porogènes aident au contrôle de la porosité obtenue après le traitement thermique. Comme schématisé en **Figure 13**, pendant le déliantage, les particules organiques sont éliminées et leur départ laisse un volume poreux équivalent à la quantité d'agents porogènes ajoutée dans la barbotine. Les farines de végétaux^{47,86-88}, du carbone sous différentes formes^{48,89,90} ou des particules de polymères^{91,92} peuvent être utilisés.

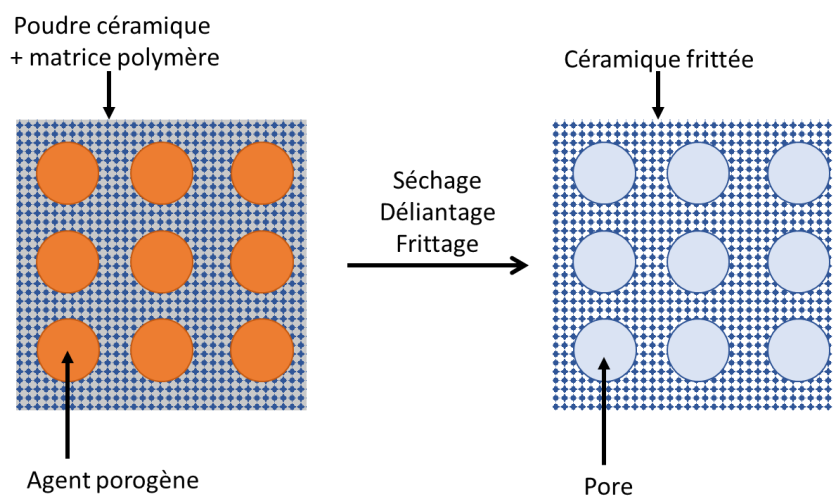


Figure 13 : Schéma représentant l'utilisation d'un matériau sacrificiel pour le contrôle de la porosité.

Comme le montre les travaux de *Hotza et al.*⁹³, une barbotine de bonne qualité, permettant d'obtenir une bande dense après frittage, doit répondre aux critères suivants :

- Le ratio entre les composés organiques et la poudre céramique doit être le plus faible possible
- La quantité de solvant doit être minimisée tout en assurant l'homogénéité de la barbotine
- La quantité de dispersant doit être minimisée tout en assurant la stabilité de la barbotine

- La quantité de liant et de plastifiant doit être minimisée et ajustée pour que la bande crue soit flexible tout en ayant une résistance suffisante pour être manipulée et découpée.

b) Préparation des barbotines

L'élaboration des barbotines se divise en trois étapes (**Figure 10**) :

- La dispersion : la poudre est mise en suspension dans le solvant avec un agent de dispersion et les agents porogènes potentiels.
- Le liantage : Le liant et autres additifs organiques sont ajoutés.
- Le dégazage : Les bulles piégées dans la barbotine au cours de sa préparation sont éliminées.

Les méthodes traditionnelles de mélange sont essentiellement le mélangeur à rouleaux (ball-milling) (**Figure 14**) et plus rarement le mélangeur planétaire (planetary-milling). Le ball-milling consiste à placer la barbotine dans un contenant avec des billes qui mélangent et broient les agglomérats. Le contenant tourne dans un sens de rotation à une vitesse qui peut varier en fonction de l'étape de mélange. Un mélange de 5 à 24h est nécessaire à la fois pour l'étape de dispersion puis à l'étape de liantage pour homogénéiser la solution ⁹³. Avec l'utilisation de barbotines aqueuses, beaucoup de bulles sont formées pendant le mélange. L'étape de dégazage peut être réalisée par mise sous vide pendant quelques heures.

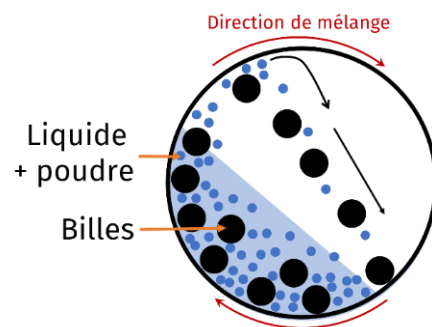


Figure 14 : Représentation du ball-milling

c) Procédé de coulage

Le coulage en bande consiste à déposer une barbotine sur un support constitué de film antiadhésif ou de plaque de verre et à l'étaler par passage d'une lame dont l'écartement avec le support contrôle l'épaisseur déposée. La lame se déplace tout le long du support à une vitesse contrôlée pour étaler la barbotine jusqu'à son épuisement. Une barbotine doit avoir un comportement rhéofluidifiant pour être coulée⁹³. Un fluide est qualifié de rhéofluidifiant si sa viscosité diminue lorsqu'une contrainte de cisaillement est appliquée et réciproquement. La barbotine doit donc s'écouler au passage de la lame et la bande obtenue doit conserver sa forme pendant le séchage. Au repos, les particules anisotropes et les longues chaînes des molécules des composés organiques créent de la résistance contre l'écoulement. Pendant le coulage, avec l'augmentation du taux de cisaillement par le passage de la lame, toutes les particules anisotropes et les longues chaînes de molécules s'orientent en direction de l'écoulement et les agglomérats sont fracturés, ce qui diminue la viscosité de la barbotine (**Figure 15**)^{94,95}.

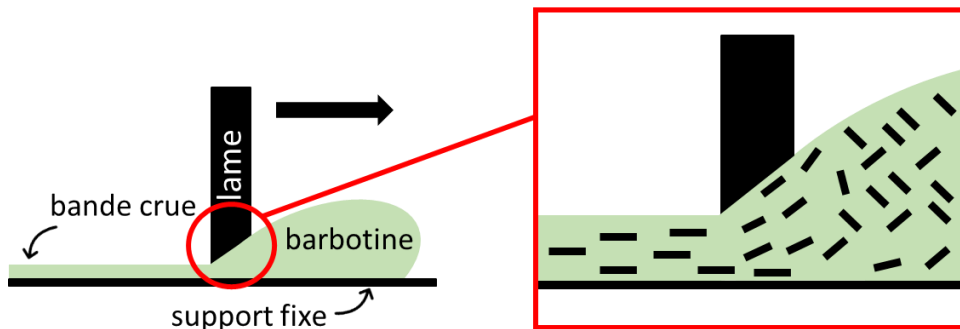


Figure 15 : Schéma de principe du coulage en bande

Pendant le séchage, le solvant s'évapore et la barbotine devient une bande flexible. Cette étape peut être réalisée à température ambiante ou en utilisant une source de chaleur pour augmenter la vitesse d'évaporation. Mais le séchage doit être contrôlé pour éviter la formation de fissures dans la bande à cause de contraintes générées par un retrait hétérogène^{96,97}.

Dans le cas du coulage séquentiel pour obtenir des multicouches, l'adhérence entre les couches doit être assurée pour éviter tout problème de délamination pouvant affecter les performances de la cellule. Le séchage constitue également une étape critique, car les couches doivent sécher de manière uniforme pour éviter toute déformation du multicouche. Ces

problématiques exigent une optimisation des paramètres de procédé ainsi qu'une sélection judicieuse des composants des barbotines.

d) Cofrittage

Tout d'abord, il est crucial de choisir des matériaux de couches qui sont compatibles thermiquement et chimiquement pour éviter les problèmes d'interdiffusion, de réactions indésirables ou de contraintes incompatibles lors des variations de températures. Les matériaux doivent présenter des coefficients de dilatation thermique similaires pour minimiser les tensions résiduelles.

La première étape du traitement thermique des multicouches céramiques consiste à les déliantier. Ce processus vise à éliminer complètement les composés organiques présents dans le multicouche. Il est essentiel de déterminer avec précision les températures de déliantage appropriées afin d'éliminer les composés organiques sans dégrader ou déformer l'échantillon. Souvent, des étapes de déliantage progressives avec des paliers de température et vitesses de chauffage contrôlées sont nécessaires pour éviter les chocs thermiques, minimiser les variations de température à travers l'échantillon et prévenir la formation de défauts tels que des fissures ou des délaminations.

La déformation des multicouches pendant le cofrittage est un phénomène récurrent. Il est principalement dû au retrait des différentes couches au cours de leur frittage. Plus les matériaux et les compositions des barbotines sont différents, plus les cinétiques de retrait seront différentes. De plus les effets de déformations seront d'autant plus importants que le rapport diamètre sur épaisseur de l'échantillon est grand ⁸⁶. Pendant le traitement thermique, une pression peut être appliquée sur la surface de l'échantillon pour éviter la déformation verticale tout en autorisant le retrait et donc la densification de l'échantillon. Toutefois, les surfaces du support et de la charge de frittage en contact avec l'échantillon doivent être parfaitement plans et parallèles pour éviter la formation de contraintes locales et permettre d'appliquer une pression homogène pour éviter la fissuration des échantillons. Les supports de frittage ne doivent pas réagir chimiquement avec l'échantillon. Il est donc préférable d'utiliser des supports de même nature que les échantillons frittés. Le retrait entre les échantillons crus (après séchage des bandes) et frittés dépend donc des paramètres suivants :

- Paramètres intrinsèques : nature et granulométrie de la poudre, composition de la barbotine et paramètres des traitements thermiques.
- Paramètres extrinsèques : nature du substrat au frittage et charge de frittage pour le maintien de la planéité.

I.4.3.2 Sérigraphie

La sérigraphie est une méthode de dépôt largement utilisée pour l'élaboration de la couche cathodique des SOFC. Une encre contenant la poudre céramique est déposée à travers un pochoir permettant de s'affranchir du masquage du substrat.

a) Généralités sur le procédé de sérigraphie

Un banc de sérigraphie, schématisé en **Figure 16**, est composé de quatre éléments essentiels :

- L'encre : contient la poudre à déposer
- L'écran : définit les motifs à imprimer. Il est lui-même composé d'un pochoir qui définit la forme du motif, la maille qui supporte le pochoir et le cadre qui supporte la maille. Les fils sont généralement en acier inoxydable.
- La raclette : applique une pression sur l'écran pour forcer le passage de l'encre à travers la maille de l'écran
- Le substrat : surface qui sera imprimée

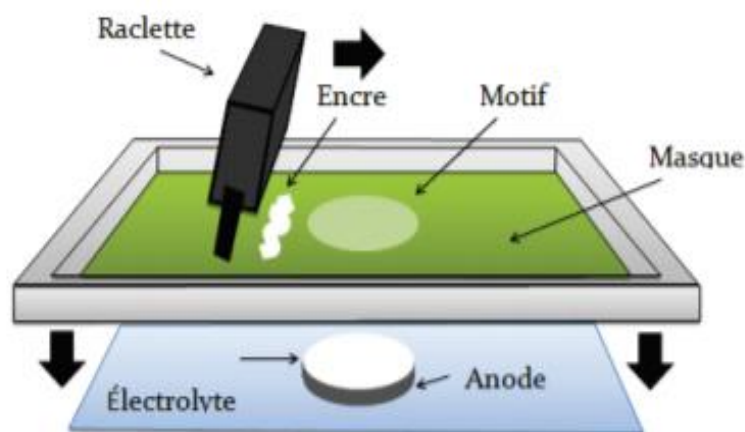


Figure 16 : Schéma de principe de la sérigraphie

Grace à l'application d'une force avec la raclette sur l'encre (60 à 90N), l'encre peut passer à travers les motifs de la maille puis être déposée sur le substrat. L'encre doit être rhéofluidifiante pour faciliter le passage de l'encre sous l'effet de la contrainte puis rester à une certaine épaisseur lorsqu'elle est déposée. Les épaisseurs visées sont de l'ordre de 10 à 100 μm ⁹⁸. L'épaisseur du dépôt peut être augmentée par la diminution de la vitesse de raclage, une augmentation de la distance entre le substrat et l'écran ou par un maillage plus grossier.

b) Composition de l'encre

L'encre de sérigraphie est composée de matière solide sous forme de poudre avec des tailles de particules entre 1 et 15 μm et d'un mélange de composés organiques appelé véhicule⁷¹. Ce véhicule est composé d'un solvant, d'un liant et d'un dispersant dont les fonctions sont détaillées dans le **Tableau 4** suivant :

Tableau 4 : Composition du véhicule organique de l'encre de sérigraphie

Composition du véhicule	Fonctions
Solvant	Solubilise le liant et disperse la poudre
Liant	Assure la cohésion en créant des ponts moléculaires entre les particules.
Dispersant	Séparation des particules solides par la formation de barrières électrostatique et/ou stérique à la surface des particules

La quantité de liant doit être ajustée pour trouver un compromis permettant la création d'un réseau polymère continu pour éviter l'apparition de fissures au séchage et pour éviter la création de pores lors de l'élimination des gaz issues de la décomposition au cours du traitement thermique de déliantage.

La quantité de dispersant doit aussi être optimisée pour éviter des agglomérats de particules dans l'encre. Ces agglomérats peuvent empêcher la totalité de la poudre de pénétrer à travers la maille, limitent la densification et augmentent aussi le risque de fissures au séchage^{98,99}. Les dépôts par sérigraphie sont souvent poreux de par la grande quantité de composés organiques qui seront éliminés pendant le déliantage et la difficulté d'adaptation d'un profil thermique pour consolider le dépôt. Néanmoins, des travaux ont montré qu'une large distribution granulométrique pour une meilleure compacité et l'ajout d'un sol précurseur du

matériau de la poudre permet une densification plus importante et à plus basse température ^{71,98,99}.

Le terpinéol et l'éthylcellulose sont respectivement le solvant et le liant les plus utilisés ^{13,100-104}. Les encres de sérigraphie sont majoritairement préparées avec un laminoir à triple rouleaux ^{98,99,102,103,105,106}. La poudre est insérée dans le mélangeur avec du solvant, un liant, et un dispersant. La différence de vitesse des 3 rouleaux génère une contrainte de cisaillement entre les rouleaux. Les agglomérats sont cassés et la distribution granulométrique est maîtrisée par l'écartement des rouleaux ou la force imposée.

I.5 Conclusion

Les piles à combustible de type SOFC sont des systèmes de conversion électrochimique constitués de monocellules multicouches céramiques ou céramique/métal. Ces piles présentent une complexité à la fois en termes de matériaux utilisés et de microstructures. Elles se composent d'une cathode poreuse et conductrice mixte chargée de réduire le dioxygène, d'un électrolyte dense et conducteur d'anions et d'une anode poreuse conductrice mixte lieu de l'oxydation du combustible et de la génération d'électrons. Leur utilisation à des températures élevées (700-1000°C) permet un fonctionnement optimal avec la possibilité d'utiliser divers combustibles.

Le choix de la méthode de mise en forme des cellules SOFC dépend de plusieurs facteurs, tels que les coûts, la faisabilité industrielle et les performances attendues. La méthode doit permettre de contrôler avec précision les épaisseurs des différentes couches, tout en assurant la microstructure optimale propre à chaque couche. Les techniques de trempage-retrait, de coulage en bande et de sérigraphie offrent la possibilité d'atteindre le cahier des charges de bon fonctionnement d'une cellule. La faisabilité, le coût, le temps de production et l'efficacité de chaque méthode de mise en forme doit être évaluée. La suite de ces travaux se focalise sur le couplage des méthodes de coulage en bande et de sérigraphie. Toujours dans une optique de réduction des coûts et de facilité de manipulation, le procédé de coulage sera adapté pour l'utilisation de barbotines avec un solvant aqueux et des additifs non toxiques. Cette étude permettra d'assembler toutes les couches de la demi-cellule anodique par coulage séquentiel qui sera ensuite complétée par sérigraphie de la cathode.

Références bibliographiques

1. Elcogen | Solid Oxide Fuel Cells and Stacks. *Elcogen | Affordable Green Hydrogen* <https://elcogen.com/>, consulté août 2023.
2. Stevens, P. *et al.* Piles à combustible. 31 (2000).
3. Conversion directe de l'hydrogène en électricité : Les piles SOFC. *France Hydrogène* <https://www.france-hydrogene.org/technical-sheet/5-2-6-conversion-directe-de-lhydrogene-en-electricite-les-piles-sofc/>, consulté août 2023.
4. Mahato, N. *et al.* Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review. *Prog. Mater. Sci.* **72**, 141–337 (2015).
5. Broux, T. Advanced crystal characterization in situ of oxides related to perovskite for high temperature electrochemical devices, Thèse (Université de Rennes 1, 2015).
6. Yang, S. *et al.* Electrochemical Analysis of an Anode-Supported SOFC. *Int J Electrochem Sci* **8**, (2013).
7. Chan, S *et al.* A complete polarization model of a solid oxide fuel cell and its sensitivity to the change of cell component thickness. *J. Power Sources* **93**, 130–140 (2001).
8. Shi, Y. *et al.* Numerical modeling of an anode-supported SOFC button cell considering anodic surface diffusion. *J. Power Sources* **164**, 639–648 (2007).
9. Hui, S *et al.* A brief review of the ionic conductivity enhancement for selected oxide electrolytes. *J. Power Sources* **172**, 493–502 (2007).
10. Udomsilp, D. *et al.* Performance Benchmark of Planar Solid Oxide Cells Based on Material Development and Design. *Energy Technol.* **9**, (2021).
11. Kawada, T. *et al.* Ceria-Zirconia Composite Electrolyte for Solid Oxide Fuel Cells. *J. Electroceramics* **1**, 155–164 (1997).
12. Kornienko, O. *et al.* Phase equilibrium in systems based on oxides of zirconium, lanthanum and samarium. *J. Eur. Ceram. Soc.* **41**, 3603–3613 (2021).
13. Zhang, J. *et al.* Comparison of solid oxide fuel cell (SOFC) electrolyte materials for operation at 500 °C. *Solid State Ion.* **344**, 115138 (2020).
14. Kharton, V. V. *et al.* Ceria-based materials for solid oxide fuel cells. *J. of Mat. Sci.* **36**, 1105-1117 (2001)
15. Christmann, K. Interaction of hydrogen with solid surfaces. *Surf. Sci. Rep.* **9**, 1–163 (1988).
16. Harris, J. Dissociation of hydrogen on metal surfaces. *ACS Publications* <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/la00059a022> (2002) doi:10.1021/la00059a022.
17. Mogensen, M. *et al.* Kinetic and geometric aspects of solid oxide fuel cell electrodes. *Solid State Ion.* **86–88**, 1151–1160 (1996).
18. Zhu, W. Z. *et al.* A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells. *Mater. Sci. Eng. A* **362**, 228–239 (2003).
19. Dong, J. *et al.* Identification of nickel sulfides on Ni-YSZ cermet exposed to H₂ fuel containing H₂S using Raman spectroscopy. *J. Power Sources* **156**, 461–465 (2006).
20. Subotić, V. *et al.* Analysis of solid oxide fuel and electrolysis cells operated in a real-system environment: State-of-the-health diagnostic, failure modes, degradation mitigation and performance regeneration. *Prog. Energy Combust. Sci.* **93**, 101011 (2022).
21. Sehested, J. *et al.* K. Sintering of nickel steam-reforming catalysts: effects of temperature and steam and hydrogen pressures. *J. Catal.* **223**, 432–443 (2004).
22. Trini, M. *et al.* Comparison of microstructural evolution of fuel electrodes in solid oxide fuel cells and electrolysis cells. *J. Power Sources* **450**, 227599 (2020).

23. Fu, Q. *et al.* Performance degradation prediction of direct internal reforming solid oxide fuel cell due to Ni-particle coarsening in composite anode. *Energy Convers. Manag.* **233**, 113902 (2021).
24. Hubert, M. *et al.* Impact of Nickel agglomeration on Solid Oxide Cell operated in fuel cell and electrolysis modes. *J. Power Sources* **397**, 240–251 (2018).
25. Yamamoto, O. *et al.* Perovskite-type oxides as oxygen electrodes for high temperature oxide fuel cells. *Solid State Ion.* **22**, 241–246 (1987).
26. Mastin, J. *et al.* Structural and Thermal Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$. *Chem. Mater.* **18**, (2006).
27. Ullmann, H. *et al.* Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes. *Solid State Ion.* **138**, 79–90 (2000).
28. Boehm, E. *et al.* Oxygen diffusion and transport properties in non-stoichiometric $\text{Ln}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$ oxides. *Solid State Ion.* **176**, 2717–2725 (2005).
29. Bassat, J. M. *et al.* The Semiconductor-to-Metal Transition in Question in $\text{La}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\delta > 0$ or $\delta < 0$). *J. Solid State Chem.* **110**, 124–135 (1994).
30. Skinner, S. J. *et al.* Oxygen diffusion and surface exchange in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$. *Solid State Ion.* **135**, 709–712 (2000).
31. Sayers, R. *et al.* Development of lanthanum nickelate as a cathode for use in intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Solid State Ion.* **192**, 531–534 (2011).
32. Zhou, N. *et al.* Synthesis and transport properties of La_2NiO_4 . *Phys. B Condens. Matter* **404**, 4150–4154 (2009).
33. Boehm-Courjault, E. Les nickelates $\text{A}_2\text{MO}_{4+\delta}$, nouveaux matériaux de cathode pour piles à combustible SOFC moyenne température, Thèse. (Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2002).
34. Amow, G. *et al.* A comparative study of the Ruddlesden-Popper series, $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=1, 2$ and 3), for solid-oxide fuel-cell cathode applications. *Solid State Ion.* **177**, 1205–1210 (2006).
35. Sammes, N. M. *et al.* Micro-SOFC system using butane fuel. *Solid State Ion.* **135**, 487–491 (2000).
36. Tompsett, G. A. *et al.* M. Novel applications for micro-SOFCs. *J. Power Sources* **86**, 376–382 (2000).
37. Campana, R. *et al.* Fabrication, electrochemical characterization and thermal cycling of anode supported microtubular solid oxide fuel cells. *J. Power Sources* **192**, 120–125 (2009).
38. Minh, N. Q. Solid oxide fuel cell technology—features and applications. *Solid State Ion.* **174**, 271–277 (2004).
39. Timurkutluk, B. *et al.* A review on cell/stack designs for high performance solid oxide fuel cells. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **56**, 1101–1121 (2016).
40. Singh, M. *et al.* Solid oxide fuel cell: Decade of progress, future perspectives and challenges. *Int. J. Hydrog. Energy* **46**, 27643–27674 (2021).
41. Montenegro-Hernández, A. *et al.* Thermal stability of $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (Ln: La, Pr, Nd) and their chemical compatibility with YSZ and CGO solid electrolytes. *Int. J. Hydrog. Energy* **36**, 15704–15714 (2011).
42. Ou, G. *et al.* High conductivity of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ nanofibers by phase control. *J Mater Chem A* **2**, 1855–1861 (2014).
43. Kagomiya, I. *et al.* Dependence of power density on anode functional layer thickness in anode-supported solid oxide fuel cells. *Ionics* **23**, 427–433 (2017).

44. Chelmehsara, M. E. *et al.* Techno-economic comparison of anode-supported, cathode-supported, and electrolyte-supported SOFCs. *Int. J. Hydrog. Energy* **43**, 15521–15530 (2018).
45. Clemmer, R. M. C. *et al.* Effect of Graphite Pore-Forming Agents on the Sintering Characteristics of Ni/YSZ Composites for Solid Oxide Fuel Cell Applications. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **9**, 1022–1034 (2012).
46. Xue, Y. *et al.* Fabrication of porous anode-support for planar solid oxide fuel cell using fish oil as a pore former. *Int. J. Hydrog. Energy* **41**, 8533–8541 (2016).
47. Zhou, J. *et al.* Influence of pore former on electrochemical performance of fuel-electrode supported SOFCs manufactured by aqueous-based tape-casting. *Energy* **115**, 149–154 (2016).
48. Horri, B. A. *et al.* Electrochemical characteristics and performance of anode-supported SOFCs fabricated using carbon microspheres as a pore-former. *Int. J. Hydrog. Energy* **37**, 19045–19054 (2012).
49. Drożdż, E. *et al.* Effect of the addition of pore former. *J. Therm. Anal. Calorim.* **122**, 157–166 (2015).
50. Tucker, M. C. Progress in metal-supported solid oxide fuel cells: A review. *J. Power Sources* **13** (2010).
51. Rose, L. *et al.* Characterization of Porous Stainless Steel 430 for Low- and Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) Substrates. *Int. J. Green Energy* **6**, 638–645 (2009).
52. Krishnan, V. V. Recent developments in metal-supported solid oxide fuel cells. *WIREs Energy Environ.* **6**, e246 (2017).
53. Solovyev, A. A. *et al.* Solid oxide fuel cell with Ni–Al support. *Int. J. Hydrog. Energy* **40**, 14077–14084 (2015).
54. Bance, P. *et al.* Spinning-out a fuel cell company from a UK University—2 years of progress at Ceres Power. *J. Power Sources* **131**, 86–90 (2004).
55. Brandon, N. P. *et al.* Development of Metal Supported Solid Oxide Fuel Cells for Operation at 500–600°C. *J. Fuel Cell Sci. Technol.* **1**, 61–65 (2004).
56. Al-Kattan, D. *et al.* From Powdered Oxide to Shaped Metal: an Easy Way to Prepare a Porous Metallic Alloy for SOFC. *Fuel Cells* **18**, 18–26 (2018).
57. Franco, T. *et al.* Ceramic Diffusion Barrier Layers for Metal Supported SOFCs. *ECS Trans.* **7**, 771–780 (2007).
58. Brandner, M. *et al.* Electrically Conductive Diffusion barrier layers for Metal-Supported SOFC. *Solid State Ion.* **179**, 1501–1504 (2008).
59. Roehrens, D. *et al.* Advances beyond traditional SOFC cell designs. *Int. J. Hydrog. Energy* **40**, 11538–11542 (2015).
60. Ansar, A. *et al.* Metal Supported Solid Oxide Fuel Cells and Stacks for Auxiliary Power Units—Progress, Challenges and Lessons Learned. *ECS Trans.* **35**, 147–155 (2011).
61. Hwang, C. *et al.* Plasma sprayed metal supported YSZ/Ni–LSGM–LSCF ITSOFC with nanostructured anode. *J. Power Sources* **180**, 132–142 (2008).
62. Tucker, M. Progress in metal-supported solid oxide fuel cells: A review. *J. Power Sources* **195**, 4570–4582 (2010).
63. Wang, X. *et al.* Porous nickel-iron alloys as anode support for intermediate temperature solid oxide fuel cells: II. Cell performance and stability. *Int. J. Hydrog. Energy* **43**, 21030–21036 (2018).

64. Li, K. *et al.* High performance Ni–Fe alloy supported SOFCs fabricated by low cost tape casting-screen printing-cofiring process. *Int. J. Hydrog. Energy* **39**, 19747–19752 (2014).
65. Kong, Y. *et al.* A cost-effective process for fabrication of metal-supported solid oxide fuel cells. *Int. J. Hydrog. Energy* (2010).
66. Xu, N. *et al.* Oxidation behavior of a Ni-Fe support in SOFC anode atmosphere. *J. Alloys Compd.* **765**, 757–763 (2018).
67. Cho, H. J. *et al.* M. Flexible solid oxide fuel cells supported on thin and porous metal. *Int. J. Hydrog. Energy* **41**, 9577–9584 (2016).
68. Cho, H. J. *et al.* M. Enhanced power density of metal-supported solid oxide fuel cell with a two-step firing process. *Solid State Ion.* **192**, 519–522 (2011).
69. Fondard, J. Elaboration et test d'une pile à combustible IT-SOFC à support métallique poreux par l'intermédiaire de techniques de dépôt en voie sèche: projection thermique et pulvérisation cathodique magnétron. Thèse (Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2017).
70. Grosjean, A. Etude et réalisation par coulage en bande et co-frittage de cellules de pile à combustible à oxydes solides. Thèse (Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2004).
71. Menzler, N. H. *et al.* Materials and manufacturing technologies for solid oxide fuel cells. *J. Mater. Sci.* **45**, 3109–3135 (2010).
72. Collignon, F. *Cahier technologique sol-gel.* (2012).
73. Valente Campion, I. Application de la chimie des solutions à la synthèse d'oxydes supraconducteurs. Thèse (Université Paris 6, 1989).
74. Lenormand, P. *et al.* Thick films of YSZ electrolytes by dip-coating process. *J. Eur. Ceram. Soc.* **25**, 2643–2646 (2005).
75. Advances in solid oxide fuel cells VII: a collection of papers presented at the 35th International Conference on Advanced Ceramics and Composites, *Wiley*, ISBN 978-1-118-17261-2 (2011).
76. Shen, Z. *et al.* Co-sintering anode and Y2O3 stabilized ZrO2 thin electrolyte film for solid oxide fuel cell fabricated by co-tape casting. *Int. J. Hydrog. Energy* **37**, 10337–10345 (2012).
77. Lee, S.-I. *et al.* Fabrication of dense and defect-free diffusion barrier layer via constrained sintering for solid oxide fuel cells. *J. Eur. Ceram. Soc.* **37**, 3219–3223 (2017).
78. Le, S. *et al.* Fabrication and evaluation of anode and thin Y2O3-stabilized ZrO2 film by co-tape casting and co-firing technique. *J. Power Sources* **195**, 2644–2648 (2010).
79. Jin, C. *et al.* Fabrication and characterization of Ni-SSZ gradient anodes/SSZ electrolyte for anode-supported SOFCs by tape casting and co-sintering technique. *Int. J. Hydrog. Energy* **40**, 8433–8441 (2015).
80. Goulart, C. *et al.* Critical analysis of aqueous tape casting, sintering, and characterization of planar Yttria-Stabilized Zirconia electrolytes for SOFC. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **14**, 413–423 (2017).
81. Xylènes (FT 77). Généralités - Fiche toxicologique - INRS. https://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_77.
82. Butanone ou Méthyléthylcétone (FT 14). Généralités - Fiche toxicologique - INRS. https://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_14.
83. Éthanol (FT 48). Généralités - Fiche toxicologique - INRS. https://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_48.

84. Toluène (FT 74). Généralités - Fiche toxicologique - INRS. https://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_74.
85. Skinner, S. J. *et al.* A. Advanced Inorganic Materials for Solid Oxide Fuel Cells. in *Energy Materials* (eds. Bruce, D. W., O'Hare, D. & Walton, R. I.) 33–94 (Wiley, 2011). doi:10.1002/9780470977798.ch2.
86. Aguilar-Arias, J. *et al.* Planar Solid Oxide Fuel Cells Using PSZ, Processed by Sequential Aqueous Tape Casting and Constrained Sintering. *J. Am. Ceram. Soc.* (2013)
87. Amaya, D. M. *et al.* Porous Cu/YSZ anodes processed by aqueous tape casting for IT-SOFC. *J. Eur. Ceram. Soc.* **37**, 5233–5237 (2017).
88. Arifin, N. *et al.* *Multilayer and Co-sintering Ni/8YSZ for SOFC by Aqueous Tape Casting*. Thèse (University of Birmingham, 2016).
89. Li, X. B. *et al.* Preparation of gradient Ni-SDC anode by tape casting and co-sintering. *Sci. Sinter.* **42**, 153–159 (2010).
90. Myung, J. *et al.* Optimization of Ni–zirconia based anode support for robust and high-performance 5 × 5 cm² sized SOFC via tape-casting/co-firing technique and nano-structured anode. *Int. J. Hydrog. Energy* **40**, 2792–2799 (2015).
91. Laguna-Bercero, M. A. *et al.* The effect of pore-former morphology on the electrochemical performance of solid oxide fuel cells under combined fuel cell and electrolysis modes. *Electrochimica Acta* **268**, 195–201 (2018).
92. Mingyi, L. *et al.* Influence of pore formers on physical properties and microstructures of supporting cathodes of solid oxide electrolysis cells. *Int. J. Hydrog. Energy* **35**, 2670–2674 (2010).
93. Hotza, D. *et al.* Review : aqueous tape casting for ceramic powders. (1995).
94. Jabbari, M. *et al.* Ceramic tape casting: A review of current methods and trends with emphasis on rheological behaviour and flow analysis. *Mater. Sci. Eng. B* **212**, 39–61 (2016).
95. Schramm, G. *A Practical Approach to Rheology and Rheometry*. (1998).
96. Kiennemann, J. *et al.* Drying mechanisms and stress development in aqueous alumina tape casting. *J. Eur. Ceram. Soc.* **25**, 1551–1564 (2005).
97. Nishihora, R. K. *et al.* Manufacturing porous ceramic materials by tape casting—A review. *J. Eur. Ceram. Soc.* **38**, 988–1001 (2018).
98. Somalu, M. R. *et al.* Screen-printing inks for the fabrication of solid oxide fuel cell films: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **75**, 426–439 (2017).
99. Dailly, J. Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux de cathode pour piles à combustible à conduction protonique PCFC (Protonic Ceramic Fuel Cell). Thèse (Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2008).
100. Mücke, R. *et al.* Cofiring of Thin Zirconia Films During SOFC Manufacturing. *J. Am. Ceram. Soc.* **92**, S95–S102 (2009).
101. Phair, J. W. Rheological Analysis of Concentrated Zirconia Pastes with Ethyl Cellulose for Screen Printing SOFC Electrolyte Films. *J. Am. Ceram. Soc.* **91**, 2130–2137 (2008).
102. Ried, P. *et al.* Processing of YSZ screen printing pastes and the characterization of the electrolyte layers for anode supported SOFC. *J. Eur. Ceram. Soc.* **28**, 1801–1808 (2008).
103. Khamidy, N. I. Microstructure and durability of praseodymium-doped lanthanum nickelate for solid oxide cells. 184.
104. Zhao, K. *et al.* Microstructure and electrochemical properties of porous La₂NiO₄+ δ electrode screen-printed on Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} electrolyte. *J. Solid State Electrochem.* **16**, 9–16 (2012).

105. Rembelski, D. Développement d'une pile à combustible à oxyde solide de type monochambre fonctionnant sous mélange air/méthane. Thèse (Ecole Nationale Supérieure des Mines, 2012).
106. Celikbilek, O. An experimental and numerical approach for tuning the cathode for high performance IT-SOFC. Thèse (Université Grenoble Alpes, 2016).

Chapitre II

Problématique du transfert d'échelle :

Vers nos travaux

Table des matières

Introduction	56
II.1 Procédé de fabrication conventionnel	56
II.1.1 Stratégie d'élaboration de la cellule.....	57
II.1.2 Elaboration de l'anode par pastillage.....	58
II.1.3 Dépôts par dip-coating	60
II.1.4 Discussion sur le procédé d'élaboration	67
II.2 Vers le développement d'un procédé à bas coût et « ecofriendly »	69
II.3 Conclusion	72

Introduction

L'objectif de ces travaux est de développer un procédé à la fois industrialisable et vertueux pour l'environnement de fabrication de cellules SOFC dans un premier temps à anode support (AS-SOFC). En se focalisant sur un aspect procédé, les matériaux conventionnels qui ont été détaillés dans le **chapitre I** et qui sont connus pour leurs bonnes performances seront utilisés : $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (LNO) pour la cathode, la zircone yttrée à 8%_{mol} (8YSZ) et la cérine gadolinée à 20%_{mol} (20GDC) pour respectivement l'électrolyte et la couche barrière de diffusion et le cermet Ni-8YSZ pour l'anode. Parmi les différentes méthodes de fabrication des systèmes céramiques multicouches adaptées aux SOFC, le pastillage et le trempage-retrait, bien maîtrisés à l'échelle laboratoire, sont sélectionnés pour établir une base servant de référence pour définir et optimiser les paramètres permettant le transfert à l'échelle industrielle.

Sur cette base, la pertinence du procédé par couplage du coulage en bande de barbotines en base aqueuse et de la sérigraphie pour répondre aux critères de production de masse et respect de l'environnement sera analysée. Les caractéristiques et variables clés de ce nouveau procédé seront exposées et serviront à définir l'approche et la méthodologie utilisées pour mener à bien ces travaux de recherche.

II.1 Procédé de fabrication conventionnel

S'il existe différentes méthodes de fabrication des SOFC, la voie historiquement utilisée au niveau laboratoire consiste à préparer un massif correspondant au support mécanique de la cellule sur lequel sont déposés les autres constituants par trempage-retrait. L'utilisation de sols, solution ou suspension contenant les précurseurs de l'oxyde ou la poudre d'oxyde, permet de contrôler épaisseur et porosité des différents revêtements. De multiples traitements thermiques permettent d'assurer les consolidations ou cofrittages intermédiaires avant d'obtenir la cellule complète.

L'objectif de ces travaux étant de proposer un procédé optimisé, la première étape a été de maîtriser les procédés conventionnels développés en laboratoire, afin d'identifier les paramètres clés. Dans cette partie la reproduction du procédé développé et optimisé lors de travaux précédents¹⁻⁶ va être décrite puis critiquée afin d'identifier les voies d'amélioration.

II.1.1 Stratégie d'élaboration de la cellule

Afin de s'assurer que seule l'efficacité et la pertinence du procédé d'élaboration sont évaluées, les matériaux constituant la cellule ont été sélectionnés parmi ceux considérés comme des références dans le domaine. La zircone stabilisée à l'yttrium (8YSZ) a été choisie comme matériau d'électrolyte pour son attractivité en termes de propriétés et de coûts. L'anode (assurant le support mécanique de la cellule) est constituée du cermet Ni-YSZ actuellement composite le plus performant pour les applications SOFC et le nickelate de lanthane (LNO) sera utilisé pour la cathode. Pour pallier les problèmes de réactivité entre LNO et YSZ, une couche dense de cérine gadolinée (GDC) sera déposée entre l'électrolyte et la cathode. Une couche de LNO compacte sera déposée sur la GDC pour augmenter la surface d'échange (couche fonctionnelle). De plus, une couche cathodique structurale, plus poreuse pour une bonne diffusion des gaz, finalisera la cellule. Enfin, il est à noter que la température de fusion du nickel (1455°C ⁷) étant inférieure à la température de frittage de 8YSZ ($1450\text{-}1600^{\circ}\text{C}$), l'assemblage d'un précurseur tout oxyde sera réalisé en utilisant NiO au lieu de Ni à l'anode. Le cermet Ni-YSZ sera ensuite obtenu par réduction sélective du NiO soit par traitement thermique sous H_2 soit directement *in operando* sous le flux du combustible lors de la mise en fonctionnement de la cellule SOFC⁸.

La **Figure 17** résume la démarche expérimentale de conception de la cellule. L'anode, support mécanique de la cellule, est mise sous forme de pastille par pressage uniaxial de poudre 8YSZ (TOSOH) et NiO puis consolidée par traitement thermique. L'électrolyte, la couche barrière de diffusion et le matériau de cathode sont déposés successivement par trempage-retrait sur le substrat NiO-8YSZ dans des solutions d'immersion optimisées lors de précédents travaux¹:

- pour l'électrolyte : matrice polymère (procédé Pechini), un sol « colloïdal » et une suspension de particules de 8YSZ (TOSOH),
- pour la couche barrière de diffusion : sol polymère (procédé Pechini) ne contenant que les cations (Ce^{4+} et Gd^{3+}) dans les proportions stœchiométriques permettant l'obtention de 20GDC.
- pour la cathode : suspension de particules de LNO (synthétisée par procédé Pechini) dont le pourcentage de charge varie en fonction du type de couche (structurale ou fonctionnelle) qui sera mise en forme.

Entre chaque dépôt, un traitement thermique est appliqué pour obtenir la microstructure visée. Un contrôle structural et microstructural est réalisé tout au long du procédé.

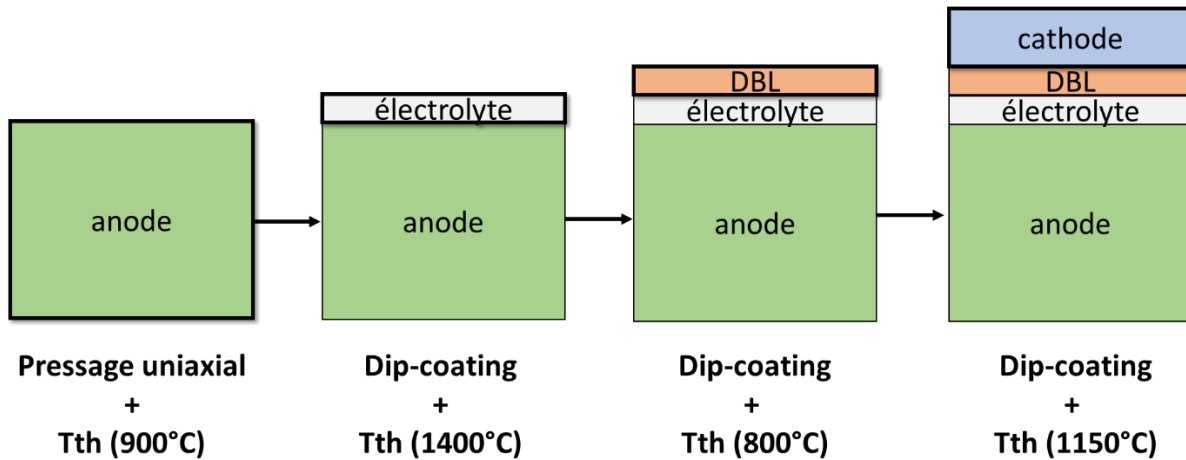


Figure 17 : Stratégie d'élaboration de AS-SOFC par pastillage puis dip-coating.

II.1.2 Elaboration de l'anode par pastillage

La poudre nanométrique de 8YSZ, du fournisseur TOSOH est caractérisée par DRX. Le diffractogramme représenté **Figure 18** confirme la présence de la variété cubique de zircone substituée par 8% molaire d'yttrine (groupe d'espace Fm-3m, fiche JCPDS 00-030-1468).

La poudre NiO a été synthétisée par dissolution dans de l'eau déionisée du nitrate de nickel hexahydraté ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CAS: 13478-00-7, Sigma-Aldrich) suivi d'un traitement thermique à 450°C pendant 8h réalisé sous air. Un second traitement thermique à 800°C pendant 2h sous air est nécessaire pour assurer la cristallisation du composé. La **Figure 18** présente le diffractogramme de l'échantillon obtenu et confirme la seule présence de NiO (groupe d'espace Fm-3m, fiche JCPDS : 0-0040-1049).

La poudre NiO est mélangée avec 8YSZ en proportion 65,75%_{mass} de NiO et 34,25%_{mass} de 8YSZ pour obtenir, après réduction, une proportion 50%_{vol} entre le Ni et 8YSZ. Le mélange de poudre est réalisé dans un mélangeur tridimensionnel (Turbula) pendant 1h avec des billes de zircone de 10mm de diamètre.

Le liant est une solution d'alcool polyvinylique (PVA) diluée à 4%_{mass} par rapport au solvant obtenue en dispersant le PVA dans l'eau puis en le dissolvant par chauffage à 80°C pendant 30 minutes. La solution de liant est ajoutée à 1,2%_{mass} par rapport à la quantité de poudre NiO-

8YSZ puis, après séchage à 90°C pendant 1h30 pour éliminer l'eau, la préparation est broyée manuellement au mortier pour éviter tout agglomérat. La poudre liantée est ensuite mise sous forme de pastilles de 20mm de diamètre et de 1mm d'épaisseur par pressage uniaxial sous 4 tonnes pendant 60 secondes. Enfin, un traitement thermique de consolidation à 900°C pendant 2h sous air est effectué

L'analyse du diffractogramme des pastilles (**Figure 18**) révèle la seule présence de l'oxyde de nickel (groupe d'espace Fm-3m, JCPDS 00-047-1049) et de la zircone substituée par 8% molaire d'yttrine (groupe d'espace, Fm-3m JCPDS 00-030-1468). Une perte de masse d'environ 1,5% a été constatée correspondant à l'élimination du liant et de l'eau restante mais aucune variation dimensionnelle n'a été observée.

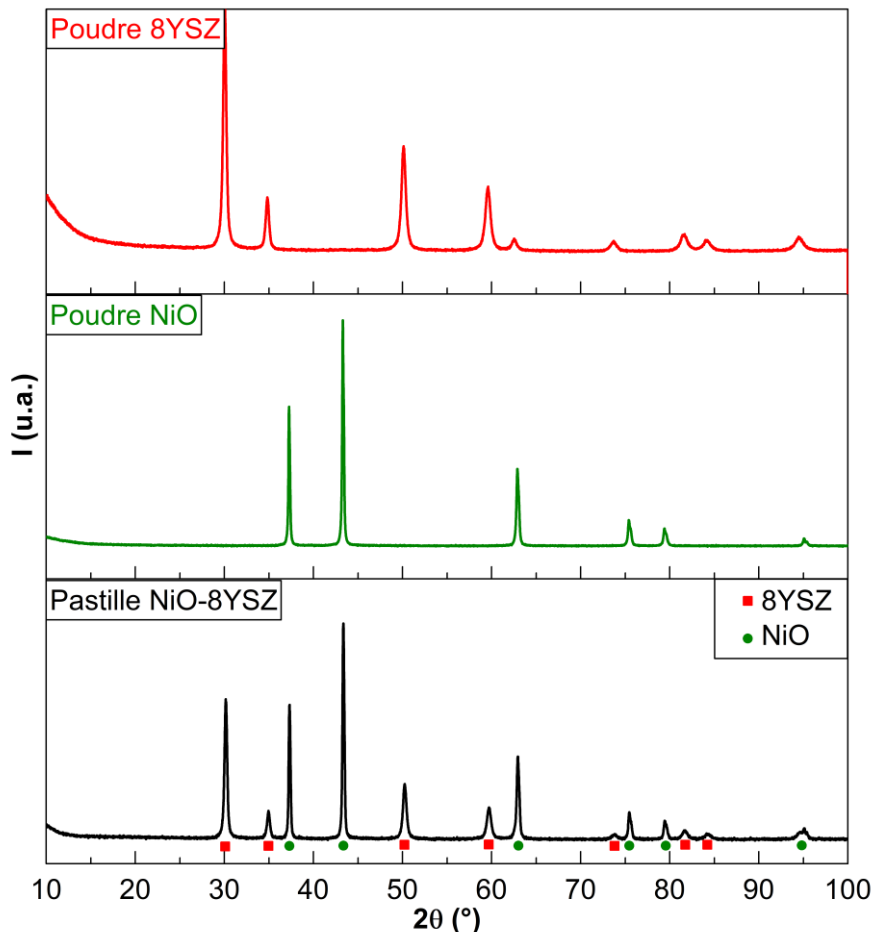


Figure 18 : Diffractogrammes de rayons X de la poudre de 8YSZ, NiO et de la pastille de NiO-YSZ après consolidation à 900°C.

Les pastilles sont ainsi consolidées pour permettre leur manipulation mais non densifiées, cette dernière étape étant réalisée lors de la densification de l'électrolyte (co-frittage). La porosité des échantillons est estimée en calculant leur densité relative rapport de la masse volumique de la pastille sur masse volumique théorique du composé considéré.

La **Figure 19** montre les histogrammes représentant la distribution de porosité de 20 pastilles crues et consolidées à 900°C pendant 2h. Une très faible disparité de porosité est observée entre les échantillons (écart-type de 2%) reflétant la bonne reproductibilité du procédé de pastillage. Les échantillons crus et consolidés ont une porosité de 48%.

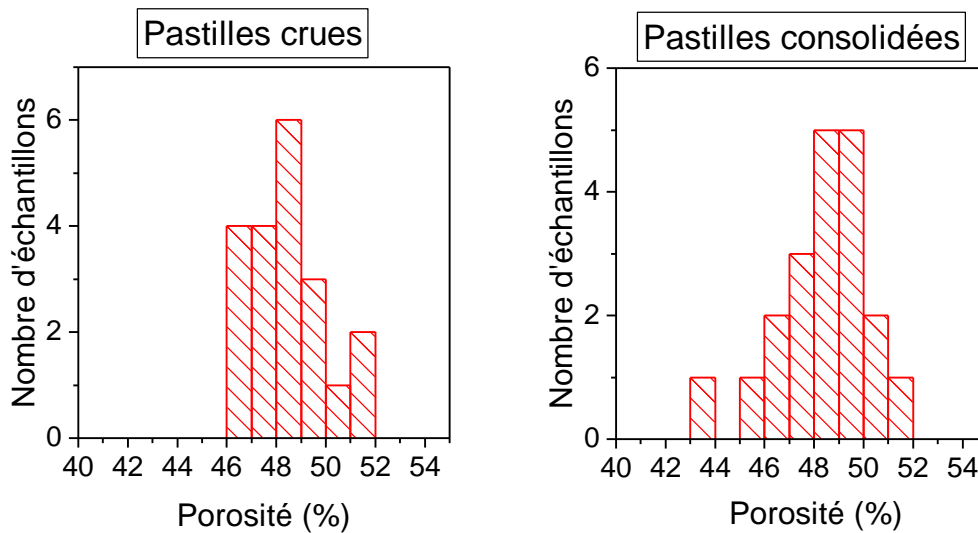


Figure 19 : Histogrammes représentant la porosité des pastilles NiO-YSZ crues et consolidées à 900°C pendant 2h.

II.1.3 Dépôts par dip-coating

II.1.3.1 Electrolyte

La méthode de dépôt de l'électrolyte utilisée sera décrite sans reprendre le détail de la justification de la nature et des proportions des différents constituants déjà rapportés dans les travaux de *Lenormand et al.*³. L'électrolyte est déposé sur les pastilles de NiO-YSZ par dip-coating dans une suspension chargée en particules de 8YSZ incluant une matrice polymère (sol-gel dérivée Pechini) et une solution alcoxyde. L'ensemble est ensuite cofritté par traitement thermique à 1400°C.

La suspension de 8YSZ est préparée en ajoutant la poudre sous agitation mécanique dans un solvant composé d'un mélange de 66%_{vol} de méthyléthylcétone et 34%_{vol} d'éthanol, noté MEK/EtOH. Un dispersant polyester-phosphate Beycostat C213 est ajouté à hauteur de 2,5%_{mass} par rapport à la quantité de poudre pour éviter tout agglomérat dans la suspension. La suspension est chargée à 30%_{mass} par rapport à la quantité de MEK/EtOH.

Une matrice polymère est ajoutée à la suspension pour contrôler la viscosité de cette dernière. Elle est obtenue par polymérisation entre l'hexaméthylènetétramine ((HMTA, Acros Organics 99%) et acétylacétone (acac, Acros Organics +99%) dans de l'acide acétique (VWR) comme solvant. La proportion molaire d'agents polymérisant est [HMTA] = [acac] = 1,25 mol/L. R_m , défini comme le ratio massique (équation (1)) entre la matrice polymère et la quantité de suspension de 8YSZ et de solution alcoxyde est fixé à 0,2.

$$R_m = \frac{m_{\text{matrice}}}{m_{\text{suspension YSZ}} + m_{\text{alcoxyde}}} = 0,2 \quad (1)$$

Enfin, la solution « colloïdale » est préparée en utilisant la voie sol-gel alcoxyde. Les précurseurs n-propoxyde de zirconium (Aldrich, 70%_m) et nitrate d'yttrium (Acros Organics 99.9%), le solvant 1-propanol (Acros organics +99%), l'agent complexant acétylacétone et l'agent hydrolysant (eau) sont mélangés pour former le sol. Les paramètres sont les suivants :

- Concentration en n-propoxyde de zirconium : $Zr[O(CH_2)_2CH_3]_4 = 0,5$ mol/L
- Concentration en nitrate d'yttrium : $[Y(NO_3)_3,6H_2O] = 0,08$ mol/L
- Taux d'hydrolyse W :

$$W = \frac{[H_2O]}{[Zr[O(CH_2)_2CH_3]_4] + [Y(NO_3)_3,6H_2O]} = 10 \quad (2)$$

- Taux de complexation R :

$$R = \frac{[acac]}{[Zr[O(CH_2)_2CH_3]_4] + [Y(NO_3)_3,6H_2O]} = 0,7 \quad (3)$$

L'ordre d'introduction des réactifs doit être contrôlé pour éviter la formation de précipités. En effet, *Lecomte et al.*⁹ ont montré qu'avec ces paramètres de synthèse, très rapidement les réactions d'hydrolyse et de condensation s'arrêtaient et conduisaient à la formation d'un sol

de nature « colloïdale », la transition sol-gel ne s'opérant alors que par l'intermédiaire de mécanismes d'agrégation. Pour limiter la réactivité de l'alcoxyde de zirconium et favoriser la réaction d'hydrolyse, une solution contenant un mélange eau/alcool est ajoutée au goutte à goutte dans une solution, préalablement préparée, contenant le complément d'alcool, l'acétylacétone et l'alcoxyde. A l'issue, un sol clair limpide et transparent est obtenu.

La proportion massique de sol « colloïdal » et de suspension 8YSZ dans le mélange est défini par le rapport R_a (équation (4)), Plus le rapport R_a est élevé, plus le dépôt est dense. Mais si la quantité de sol alcoxyde est trop importante, le risque de fissures dues à l'élimination des composés organiques pendant le traitement thermique augmente. Afin d'optimiser la densité tout en prévenant le risque de fissure R_a est fixé à 17%

$$R_a = \frac{m_{alcoxyde}}{m_{suspension\ YSZ}} \quad (4)$$

La suspension est homogénéisée à la sonotrode (ultra-sons) pendant 15 minutes. En parallèle, la réaction de polymérisation de la matrice polymère est effectuée à 70°C pendant 6 minutes. La solution de trempage-retrait est finalisée en ajoutant la matrice polymère et la solution alcoxyde à la suspension YSZ en suivant les rapports R_a et R_m (équations (1 et 4)) puis en homogénéisant le mélange à la sonotrode pendant 15 minutes.

Les substrats NiO-YSZ sont trempés et retirés de la solution avec une vitesse de 200mm/min en étant maintenus par un adhésif sur une de leurs faces. Le dépôt est ensuite séché à 90°C pendant 30 minutes puis l'ensemble est cofritté. Deux températures de cofrittage sont testées (1200 et 1400°C) pour évaluer leur impact sur la densification de l'électrolyte.

Les pastilles traitées à 1200°C ont un diamètre de $1,81 \pm 0,05$ cm et une épaisseur de $1,15 \pm 0,04$ mm indiquant un retrait lors du frittage de 19% en diamètre et 8,5% en épaisseur. L'examen visuel (**Figure 20.a.**) montre l'existence d'un dépôt d'électrolyte opaque et de couleur blanche couvrant le composite NiO-YSZ de couleur verte visible sur la zone par laquelle était maintenu le substrat pendant le dépôt. L'observation au microscope électronique à balayage (**Figure 20.c.**) d'une coupe transverse de l'échantillon permet d'identifier un dépôt

poreux d'électrolyte de $30\mu\text{m}$ d'épaisseur présentant une interface bien délimitée avec l'anode sans délamination.

Les pastilles traitées à 1400°C ont un diamètre de $1,67\pm 0,02\text{cm}$ et une épaisseur de $1,10\pm 0,02\text{mm}$ soit un retrait, induit par le frittage, radial de 31% et de 12% en épaisseur. L'examen visuel (**Figure 20.b.**) permet d'identifier seulement la coloration verte du composite NiO-YSZ, indiquant une couche d'électrolyte transparente signe d'un taux de densification élevé. L'image MEB en **Figure 20.d.** confirme la présence d'un dépôt de $15\mu\text{m}$ dont la densité permettrait l'étanchéité aux gaz puisqu'une faible quantité de pores fermés est mise en évidence. Le retrait de la pastille NiO-YSZ de 31% associé à la création de zircone yttrée issue du sol « colloïdal » au cours du traitement thermique à 1400°C favorise la densification de la zircone yttrée.

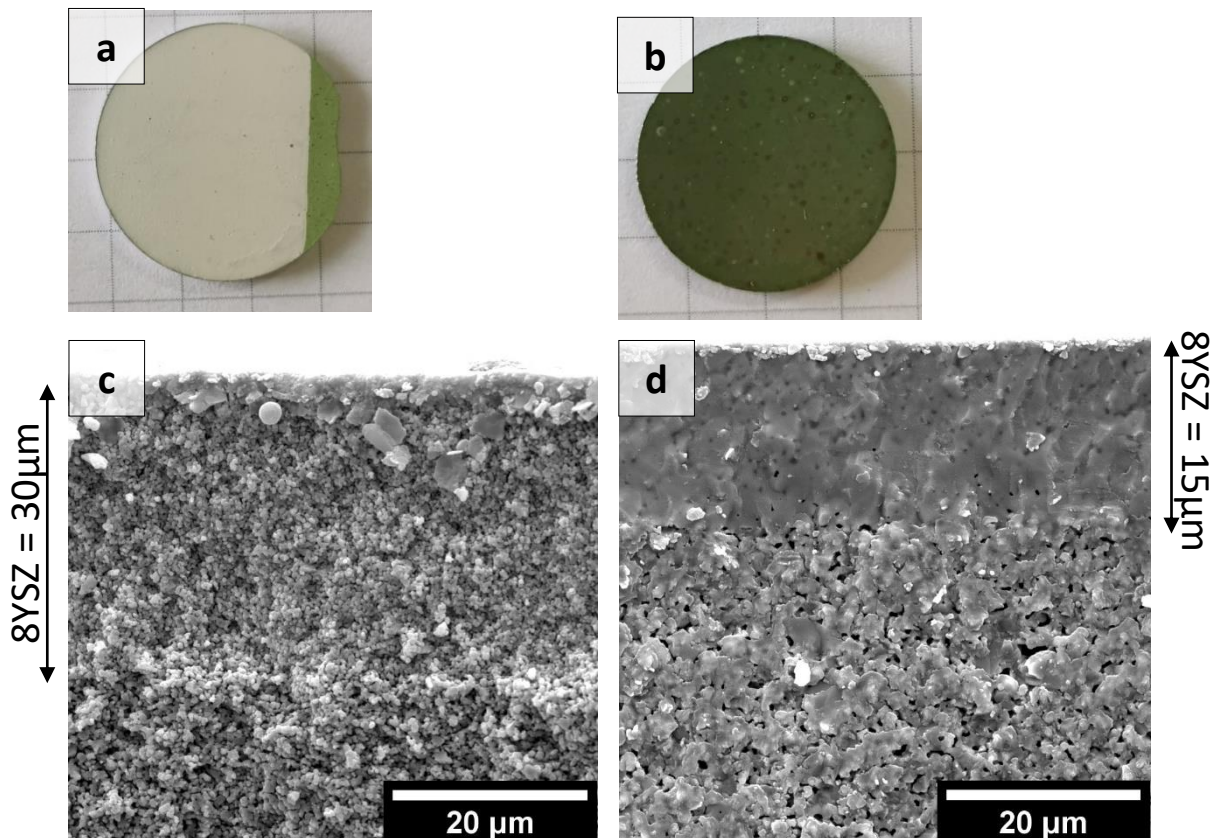


Figure 20 : Photos et images MEB en tranche de demi-cellules anodiques produites par pastillage et dip-coating et cofrittées à 1200°C (a et c) ou 1400°C (b et d) pendant 2h.

Le dépôt d'électrolyte cofritté à 1400°C remplit donc le cahier des charges avec l'obtention d'un électrolyte de 15µm, donc faiblement résistif, et dense assurant l'étanchéité aux gaz lors du fonctionnement de la cellule.

II.1.3.2 Couche barrière de diffusion

Pour éviter toute réactivité entre le lanthane de la cathode et le zirconium de l'électrolyte qui pourrait former la phase isolante $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, une couche barrière de diffusion $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_2$ (20GDC) est déposée à l'interface cathode/électrolyte par dip-coating.

La solution utilisée pour le dépôt est issue d'un procédé sol-gel dérivé de la méthode Pechini. Une solution aqueuse dans laquelle sont dissous les précurseurs métalliques ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) en proportions stœchiométriques est ajoutée à la solution contenant les précurseurs de la matrice polymère (HMTA, acac) dissous dans de l'acide acétique. Des travaux antérieurs ont démontré qu'un ratio d'organiques par rapport aux nitrates de 3 et une concentration en sels métalliques de 0,4mol/L permet d'obtenir un dépôt couvrant³. La polymérisation de la matrice est réalisée à 70°C pendant 7min et la vitesse de retrait est de 50mm/min. Le dépôt est séché à 90°C pendant 30min puis calciné et cristallisé à 800°C pendant 2h.

Les images MEB en mode Electrons Secondaires (SE) (**Figure 21**) de la surface de l'échantillon montrent que les joints de grains de l'électrolyte (8YSZ) sont visibles indiquant une fine épaisseur de la couche barrière.

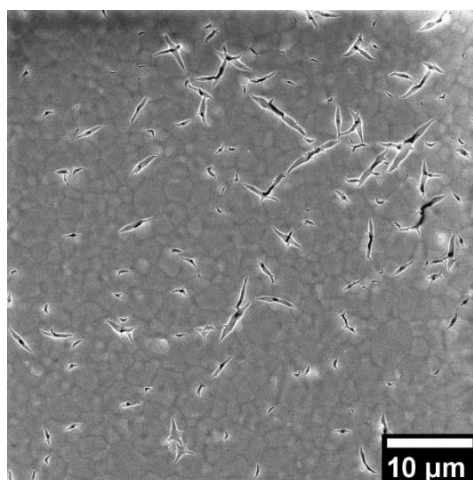


Figure 21 : Image MEB en SE de la surface de la couche de GDC déposée par trempage-retrait après consolidation à 800°C pendant 2h.

En revanche, des fissures de 1 à 10 μm de longueur et de largeur inférieure à 2 μm sont identifiables sur l'ensemble de la surface. Leur présence est généralement attribuée à une élimination des organiques non optimisée ³.

II.1.3.3 Couches cathodiques fonctionnelle et structurale

Les couches fonctionnelles et structurales de cathode sont mises en forme par trempage-retrait à partir d'une suspension de poudre $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ préalablement synthétisée par voie sol-gel dérivée de la méthode Pechini. Les nitrates de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et de lanthane $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sont dissous dans de l'eau déionisée avec une concentration totale de 0,45 mol/L. L'HMTA et l'acac sont dissous en proportions équimolaires (0,675 mol/L) dans de l'acide acétique. Le ratio entre les organiques et les sels métalliques est de 3. La solution contenant les nitrates est ajoutée à la solution contenant l'HMTA, l'acac et l'acide acétique. La polymérisation est réalisée à 90°C pendant 30min. Un traitement thermique de décomposition est réalisé à 400°C pendant 7h puis un second traitement thermique permet de cristalliser la poudre (900°C pendant 2h). Le diffractogramme (**Figure 22**) confirme l'obtention de la phase $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (groupe d'espace F_{mmm} , JCPDS 01-074-2924)

La suspension est réalisée en introduisant la poudre dans du MEK/EtOH avec 4%_{mass} de dispersant (beycostat C213) par rapport à la quantité de poudre. Les suspensions sont homogénéisées à la sonotrode pendant 30min puis le trempage-retrait des substrats est réalisé à une vitesse 50mm/min. Les couches obtenues sont séchées à 90°C pendant 10min avant d'être consolidées par traitement thermique.

Le taux de charge (%_{mass} de céramique dans la suspension) est variable et permet de contrôler l'épaisseur et la densité des couches obtenues après traitement thermique. Le taux de charge dans la suspension doit être au minimum de 60%_{mass} pour s'assurer de l'obtention d'une couche continue. Lorsque le taux de charge augmente, la viscosité augmente et l'épaisseur et la porosité du revêtement augmentent également. Un premier trempé est donc effectué dans une suspension chargée à 60%_{mass} pour former la couche fonctionnelle de l'électrode (nécessité d'accroître le taux de recouvrement de l'électrode à l'interface avec l'électrolyte). Puis, après un traitement thermique de consolidation à 1000°C-2h, un second trempage dans une suspension chargée à 80%_{mass} est réalisé pour déposer la couche structurale (porosité

accrue facilitant la circulation des gaz). Enfin, un ultime traitement thermique de consolidation à 1150°C pendant 2h est appliqué.

Le diffractogramme (**Figure 22**) de la couche cathodique consolidée est indexé avec la phase $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (JCPDS 01-074-2924, 8YSZ (JCPDS 00-030-1468) et La_2O_3 (groupe d'espace P-3m JCPDS 00-005-0602). Ce dernier est habituellement observé comme produit de décomposition lorsque la structure Ruddlesden-Popper $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ est saturée en oxygène ^{10,11}. L'oxyde La_2O_3 possède une conductivité électronique et une activité électrocatalytique bien plus faible que LNO ($1,7 \times 10^{-6}$ S/cm à 650 °C pour La_2O_3 contre 30 S/cm pour LNO) ¹²⁻¹⁴. La quantité détectée étant faible, elle ne devrait pas impacter les performances de la cathode. Enfin, si le pyrochlore $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ n'est pas identifié, il n'est pas possible de déterminer si sa présence est masquée par l'absorption du faisceau des rayons X par l'épaisseur de matériau cathodique ou simplement par la capacité de 20GDC à remplir sa fonction de couche barrière de diffusion. La couche de 8YSZ, sous la couche de LNO, est toutefois identifiable de par la forte porosité et donc faible absorption de la couche de LNO.

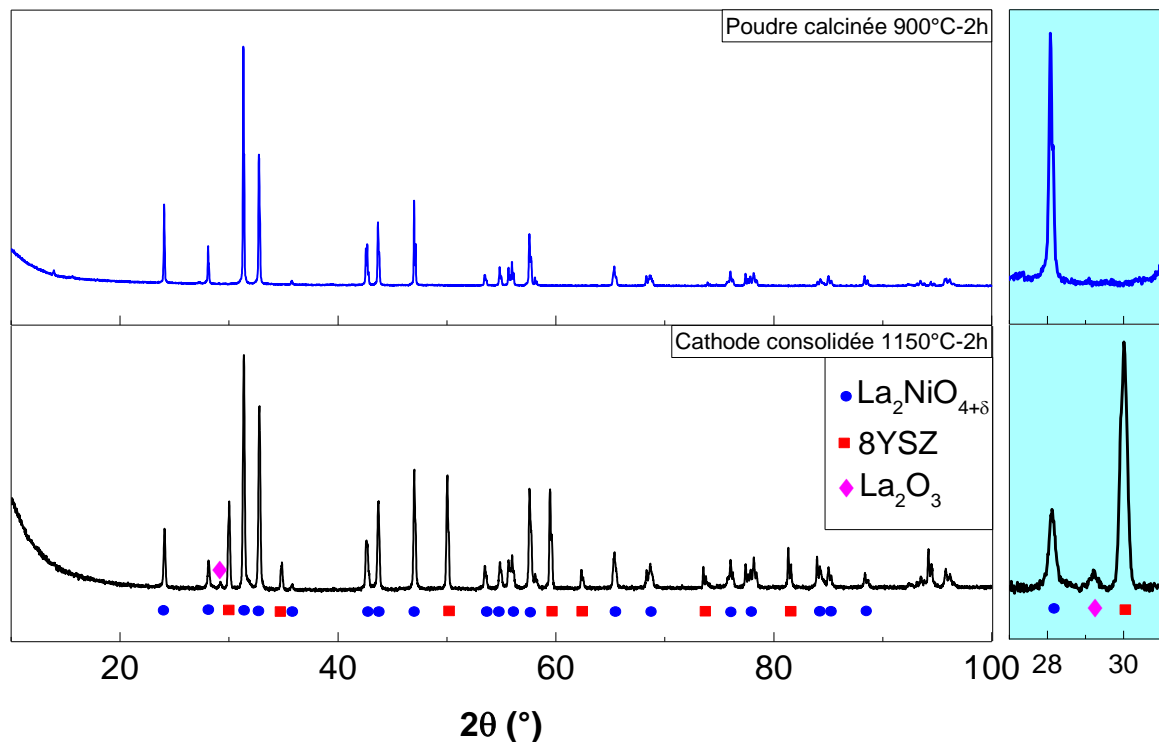


Figure 22 : Diffractogrammes de rayons X de la poudre de LNO calcinée à 900°C pendant 2h et de la couche cathodique après consolidation à 1150°C pendant 2h.

La **Figure 23.a.** présente l'image MEB en électrons secondaires de la tranche de la cathode sur la demi-cellule anodique. La couche est d'environ 60 μm avec un gradient de porosité allant de pores entre 5 et 10 μm de diamètre à la surface de la cathode vers une plus faible porosité du côté de l'électrolyte. Sur l'image MEB de la surface de la cathode (**Figure 23.b.**), la couche apparaît couvrante avec une taille de grains de $0,7\pm 0,2\mu\text{m}$ et une porosité apparente de 29% (calculée par analyse d'image par seuillage du niveau de gris).

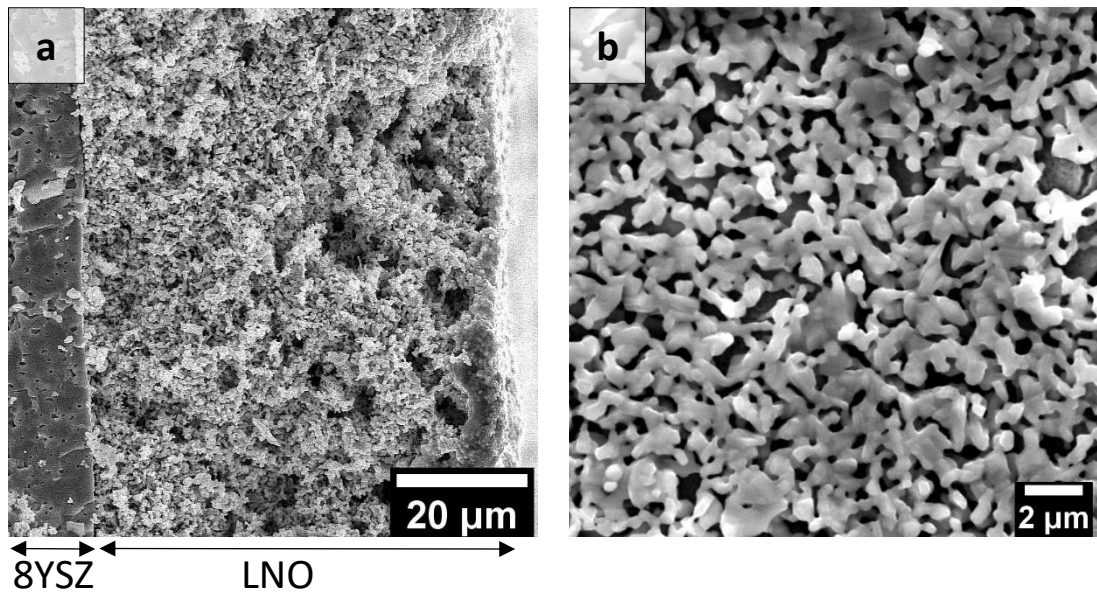


Figure 23 : Images MEB en SE de (a) la tranche et (b) la surface de la couche cathodique après sa consolidation à 1150°C pendant 2h.

II.1.4 Discussion sur le procédé d'élaboration

Le procédé par pastillage et trempage-retrait développé en laboratoire est robuste et conforme au cahier des charges des SOFC. Les dimensions des substrats NiO-YSZ contrôlés par le pastillage et les différents traitements thermiques sont reproductibles. Cependant, malgré sa simplicité d'utilisation, la mise en forme par pastillage est difficilement industrialisable puisqu'une production continue n'est pas envisageable. Par ailleurs, l'état de surface et le diamètre des échantillons est dépendant de celui de la matrice de pastillage, rendant le procédé difficilement modulable. De plus, la friabilité des échantillons crus (pastilles composites NiO-8YSZ) demande une manipulation précautionneuse.

Le procédé de trempage-retrait permet de contrôler précisément la microstructure et la nature des différents revêtements. Avec des paramètres optimisés et des milieux

d'immersions adéquats, il est possible de produire des revêtements denses pour l'électrolyte ou épais et poreux pour la cathode. Aucune phase pyrochlore due à la réactivité entre la cathode et l'électrolyte n'a été observée, signe de l'efficacité de la couche barrière de diffusion lors du traitement thermique de consolidation de la couche cathodique. Des ajustements de procédure doivent être encore réalisés pour éviter les fissures dans le revêtement de la couche barrière de diffusion pour améliorer la durabilité de sa fonction.

Cependant, le procédé de trempage-retrait possède plusieurs inconvénients majeurs. Le premier concerne la nature et la quantité de milieu d'immersion pour produire un seul dépôt. La majorité des solutions utilisées contiennent des composants organiques pour certains toxiques, compliquant le traitement des déchets. De plus, sans agitation, les milieux d'immersion sont instables et une sédimentation rapide empêche de les réutiliser. En outre, la préparation de la suspension chargée à 80%_{mass} de poudre, utilisée pour déposer la couche cathodique structurale, est difficile à réaliser sans formation d'agglomérats, ce qui rend certains dépôts hétérogènes en termes d'épaisseur et de microstructure. Quant au changement d'échelle, la quantité des solutions d'immersion serait trop importante à considérer. Un autre inconvénient concerne le masquage des échantillons lors du procédé de dip-coating. En plus de devoir masquer la face anodique de la demi-cellule, il est nécessaire que la cathode ait un diamètre inférieur à celui du substrat NiO-YSZ et de l'électrolyte afin d'éviter tout contact électronique entre la cathode et l'anode pendant le fonctionnement de la cellule. De plus, la surface libre résultante permet de positionner le joint de scellement qui isole les différents compartiments gazeux. Le CIRIMAT a réalisé plusieurs études sur cette problématique, en utilisant des adhésifs ou du silicone pour le masquage, mais aucune n'a été concluante en raison de problèmes de réactivité ou de reproductibilité.

Enfin, la multiplicité des traitements thermiques à chaque étape du procédé fait augmenter considérablement le coût de production et le nombre de manipulations nécessaires, accroissant les risques de casses.

Pour toutes ces raisons, le développement d'un procédé moins onéreux et plus soucieux de l'environnement qui devra être facilement industrialisable est nécessaire pour rendre possible la production à grande échelle des cellules AS-SOFC. Comme précédemment mentionné

(**chapitre I**), le couplage du coulage en bande, permettant d'adapter les dimensions des cellules tout en contrôlant les épaisseurs et microstructures de chaque constituant et de la sérigraphie permettant de s'affranchir du problème de masquage est un moyen d'atteindre ces objectifs.

II.2 Vers le développement d'un procédé à bas coût et « ecofriendly »

Comme il a été détaillé dans le **chapitre 1**, Le développement d'un procédé de coulage exige le contrôle de la formulation des barbotines. Il est nécessaire d'optimiser la quantité de poudre et minimiser la quantité de solvant et de composés organiques. La dispersion de la poudre doit être optimale de façon à ce qu'aucun agglomérat ne perturbe le coulage de la barbotine. Les barbotines doivent être rhéofluidifiantes pour pouvoir s'étaler sous la lame mais doivent conserver leur forme et en particulier leur épaisseur, au moment du séchage. Les barbotines doivent être stables dans le temps pour qu'il n'y ait pas de sédimentation à la fois dans la barbotine et dans la bande coulée. Les bandes créées doivent être homogènes en épaisseur et en composition et suffisamment résistantes pour être découpées à la forme souhaitée. A ces critères généraux s'ajoutent d'autres contraintes spécifiques, cette fois au système visé, dans notre cas AS-SOFC et enfin pour atteindre l'industrialisation s'ajoutent des contraintes de coûts de production et de durabilité et toxicité des constituants.

Interdépendants, ces contraintes liées aux procédés, systèmes et « industrialisation » doivent être pensées d'une manière globale autour des technologies envisagées. Par une étude bibliographique présentée dans les paragraphes suivants, une première sélection des constituants de barbotine adaptées aux deux technologies ciblées sera présentée et servira à établir la démarche suivie pour développer et optimiser un nouveau procédé répondant à l'ensemble des objectifs listés.







Comme il vient d'être décrit, le constituant clé du procédé de coulage en bande est la barbotine. Une barbotine est une suspension, associée à une matrice polymère, fortement chargée en poudre d'oxyde (40 à 80%_{mass} suivant la densité visée de la couche céramique). Le choix du solvant et du dispersant impacte la qualité de la dispersion. Des composés polymériques sont ajoutés à la suspension pour que, après séchage, les particules de poudres soient maintenues par un réseau polymère. Un liant et un plastifiant sont généralement

employés pour atteindre la flexibilité et la résistance nécessaires à la manipulation de la bande. Le solvant doit donc à la fois disperser la poudre et dissoudre les composés organiques.

Comme détaillé dans le **chapitre I**, les barbotines pour AS-SOFC sont majoritairement composées d'un solvant organique pour leur volatilité plus importante que l'eau, provoquant un séchage plus rapide des bandes et la facilité de dispersion de tout type de solide par un contrôle précis des constantes diélectriques.

Dans un souci de cohérence dans la démarche environnementale et avec une volonté de réduction des coûts, il a été choisi de développer des barbotines en base aqueuse. Un état de l'art des composants des barbotines en base aqueuse pour la production de cellules AS-SOFC est décrit dans le **Tableau 5**.

Tableau 5 : Etat de l'art de la composition des barbotines aqueuses utilisées pour produire des AS-SOFC par coulage en bande

Composés	Nature chimique	Danger	Référence par couche	
			Electrolyte	Anode
Dispersant	Ammonium polyacrylate	/	15-19	15,19
	PAA		20-22	21
Liant	Cellulose	/	15	
	PVA		20,21	21,23,24
	PAA		15,17,18,25	15,25,26
	Acétate de vinyle		15,17,18,27	15,27
Plastifiant	PEG	/	20,21,25	21,24,25
	Glycérol	/		23,24
Anti-mousse	1-octanol		20-22	21,22
	Polymère siliconé	/	18	
Tensio-actif	Cocamide	/	15,18	15
	TDDE		21	21

Il est à noter que l'utilisation de l'eau en tant que solvant augmente la quantité de bulles dans les barbotines, d'où l'ajout d'anti-mousse ou de tensio-actifs dans certains cas. Quelques composés sont très nocifs pour l'environnement et la santé, notamment le très utilisé Mowilith® (acétate de vinyle) employé comme liant, ne faisant que décaler le problème. Il

existe très peu de littérature portant sur la fabrication de cellules AS-SOFC utilisant des barbotines pour l'électrolyte et pour l'anode en base aqueuse et utilisant des additifs non toxiques. Pour rester dans une logique de procédé respectueux de l'environnement, des composés sans danger pour l'environnement et la santé seront sélectionnés dans la suite de ces travaux.

Dans le cadre d'un article de revue, *Hotza et al.* ²⁸ ont résumé sous forme de diagrammes ternaires (**Figure 24**) la composition de barbotines aqueuses, toutes applications confondues. La quantité de poudre varie entre 25 et 80%_{mass} avec un minimum de 18%_{mass} de composés organiques. La quantité de dispersant est souvent la plus faible (<20%_{mass} et principalement <2%_{mass}) et la quantité de liant et de plastifiant varie entre 10 et 90%_{mass}. La quantité de poudre influence la microstructure de l'échantillon après déliantage et frittage. Au-delà de la compacité d'empilement et de la réactivité intrinsèque des poudres, plus la quantité de poudre est importante, plus l'échantillon sera dense. Autrement dit, si la quantité de composés organiques (dispersant, liant, plastifiant...) est trop importante, de la porosité sera créée lors de leur décomposition au cours du déliantage. Dans le cas des couches pour les SOFC, le ratio poudre/organiques/solvant doit donc être optimisé pour obtenir un électrolyte dense et des électrodes poreuses. La quantité de liant influence les caractéristiques mécaniques de la bande sèche. Pour augmenter au maximum la charge de poudre dans la barbotine, un compromis sur la quantité de liant doit être trouvé : la quantité de liant doit être minimisée pour que la bande sèche soit découppable tout en créant un minimum de

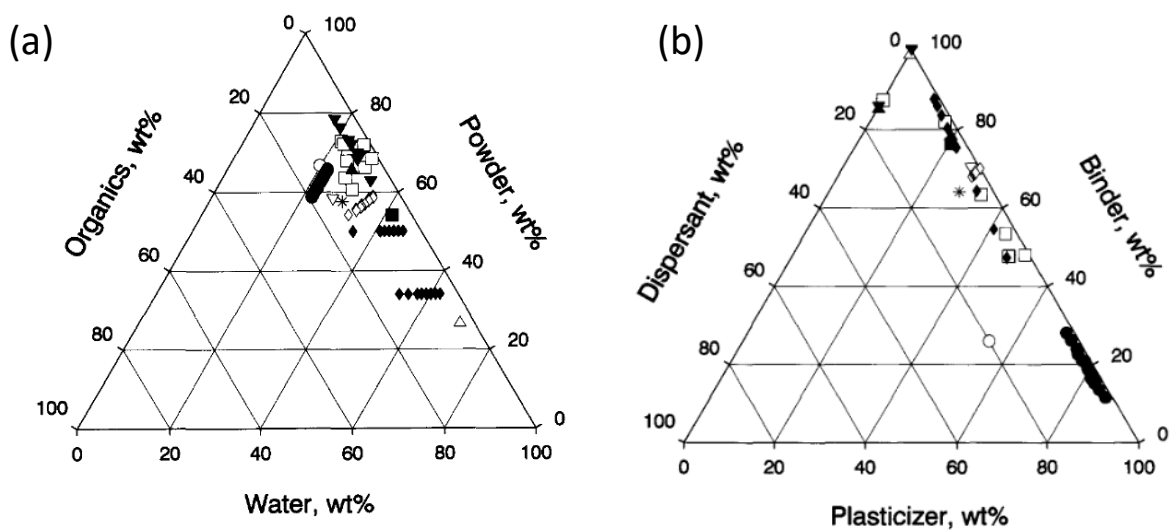


Figure 24 : Synthèses des compositions de barbotines aqueuses pour le coulage en bande. ⁴ porosité après déliantage.

Malgré un intérêt croissant des industriels pour des procédés verts, le manque de littérature sur l'utilisation de barbotines aqueuses non toxiques renforce les motivations de ces travaux. Le coulage en bande séquentiel et inversé de la demi-cellule anodique à partir de ces barbotines permettrait de réduire le temps de production tout en maîtrisant les épaisseurs de couches.

II.3 Conclusion

L'étude du procédé de fabrication par pastillage et dip-coating a permis d'identifier les verrous à lever pour envisager une potentielle industrialisation. Le pastillage est un procédé non continu avec des formes dépendant de la géométrie de la matrice. Des cellules carrés, formes actuellement commercialisées, sont difficilement réalisables. De plus, malgré la qualité des revêtements, le dip-coating n'est actuellement pas envisageable pour le dépôt de l'électrolyte, de la couche barrière de diffusion et de la cathode à cause des problèmes de masquage et du volume important de solution d'immersion. Enfin, l'utilisation de nombreux composés organiques tout au long de la fabrication et le grand nombre de traitements thermiques engendre un surcoût du procédé.

Pour pallier ces problèmes, le procédé de coulage en bande est proposé pour préparer une demi cellule anodique, la cathode étant déposée par sérigraphie. L'étude de la littérature montre que si ce procédé est bien maîtrisé, il inclut des constituants toxiques prohibitifs pour une industrialisation et qu'en revanche peu de données sont disponibles sur l'adaptation du coulage en bande à des composés à faible impact environnemental. La conception d'une cellule entière en une seule étape de cofrittage n'est pas envisageable à cause d'une incompatibilité thermomécanique et chimique à haute température (1400-1600°C) des matériaux cathodiques et des autres matériaux de la cellule qui engendrerait des fissures entre la cathode et l'électrolyte ²⁹. La stratégie développée dans ces travaux (**Figure 25**) consiste à concevoir la cellule en deux traitements thermiques.

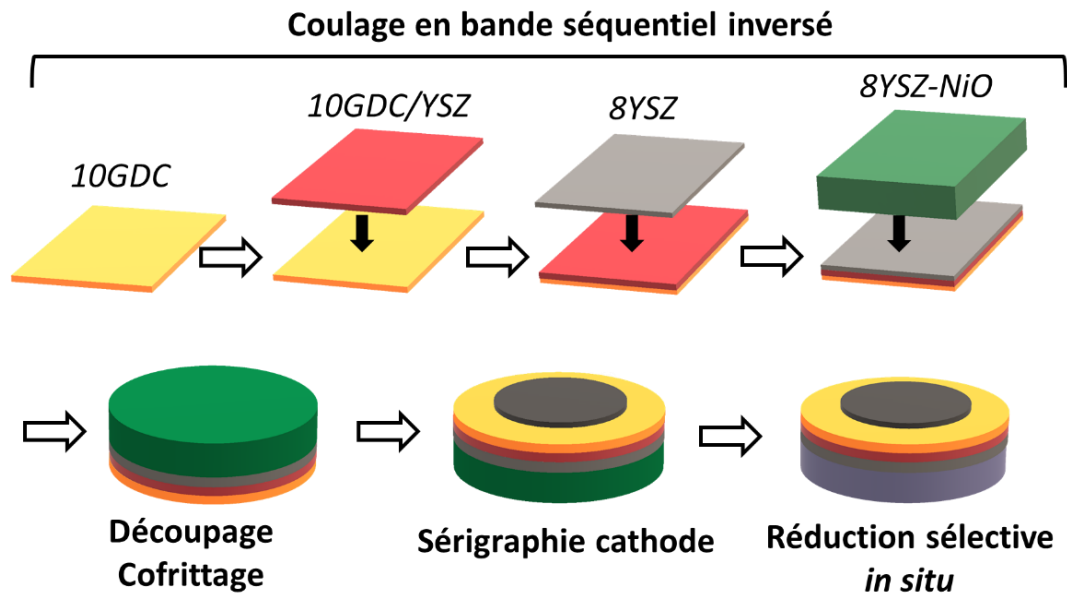


Figure 25 : Schéma représentant la méthode préparation d'une AS-SOFC par coulage en bande et sérigraphie.

La demi-cellule anodique tout oxyde, couche barrière de diffusion incluse, sera préparée par coulage séquentiel inversé en utilisant des barbotines aqueuses constituées d'additifs non toxiques puis cofrittée. Dans un second temps, la couche cathodique sera sérigraphiée et consolidée thermiquement à plus basse température que la température de cofrittage. Le **chapitre III** détaille le développement de la formulation des barbotines aqueuses pour le cœur de pile et pour le support mécanique. Le **chapitre IV** porte sur l'assemblage de la cellule entière par coulage en bande séquentiel inversé et par sérigraphie.

Références bibliographiques

1. Rieu, M. Préparation par voie sol-gel et caractérisation d'une cellule complète SOFC sur support métallique poreux. Thèse (Université Toulouse III, 2009).
2. Fontaine, M. L. *et al.* Synthesis of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ oxides by sol-gel process: Structural and microstructural evolution from amorphous to nanocrystallized powders. *Mater. Res. Bull.* **41**, 1747–1753 (2006).
3. Lenormand, P. *et al.* Thick films of YSZ electrolytes by dip-coating process. *J. Eur. Ceram. Soc.* **25**, 2643–2646 (2005).
4. Sayers, R. *et al.* Development of lanthanum nickelate as a cathode for use in intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Solid State Ion.* **192**, 531–534 (2011).
5. Mauvy, F. *et al.* Electrochemical characterization of YSZ thick films deposited by dip-coating process. *J. Power Sources* **171**, 783–788 (2007).
6. Castillo, S. *et al.* Influence of the processing parameters of slurries for the deposit of nickelate thick films. *Mater. Res. Bull.* **42**, 2125–2131 (2007).
7. Jordan, L. *et al.* The properties of pure nickel. *Bur. Stand. J. Res.* **5**, 1291 (1930).
8. Al-Kattan, D. *et al.* From Powdered Oxide to Shaped Metal: an Easy Way to Prepare a Porous Metallic Alloy for SOFC. *Fuel Cells* **18**, 18–26 (2018).
9. Lecomte, A. *et al.* Dynamical scaling property of colloidal aggregation in a zirconia-based precursor sol during gelation. *Journal of Applied Crystallography*, **33**, 496–499 (2000).
10. Fondard, J. *et al.* Synthesis and characterization of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ coatings deposited by reactive magnetron sputtering using plasma emission monitoring. *Solid State Ionics*, **265**, 73–79 (2014).
11. Zinkevich, M. *et al.* Thermodynamic analysis of the ternary La–Ni–O system. *J. Alloys Compd.* **375**, 147–161 (2004).
12. Nicolle, C. Nouvelles électrodes à oxygène pour SOFC à base de nickelates $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (Ln = La, Pr) préparées par infiltration. Thèse (Université de Bordeaux, 2016).
13. Zhou, N. *et al.* Synthesis and transport properties of La_2NiO_4 . *Phys. B Condens. Matter* **404**, 4150–4154 (2009).
14. Boehm, E. *et al.* Oxygen diffusion and transport properties in non-stoichiometric $\text{Ln}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$ oxides. *Solid State Ion.* **176**, 2717–2725 (2005).
15. Aguilar-Arias, J. *et al.* Planar Solid Oxide Fuel Cells Using PSZ, Processed by Sequential Aqueous Tape Casting and Constrained Sintering. *J. Am. Ceram. Soc.* (2013).
16. Snijkers, F. *et al.* Aqueous tape casting of yttria stabilised zirconia using natural product binder. *J. Eur. Ceram. Soc.* **4** (2004).
17. Baquero, T. *et al.* Aqueous tape casting of micro and nano YSZ for SOFC electrolytes. *Ceram. Int.* **39**, 8279–8285 (2013).
18. Dos Reis Araújo, M. *et al.* Fabrication and characterization of nano-zirconia produced by aqueous-based tape casting. *Mater. Today Proc.* **4**, 11506–11511 (2017).
19. Amaya, D. M. *et al.* Porous Cu/YSZ anodes processed by aqueous tape casting for IT-SOFC. *J. Eur. Ceram. Soc.* **37**, 5233–5237 (2017).
20. Zhou, J. *et al.* Aqueous tape casting technique for the fabrication of $\text{Sc}_{0.1}\text{Ce}_{0.01}\text{Zr}_{0.89}\text{O}_{2+\Delta}$ ceramic for electrolyte-supported solid oxide fuel cell. *Int. J. Hydrog. Energy* **44**, 21110–21114 (2019).
21. Zhou, J. *et al.* A Low Cost Large-Area Solid Oxide Cells Fabrication Technology based on Aqueous Co-Tape Casting and Co-Sintering. *Fuel Cells* **14**, 667–670 (2014).

22. Goulart, C. *et al.* Critical analysis of aqueous tape casting, sintering, and characterization of planar Yttria-Stabilized Zirconia electrolytes for SOFC. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **14**, 413–423 (2017).
23. Ramanathan, S. *et al.* Powder dispersion and aqueous tape casting of YSZ-NiO composite. *J. Mater. Sci.* **39**, 3339–3344 (2004).
24. Snowdon, A. L. *et al.* Five-layer reverse tape casting of IT-SOFC. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **19**, 289–298 (2022).
25. Wang, C. *et al.* A novel multilayer aqueous tape casting method for anode-supported planar solid oxide fuel cell. *Mater. Lett.* **65**, 2251–2253 (2011).
26. Nishihora, R. K. *et al.* Manufacturing porous ceramic materials by tape casting—A review. *J. Eur. Ceram. Soc.* **38**, 988–1001 (2018).
27. Moreno, V. *et al.* 8YSZ Tapes Produced by Aqueous Tape Casting. *Mater. Sci. Forum* **727–728**, 752–757 (2012).
28. Hotza, D. & Greil, P. Review : aqueous tape casting for ceramic powders. (1995).
29. Grosjean, A. Etude et réalisation par coulage en bande et co-frittage de cellules de pile à combustible à oxydes solides. Thèse (Ecole nationale Supérieure des Mines de Paris, 2004).

Chapitre III

Elaboration de barbotines en phase aqueuse avec additifs non toxiques

Table des matières

Introduction	78
III.1 Caractérisation des matériaux de cœur de pile	79
III.1.1 Caractérisations des poudres	79
III.1.2 Stabilité en température des poudres et interface cathode/électrolyte.....	85
III.2 Elaboration de la barbotine d'électrolyte	91
III.2.1 Optimisation de la formulation	92
III.2.2 Comportement thermique	105
III.2.3 Optimisation de la compacité à cru.....	108
III.2.4 Stabilité et comportement au coulage.....	110
III.3 Transfert de méthode pour les barbotines de la couche barrière de diffusion et d'anode	115
III.3.1 Adaptation de la dispersion	116
III.3.2 Formulation des barbotines	120
III.3.3 Stabilité et étude du coulage des barbotines.....	121
III.3.4 Comportements au frittage des bandes.....	123
III.4 Optimisation de la barbotine pour le support mécanique	127
III.5 Conclusion	132

Introduction

L'objectif de ces travaux est de développer une méthode peu coûteuse et manufacturable à grande échelle pour fabriquer une cellule SOFC. Les matériaux conventionnels des SOFC anode support sont choisis pour se limiter aux problématiques de mise en forme de la cellule. Sur la base d'une étude bibliographique présentée dans le chapitre I et d'analyse critique de différentes méthodes présentées dans le Chapitre II, Le coulage en bande et la sérigraphie ont été sélectionnés.

La méthode de coulage en bande est peu coûteuse car l'équipement est relativement simple : une lame vient déposer une barbotine contenant la poudre d'oxyde à une épaisseur contrôlée par la hauteur de la lame. C'est donc une méthode qui peut être développée à l'échelle du laboratoire et facilement adaptable pour le transfert à l'échelle de production et est suffisamment flexible pour réaliser des cellules avec des formes et des tailles variées en fonction des besoins de conception. Cette méthode permet également de contrôler précisément l'épaisseur des couches et leur microstructure pour assurer des performances optimales de la cellule SOFC. La porosité des couches déposées peut être ajustée par la formulation de la barbotine et le traitement thermique appliqué. Afin de limiter le nombre d'étapes et plus particulièrement de traitements thermiques, la méthode de coulage en bande séquentiel est sélectionnée pour concevoir une bande multicouche représentative de la demi-cellule anodique et incluant l'anode structurale et fonctionnelle (Ni-8YSZ), l'électrolyte (8YSZ) et la couche barrière de diffusion (GDC). Cette méthode consiste à déposer les unes sur les autres des barbotines contenant les matériaux constituant les différents composants de la cellule, et à sécher l'ensemble pour obtenir un multicouche cru en une seule opération. Des échantillons peuvent être découpés dans la bande obtenue pour être ensuite cofrittés en un seul traitement thermique pour obtenir la demi-cellule anodique.

Chaque couche est produite par coulage d'une barbotine dont la composition doit être optimisée en fonction de la microstructure de couche céramique visée (densité, porosité) mais aussi afin d'obtenir des propriétés adaptées au procédé que ce soit lors du coulage, du séchage et des différents traitements thermiques. Cette optimisation doit se faire par la

sélection de la nature et l'optimisation de la proportion des différents additifs qui doivent être adaptés au solvant utilisé et aux caractéristiques de la poudre d'oxyde à déposer. Dans notre cas, comme présenté dans le **Chapitre II**, pour des raisons principalement de modération des coûts de production et respects environnementaux, l'eau est sélectionnée comme solvant. Ainsi, dans un premier temps, la caractérisation des poudres d'oxyde à déposer (microstructure, stabilité thermique et chimique) sera présentée et les « paramètres matériaux » définis. Dans un second temps, la sélection de l'ensemble des additifs puis l'optimisation de la formulation des différentes barbotines de cœur de pile et de support mécanique de la cellule seront détaillées.

III.1 Caractérisation des matériaux de cœur de pile

Les matériaux des différentes couches seront mis en forme par coulage en bande pour obtenir la demi-cellule anodique complétée par le dépôt par sérigraphie de la cathode pour atteindre la cellule complète. Pour cela, des barbotines (coulage) ou des encres (sérigraphie) sont préparées à partir d'une poudre de chaque matériau. L'optimisation des formulations étant dépendante de la nature et microstructure des matériaux, dans cette partie, une caractérisation structurale et granulométrique de ces poudres sera présentée et leur stabilité en température étudiée pour déterminer leur comportement pendant le procédé de mise en forme de la cellule.

III.1.1 Caractérisations des poudres

Chaque poudre utilisée dans le procédé sera caractérisée de façon à vérifier la pureté des phases, leur granulométrie et morphologie. En effet, ces paramètres influencent la stabilité des barbotines et leur arrangement dans les bandes crues en fonction des additifs utilisés. De ce fait, les poudres d'oxyde de chacune des couches de la cellule sont analysées en diffraction des rayons X et les diffractogrammes obtenus sont affinés par la méthode de « Profile-Matching » implémentée dans le logiciel FullProf. Les poudres sont observées en microscopie électronique à balayage (MEB) et leur distribution granulométrique est calculée par mesure de taille de grain par analyse d'images MEB via le logiciel ImageJ. Pour que la distribution granulométrique présentée soit la plus représentative de l'ensemble de l'échantillon, les

mesures de tailles de grains sont réalisées sur trois clichés MEB différents par type de poudre, ce qui permet de réaliser entre 100 et 250 mesures.

a) Matériau de l'électrolyte : zircone yttriée à 8%_{mol}

La zircone stabilisée à 8%mol d'yttrine (8YSZ) commerciale (TOSOH) a été sélectionnée comme matériau d'électrolyte. Les diffractogrammes mesurés et calculés sont rapportés en **Figure 26** confirment la seule présence du composé 8YSZ (groupe d'espace *Fm-3m*, JCPDS 00-030-1468) et l'affinement de profil indique un paramètre de maille de 5,1386Å en accord avec les valeurs issues de la littérature.

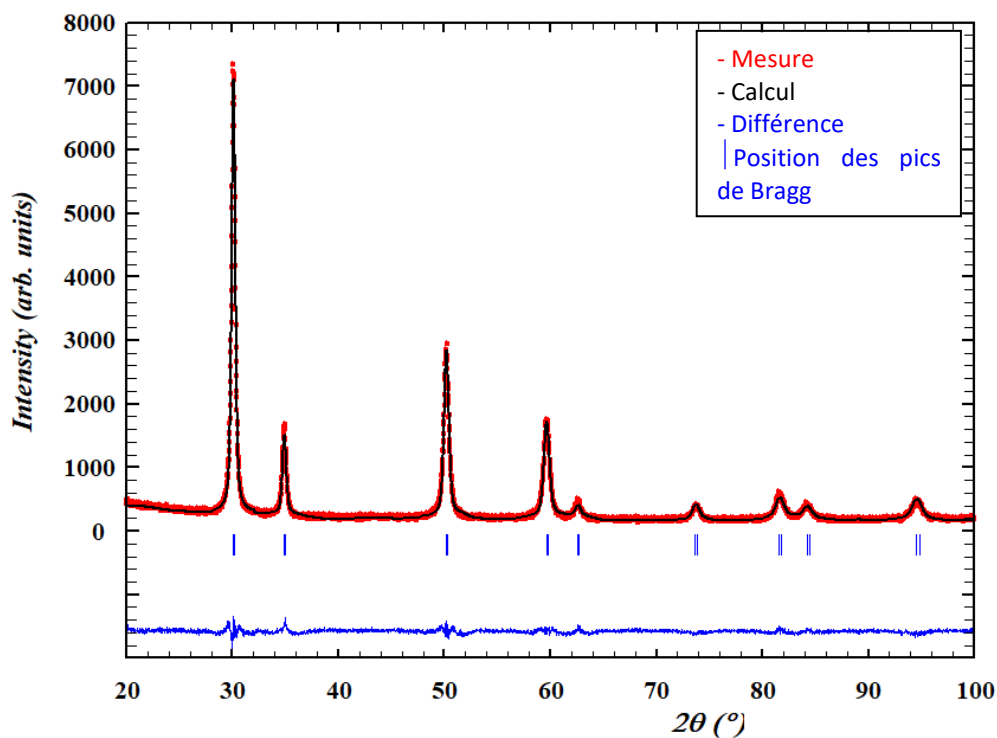


Figure 26 : Diffractogrammes de rayons X de la poudre de 8YSZ mesuré, calculé après affinement et leur différence.

L'image MEB en **Figure 27.a** montre une morphologie de particules plutôt sphérique avec une distribution granulométrique monomodale dans la gamme 30-100nm. (**Figure 27.b**). La courbe de fréquence cumulée permet de préciser la distribution de taille en fonction du nombre de grain (x% de grain d'une taille inférieure à la valeur d_x) $d_{10}=40\text{nm}$, $d_{50}=60,2\text{nm}$ et $d_{90}=80\text{nm}$ dont l'écart de taille est caractéristique d'une distribution large. A noter qu'il est difficile de mesurer précisément la taille d'un grain puisqu'ils sont souvent agglomérés entre eux.

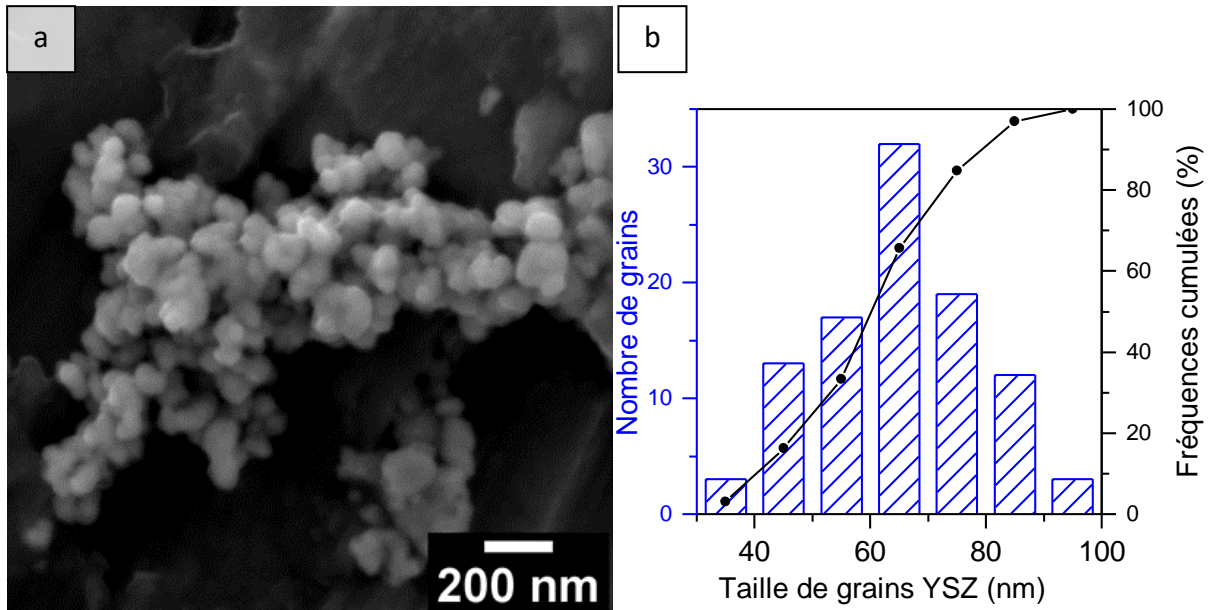


Figure 27 : (a) Image MEB et (b) distribution granulométrique de la poudre de 8YSZ (déterminé par analyse d'image).

b) Matériau de la cathode : nickelate de lanthane

La poudre cathodique est composée de nickelate de lanthane $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (LNO) préparée par la voie sol-gel (Pechini) et cristallisée à 800°C comme décrit dans le **Chapitre II**.

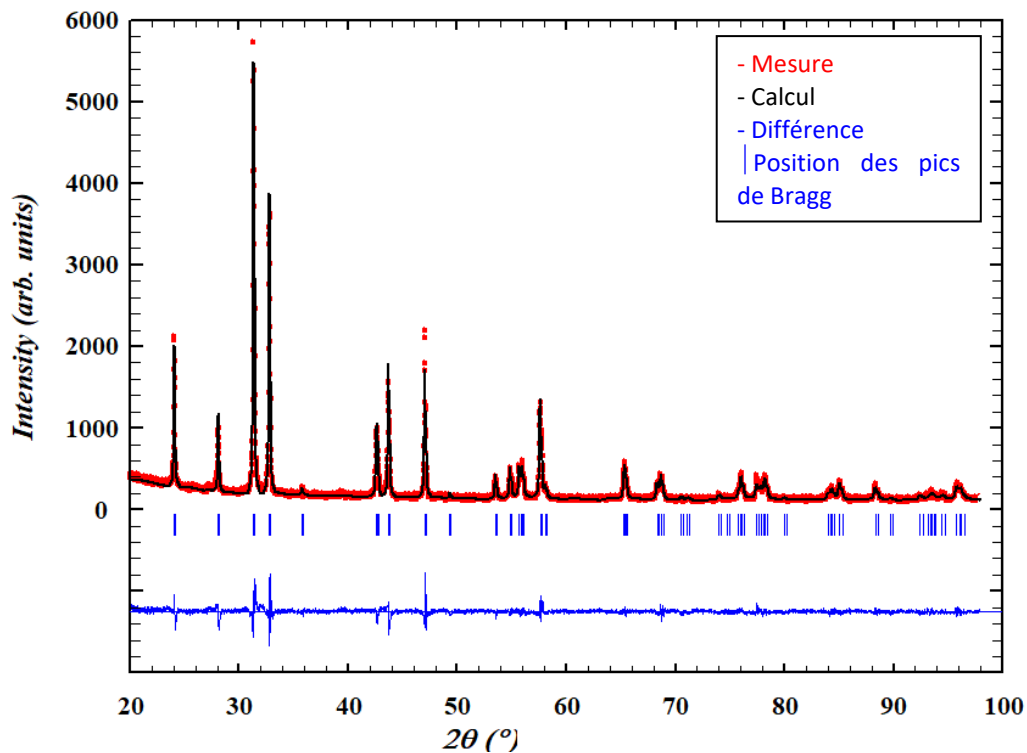


Figure 28 : Diffractogrammes de rayons X de la poudre de LNO mesuré, calculé après affinement et leur différence.

Les diffractogrammes mesuré et calculé rapportés en **Figure 28** confirment la seule présence de la phase $\text{La}_2\text{NiO}_{4+6}$ (groupe d'espace $I4/mmm$, JCPDS 01-074-2924) .

L'analyse des images MEB (**Figure 29.a**) montre une morphologie sphérique avec formation de cols représentatifs d'un début de frittage. La distribution granulométrique est monomodale entre 150 et 450nm, avec $d_{10}=213\text{nm}$, $d_{50}=307\text{nm}$ et $d_{90}=414\text{nm}$ et avec quelques agglomérats pouvant mesurer jusqu'à 700nm de diamètre (**Figure 29.b**).

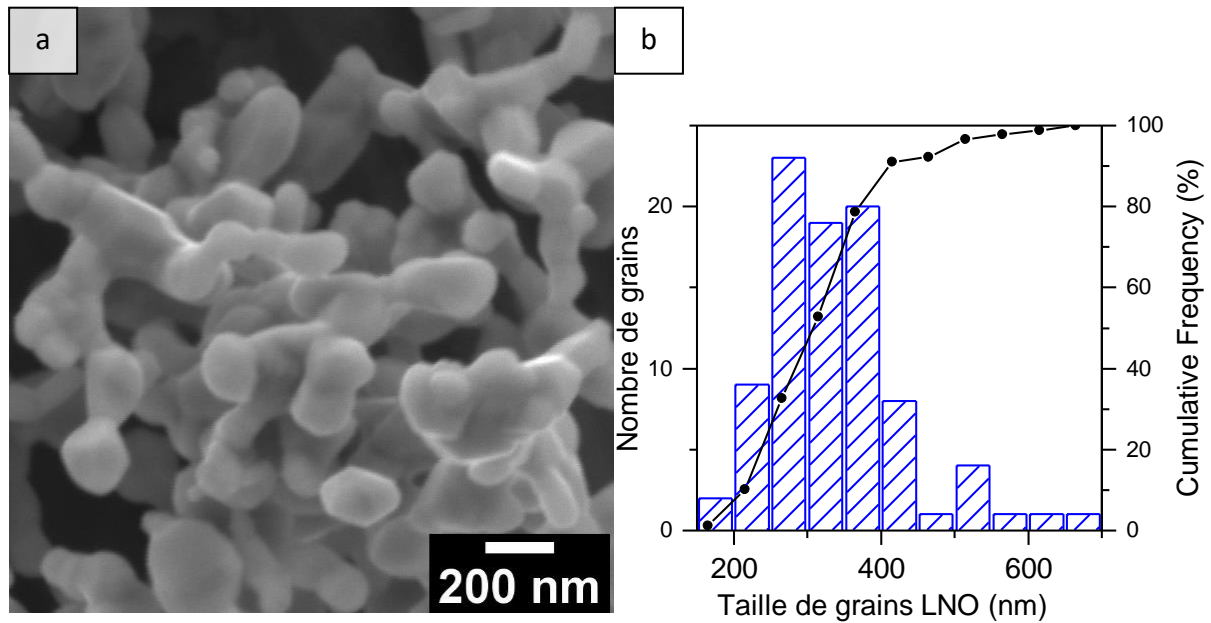


Figure 29 : (a) Image MEB et (b) distribution granulométrique de la poudre de LNO (déterminée par analyse d'images).

c) Matériau de la couche barrière : cérine gadolinée à 10%_{mol}

Pour des raisons de disponibilité de poudre en quantité suffisante pour les tests de formulation de barbotine, une poudre commerciale de cérine substituée à 10%mol de gadolinium (10GDC, Marion Technologies, $d_{50}=0,8\pm 0,1\mu\text{m}$) sera utilisée comme matériau de la couche barrière de diffusion. Les diffractogrammes mesuré et affiné présentés en **Figure 30** confirment la seule présence de la phase de 10GDC (groupe d'espace $Fm-3m$, JCPDS 01-075-0161).

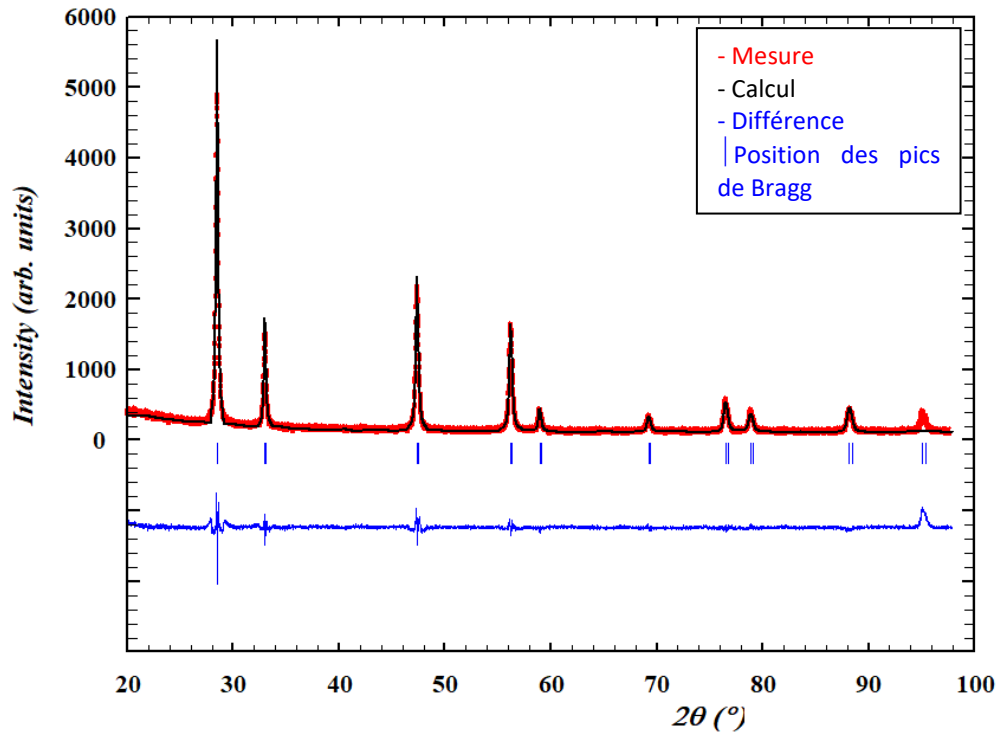


Figure 30 : Diffractogrammes de rayons X de la poudre de 10GDC mesuré, calculé et leur différence.

La poudre est aussi analysée à partir des images MEB comme présenté en Figure 31.a.

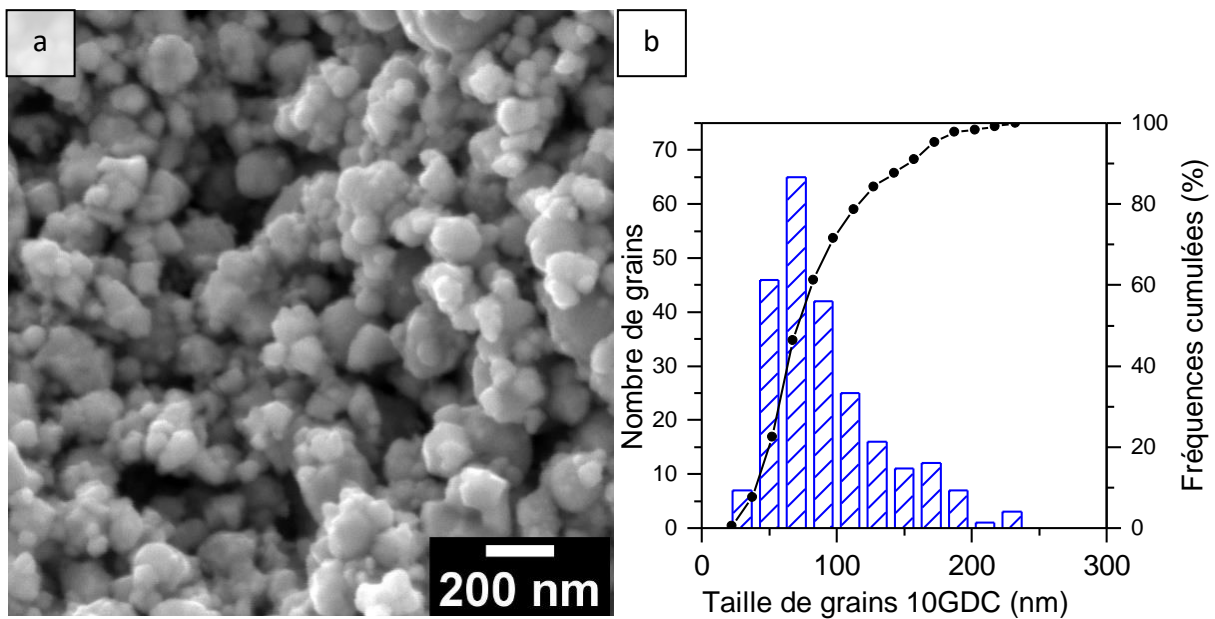


Figure 31 : (a) Image MEB et (b) distribution granulométrique de la poudre de 10GDC (déterminée par analyse d'images).

La poudre possède une morphologie sphérique des grains et une distribution granulométrique monomodale entre 40 et 240nm avec un $d_{10}=43\text{nm}$, $d_{50}=70\text{nm}$ et $d_{90}=156\text{nm}$ (**Figure 31.b**). Ces valeurs sont proches des données du fournisseur ($d_{50}=0,8\pm 0,1\mu\text{m}$).

d) Matériau précurseur du catalyseur de l'anode : oxyde de nickel

La poudre de NiO est le précurseur oxyde du nickel métal dans le cermet 8YSZ-Ni de l'anode. La poudre de NiO est préparée par dissolution de nitrates de nickel dans l'eau suivie par une calcination de 2h à 800°C selon la méthode décrite dans le chapitre II.

Les diffractogrammes mesurés et calculés après affinement présentés en **Figure 32** confirment la seule présence du composé NiO (groupe d'espace Fm-3m, JCPDS 00-047-1049). L'analyse des images MEB (**Figure 33.a**) montre une poudre constituée de grains cubiques avec quelques ponts de frittage et une distribution granulométrique monomodale entre 60 et 250nm avec $d_{10}=120\text{nm}$, $d_{50}=160\text{nm}$ et $d_{90}=200\text{nm}$ (**Figure 33.b**).

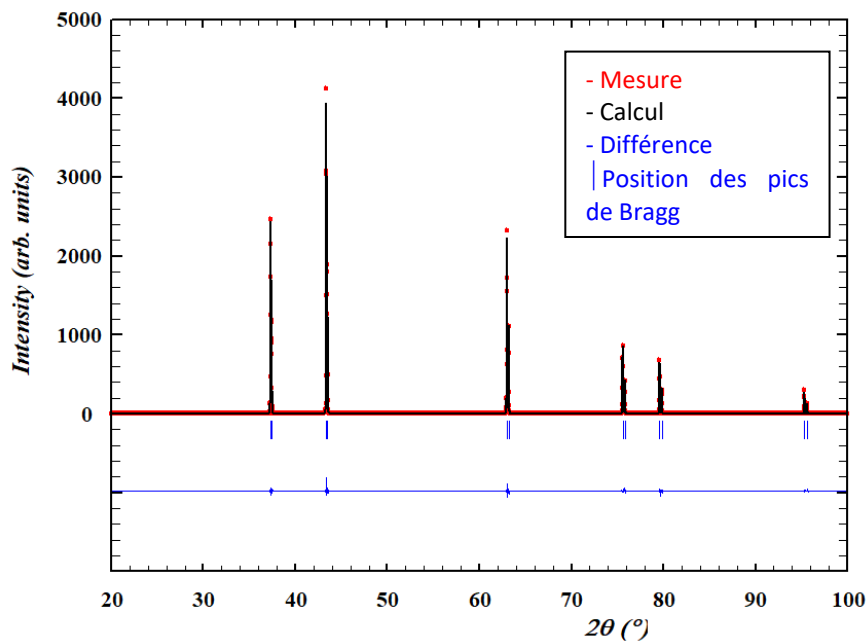


Figure 32 : Diffractogrammes de rayons X de la poudre de NiO mesuré, calculé après affinement et leur différence.

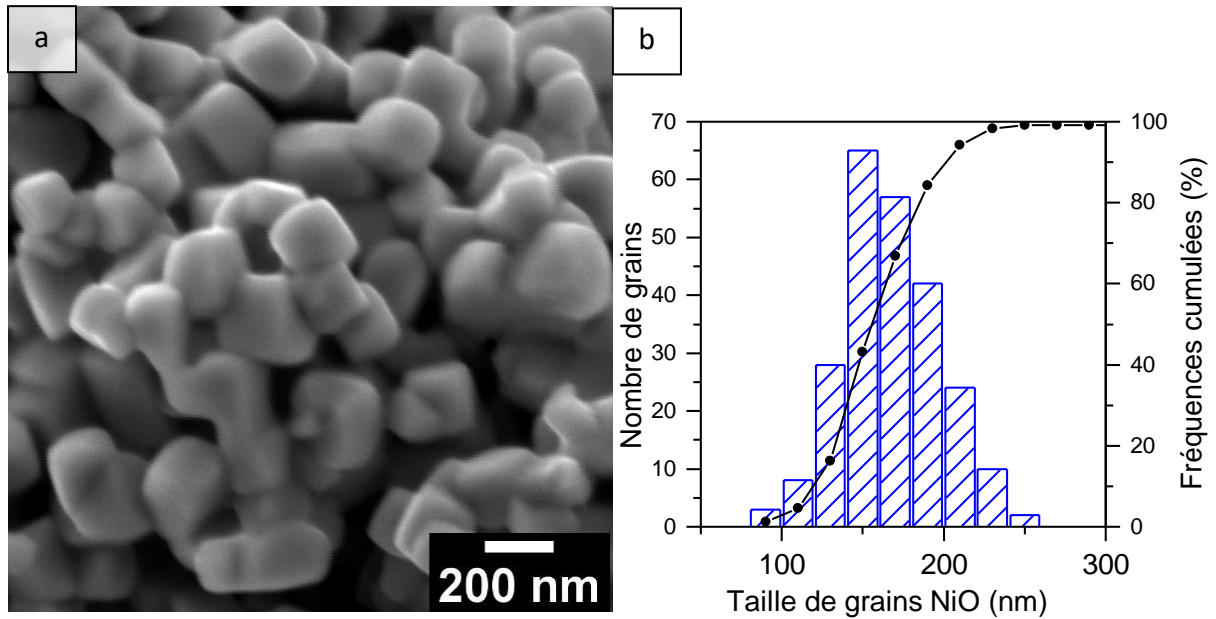


Figure 33 : Image MEB et distribution granulométrique de la poudre de NiO (déterminée par analyse d'images).

III.1.2 Stabilité en température des poudres et interface cathode/électrolyte

La mise en forme du précurseur oxyde de la demi-cellule anodique incluant un composite NiO-YSZ, l'électrolyte YSZ et la barrière de diffusion 10GDC nécessite un traitement thermique à haute température devant assurer la densification de l'assemblage. De plus, la cathode en LNO sera déposée par sérigraphie et consolidée thermiquement après la mise en forme de la demi-cellule anodique. Pour déterminer la stabilité thermique des différents constituants et leur interface, une étude de l'évolution des diffractogrammes de rayons X collectés *in situ* à différentes températures a été effectuée. Bien que les traitements thermiques envisagés sont effectués à des températures d'au moins 1100°C comme pour la consolidation de la cathode de LNO déposée par sérigraphie (création de ponts de frittage sans atteindre la densification maximale afin de permettre la diffusion des gaz ^{1,2}, pour respecter les limites du montage utilisé, après une première mesure à température ambiante (initiale), les diffractogrammes sont enregistrés tous les 100°C jusqu'à 1000°C. Une dernière mesure (finale) est effectuée après refroidissement et retour à la température ambiante.

Les diffractogrammes enregistrés à différentes températures des composés 8YSZ et 10GDC sont représentés en **Figure 34** et **Figure 35** respectivement. Hormis l'expansion thermique du matériau provoquant un léger décalage en position des pics, aucune évolution n'est

observable sur les différents diffractogrammes pendant le cyclage en température, signe de la stabilité thermique de 8YSZ et 10GDC jusqu'à 1000°C sous air.

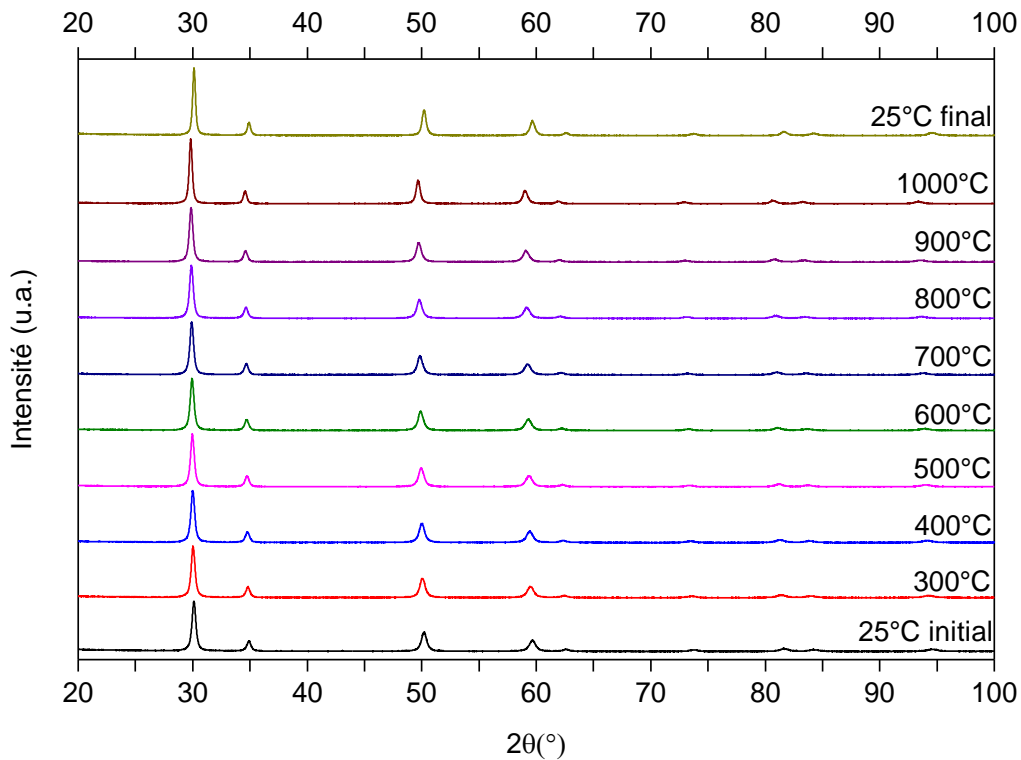


Figure 34 : Diffractogrammes de rayons X collectés à différentes températures de la poudre de 8YSZ.

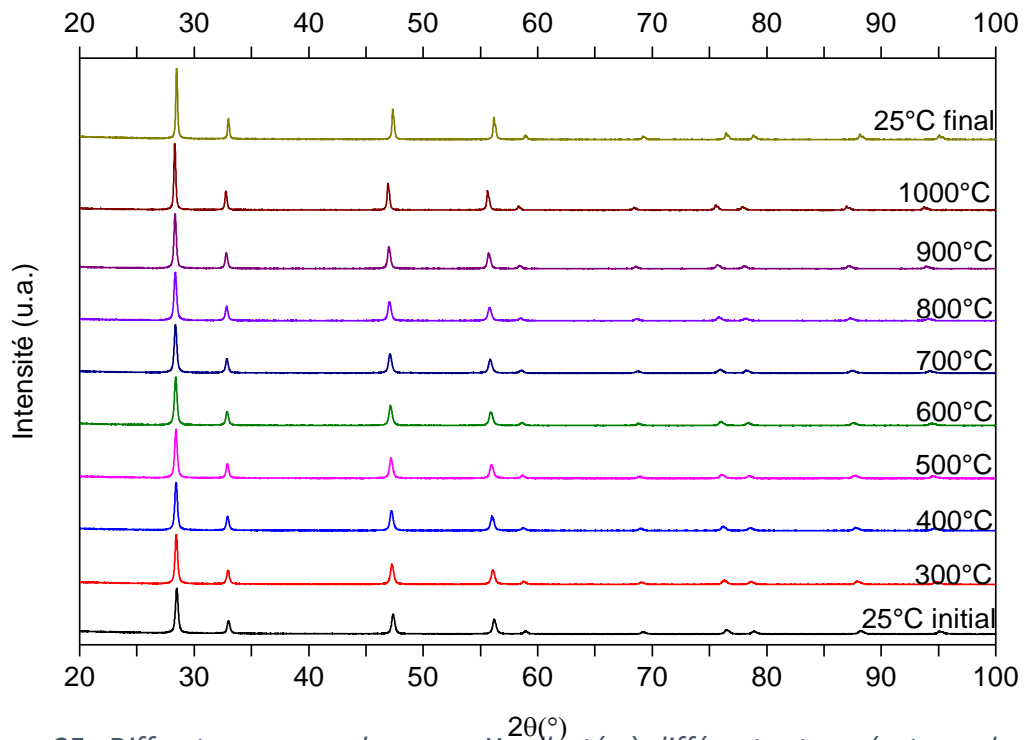


Figure 35 : Diffractogrammes de rayons X collectés à différentes températures de 10GDC.

La **Figure 36** représente les diffractogrammes collectés lors de l'évolution en température de LNO. De 25°C à 600°C, les diffractogrammes sont identiques, témoignant de la stabilité thermique de la phase. De 700°C à 1000°C, des pics à 26° et 29,5° apparaissent et sont toujours présents après le retour à température ambiante. Cette phase est indexée comme étant La_2O_3 (groupe d'espace $P3m1$, fiche JCPDS 00-005-0602). La formation de La_2O_3 par décomposition de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ a déjà été observée et interprétée comme résultante d'une instabilité de la structure Ruddlesden-Popper saturée en oxygène ^{3,4}. Même si La_2O_3 présente une conductivité très faible ($1,7 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ à 650 °C ⁵) et de faibles activités électrolytiques, sa présence en très faible quantité devrait rendre négligeable son influence sur les propriétés de la cathode.

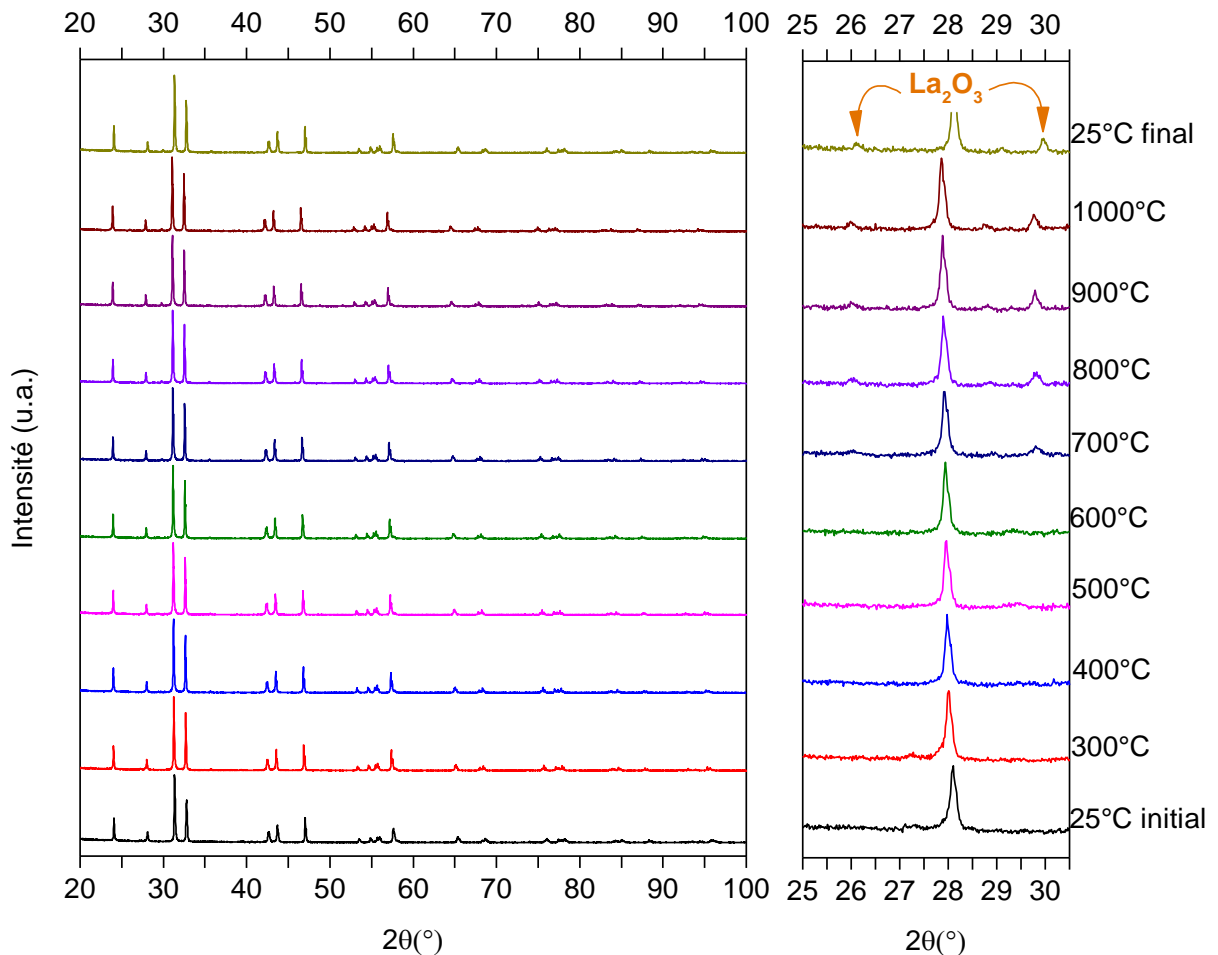


Figure 36 : Diffractogrammes des rayons X collectés à différentes températures de LNO.

De façon à définir la compatibilité thermomécanique des différents matériaux, les paramètres de maille sont affinés par ajustement du profil selon la méthode implémentée dans le logiciel Fullprof. Une fonction pseudo-Voigt est utilisée pour modéliser le profil des pics de diffraction et la variation dimensionnelle du porte-échantillon est prise en compte. En parallèle, des

mesures dilatométriques macroscopiques sont réalisées sur des pastilles de 6mm de diamètre obtenues par compaction à température ambiante d'une quantité d'échantillon calculée pour atteindre une épaisseur entre 2 et 3 mm pour une densification de 100%. Les analyses dilatométriques étant réalisées sur les pastilles crues, les variations d'épaisseur seront calculées pendant le refroidissement pour s'affranchir des effets de frittage.

Les variations des paramètres de maille (a) et les variations d'épaisseur des massifs (L) ont été calculées à partir des équations (1) et (6) :

$$\text{Variation du paramètre de maille (\%)} = \frac{\Delta a}{a_{T_{amb}}} \quad (5)$$

$$\text{Variation d'épaisseur des massifs (\%)} = \frac{\Delta L}{L_{T_{amb}}} \quad (6)$$

Leur évolution est tracée en fonction de la température pour les phases de 8YSZ, 10GDC et LNO et reportées en **Figure 37**.

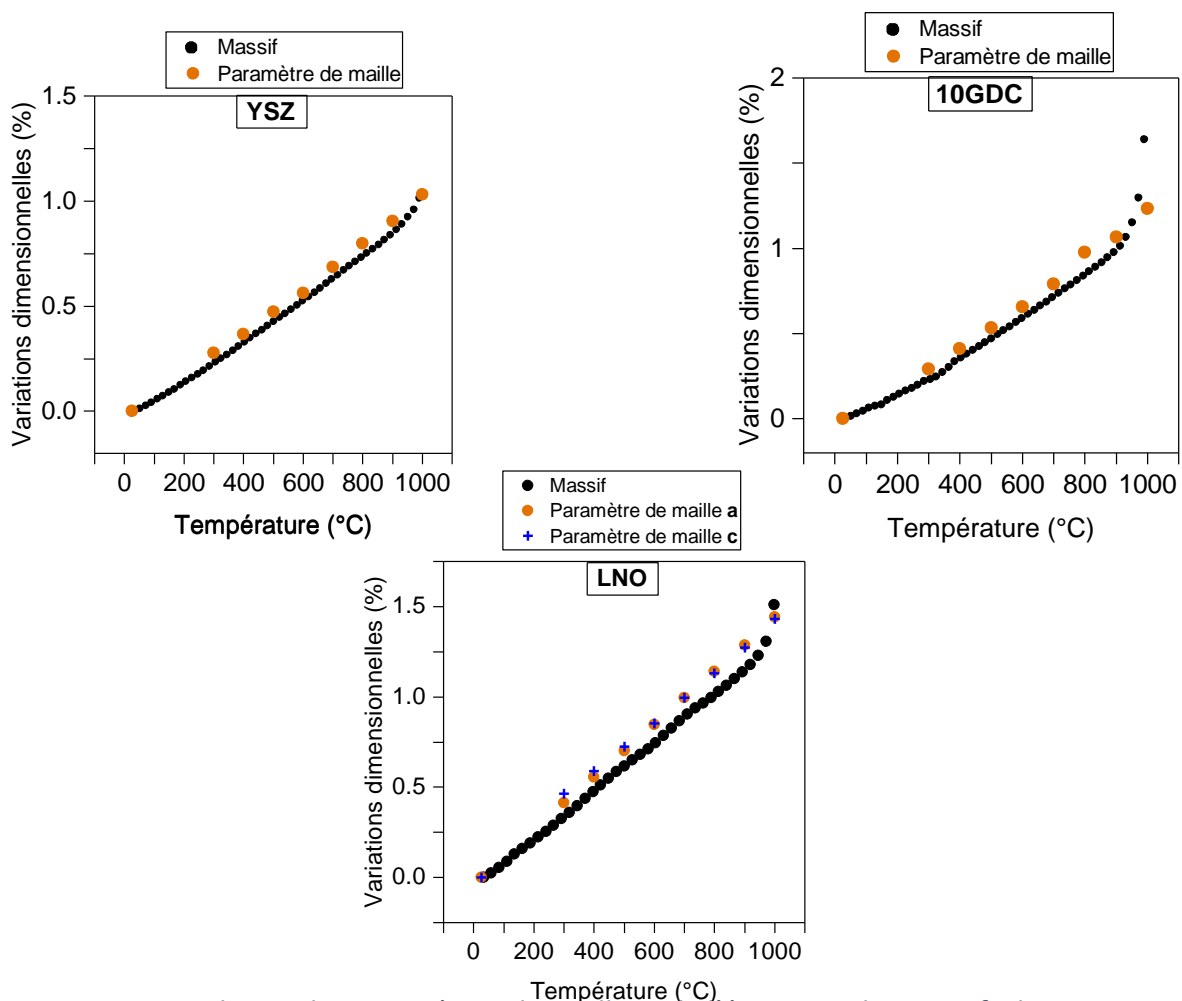


Figure 37 : Evolution des paramètres de maille et de l'épaisseur des massifs de YSZ, 10GDC et LNO en fonction de la température.

Pour 8YSZ, le paramètre de maille et l'épaisseur du massif augmentent linéairement jusqu'à atteindre une variation de 1,2% à 1000°C. L'épaisseur du massif de 10GDC et son paramètre de maille augmentent linéairement jusqu'à atteindre 1%. Du frittage est également observé à partir de 1000°C. Quant à LNO, les paramètres de maille a et c (structure quadratique) et l'épaisseur du massif augmentent linéairement jusqu'à atteindre une variation dimensionnelle d'environ 1,5% à 1000°C.

Les coefficients directeurs des courbes correspondent au coefficient d'expansion thermique (CET) des matériaux. Calculés à partir des données de dilatométrie et des paramètres de maille, ils sont présentés dans le **Tableau 6**. Pour LNO, le CET calculé à partir des paramètres de maille est différents suivant le paramètre a ou c. En effet, LNO ayant une structure quadratique, son expansion thermique est anisotrope ⁶. Cela explique aussi l'écart avec le CET calculé à partir des données dilatométriques.

Tableau 6 : Paramètres de maille et coefficients d'expansion thermique des matériaux LNO, 10GDC et 8YSZ.

	Paramètres de maille à 25°C (Å)	CET à partir du paramètre de maille ($10^{-6} K^{-1}$)	CET à partir de la dilatométrie ($10^{-6} K^{-1}$)
LNO	a : 3,8611 c : 12,6929	a : 14,3 c : 15,3	13,8
10GDC	5,4240	12,7	12,5
8YSZ	5,1386	10,1	10,1

Afin d'étudier la stabilité chimique à haute température des différents constituants, le suivi de l'évolution en fonction de la température des diffractogrammes de rayons X cette fois de mélanges des matériaux en contact dans la cellule SOFC est effectué. Seule la comparaison des diffractogrammes du mélange initial et après cycle thermique est présentée.

Un mélange à 50%_{mass} de LNO et YSZ (interface électrolyte/cathode) a été préparé et homogénéisé dans un mélangeur tridimensionnel pendant 1 heure. La **Figure 38** présente le diffractogramme du mélange LNO/YSZ avant et après le cycle en température. Le diffractogramme initial est indexé à partir des deux composés 8YSZ et LNO indiquant l'absence de réaction lors du mélange. En revanche le diffractogramme après traitement thermique montre une diminution importante des intensités des pics de diffraction des composés initiaux

et surtout l'apparition d'un nouveau jeu de pics de diffraction indexé par le composé pyrochlore $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. La durée de traitement thermique au cours des mesures de diffraction en température étant très courte, la présence majoritairement de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ confirme la très forte réactivité de LNO et YSZ.

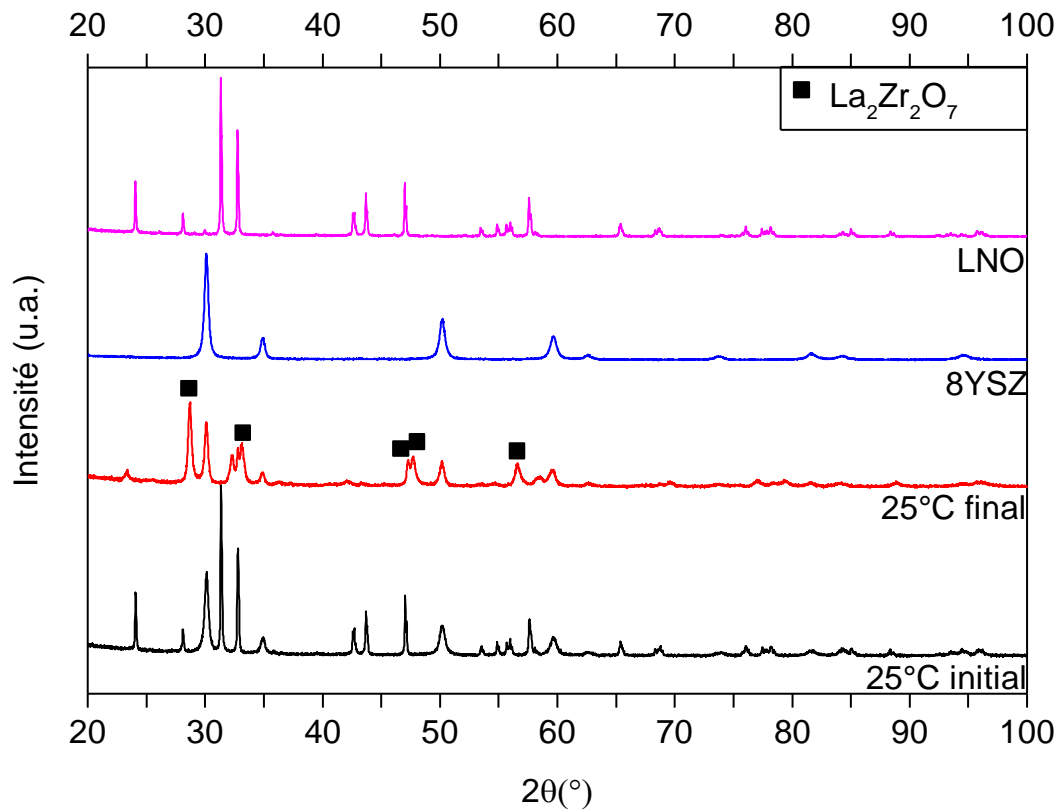


Figure 38 : Diffractogrammes de rayons X du mélange LNO/8YSZ avant et après traitement thermique à 1000°C.

La **Figure 39** représente les diffractogrammes des RX du mélange de poudre de 10GDC et LNO (interface barrière de diffusion/cathode) avant et après le cycle thermique comparés à ceux des phases pures. Après traitement thermique, les phases de LNO et 10GDC sont indexées et la formation de l'oxyde de lanthane La_2O_3 est observée. La formation du La_2O_3 est seulement due à l'instabilité thermique déjà observée avec LNO (**Figure 36**) confirmant l'absence de réactivité entre LNO et 10GDC.

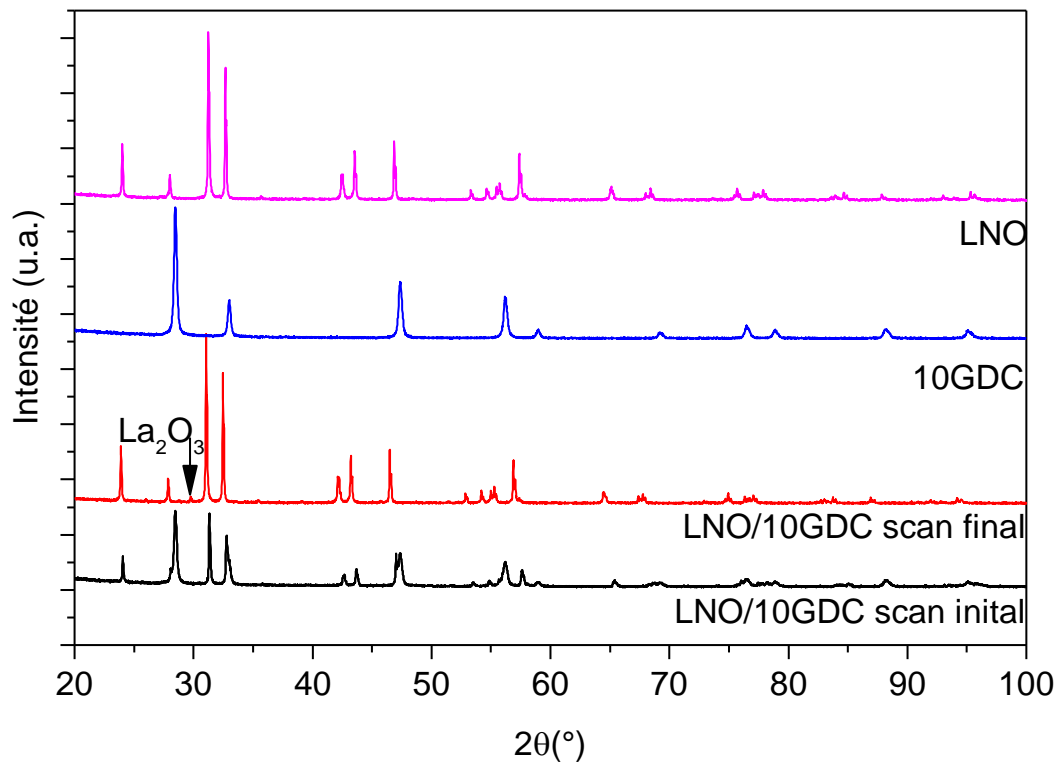


Figure 39 : Diffractogrammes de rayons X du mélange LNO/10GDC avant et après traitement thermique à 1000°C.

Pour conclure, cette analyse a permis d'étudier la stabilité en température des phases GDC, YSZ et LNO et de leur mélange jusqu'à 1000°C. Notamment, LNO se décompose pour des températures supérieures à 700°C et réagit avec YSZ dès 900°C pour former $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Par contre, la stabilité de 10GDC, en présence de LNO et YSZ, confirme son rôle comme barrière de diffusion une fois placé à l'interface cathode/électrolyte.

III.2 Elaboration de la barbotine d'électrolyte

Les barbotines sont composées de poudres d'oxydes, d'un solvant et d'additifs majoritairement des composés organiques dont la nature et la proportion doivent être optimisées pour atteindre les critères de qualité des barbotines, des bandes crues et des échantillons frittés. Les barbotines doivent être rhéofluifiantes, stables (sans sédimentation), homogènes sans agglomérats ni bulles. Leur composition et spécialement le taux de charge en poudre, gouverne la microstructure de la couche céramique finale. Aussi, leur séchage, dont la température et la durée doivent être contrôlées, doit permettre d'obtenir des bandes flexibles sans défauts (fissures ou bulles). Enfin, le traitement thermique

des bandes doit permettre d'éliminer tous les composés organiques et de fritter la poudre pour obtenir la microstructure visée. L'utilisation du coulage en bande séquentiel implique l'optimisation de la formulation de chaque barbotine en termes de ratio de composés organiques, de solvant et de poudre d'oxydes puis de s'assurer de leur compatibilité pour les étapes de séchage puis traitement thermique. Les contraintes, notamment en termes de densification, étant les plus importantes pour le séparateur électrolyte, l'optimisation de la formulation de la barbotine contenant 8YSZ sera effectuée en premier puis cette formulation sera adaptée pour les autres composants de la cellule.

III.2.1 Optimisation de la formulation

Pour assurer son rôle de séparateur des compartiments anodique et cathodique, le massif d'électrolyte doit avoir une microstructure dense. De même, pour limiter la résistance ohmique, le volume de joints de grain (faiblement conducteurs) doit être minimisé. Ces deux critères imposent de devoir maximiser la quantité de poudre dans la barbotine. La difficulté réside alors dans l'obtention d'une suspension stable présentant un ratio poudre d'oxyde / eau aussi élevé que possible. Aussi, les composés organiques doivent être introduits en quantité minimale pour ne pas créer de porosité excessive au cours du déliantage de la bande.

a) Optimisation de la méthode de préparation des barbotines avec liant CMIT/MIT

Pour servir de base et référence, une formulation, basée sur les travaux de *Aguilar et al.*⁷ est reproduite. La composition de la barbotine, présentée dans le **Tableau 7**, contient de l'ammonium polyméthacrylate (Darvan CN) comme dispersant et de l'esther acrylique associé à du 5-chloro-2-méthyl-4-isothiazolin-3-one / 2-méthyl-4- isothiazolin-3-one (CMIT/MIT) comme liant. Pour une simple raison de disponibilité, le liant Appretan FF6400 remplace le liant Mowilith LDM 6138 et le polysorbate 20 (TWEEN 20) remplace le diéthanolamine (DEA) comme tensio-actif. La poudre d'oxyde de zirconium yttrée à 5%_{mol} (partially stabilized zirconia- PSZ) est remplacée par de la zircone yttrée à 8% (8YSZ-TOSOH) pour viser une meilleure conduction ionique.

Tableau 7 : Formulation de référence et adaptée pour la barbotine pour l'électrolyte.

Formulation	Oxyde	Solvant	Dispersant	Liant	Tensio-actif
-------------	-------	---------	------------	-------	--------------

Aguilar et al. ⁷	PSZ	Eau	Ammonium polyméthacrylate (Darvan CN)	Ester Acrylique + CMIT/MIT (Mowilith LDM 6138)	Acide gras (DEA)
	55% <i>mass</i>	16,5% <i>mass</i>	1% <i>mass</i>	25% <i>mass</i>	2,5% <i>mass</i>
Nos travaux	8YSZ	Eau	Darvan CN	Appretan FF6400	Polysorbate 20 (TWEEN® 20)
	52,5% <i>mass</i>	19% <i>mass</i>	1% <i>mass</i>	25% <i>mass</i>	2,5% <i>mass</i>

Un premier test est réalisé en utilisant les ratios rapportés. Comme le montre la **Figure 40**, après mélange au ball-milling, le résultat obtenu est une pâte constituée d'agglomérats de poudre qui ne peut pas être coulée. Les poudres de 8YSZ et de PSZ sont des oxydes dont la nature est très proche puisque seule le ratio yttrium/zirconium de la composition chimique varie de quelques pourcents et possèdent donc des énergies de surface équivalentes. En revanche, leur distribution granulométrique est différente, comme le confirme le d_{50} variant de $0,47\mu\text{m}$ pour PSZ à $0,060\mu\text{m}$ pour 8YSZ. La différence de comportement s'explique par l'augmentation de la surface spécifique de poudre pour une quantité de dispersant identique (1%*mass*). Pour éviter la formation d'agglomérats, la quantité de poudre est donc diminuée de 55 à 52,5%*mass* par rapport à la quantité totale de barbotine. Après mélange au ball-milling, une barbotine lisse est obtenue, qui s'écoule et qui semble donc apte au coulage en bande. Cette nouvelle formulation est sélectionnée pour poursuivre l'étude et optimiser la méthode de mélange.

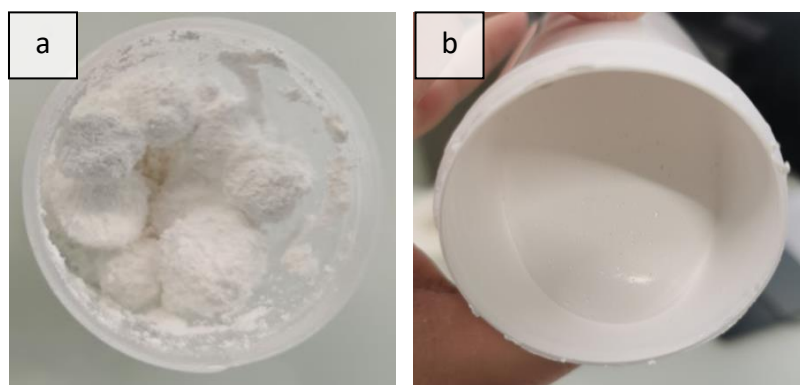


Figure 40 : Barbotines liantées avec du CMIT/MIT et mélangées au ball-milling : (a) avec 55%*m* de poudre et (b) avec 52,5%*m* de poudre par rapport à la quantité totale de barbotine. Plusieurs méthodes de mélanges ont été testées pour obtenir la barbotine. Le ball-milling, méthode conventionnelle présentée dans le **chapitre I**, a été comparée au mélangeur

tridimensionnel (Turbulât T2F Mixer⁸) et au mélangeur planétaire et centrifugeur avec option dégazage (Kakuhunter, SK-300II).

Le mélangeur tridimensionnel consiste à agiter la barbotine dans les trois directions de l'espace pendant 1 à 2 heures. Le mélangeur planétaire centrifugeur permet de mélanger et dégazer des préparations avec des vitesses de rotation et révolution indépendantes (**Figure 41**)



Figure 41 : Principe du mélangeur planétaire centrifugeur (Kakuhunter) ⁴.

Conventionnellement, les barbotines sont élaborées en deux étapes avec la préparation de la suspension dans un premier temps puis le liantage dans un deuxième temps. Comme préconisé par *Chartier et al.* ⁹, une agitation ultrasonore (US) visant à désagglomérer et homogénéiser les barbotines a été couplée à chacune des méthodes de mélange. Un comparatif des résultats obtenus à partir de chaque méthode est présenté dans le **Tableau 8**.

Tableau 8 : Comparatif de l'influence des différentes méthodes sur la préparation de barbotines.

Méthode d'élaboration	Présence d'agglomérats	Présence de bulles	Temps d'élaboration
Ball-milling	Oui	Oui	24h à 72h
Mélangeur tridimensionnel	Oui	Oui	1h à 2h
Mélangeur planétaire centrifugeur	Non	Non	30 min

Le ball-milling apparait une technique de mélange très longue (24 à 72h) qui nécessite une optimisation poussée pour éviter la formation d'agglomérats : nombre et taille des billes,

volume du contenant et de barbotine et temps de mélange. De plus, le mélange par les billes incorpore de l'air créant des bulles dans la barbotine qui doivent ensuite être éliminées soit par mise sous vide pendant une dizaine d'heures soit par réduction de la vitesse de rotation ¹⁰. Le mélangeur tridimensionnel est une méthode de mélange plus rapide mais créant facilement des agglomérats. La vitesse de mélange étant fixée par la machine, il est difficile d'optimiser cette technique puisque les seuls paramètres ajustables sont le volume du contenu et du contenant.

Enfin, le mélangeur centrifugeur permet l'obtention de barbotines lisses sans agglomérats visibles. La barbotine est obtenue en seulement quelques minutes et le mode dégazage, par variation de la vitesse de centrifugation, permet le départ des bulles en seulement 2 minutes. La barbotine lisse homogène et stable facilement et rapidement obtenue en utilisant le mélangeur centrifugeur, est sélectionnée pour une caractérisation de son comportement rhéologique. L'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement (**Figure 42**) indique une viscosité de l'ordre de 2,5Pa.s au repos qui diminue jusqu'à 5.10^{-2} Pa.s à fort taux de cisaillement. Ce comportement rhéofluidifiant est en adéquation avec le cahier des charges imposé par la méthode de coulage en bande.

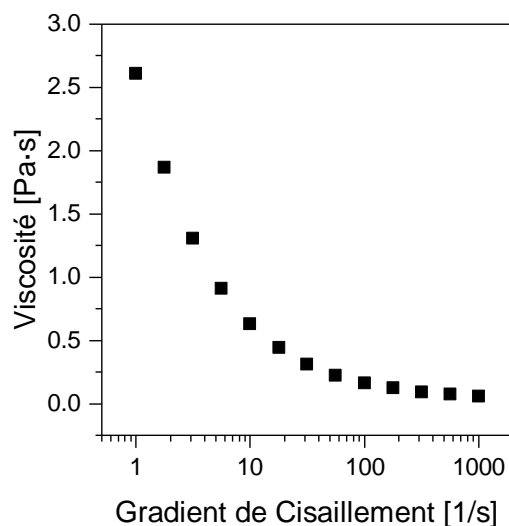


Figure 42 : Comportement rhéologique de la barbotine pour électrolyte liantée au CMIT/MIT après utilisation du mélangeur centrifugeur.

Le procédé de mélange a été optimisé pour reproduire les résultats obtenus mais en diminuant le temps de mélange. Le fabricant du mélangeur planétaire centrifugeur préconise de réaliser des mélanges solide/liquide en deux étapes :

- Etape 1 pour la dispersion de la poudre dans le solvant et le dispersant : Mélange à vitesse moyenne de rotation (1000rpm) pendant un temps long (6 à 10 minutes).
- Etape 2 pour l'homogénéisation des composés organiques dans la barbotine : Mélange à plus forte vitesse (2000rpm) pendant un temps court (1 à 2 minutes).

Après plusieurs essais, des barbotines sans agglomérats sont préparées avec des étapes de mélange à 1000rpm pendant 10 minutes puis à 2000rpm pendant 2 minutes. Associée au programme de dégazage (2000rpm pendant 2 minutes), les barbotines possèdent à la fois le caractère rhéofluidifiant et sont exemptes de bulles et agglomérats. A notre connaissance jamais rapportée dans la littérature, cette méthode de mélange associant un procédé de dégazage permet un gain de temps considérable pour la recherche de formulations optimales mais également pour leur production à grande échelle. En effet, si le modèle utilisé permet de produire de 10 à 300g (150mL maximum) de barbotines, un changement d'échelle peut être envisagé puisque la marque propose également des modèles de mélangeurs planétaires centrifugeurs pour la préparation de solutions allant jusqu'à 6kg⁸.

b) Optimisation de la dispersion

La dispersion de la poudre est un critère majeur de qualité des barbotines permettant d'augmenter la quantité de poudre donc la compacité dans la bande crue et au final la densité de l'échantillon fritté. Le polyméthacrylate d'ammonium (DarvanCN (30875-88-8, Vanderbilt Chemicals, Mw 15000) utilisé est un dispersant de forte masse moléculaire. Sa dissociation suivant la réaction (7) commence à pH>3,5. Les groupes carboxyles RCOO⁻ sont adsorbés aux charges positives en surface des poudres d'oxydes, augmentant la répulsion électrostatique entre les particules. La longueur de la chaîne contribue aussi à stabiliser la suspension par répulsion stérique.^{11,12}



Son pouvoir dispersif est quantifié par un test de sédimentation et par mesure du potentiel zêta (mesures des charges de surface). Plus la valeur du potentiel zêta est élevée, meilleure est la dispersion. Différents tests de dispersion de 8YSZ (TOSOH) dans l'eau pour une concentration fixe de 0,1mg/mL sont réalisés en faisant varier la quantité de dispersant dans

une gamme typiquement utilisée ^{7,13-19} allant de 0,5 à 4%_{mass} de dispersant. Les images du test de sédimentation après 24h de repos sont reportées en **Figure 43**.

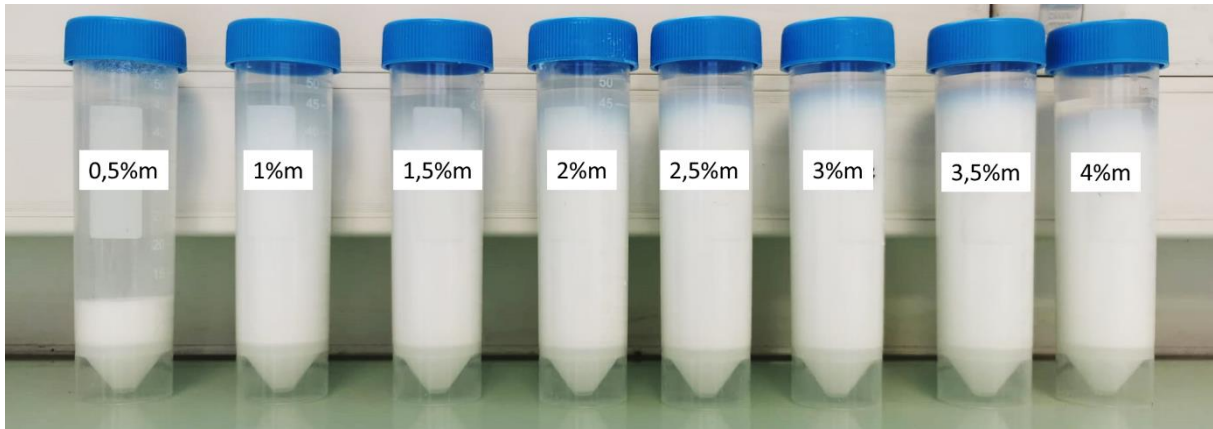


Figure 43 : Test de sédimentation de la poudre de 8YSZ avec 0,5 à 4%_m de dispersant par rapport à la quantité de poudre.

Le volume sédimenté est mesuré avec la graduation du pilulier puis reporté en fonction de la concentration en dispersant dans la **Figure 44**.

Le pourcentage de volume sédimenté diminue de 55% à 14% avec 0,5 et 1%_{mass} de dispersant

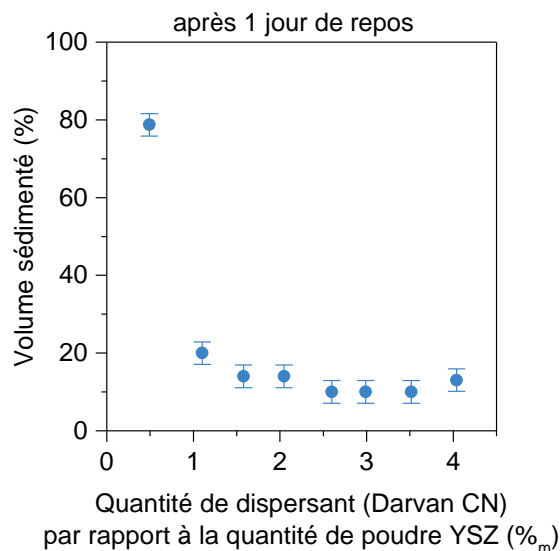


Figure 44 : Test de sédimentation de la poudre de 8YSZ avec différents taux de dispersant.

respectivement. A partir de 1%_{mass} et jusqu'à 4%_{mass}, le volume sédimenté se stabilise autour de 10%. Le volume sédimenté le plus faible est constaté avec 3,5%_{mass} de dispersant par rapport à la quantité de poudre.

Ce test est ensuite complété avec des mesures de potentiel zêta présentées en **Figure 45**. Un potentiel zêta élevé (positif ou négatif) indique une répulsion électrostatique entre les particules, empêchant leur agglomération ou leur floculation et donc associé à une bonne dispersion de particules. Ici, le potentiel zêta augmente drastiquement de 27mV à 50mV en passant de 0,5 à 1%_{mass} de dispersant puis se stabilise avec une faible augmentation du potentiel observée jusqu'à une concentration de dispersant de 4%_{mass}.

En résumé, les tests de sédimentation et les mesures de potentiel zêta convergent vers une stabilisation de la poudre d'oxyde avec une quantité minimale de 1%_{mass} de dispersant.

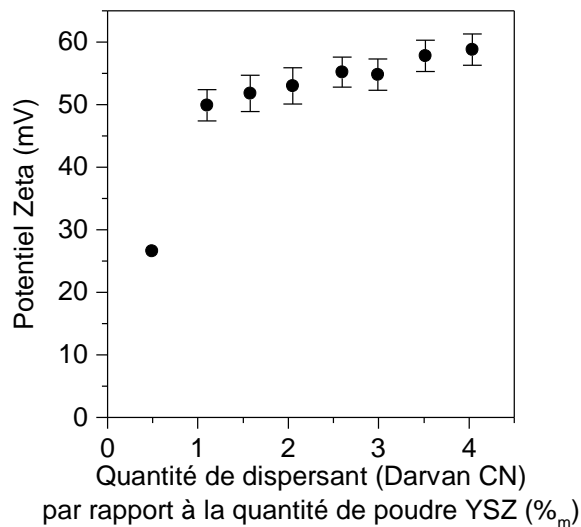


Figure 45 : Mesures de potentiel zêta réalisées sur les suspensions de 8YSZ avec différents taux de dispersant.

c) Choix d'une formulation non toxique

- Changement de liant

Le liant CMIT/MIT étant toxique et demandant un traitement des déchets particulier, nous avons décidé de trouver une alternative plus respectueuse de l'environnement. Un état de l'art des liants non toxiques utilisés dans la formulation de barbotines aqueuses pour l'élaboration de céramiques (zircone ou alumine) toutes applications confondues est résumé dans le **Tableau 9**.

Tableau 9 : Bibliographie de liants non toxiques pour barbotines aqueuses.

Type de liant	Remarques	Référence
---------------	-----------	-----------

Gélatine	Peu référencé	14
Alcool polyvinylique (PVA)	Souvent utilisé avec antimousse et plastifiant	12,20–22
Hydroxyethyl cellulose (HEC)	Jamais utilisé en application SOFC	17,23,24
Citrus pectine	Peu référencé, jamais utilisé en application SOFC	24
Psyllium (famille des polysaccharides)	Peu référencé, jamais utilisé en application SOFC	24

Les liants de type gélatine, citrus pectine ou psyllium sont faiblement référencés par rapport à l'hydroxyéthylcellulose (HEC) ou l'alcool polyvinylique (PVA). Le liant PVA est sélectionné pour le reste de ces travaux pour des raisons de disponibilité et parce que ce liant a été déjà utilisé pour l'élaboration de certaines couches de cellules SOFC. Le PVA (Mw 89 000-98 000, 99+% hydrolysé, CAS : 9002-89-5, Sigma Aldrich) est un polymère non toxique pour la santé ou pour l'environnement ²⁵. La rigidité du PVA sec, dont la structure est représentée en **Figure 46**, est liée à la grande quantité de groupes hydroxyles, de très faibles longueur, qui se forment entre les chaînes ^{26,27}. Le PVA est considéré comme cristallin puisque les chaînes peuvent s'aligner en configuration « zig-zag » ²⁸. Plus le PVA est hydrolysé, plus la bande crue sera résistance mécaniquement, du fait de sa haute cristallinité ²⁷. La plupart des polymères hydrophiles, qui ont une forte affinité pour les solvants polaires tels que l'eau, ont une enthalpie de mélange négative, indiquant une dissolution exothermique et donc spontanée.^{29,30} En revanche, le PVA hydrolysé doit tout de même être chauffé pour accélérer sa dissolution et créer facilement des liaisons hydrogène polymère-eau.

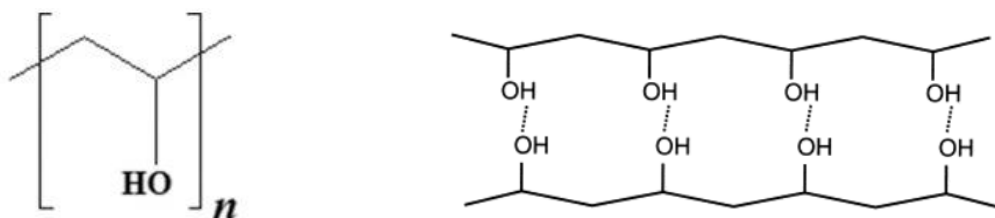


Figure 46 : Représentation schématique de la structure du PVA hydrolysé

Le PVA étant commercialisé sous forme de granulés, il doit être préalablement dilué pour être ajouté à la suspension. Plusieurs solutions ont été préparées pour connaître la quantité

maximale de PVA pouvant être diluée dans l'eau pour obtenir une préparation visqueuse réutilisable. Le PVA est ajouté graduellement dans l'eau avec une agitation mécanique (mélangeur à hélice) à température ambiante. Toujours sous agitation, la préparation est chauffée à 80°C pendant 30 minutes. Après différents tests il apparaît qu'une concentration maximale de 30%_{mass} de PVA dans l'eau permet d'obtenir une préparation visqueuse qui s'écoule. Au-delà de 30%_{mass}, les préparations ont l'apparence d'un gel ne s'écoulant pas et ne peuvent pas être mélangées de façon homogène à la suspension de poudre d'oxyde.

Le PVA étant très rigide, il est préférable d'ajouter un plastifiant de faible masse moléculaire pour diminuer la température de transition vitreuse et augmenter la flexibilité des bandes crues. Le polyéthylène glycol (PEG) à faible masse moléculaire, largement employé dans des barbotines aqueuses, est souvent utilisé en proportions 1:1 à 1:1,4 avec du PVA ^{20-22,29,31}. L'ajout de ce plastifiant crée des liaisons hydrogènes intermoléculaires diminuant sa rigidité et en particulier sa résistance à la traction ³². La faible masse moléculaire du PEG400 (Mw 400, CAS : 25322-68-3, Sigma Aldrich) lui permettra de s'insérer entre les chaînes très rapprochées du PVA cristallin, en conservant la résistance du polymère.

L'influence du taux de liant sur la barbotine a été testée en fixant la composition de la suspension et en variant la quantité de liant de 10% à 18%_{mass} par rapport à la quantité de poudre (**Tableau 10**). La suspension est composée de 62,3%_{mass} de poudre 8YSZ, 37,1%_{mass} d'eau et 0,6%_{mass} de dispersant (optimisation de l'effet du dispersant) pour un total de 10g d'eau.

Tableau 10 : Composition des barbotines élaborées pour évaluer l'influence du liant/plastifiant

	E1 (%mass)	E2 (%mass)	E3 (%mass)	E4 (%mass)
Objectif	Liant : 10% _{mass} .*qté poudre	Liant : 12% _{mass} .*qté poudre	Liant : 15% _{mass} .*qté poudre	Liant : 18% _{mass} .*qté poudre
Eau	33,0	33,9	35,2	36,3
Poudre 8YSZ	55,4	52,9	49,5	46,5

Dispersant	0,6	0,5	0,5	0,5
Liant	5,5	6,3	7,4	8,4
Plastifiant	5,5	6,3	7,4	8,4

Les bandes sont coulées à une vitesse constante fixée à 10mm/s sur un film antiadhésif de 75µm d'épaisseur en polyester revêtu de silicone (PET SRF 121, HiFi Industrial Film). La lame de coulage est à une hauteur de 2000µm pour obtenir des bandes suffisamment épaisses pour être manipulables après séchage puis après frittage. Les barbotines sont ensuite séchées sous sorbonne à température ambiante. Les photographies des bandes E1 à E4 sont présentées en **Figure 47**. La bande E1, avec 10%_{mass} de liant par rapport à la quantité de poudre, montre une grande quantité de fissures facilement éliminées en augmentant la quantité de liant comme le montre l'examen des bandes E2 à E4. En revanche, les bandes E2 et E3, même si elles peuvent être décollées du film facilement, se cassent sous simple manipulation témoignant d'un taux de liant/plastifiant trop faible. La bande E4, avec 18%_{mass} de liant et donc 18%_{mass} de plastifiant, se décolle du film et est suffisamment souple et résistante pour être manipulée. En revanche, de la porosité, visible à l'œil nu est observée dans toutes les bandes.

Cette porosité est attribuable à l'apparition de bulles lors de la dissolution du PVA dans l'eau. Ce phénomène est connu dans la littérature et même valorisé pour créer des mousses de PVA sachant que la quantité et la taille des bulles sont contrôlées par le taux d'hydrolyse du PVA et la vitesse de mélange. Avec le temps, les bulles disparaissent mais dans le cas des barbotines étudiées, les bulles sont stabilisées par des molécules de faible masse moléculaire, qui peuvent être des résidus d'oligomères de PVA (chaînes de PVA avec un faible nombre de monomères) ^{33,34}.

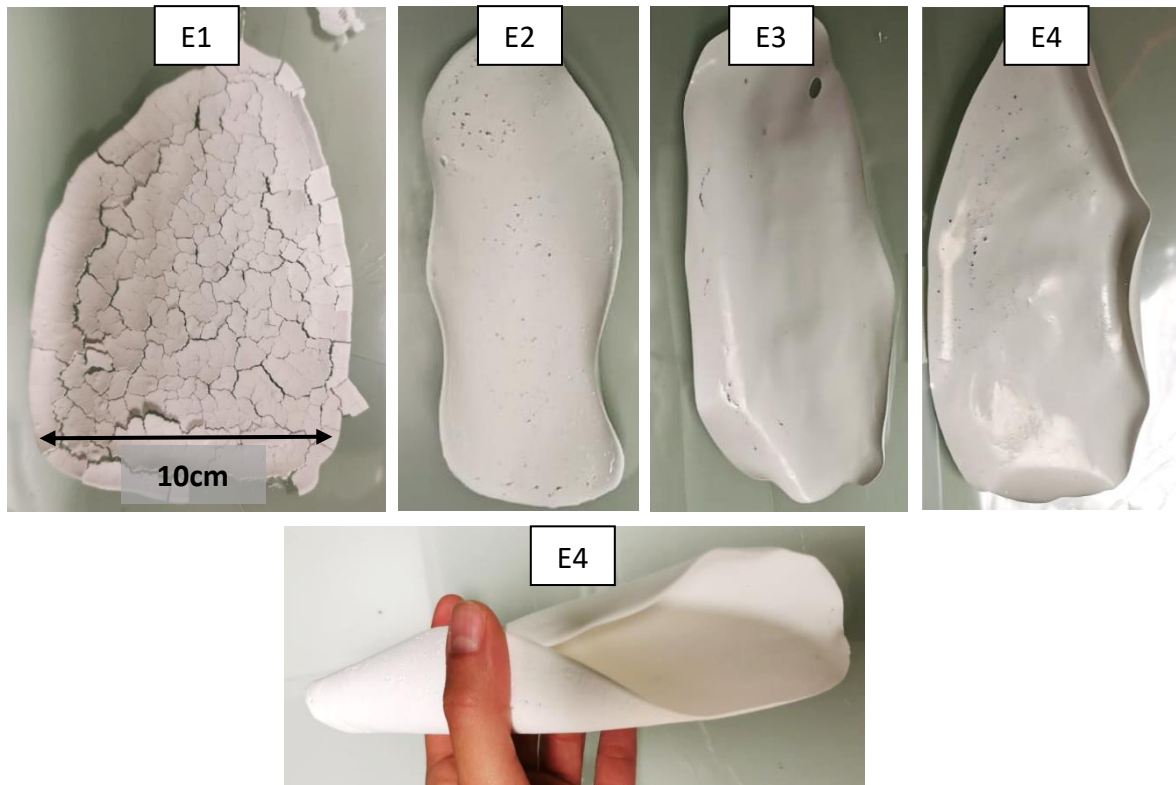


Figure 47 : Photographies des bandes crues 8YSZ E1 à E4 avec différents taux de liant/plastifiant.

- Ajout d'un anti-mousse

Le dégazage avec le mélangeur planétaire centrifugeur n'étant pas suffisant pour éliminer les bulles issues de la dissolution du PVA dans la barbotine, des additifs sont nécessaires. Dans le cas de la préparation de barbotines aqueuses, il est commun d'utiliser un anti-mousse. Un anti-mousse est un liquide insoluble dans l'eau et par conséquent inactif aux surfaces d'une mousse et capable de fracturer ces bulles ³⁵. Dans le cas de la préparation de barbotines aqueuses, il est commun d'utiliser comme anti-mousse l'octanol ^{13,16,20,21} ou plus rarement le DF002 (Polymer Innovation Inc.) ^{15,36}. Pour des questions de disponibilité de produit et pour ne pas être dépendant d'un produit commercial dont la composition n'est pas transparente, l'octanol est choisi pour la suite des travaux. L'effet de l'octanol est testé dans une gamme de 2 à 10%_{mass} d'antimousse par rapport à la quantité de liant. La composition des trois barbotines préparées, nommées E7 à E9, est décrite dans le **Tableau 11**. L'octanol est ajouté pendant l'étape de liantage.

Tableau 11 : Composition des barbotines afin d'ajuster la quantité d'antimousse.

	E7 (%mass)	E8 (%mass)	E9 (%mass)
Objectif	octanol : 2%mass.*liant	octanol : 5%mass.*liant	octanol : 10%mass.*liant
Eau	36,3	36,2	36,0
Poudre 8YSZ	46,4	46,3	46,1
Dispersant	0,5	0,5	0,5
Liant	8,4	8,3	8,3
Plastifiant	8,4	8,3	8,3
Antimousse	0,2	0,4	0,8

Les photos des bandes crues, sans et avec octanol, sont présentées en **Figure 48**. Quelle que soit la quantité d'octanol, il est visible à l'œil nu que les bandes possèdent moins de bulles, en particulier la bande E8 avec 5%_{mass} d'octanol par rapport à la quantité de liant. La bande E9, chargée à 10%_{mass} d'octanol, est fissurée sur toute la longueur de la bande.

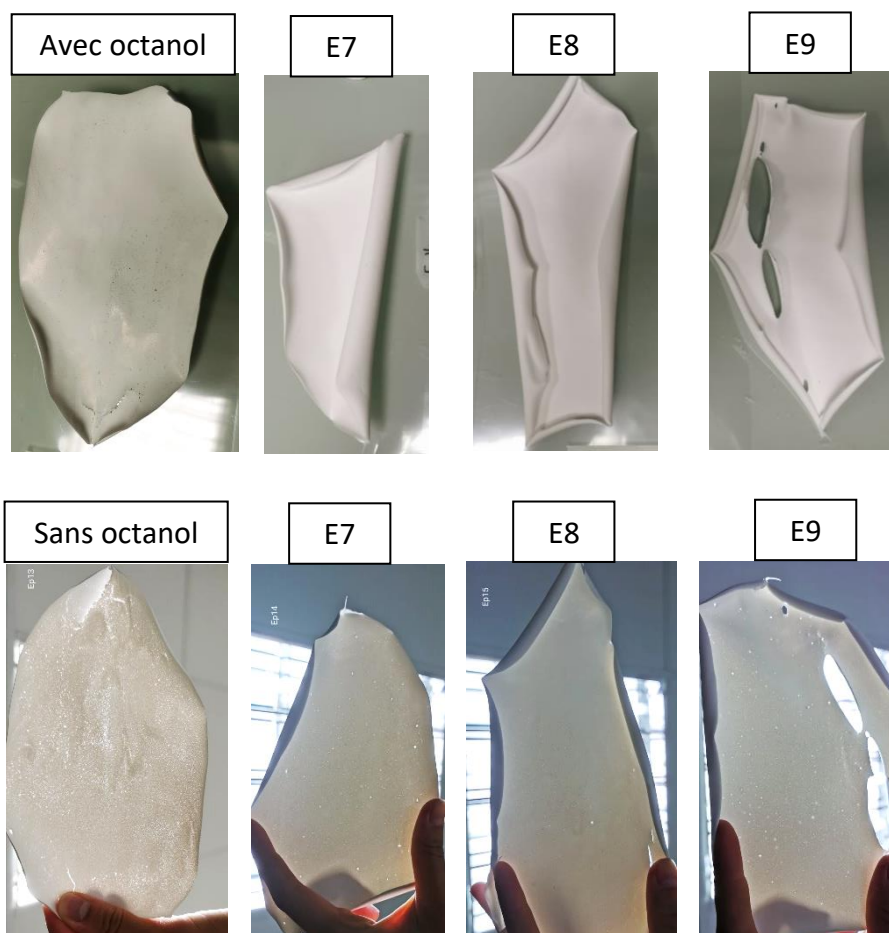


Figure 48 : Photos des bandes crues 8YSZ préparées sans et avec différents taux d'antimousse.

A noter que l'ajout d'octanol déforme les bords de la barbotine. Ainsi, si l'antimousse est nécessaire pour limiter la formation de bulles dans la barbotine, son ajout nécessitera une optimisation des conditions de séchage pour éviter la déformation des bords de la bande.

- Ajout d'un tensio-actif

Dans le but d'éliminer complètement la quantité de bulles dans les bandes, une meilleure dispersion de la poudre est envisagée par l'ajout d'un tensio-actif. Les principaux tensio-actifs utilisés dans les barbotines aqueuses sont le coco diéthanolamine^{7,18,19,37,38} et le 2,4,7,9-tetraméthyl-5-decène-4,7-dioléthoxylate (TDDE)^{20,39}, mais pour éviter la toxicité du TDDE, un autre tensioactif, le polyoxyéthylène sorbitane, aussi appelé polysorbate 20 (TWEEN20), est sélectionné. C'est un composé utilisé en agroalimentaire et biotechnologie pour stabiliser des émulsions et pour la dispersion de composés dans des suspensions⁴⁰. En se basant sur des travaux utilisant le TWEEN20 en tant que tensio-actif, la proportion de TWEEN20 dans la barbotine a été testée dans une gamme de 0,3 à 2%_{mass} par rapport à la quantité d'eau⁴¹. Les compositions des barbotines testées sont présentées dans le **Tableau 12**, le tensio-actif (T-A) étant ajouté à la barbotine en même temps que le dispersant DarvanCN.

Tableau 12 : Composition des barbotines afin d'ajuster la quantité de tensio-actif.

	E10 (%mass)	E11 (%mass)	E12 (%mass)
Objectif	T-A : 0,3%mass.*eau	T-A : 1%mass.*eau	T-A : 2%mass.*eau
Eau	36,0	35,9	35,8
Poudre 8YSZ	46,0	45,9	45,8
Dispersant	0,5	0,5	0,5
Liant	8,3	8,3	8,2
Plastifiant	8,3	8,3	8,2
Antimousse	0,8	0,8	0,8
Tensio-actif	0,1	0,4	0,7

Les photos des bandes E10 à E12 sont groupées dans la **Figure 49**. Mentionnons que la bande E12 est déformée en son cœur à cause d'un problème de manipulation au coulage. Quelle que soit la quantité de TWEEN20, les trois bandes ne présentent plus de bulles visibles à l'œil nu. En effet, le coulage du DarvanCN et du TWEEN20 combine les répulsions électrostatiques et

stériques, ce qui augmente la dispersion de la poudre et l'homogénéité de la suspension et donc diminue la quantité de défauts (bulles, agglomérats) créés pendant le mélange.

L'ensemble de ces études a permis d'optimiser la formulation des barbotines et d'atteindre des comportements en accord avec les critères et contraintes du coulage en bande. Toutefois, si plusieurs formulations (E10 à E12) tendent à donner des résultats identiques, leur comportement lors des traitements thermiques de déliantage puis frittage doit être étudié.

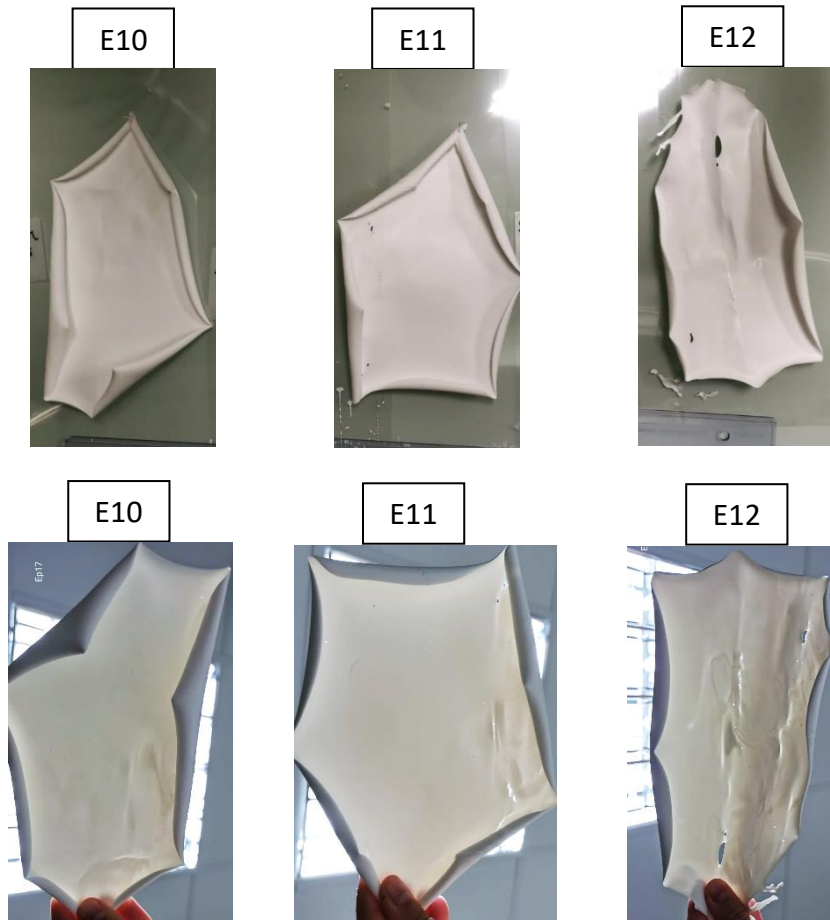


Figure 49 : Photos des bandes crues 8YSZ préparées sans et avec différents taux de tensio-actif.

III.2.2 Comportement thermique

Durant le traitement thermique des bandes, tous les composés organiques doivent être éliminés (déliantage) et, pour l'électrolyte, la décomposition des éléments ne doit pas créer de porosité résiduelle. De façon à connaître les températures de décomposition des composés organiques contenus dans les bandes crues, une analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à une analyse thermique différentielle (ATD) est réalisée sur la bande E12. La courbe d'ATG

(Figure 50.a) montre une perte de masse relative totale de 25,4% scindée en différentes étapes. Jusqu'à 100°C, une perte relative de 0,03% peut être attribuée à l'évaporation d'eau adsorbée. Entre 100°C et 500°C une seconde perte de masse, plus conséquente (25,3%), est observée associée à deux pics exothermiques observés en ATD à 290°C et 410°C correspondant aux décompositions des différents additifs. Au-delà de 500°C, la faible perte relative (0,1%) et l'absence de pics en ATD confirment la stabilité de l'échantillon. Par conséquent, le profil thermique de déliantage des bandes (Figure 50.b), précèdent le frittage, est défini de façon à inclure deux paliers aux températures de 290°C et 410°C maintenues pendant 1h et une vitesse de chauffage suffisamment lente (50°C/h).

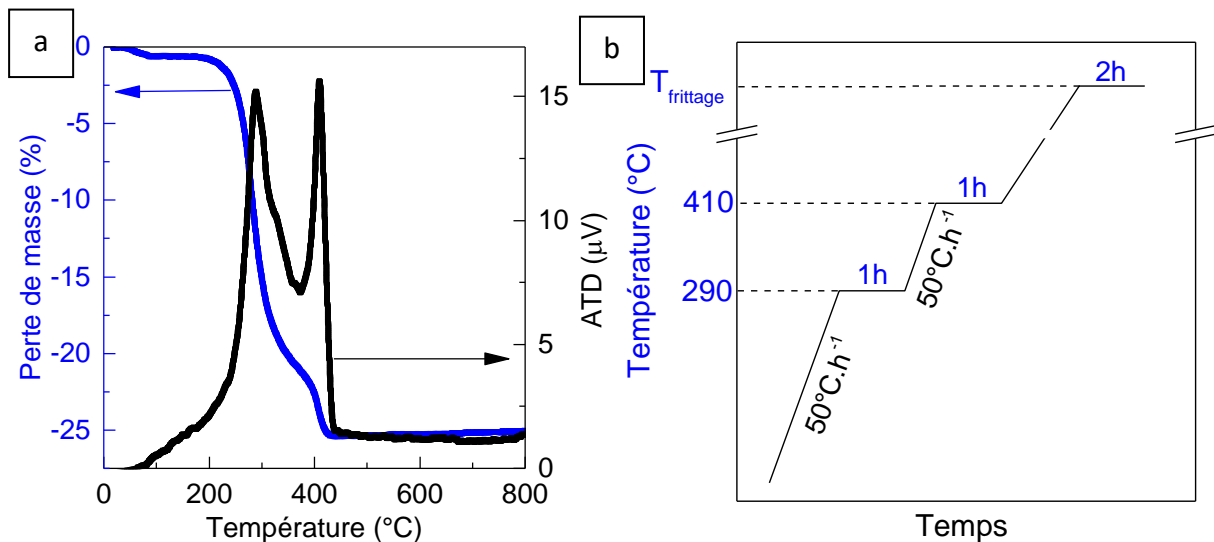


Figure 50 : (a) ATG-ATD de la bande crue d'électrolyte E12 et (b) profil thermique de déliantage appliqué.

Le profil thermique ainsi défini est utilisé pour le déliantage des bandes E10, E11, E12 (quantité d'octanol fixée et taux TWEEN20 variable) ainsi que la bande E4 (sans octanol ni TWEEN20) poursuivi par un traitement thermique de frittage à 1500°C pendant 2h. Les échantillons obtenus sont fracturés pour observer leur tranche au MEB (Figure 51).

La tranche de l'échantillon issu de la barbotine non optimisée (bande E4 en Figure 51.a.) possède des pores de 10 à 100µm de diamètre qui ne sont plus visibles sur les échantillons issus des trois bandes E10, E11 et E12, confirmant l'intérêt de l'ajout d'anti-mousse et tensio-actif (Figure 51.b, c, d et e).

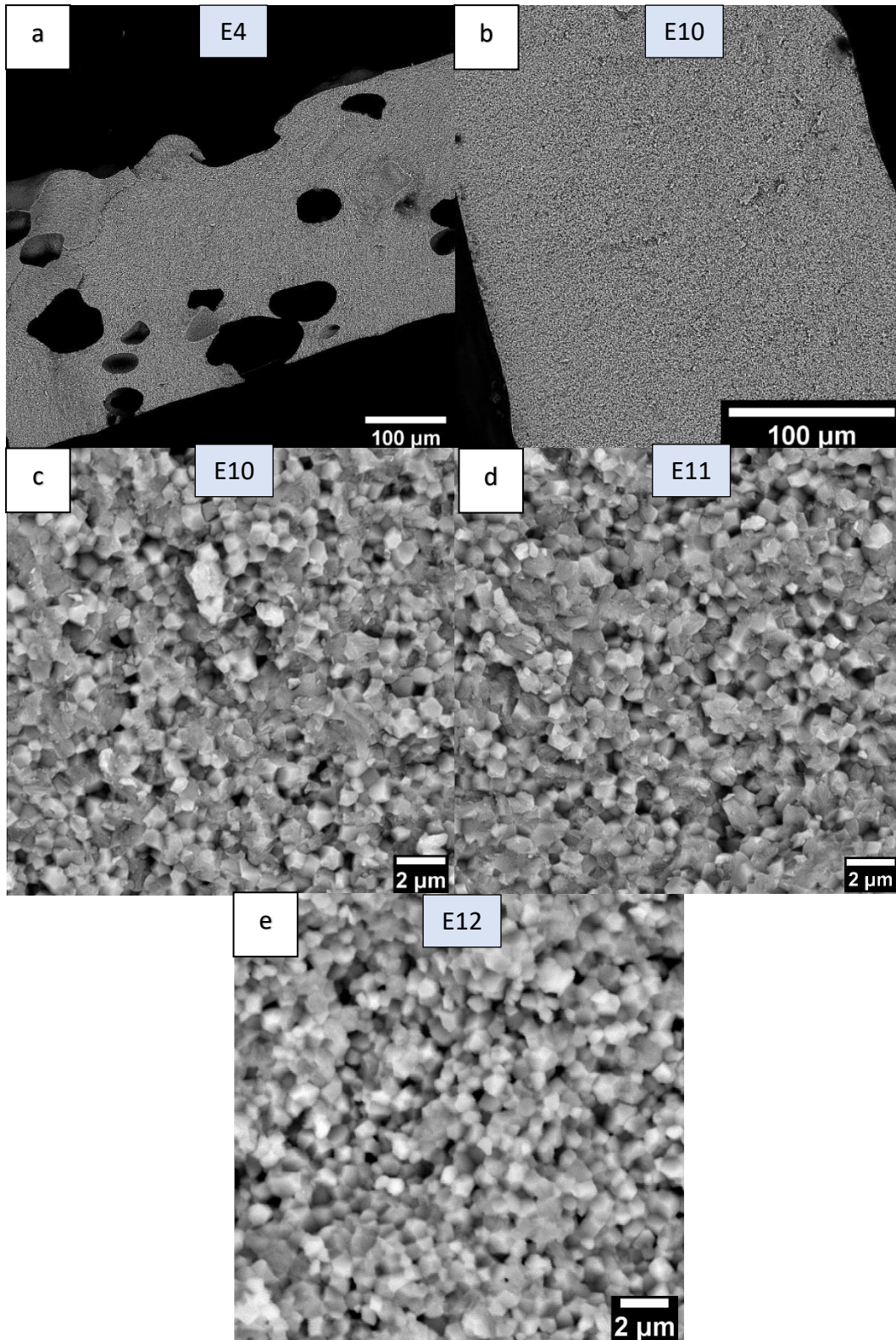


Figure 51 : Echantillons de 8YSZ frittés à 1500°C à partir des bandes **(a)** E4 sans octanol ni tensio-actif et **(b,c,d,e)** E10, E11 et E12 avec différents taux de tensio-actif.

La microstructure est identique quelle que soit la proportion d'anti-mousse et de tensio-actif indiquant une porosité résiduelle intergranulaire et des grains de 1μm de diamètre consolidés

entre eux (**Figure 51.c, d et e**). Si l'ajout d'anti-mousse et de tensio-actif apparait nécessaire, l'absence d'effet notable sur la microstructure lors de l'augmentation de la quantité de tensio-actif permet de limiter sa quantité à 0,3% en masse pour réduire la quantité de composés organiques présents dans la barbotine.

Cependant tous les résultats montrent l'obtention de massifs poreux incompatibles avec la fonction de séparateur étanche aux gaz de la couche d'électrolyte. Afin de remédier à ce problème, une optimisation de la quantité de poudre et donc de la compacité à cru doit être effectuée.

III.2.3 Optimisation de la compacité à cru

Le ratio poudre/additif/eau est un paramètre important gouvernant la compacité à cru des échantillons obtenus par coulage en bande. *Hotza et al.*¹⁷ ont résumé dans un diagramme ternaire (**Figure 52**) les valeurs (surlignées en vert) optimisées pour produire des échantillons denses avec des microstructures similaires aux caractéristiques ciblées pour la couche d'électrolyte 8YSZ. Il apparait ainsi que la dernière formulation retenue (E10) ne permet pas d'atteindre la densité recherchée et notamment que la proportion de poudre de 8YSZ est trop faible expliquant l'obtention de massifs poreux.

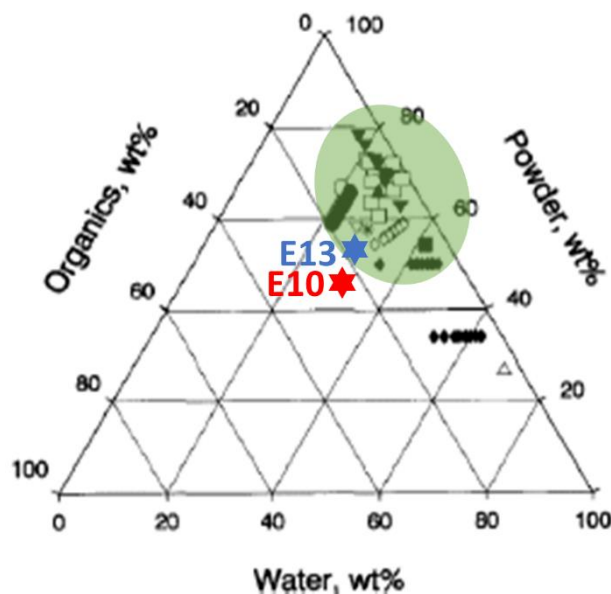


Figure 52 : Composition des barbotines base aqueuse optimisées pour du coulage en bande¹¹.

Pour se rapprocher de la microstructure dense ciblée, il apparait nécessaire de diminuer la quantité de composés organiques tout en augmentant la quantité de poudre.

L'augmentation de la quantité de poudre impose dans un premier temps d'augmenter la charge en poudre dans la suspension initiale (eau, poudre, dispersant et tensio-actif) et donc d'augmenter le taux de dispersant. Différents tests ont été effectués en faisant varier la proportion de dispersant permettant d'identifier un optimum de 47,2g dans 10g d'eau avec 2%_{mass} de dispersant permettant d'obtenir la formulation de la barbotine E13 décrite dans le **Tableau 13**. Le ratio passe alors à 19%_{mass} d'additifs, 47,2%_{mass} de poudre et 33,9%_{mass} d'eau et se rapproche des compositions ciblées dans la **Figure 52**.

Tableau 13 : Composition de la barbotine dont la charge en poudre a été maximisée.

	E10 (%mass)	E13 (%mass)
Objectif	Ratio optimisé entre les composés organiques	Augmentation de la quantité de poudre
Eau	36,0	33,9
Poudre 8YSZ	46,0	47,2
Dispersant	0,5	0,9
Liant	8,3	8,5
Plastifiant	8,3	8,5
Antimousse	0,8	0,8
Tensio-actif	0,1	0,1

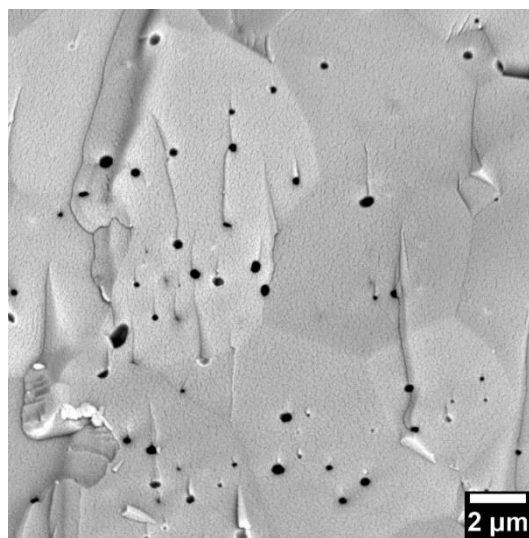


Figure 53 : Image MEB de la tranche de l'échantillon de 8YSZ fritté à 1500°C pendant 2h à partir de la barbotine E13.

La barbotine est coulée, séchée à température ambiante et frittée à 1500°C pendant 2h. L'échantillon obtenu dont une section a été observée au MEB (**Figure 53**), apparait dense avec de la porosité fermée d'un diamètre moyen de $0,38 \pm 0,07 \mu\text{m}$, conforme au cahier des charges pour la couche d'électrolyte.

III.2.4 Stabilité et comportement au coulage

Pour valider la nouvelle formulation de la barbotine d'électrolyte, son comportement rhéologique, sa stabilité dans le temps et son comportement au coulage sont étudiés.

a) Stabilité de la barbotine

La stabilité de la barbotine est quantifiée par la méthode de diffusion multiple de la lumière à l'aide du Turbiscan LAB. Cette technique consiste à envoyer un faisceau lumineux à travers une cellule contenant la barbotine et de mesurer le flux lumineux transmis et rétrodiffusé. Des mesures sont effectuées tous les 40 μm sur la hauteur de la cellule et répétée toutes les heures pendant 7 jours. Deux barbotines pour la couche d'électrolyte (E13) ont été analysées : une première fraîchement préparée (test 30 minutes après préparation) et une seconde après 6 mois de vieillissement remélangée et dégazée 30 minutes avant le test. Seuls les scans initiaux et finaux sont représentés (**Figure 54**).

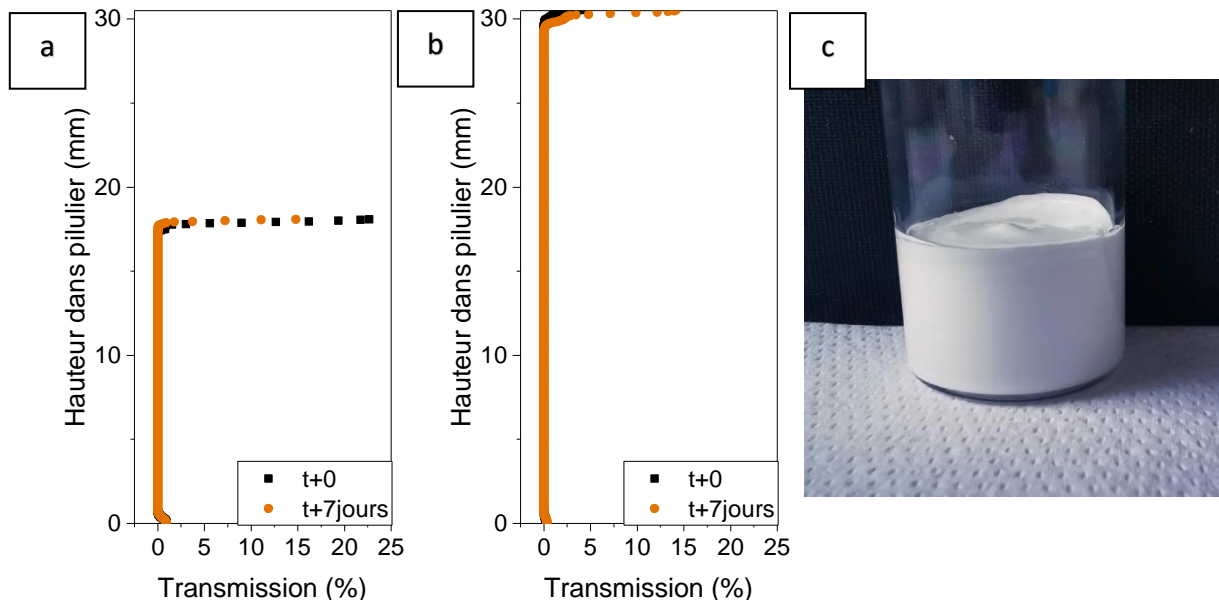


Figure 54 : Variation de la transmission d'un faisceau de lumière au travers de la barbotine pour l'électrolyte neuve (**a**) et produite 6 mois auparavant (**b**) et image de la barbotine après 7 jours de repos (**c**).

La barbotine récemment préparée est contenue dans la cellule avec une hauteur de 18mm environ. Que ce soit à t_0 ou t_0+7 jours, la transmission du faisceau lumineux est nulle jusqu'à atteindre le haut du ménisque à 18mm. Une légère augmentation de la transmission est observée en bas de la cellule, ce qui est seulement liée à la géométrie du fond de la cellule. Concernant la barbotine préparée 6 mois auparavant, d'une hauteur de 30mm dans la cellule, la transmission est également nulle sur toute la hauteur de l'échantillon à t_0 et t_0+7 jours. Ces résultats ne montrent aucun éclaircissement des barbotines au cours du temps, signe que la dispersion est bien stabilisée sans sédimentation. Cette stabilité de la barbotine même après 6 mois est largement supérieure à celle de la simple suspension de la poudre diluée dont 20% du volume était sédimenté au bout de 1 jour de repos (**Figure 43** et **Figure 44**). Cette considérable amélioration peut être expliquée par l'ajout du tensio-actif Tween20 et du PVA qui ont également un pouvoir dispersif sur la poudre.

b) Comportement rhéologique de la barbotine

La **Figure 55** présente le comportement rhéologique de la barbotine pour l'électrolyte. A faible contrainte de cisaillement, la viscosité est de 0,7 Pa.s et diminue à 9 mPa.s à fort taux de cisaillement.

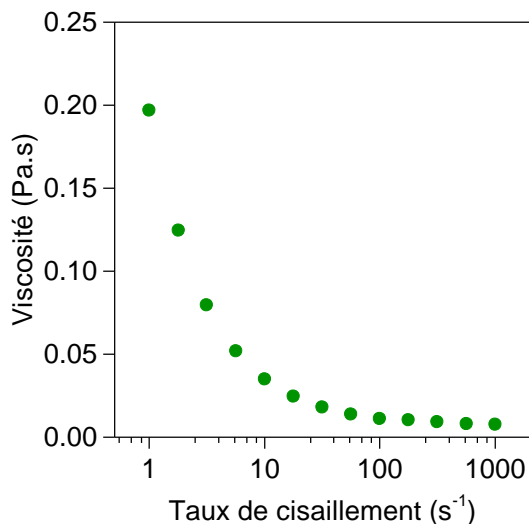


Figure 55 : Comportement rhéologique de la barbotine pour l'électrolyte.

La diminution de la viscosité avec l'augmentation de la contrainte de cisaillement montre que la barbotine a un comportement rhéofluidifiant adéquat pour le coulage en bande. La barbotine s'écoulera facilement sous la lame mais sa forme se maintiendra pendant le séchage. Au repos, les particules anisotropes et les longues chaînes moléculaires (PVA,

Tween20, DarvanCN) créent une résistance contre le mouvement, expliquant la forte viscosité de la barbotine. A contrario, pendant le coulage, avec l'augmentation de la contrainte, toutes les particules et molécules s'orientent dans la direction de coulage. Les agglomérats, s'ils existent, sont séparés en plusieurs grains, provoquant la diminution de la viscosité.

- Comportement au coulage

Enfin, le comportement au coulage de la barbotine pour l'électrolyte est étudié à différentes hauteurs de lame de 50 à 500 μm . Les bandes séchées à température ambiante, présentées en **Figure 56**, se décolent facilement du film antiadhésif. Leur forme diffère en fonction de la quantité de matière coulée sur la largeur du banc de coulage. Les bandes, bien qu'elles soient coulées à des épaisseurs relativement fines, sont suffisamment résistantes et flexibles pour être manipulées. A noter que les bords se déforment moins que pour des bandes coulées à 2000 μm (**Figure 49**) puisque le séchage est homogène sur l'ensemble de la de bande.

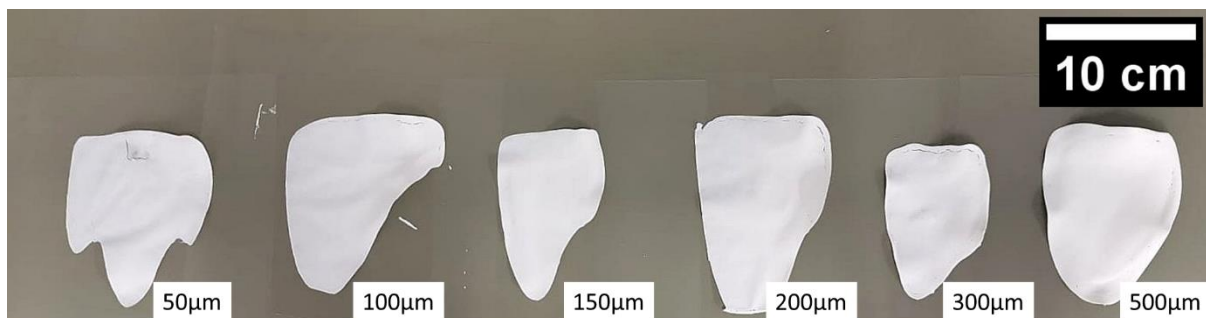


Figure 56 : Image des bandes coulées avec des gaps entre 50 et 500 μm .

Après découpage à l'emporte-pièce circulaire, plusieurs échantillons sont déliantés suivant le profil thermique défini précédemment puis frittés à 1500°C pendant 2h.

Les épaisseurs des bandes séchées (crués) et des échantillons après déliantage et frittage sont mesurées respectivement au microscope optique (MO) et au MEB et le retrait par rapport à la hauteur de coulage calculé. L'ensemble de ces valeurs est résumé dans le **Tableau 14**.

Tableau 14 : Epaisseurs moyenne des bandes crues et retraits calculés.

Gap (μm)	Epaisseurs moyenne bandes crues (μm)	Retrait cru-gap (%)	Retrait fritté-cru (%)
50	91 \pm 12	83	-75
100	77 \pm 6	-23	-53
150	103 \pm 8	-32	-61
200	78 \pm 3	-61	-21
300	120 \pm 6	-60	-26
500	212 \pm 6	-58	-41

L'épaisseur de la bande crue initialement coulée à 50 μm est supérieure à l'écart imposé à la coulée. Les bandes crues initialement coulées à 100 et 150 μm présentent un faible retrait lors du séchage de 23 et 32% respectivement. Seules les bandes crues initialement coulées à 200, 300 et 500 μm ont un retrait similaire d'environ 60%.

Pour plus de détail, les épaisseurs des bandes crues en fonction de la zone mesurée et la hauteur de coulée sont présentées en **Figure 57**. Pour les faibles hauteurs de lame de 50 à 150 μm , une hétérogénéité d'épaisseur au sein d'une même bande est observée. En revanche, les bandes coulées entre 200 et 500 μm ont une épaisseur plus homogène sur toute la surface de la bande.

Ces résultats montrent que le micromètre contrôlant la hauteur de la lame de coulée n'est pas suffisamment précis pour les faibles valeurs (<150 μm). Les erreurs de lecture, surtout pour les faibles valeurs, engendrent des imprécisions lors de la coulée et créent des bandes plus épaisses que prévues. Pour les hauteurs de lame plus importantes, ces imprécisions sont gommées, les épaisseurs de bandes et leur homogénéité mieux contrôlées. Ceci est confirmé par l'observation d'un retrait de 60% reproductible et indépendant de la hauteur de lame qui sera utilisé pour ajuster les hauteurs de lame à appliquer en fonction de l'épaisseur crue souhaitée. Bien sûr, le retrait étant dépendant de la composition de la barbotine, ce travail devra être réalisé pour chaque nouvelle formulation.

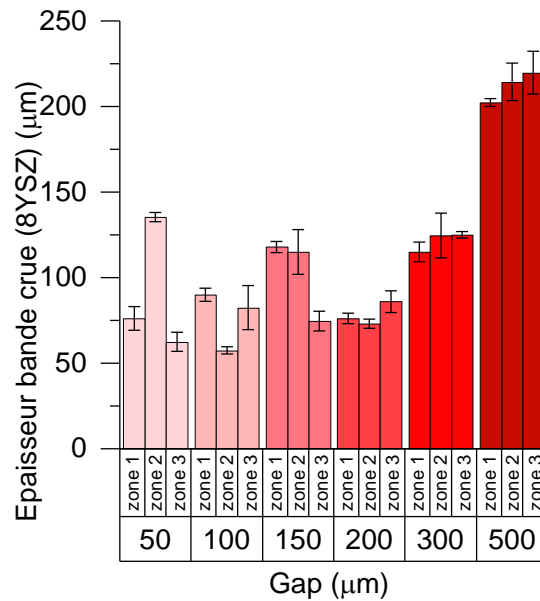


Figure 57 : Epaisseurs des bandes crues de 8YSZ en fonction du gap de coulée.

Au cours du déliantage, une perte de masse de 40%, liée à l'élimination des additifs organiques, sans variation dimensionnelle est observée.

Après frittage, aucune variation de masse n'est observée mais un retrait de 36% du diamètre confirme la densification de l'échantillon. Les épaisseurs moyennes des échantillons frittés sont tracées en fonction de la hauteur de la lame de coulée en **Figure 58**. Par régression linéaire, une relation entre l'épaisseur des échantillons frittés et le gap de coulée est établie : $e_{\text{fritté}} = 13 \pm 2 + 0,23 \pm 0,02 * \text{gap}$. Cette relation permettrait de prédire la hauteur de lame à appliquer aux différentes couches de la demi-cellule anodique afin atteindre les épaisseurs requises par le cahier des charges. Toutefois, il convient de noter que cette relation ne peut s'appliquer que sur des épaisseurs suffisamment importantes en raison des incertitudes sur la précision des mesures. Ceci est confirmé par la détermination de l'ordonnée à l'origine qui normalement nulle correspond à une valeur de 13 μm reflétant l'erreur de manipulation, en particulier l'erreur de lecture du micromètre de la lame de coulée. Une incertitude de 13 μm aurait peu d'impact sur les fortes épaisseurs mais par exemple serait préjudiciable pour la couche d'électrolyte dont l'épaisseur doit être inférieure à 10 μm.

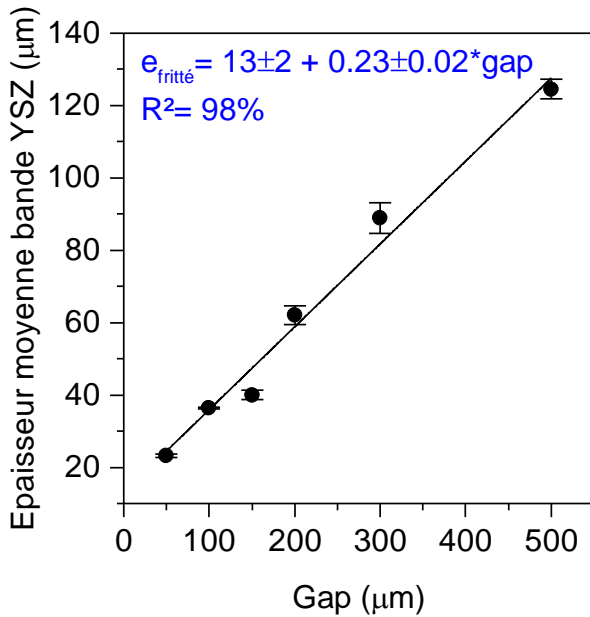


Figure 58 : Epaisseurs moyennes des bandes crues et frittées de 8YSZ coulées entre 50 et 500µm.

c) Résumé : formulation optimisée pour la barbotine d'électrolyte

Cette partie a permis de définir et d'optimiser la formulation de la barbotine pour l'électrolyte en base aqueuse en veillant à n'utiliser que des additifs non toxiques. La sélection du liant PVA impose l'ajout de composés organiques complémentaires un plastifiant assurant la flexibilité de la bande, un anti-mousse et un tensio-actif pour éviter la formation de bulle. Leur proportion a été ajustée pour assurer la stabilité de la barbotine (7 jours minimum) et sa capacité à être réutilisée plusieurs mois après sa production, en faisant un excellent candidat pour son industrialisation. L'optimisation de la formulation a permis d'obtenir un comportement rhéofluidifiant nécessaire au procédé de coulage. L'augmentation de la charge et l'adaptation du profil de traitement thermique permet d'atteindre une couche céramique dense après déliantage et frittage d'épaisseur contrôlée par ajustement de la hauteur de coulée même si une limitation de l'appareillage utilisé en laboratoire à un minimum de 150µm de hauteur de coulage a pu être mis en évidence.

III.3 Transfert de méthode pour les barbotines de la couche barrière de diffusion et d'anode

L'objectif de ce travail est de produire l'entièreté de la demi-cellule anodique, couche barrière incluse, par coulage en bande séquentiel. La formulation de la barbotine pour l'électrolyte a été la première à être étudiée pour s'assurer de la faisabilité de production de couches denses à partir d'une barbotine aqueuse avec des additifs non toxiques. La formulation doit

maintenant être transférée pour la couche barrière de diffusion et pour l'anode fonctionnelle et structurale.

III.3.1 Adaptation de la dispersion

a) Dispersion de 10GDC

Tout comme la couche pour l'électrolyte, la couche barrière de diffusion doit être dense pour minimiser les risques de réaction entre l'électrolyte et le matériau cathodique et éviter la formation du pyrochlore isolant $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

En conservant le ratio oxyde à déposer/additif/solvant défini pour la barbotine contenant l'électrolyte, l'influence de la quantité de dispersant sur la stabilité de la dispersion de l'oxyde dans l'eau est étudiée par suivi du front de sédimentation et mesure du potentiel zêta (répétabilité sur 3 suspensions identiques).

Les résultats sont présentés en **Figure 59.a**. Le front de sédimentation est suivi après 10 minutes, 1 jour puis 5 jours de repos. Au bout de 10min, 10% du volume de solution est sédimenté pour 0,5%_{mass} de dispersant et diminue avec l'augmentation de la quantité de dispersant jusqu'à ce qu'il n'y ait aucune sédimentation avec 4% de dispersant. Au bout de 1 jour, 18% du volume de l'éprouvette est sédimenté et diminue jusqu'à 10% avec 4%_{mass} de dispersant. Enfin au bout de 5 jours, 90% du volume de l'éprouvette est sédimenté avec 0,5%_{mass} de dispersant et diminue jusqu'à 52% avec 4%_{mass} de dispersant. Quant au potentiel zêta, il augmente significativement de 13 à 26mV avec 0,5 et 1,5%_{mass} de dispersant puis se stabilise progressivement pour atteindre 35mV avec 4%_{mass} de dispersant.

Sur la base de ces observations, 2% de dispersant semble être le meilleur compromis pour favoriser la dispersion et limiter la quantité d'additif. Cette valeur, identique à ce qui avait été déterminé dans le cas de la dispersion d'électrolyte, ne permettait cependant pas d'atteindre une charge suffisante pour assurer l'obtention d'une couche dense. La barrière de diffusion devant être aussi dense que la couche d'électrolyte et la distribution granulométrique et la nature de oxydes 8YSZ et 10GDC étant proches, l'influence de l'ajout d'un tensioactif a été testé. Comme rapporté **Figure 59.b**, l'ajout de 0,3%_{mass} de tensio-actif (TWEEN20) permet d'augmenter le potentiel zêta de 28 à 32mV témoignant ici aussi de l'amélioration de la dispersion.

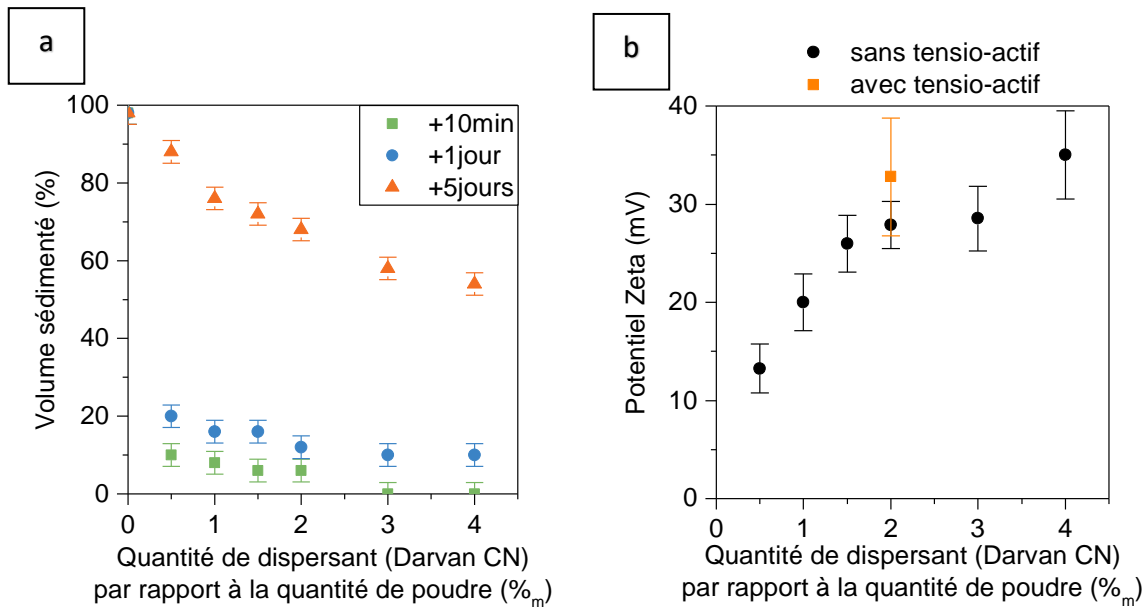


Figure 59 : Evolution **a)** du front de sédimentation et **b)** du potentiel zêta de la suspension de 10GDC en fonction de la quantité de dispersant DarvanCN.

La dispersion obtenue avec combinaison de 2% de dispersant et 0,3% de tensio-actif a été analysée par Dynamic Light Scattering (DLS). La distribution granulométrique en nombre et en volume (**Figure 60**) montre un diamètre moyen en nombre de 20 ± 6 nm et en volume de 30 ± 19 nm. Le diamètre en volume plus important que le diamètre en nombre suggère la présence de quelques particules de grande taille qui contribuent de manière significative au volume total de l'échantillon. Des agglomérats de $3000 \mu\text{m}$ de diamètre sont en effet comptés avec un volume de 1% de la quantité totale de la poudre. Ces résultats peuvent être comparés avec les mesures de diamètre de particules effectués par analyse d'images MEB qui indiquaient des particules avec un d_{50} de 70 nm (**Figure 31**). Les mesures par DLS sont plus représentatives du comportement de la poudre en suspension (avec les répulsions électrostatiques apportées par les dispersants) donc on peut supposer que les mesures par analyse d'images MEB surévaluent les diamètres de particules par la présence d'agglomérats.

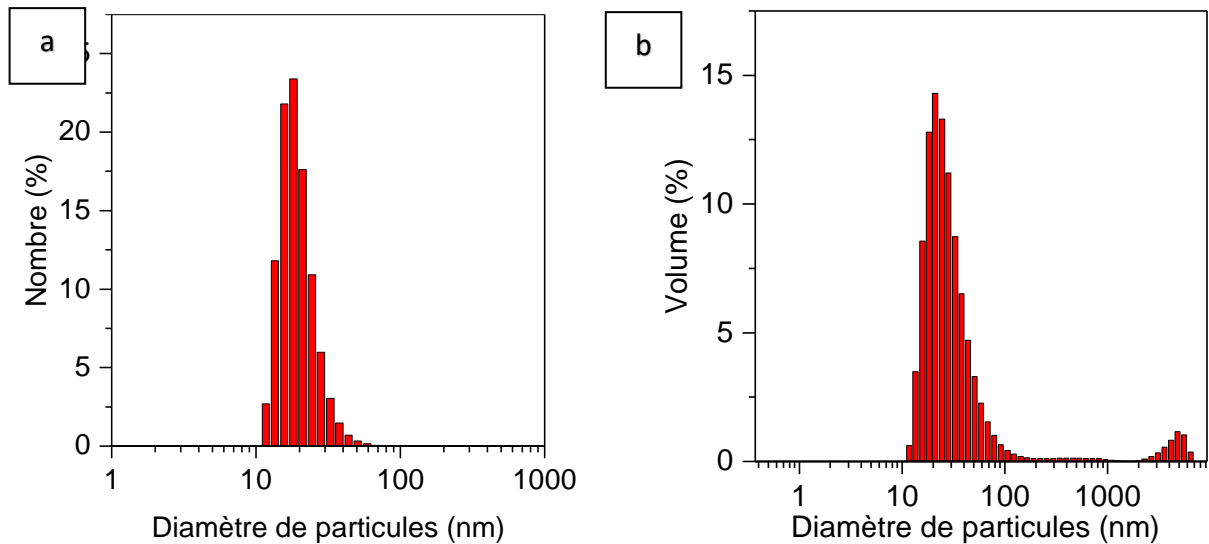


Figure 60 : Mesure du diamètre moyen des particules de 10GDC par DLS **(a)** en nombre et **(b)** en volume.

b) Dispersion de NiO

De la même manière, la dispersion de la poudre de NiO dans l'eau a été évaluée en suivant l'évolution du front de sédimentation et du potentiel zêta en fonction de la quantité de dispersant (**Figure 61**). Après un repos de 10min, 20% du volume de solution est sédimenté pour 0,5%_{mass} de dispersant puis diminue jusqu'à 10% avec une quantité de dispersant de 4%. Au bout de 6h, 30% du volume de l'éprouvette est sédimenté et diminue jusqu'à 20% avec 4%_{mass} de dispersant. L'expérience est arrêtée dès le 1^{er} jour de repos où 90% du volume de l'éprouvette est sédimenté avec 0,5%_{mass} de dispersant et diminue jusqu'à 30% avec 4%_{mass} de dispersant. Quant au potentiel zêta, il augmente légèrement de 49 à 67mV avec respectivement 0,5 et 3%_{mass} de dispersant puis diminue jusqu'à 56±22mV avec 4%_{mass} de dispersant. La valeur du potentiel zêta avec 4% de dispersant possède une forte incertitude et diminue après avoir atteint un optimum à 3% de dispersant. Une surconcentration en dispersant électrostatique provoque une compression de la double couche électrique, réduisant ainsi l'épaisseur de la couche de charge électrique autour des particules. Cela diminue l'efficacité de la répulsion électrostatique entre les particules et favorise leur rapprochement ⁴². De plus, si la capacité d'adsorption des particules est dépassée, le dispersant restant dans le solvant peut précipiter et former des agrégats qui se lient au particules ⁴³.

Finalement, si la poudre de NiO sédimente plus rapidement que les poudres de 8YSZ et 10GDC, l'ajout de 1%_m de dispersant DarvanCN et de 1% de tensio-actif permet d'obtenir un potentiel zêta suffisamment élevé (51 ± 8 mV) caractéristique d'une dispersion suffisante si l'utilisation est rapide.

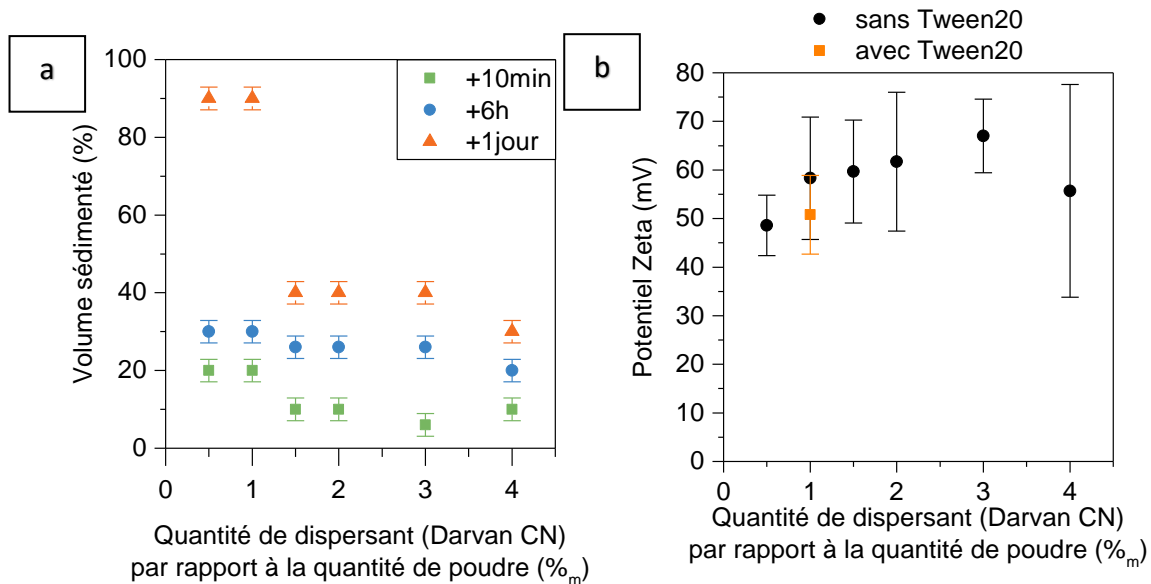


Figure 61 : Evolution (a) du front de sédimentation et (b) du potentiel zêta de la suspension de NiO en fonction de la quantité de dispersant DarvanCN.

La taille des particules dans les barbotines contenant le dispersant et le tensio-actif a également été mesurée par DLS (**Figure 62**). Le diamètre moyen en nombre est de 313 ± 79 nm et en volume de 368 ± 98 nm. Le diamètre moyen en volume est plus élevé que celui en nombre puisque des agglomérats de $5000 \mu\text{m}$ de diamètre sont comptés. Les mesures de diamètre de particules par analyse d'images MEB indiquaient des particules de diamètre moyen de 160 nm, ce qui est inférieur aux mesures DLS même en tenant compte des incertitudes.

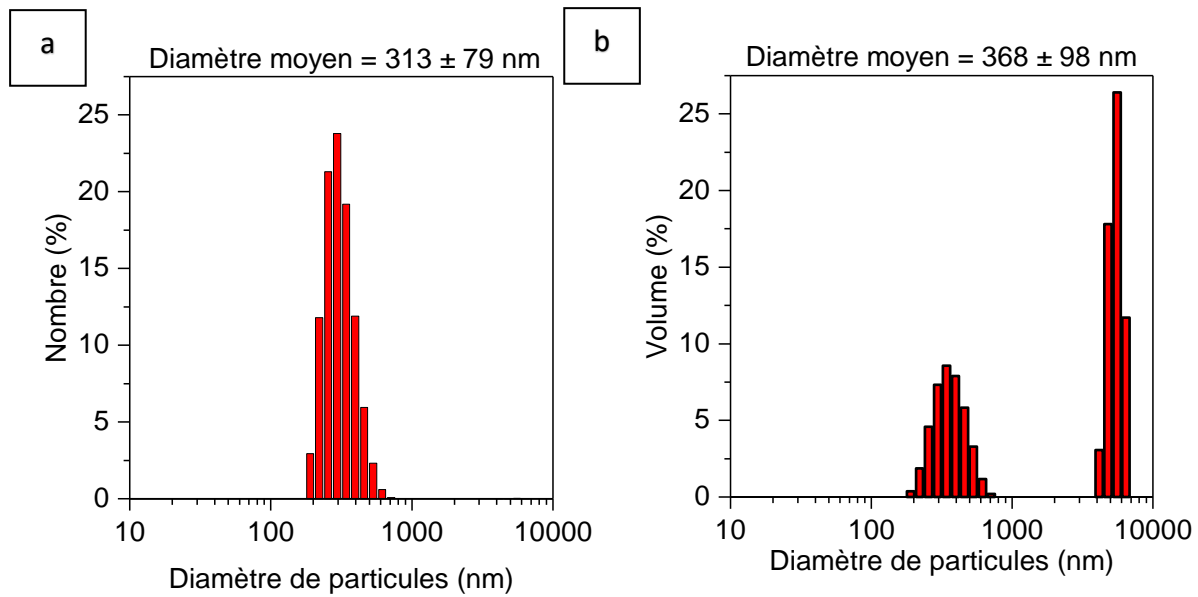


Figure 62 : Mesure du diamètre moyen des particules de NiO par DLS **(a)** en nombre et **(b)** en volume.

La dispersion de NiO dans l'eau avec les additifs choisis semble plus difficile que celle de 8YSZ. Cette difficulté peut s'expliquer par les propriétés intrinsèques de chacun des oxydes, telles que la mouillabilité et les charges de surface. Étant donné que la poudre de NiO est plus difficile à stabiliser et qu'il n'est pas nécessaire de maximiser la quantité de poudre NiO-8YSZ dans l'anode (microstructure poreuse exigée), les conditions de dispersion de NiO seront appliquées à la suspension 8YSZ-NiO.

III.3.2 Formulation des barbotines

Sur la base de l'optimisation des dispersions pour 10GDC et NiO, l'ensemble des autres additifs (liant, plastifiant, ...) sont ajoutés dans des proportions équivalentes à celle optimisées pour 8YSZ aboutissant aux formulations des barbotines pour l'anode fonctionnelle et la couche barrière de diffusion décrites dans le **Tableau 15**. La quantité de dispersant a été fixée à 1%_{mass} et 2%_{mass} de DarvanCN par rapport à la quantité de poudre pour l'anode et la couche barrière de diffusion respectivement. Les autres composés organiques sont ajoutés à la barbotine selon les mêmes ratios que pour la barbotine pour l'électrolyte. Dans le cas de la barbotine pour l'anode, la quantité de poudre est réduite pour atteindre une microstructure poreuse. Cependant, avec cette modification, la barbotine est trop fluide pour être coulée aux épaisseurs requises et ne conserve pas sa forme au séchage (résultats non détaillés). Ce

phénomène est lié à la différence de morphologie, distribution granulométrique et des interaction particules-solvant de la poudre de NiO par rapport à la zircone yttrée. Le comportement des deux poudres dans les barbotines provoque des propriétés rhéologiques différentes ¹⁰. Afin d'obtenir une viscosité suffisante, la quantité de poudre a dû être augmentée (jusqu'à un optimum sans créer d'agglomérats à 48,2%) au-delà de celle correspondant à la barbotine d'électrolyte (47,2%) jusqu'à atteindre la formulation présentée dans le **Tableau 15**.

Tableau 15 : Formulations des barbotines pour l'anode fonctionnelle et la couche barrière de diffusion.

	AF (%mass)	CGO (%mass)
Eau	32,0	33,9
Poudre 8YSZ	28,9	/
Poudre NiO	19,3	/
Poudre 10GDC	/	47,2
Dispersant	0,5	0,9
Liant	8,7	8,5
Plastifiant	8,7	8,5
Antimousse	0,8	0,8
Tensio-actif	0,1	0,1

III.3.3 Stabilité et étude du coulage des barbotines

Tout d'abord, la stabilité des barbotines pour la couche barrière de diffusion et pour l'anode fonctionnelle est quantifiée par mesure de transmission de lumière selon le protocole décrit précédemment. Pour les deux barbotines, la transmission est nulle à partir du bas du pilulier jusqu'au ménisque (**Figure 64**) et ce même après 7 jours de repos, confirmant leur stabilité.

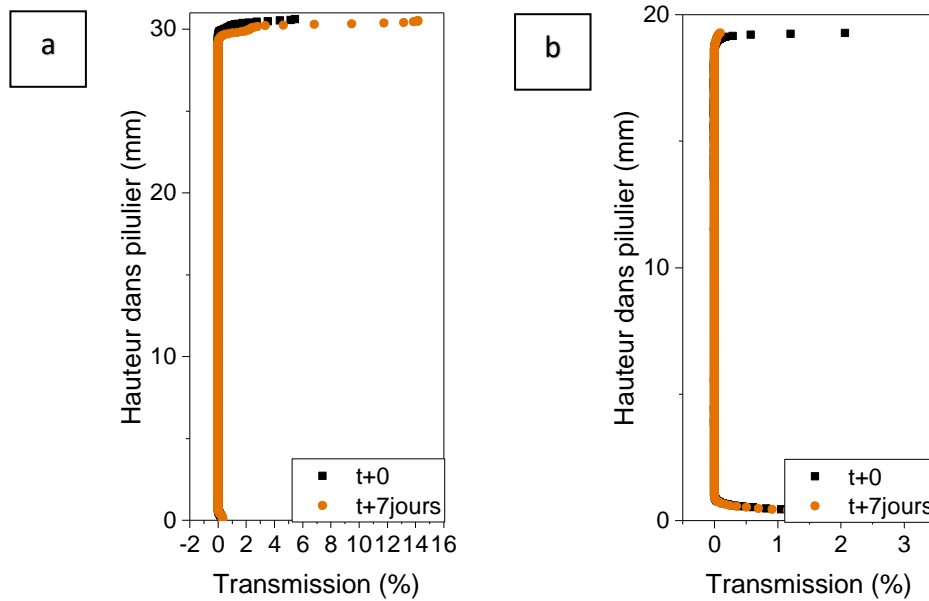


Figure 64 : Variation de la transmission d'un faisceau de lumière au travers de la barbotine de CGO (a) et de NiO-YSZ (b).

Le comportement rhéologique des barbotines de la couche barrière et de l'anode fonctionnelle sont étudiées en traçant leurs viscosités en fonction du taux de cisaillement (Figure 63).

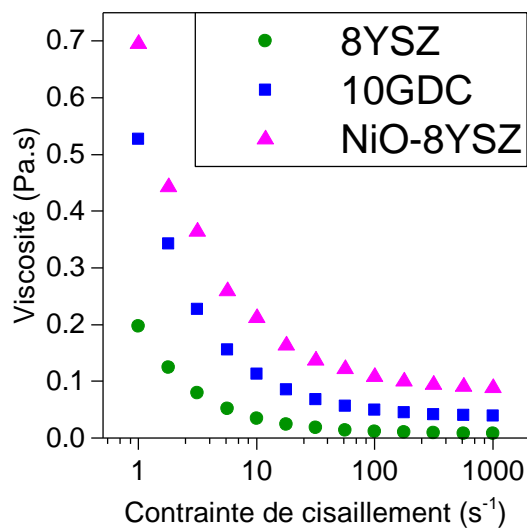


Figure 63 : Comportement rhéologique de la barbotine pour l'anode fonctionnelle, l'électrolyte et la couche barrière de diffusion.

Tout comme la barbotine pour l'électrolyte, la viscosité des barbotines pour la couche barrière de diffusion et pour l'anode diminue avec le taux de cisaillement confirmant le caractère rhéofluidifiant. A fort et faible taux de cisaillement, la viscosité de la barbotine NiO-8YSZ et 10GDC est supérieure à celle de la barbotine 8YSZ, ce qui est en accord avec la différence de quantité de poudre intégrée aux barbotines.

III.3.4 Comportements au frittage des bandes

Dans cette partie, les barbotines des cœurs de pile sont étudiées de façon à connaître leurs variations dimensionnelles et massiques au cours du déliantage et du frittage.

Les barbotines sont coulées (**Figure 65**) puis après séchage, des échantillons sont découpés avec un emporte-pièce cylindrique de 10mm de diamètre pour être déliantés et frittés à 1500°C pendant 2h.

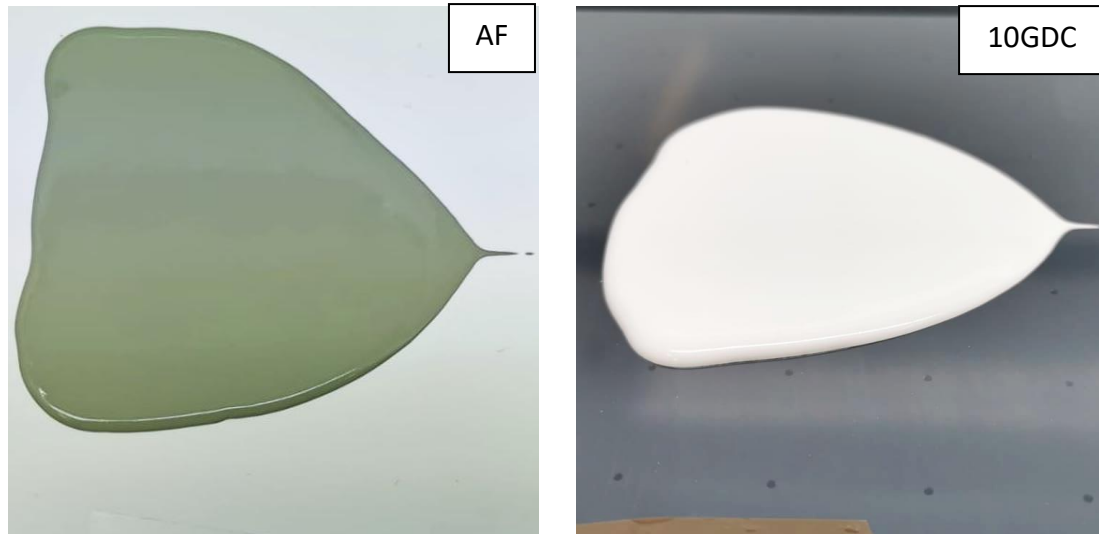


Figure 65 : Bandes coulées à 2000 microns à partir des barbotines d'anode fonctionnelle NiO-8YSZ (AF) et de couche barrière de diffusion (10GDC)

La barbotine d'anode fonctionnelle est tout d'abord étudiée. Dans un premier temps, la barbotine est coulée à 2000 μ m mais cette hauteur de lame devra être affinée une fois les retraits de séchage et frittage déterminés pour atteindre les valeurs de couche d'anode fonctionnelle communément utilisées (de quelques dizaines de microns à plusieurs centaines de microns dans les cellules anode support SOFC).

Après déliantage, les échantillons issus de la bande de l'anode fonctionnelle ont une perte de masse de $26\pm 1\%$ sans variations dimensionnelles. Une fois frittés, les échantillons ont une variation de diamètre de $33\pm 1\%$ et d'épaisseur de $50\pm 2\%$ traduisant un retrait anisotrope.

Les échantillons frittés sont fracturés puis observés au MEB en mode électrons rétrodiffusés **Figure 66**. Les échantillons frittés présentent une microstructure poreuse avec des ponts de frittage entre les grains de zircon et d'oxyde de nickel. Les grains de zircon et de NiO ont

une taille de 1 à 2 μm . Une forte croissance granulaire est donc constatée puisque les poudres initiales de 8YSZ et NiO ont des d_{50} de 60,2nm et 160nm respectivement. Une analyse par picnométrie hélium a permis de déterminer une densité de l'échantillon de 5,79g/cm³, soit, après comparaison avec la densité théorique du composite NiO-8YSZ, une porosité de 10%.

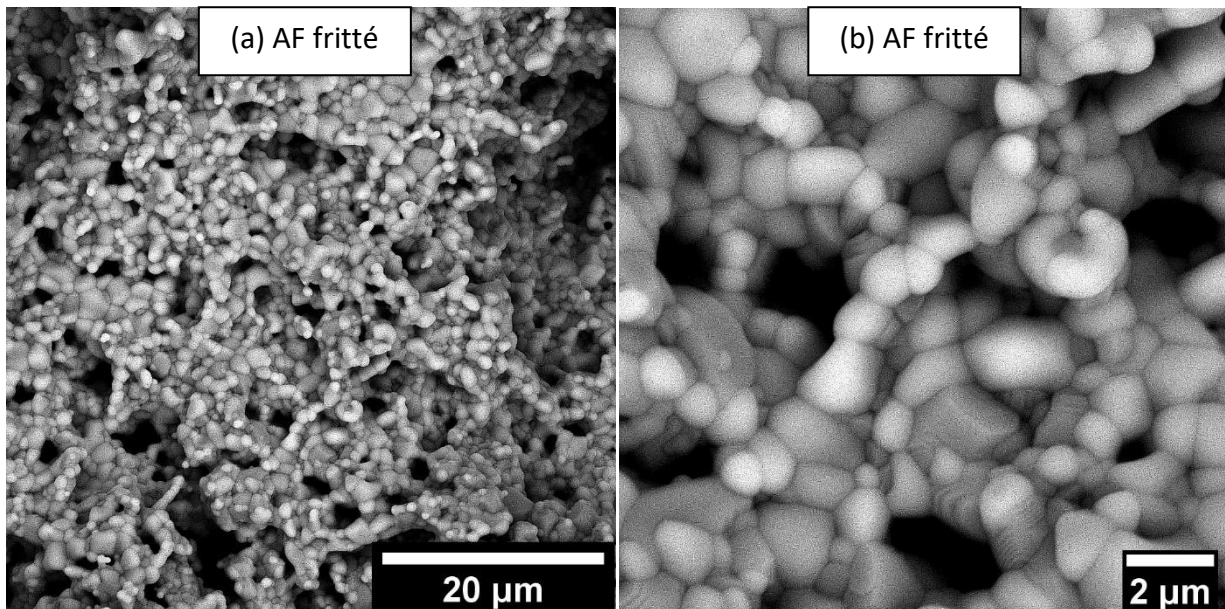


Figure 66 : Images MEB en BSE des échantillon frittés à 1500°C issus de la barbotine pour l'anode fonctionnelle.

Les diffractogrammes de rayons X de la poudre de 8YSZ, NiO et de l'échantillon fritté sont représentés en **Figure 67**. Seuls les pics représentatifs de la phase de 8YSZ et NiO sont indexés sur le diffractogramme de l'échantillon fritté d'anode fonctionnelle. Ce résultat montre que ces composés sont stables à 1500°C et qu'il n'y a pas de réactivité chimique entre eux à cette température.

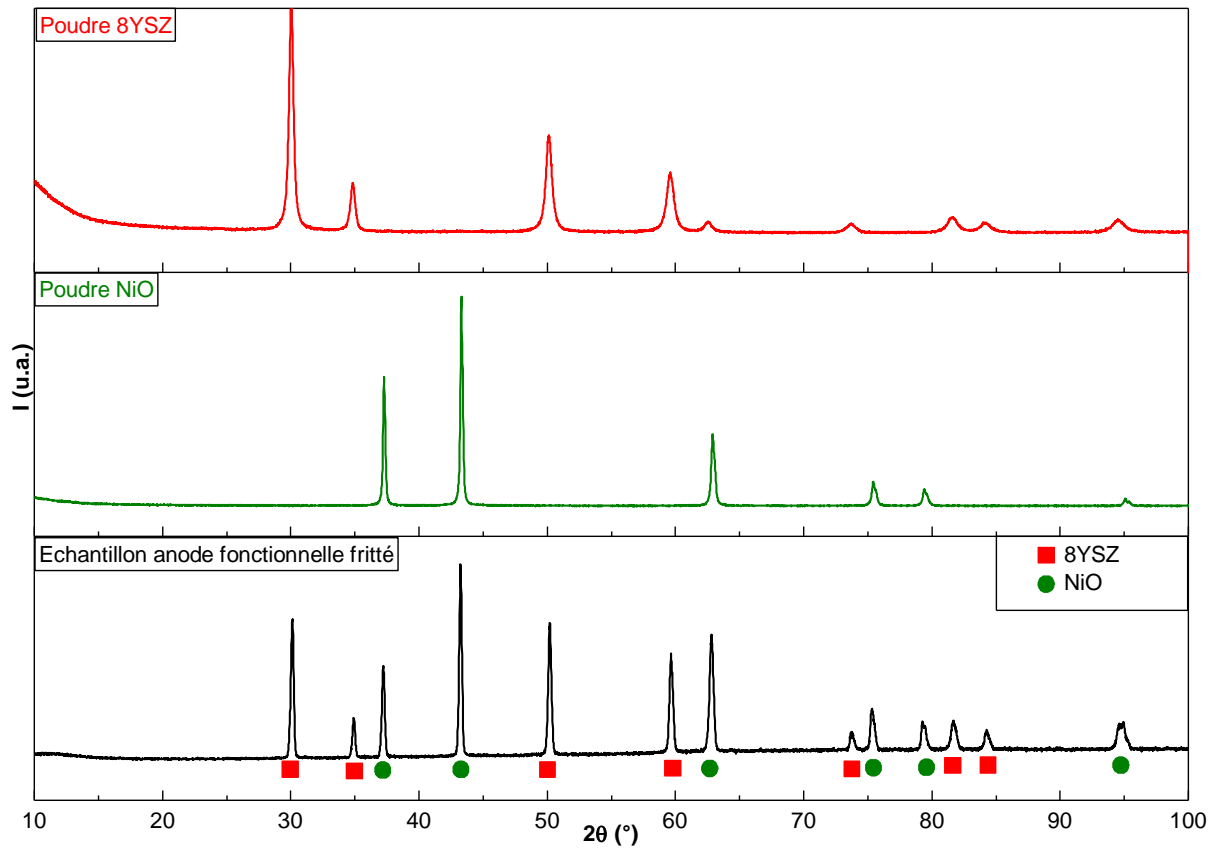


Figure 67 : Diffractogrammes de rayons X de la poudre de 8YSZ, NiO et de l'échantillon fritté à 1500°C issu de la barbotine pour l'anode fonctionnelle.

Ensuite, la barbotine pour la couche barrière de diffusion est étudiée. La couche céramique visée dans la cellule doit être la plus fine possible. Une attention particulière est portée sur le coulage de cette barbotine puisque les tests effectués sur la barbotine d'électrolyte ont mis en évidence des imprécisions aboutissant à des inhomogénéités aux faibles épaisseurs de coulée. Ainsi différentes hauteurs de lame de 50, 100, 150, 200, 300, 500 et 2000 μ m sont testées pour le coulage de la barbotine de la couche barrière de diffusion (**Figure 65**). Une fois déliantés, les échantillons issus de la bande de la couche barrière de diffusion coulée à 2000 μ m ont une perte de masse de 26% sans variations dimensionnelles. Une fois frittés à 1500°C pendant 2h, quelle que soit la hauteur de coulée, les échantillons ont une variation de diamètre de 25 \pm 1% et d'épaisseur de 23 \pm 1%. Il est à noter que le retrait des échantillons 10GDC étant bien plus faible que celui observé pour l'anode (33% en diamètre et 50% en épaisseur), son influence lors de l'assemblage des différentes couches devra être étudiée.

Les épaisseurs des bandes crues coulées aux plus faibles épaisseurs (de 50 à 500 μm) sont présentées dans l'histogramme en **Figure 68.a**. La bande coulée à 50 μm a une épaisseur moyenne de $60\pm 3\mu\text{m}$ en fonction de la zone de la bande mesurée. Ce problème est lié aux erreurs de manipulation déjà observées avec la barbotine de l'électrolyte.

Les épaisseurs moyenne des bandes crues et frittées sont représentées en fonction du gap de coulées en **Figure 68.b**. L'ajustement mathématique définit une relation entre l'épaisseur crue et frittée des échantillons et le gap de coulée et servira par la suite à déterminer les hauteurs de lame pour le coulage en fonction des épaisseurs de couche céramique visées. Ici encore, une ordonnée à l'origine différente de 0 confirme les incertitudes expérimentales notamment aux faibles épaisseurs.

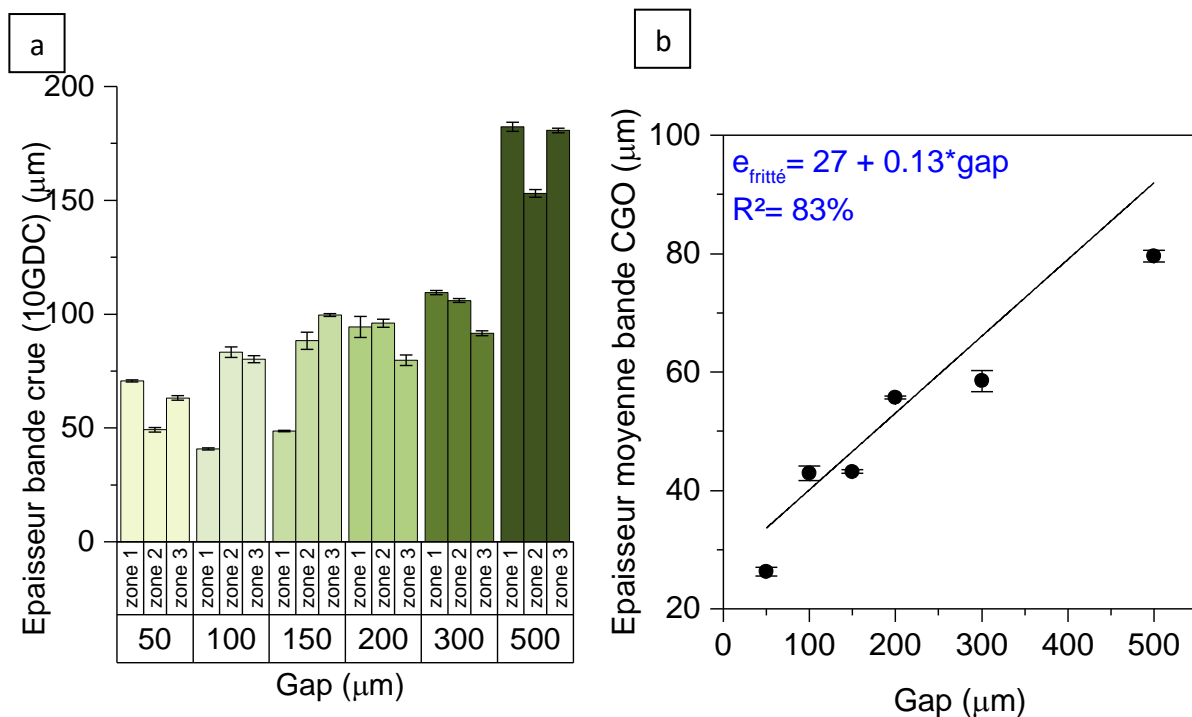


Figure 68 : Epaisseur des bandes crues et frittées en en fonction du gap de coulée.

En **Figure 69** est représentée l'image MEB de la bande issue de la barbotine pour la couche barrière de diffusion coulée à 2000 μm déliantée puis frittée à 1500 $^{\circ}\text{C}$ pendant 2h. Des pores d'un diamètre de l'ordre du micromètre sont observés. Même si les quantités de poudres dans les barbotines pour l'électrolyte et la couche barrière de diffusion sont identiques, les microstructures des couches céramiques frittées sont différentes : une microstructure dense était obtenue avec 8YSZ contre une microstructure contenant des pores fermés pour 10GDC.

Cette variation peut être reliée à la nature des composés, à leur histoire thermique et notamment leur capacité au frittage (distribution granulométrique, compacité) et devra être contrôlée notamment par ajustement de la formulation lors de la mise en forme de la demi-cellule anodique (**chapitre IV**).

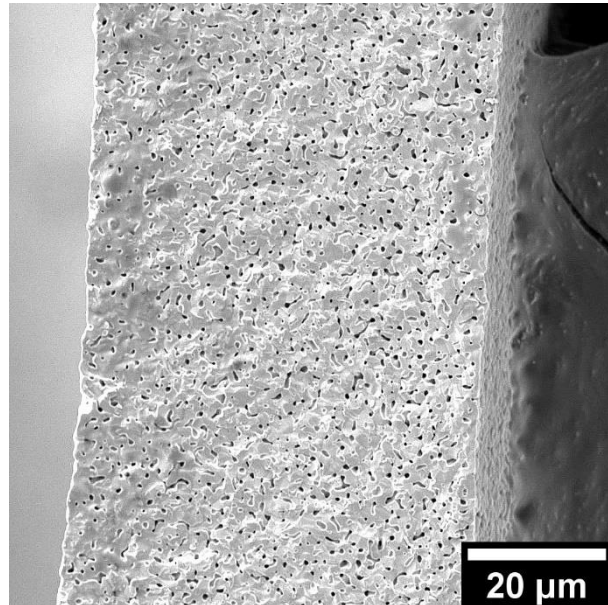


Figure 69 : Bande frittée issue de la barbotine pour la couche barrière de diffusion en 10GDC

III.4 Optimisation de la barbotine pour le support mécanique

L'anode structurale est par définition le support mécanique de la cellule et doit donc être épaisse (0,5 à 1mm). Pour que le flux de combustible puisse atteindre l'électrolyte et imprégner l'ensemble du volume de l'anode, la microstructure de l'anode doit être optimisée pour obtenir une porosité ouverte et assurer une dispersion homogène des différents constituants pour assurer la percolation ionique et électronique et la répartition homogène des points de triple contact. Pour gouverner la porosité dans le massif, deux stratégies sont possibles :

- Diminuer la quantité de poudre et augmenter la quantité de composés organiques.
- Ajouter un agent sacrificiel, appelé agent porogène.

La première solution demandant une reformulation complète de la barbotine pour contrôler la viscosité et n'assurant pas l'obtention de massif de tenue mécanique suffisante, n'est pas considérée.

En revanche la deuxième solution permettant de contrôler la taille et la forme de pores supplémentaires par le choix de la nature et de la granulométrie de l'agent porogène et le taux de porosité par ajustement de la quantité d'agent porogène, a été sélectionnée.

L'agent porogène doit pouvoir se décomposer à une température supérieure à celle du liant pour ne pas dégrader la structure mais à une température inférieure à celle de la température de frittage pour qu'il n'y ait aucun résidu de décomposition. De plus, l'agent porogène ne doit pas réagir avec les matériaux de l'anode pendant tout le traitement thermique. La taille et la quantité de pores résultant de la décomposition thermique de l'agent porogène ne doivent pas impacter la résistance mécanique du massif. Des billes de polymère^{31,44-46}, de la farine de blé, maïs, riz ou manioc^{7,19,21,31} ou du graphite^{19,44,47} sont communément utilisés. La farine a été sélectionnée puisque la taille des pores créés est facilement contrôlée par le type de farine choisi, qu'elle s'élimine facilement au chauffage (<500°C) et que c'est un matériau disponible et peu coûteux.

Les images MEB de la farine de blé utilisée dans nos travaux sont présentées en **Figure 70**. La farine se présente sous forme d'agglomérats de 1 à 10µm constitués de grains pouvant atteindre individuellement 150nm de diamètre. Ces agglomérats permettraient donc de former des pores allant jusqu'à 10µm de diamètre. La farine possède une granulométrie proche de celle des poudres d'oxydes utilisées, ce qui rend sa dispersion homogène dans l'eau plus aisée que des billes de polymère.

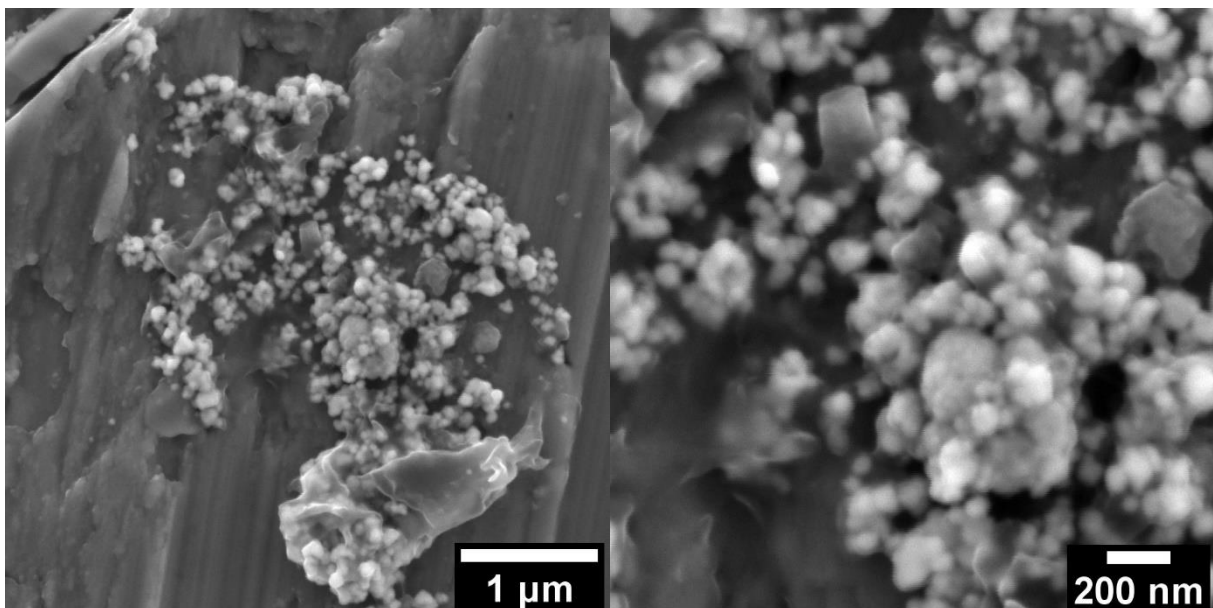


Figure 70 : Images MEB de la farine de blé (agent porogène)

Cependant, il faudra prendre en compte que la farine possède une capacité d'adsorption de l'eau significative ⁴⁸. Lors de l'addition dans la barbotine en phase aqueuse, un gonflement des grains peut être observé se traduisant par une possible augmentation de la taille des pores mais aussi par une augmentation de la viscosité de la barbotine.

Le comportement thermique de la farine est étudié par ATG/ATD, dans une gamme de température limitée à 500°C à une vitesse de chauffage de 1°C/min (**Figure 71**). Une première perte de masse de 9%_{mass} jusqu'à 100°C est associée à l'élimination de l'eau adsorbée. Une seconde perte de masse majoritaire de 63%_{mass} est observée jusqu'à 350°C, suivie par une troisième perte de 26%_{mass} jusqu'à 500°C, ce qui permet d'éliminer 98% des résidus de décomposition à 500°C. Deux larges pics ATD sont mis en évidence à 290 et 430°C. Le premier pic étant identique à celui observé pour le déliantage des bandes et l'écart de température observé sur le second pic (410°C – 430°C) étant faible, le profil thermique de déliantage défini en **Figure 50** est conservé.

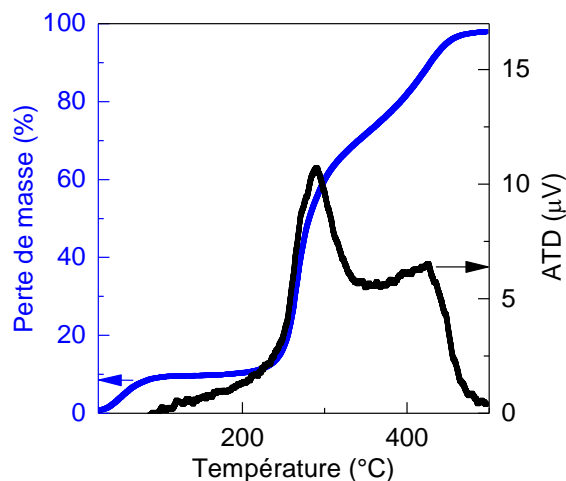


Figure 71 : ATG-ATD de la farine de blé

Des travaux de la littérature intègrent de la farine dans des barbotines aqueuses pour l'anode structurale à hauteur de 2,5%_{mass} par rapport à la quantité de poudre NiO-YSZ ^{21,31}. Cette quantité d'agent porogène est le minimum à apporter pour obtenir une porosité supplémentaire à l'anode et qui aura un effet bénéfique sur les performances électrochimiques de la cellule. Un mélange de poudre contenant 39,02%_{mass} de YSZ, 58,54%_{mass} de NiO et 2,44%_{mass} de farine est donc préparé au turbula avec des billes en zircone pendant 1h. La barbotine est préparée en respectant la nature et la proportion des additifs

telles qu'optimisées pour l'électrolyte : 1%mass de dispersant DarvanCN par rapport à la quantité de poudre (YSZ-NiO-farine), 0,3%_{mass} de tensio-actif par rapport à la quantité d'eau, 18%mass de liant et de plastifiant par rapport à la quantité de poudre et 5%mass d'antimousse par rapport à la quantité de liant.

Le comportement rhéologique de la barbotine est présenté en **Figure 72**. La viscosité est de 1,3 Pa.s à faible taux de cisaillement et diminue jusqu'à 0,01 Pa.s à 1000s⁻¹. Elle traduit un comportement rhéofluidifiant. Par l'ajout de la farine dans la barbotine, la viscosité augmente quel que soit le taux de cisaillement (de 0,7 à 1,3Pa.s et 0,11 à 0,14Pa.s à respectivement faible et fort taux de cisaillement) (**Figure 63**). Cela peut s'expliquer par le pouvoir d'absorption de l'eau par la farine de blé, et en particulier du gluten, qui a la capacité de prendre deux fois son poids en eau ⁴⁸.

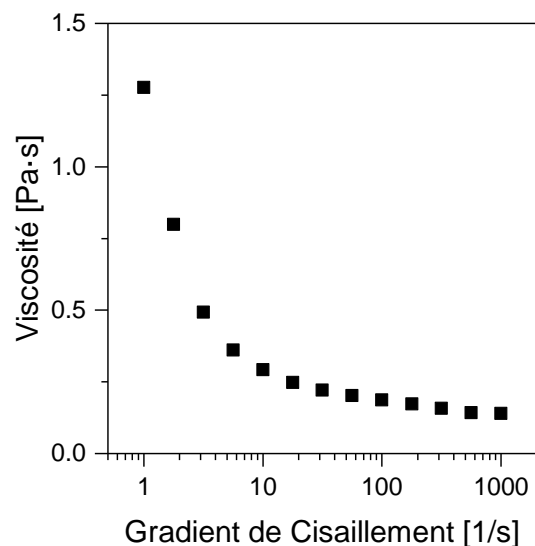


Figure 72 : Comportement rhéologique de la barbotine pour l'anode structurale

La barbotine ainsi formulée est coulée avec une hauteur de lame de 2000µm puis séchée à température ambiante (**Figure 73**). La barbotine ne présente ni agglomérats ni bulles à sa surface et sa viscosité au repos est suffisamment élevée pour que la bande conserve sa forme au séchage.



Figure 73 : Barbotine pour l'anode structurale coulée à 2000 μm

Des échantillons de diamètre 10mm sont découpés puis déliantés en suivant le profil thermique précédemment établi (**Figure 50**) puis frittés à 1500°C pendant 2h. Entre les échantillons frittés et crus, un retrait de 30% en épaisseur et de 33% en diamètre sont mesurés ainsi qu'une perte de masse de 55%. Une image MEB de l'échantillon fritté est présentée en **Figure 74**. L'échantillon possède une microstructure poreuse avec deux tailles de pores : des pores de l'ordre du micromètre et des pores circulaires ou ellipsoïdaux de 10 à 20 μm de diamètre. Ces derniers, puisqu'ils n'apparaissent pas dans les échantillons issus de la barbotine sans farine, ont été créés à la suite de la décomposition thermique de l'agent porogène. La porosité intragranulaire observée est quant à elle générée par la décomposition des autres composés organiques présent dans la bande (liant, plastifiant, ...).

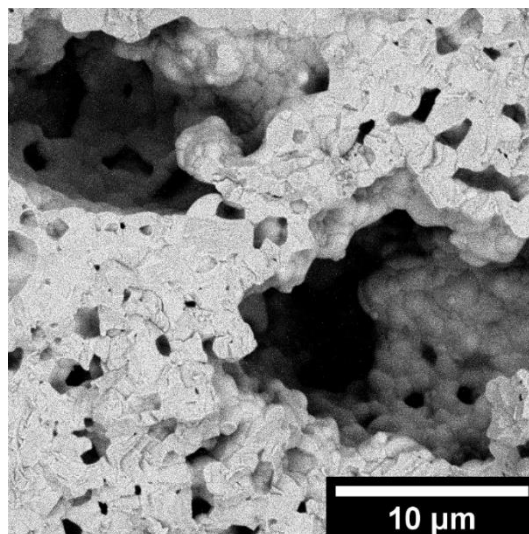


Figure 74 : Echantillon issu de la barbotine pour l'anode structurale après frittage.

Les diffractogrammes des rayons X de la poudre de NiO, de 8YSZ et de l'échantillon issu de la barbotine pour l'anode structurale après frittage à 1500°C sont représentés en **Figure 75**.

Seuls les pics représentatifs de 8YSZ et NiO sont identifiés confirmant que NiO et 8YSZ sont stables chimiquement à cette température et sans réaction avec l'agent porogène ou les produits de décompositions générés.

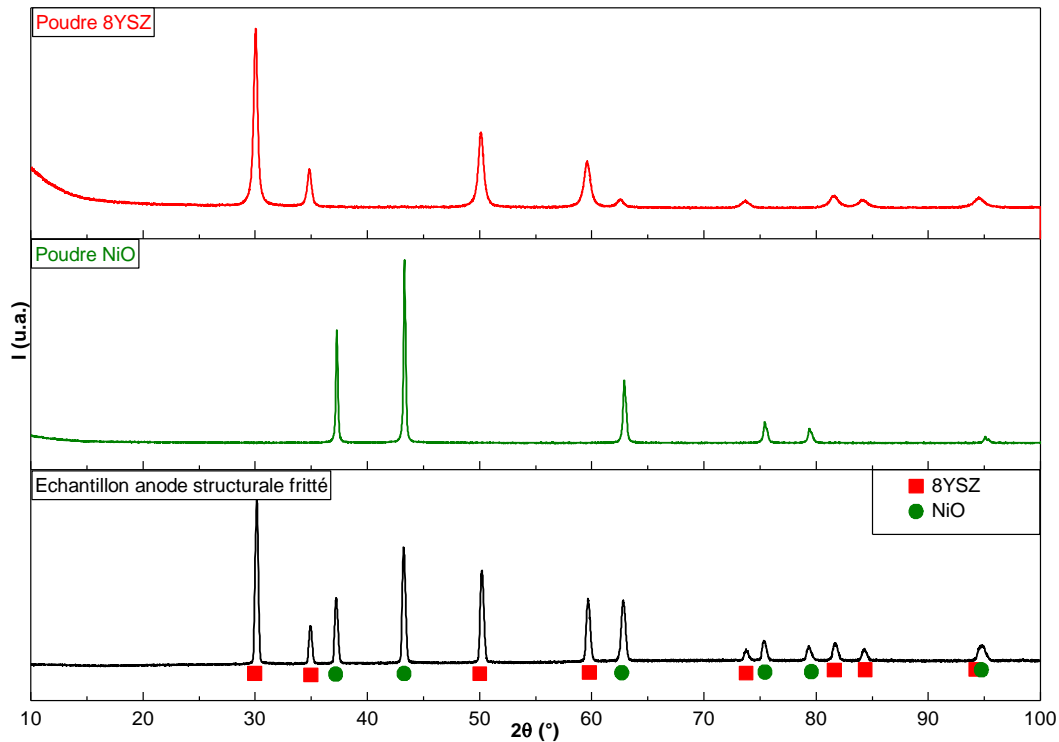


Figure 75 : Diffractogrammes de rayons X de la poudre de 8YSZ, NiO et de l'échantillon fritté à 1500°C issu de la barbotine pour l'anode structurale.

III.5 Conclusion

Au cours de ce chapitre, les barbotines nécessaires au procédé de coulage en bande séquentiel pour la conception de la demi-cellule anodique ont été produites.

Chaque matériau a d'abord été étudié de façon à caractériser la pureté des composés leur distribution granulométrique, leur morphologie et leur stabilité chimique et thermique. Comme attendu, la forte réactivité entre 8YSZ et le matériau de cathode LNO engendre l'apparition d'une phase isolante $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Cette réactivité est évitée en plaçant une couche barrière de diffusion en 10GDC à leur interface, puisque cette dernière est stable chimiquement avec LNO.

Une méthode de préparation au mélangeur planétaire centrifugeur a été développée pour d'obtenir des barbotines en seulement quelques minutes au lieu des heures voire jours nécessaires par les méthodes conventionnelles telles que le ball-milling.

Pour contribuer à l'objectif principal de ces travaux visant le développement d'un procédé moins coûteux et plus respectueux de l'environnement, la formulation de barbotines en base aqueuse et n'utilisant que des additifs non toxiques a été développée, optimisée pour la production de la couche d'électrolyte puis adaptée aux contraintes spécifiques des autres constituants de la demi-cellule anodique. Le choix du solvant aqueux a nécessité de sélectionner un nouveau liant, le PVA, dont l'utilisation a imposé l'ajout d'un plastifiant, d'un anti-mousse et d'un tensio-actif dont la nature et les proportions ont été optimisées pour respecter les objectifs et atteindre des couches céramiques respectant le cahier des charges des cellules SOFC à anode support. Notamment pour distinguer la partie fonctionnelle et la partie structurale un agent porogène a dû être ajouté. Après optimisation des différentes formulations, les propriétés lors du coulage puis du déliantage et enfin du frittage de chaque constituant ont été analysées pour définir un profil thermique permettant l'obtention de couches céramiques de constitution et microstructures adaptées au rôle de chaque constituant de la cellule : couche barrière de diffusion, électrolyte, précurseur oxyde de l'anode fonctionnelle et de l'anode structurale. Il a de plus été vérifié qu'un simple traitement thermique sous H₂ dans des conditions similaires à celles opérant lors du fonctionnement de la cellule permettent de réduire sélectivement NiO pour obtenir le cermet Ni-YSZ sans variation dimensionnelle ni agglomération du Ni produit, la perte d'oxygène se traduisant par la formation de porosité supplémentaire bénéfique pour la diffusion du combustible et de la vapeur d'eau produite.

Les barbotines, bandes et couches céramiques de chaque constituant ayant été optimisées d'une manière indépendante, leur adaptation pour produire par coulage séquentiel la bande multicouche précurseur de la demi-cellule anodique, couche barrière de diffusion incluse doit être étudiée. Une fois la cellule complétée par dépôt de la couche cathodique, des caractérisations structurales, microstructurales et électrochimiques seront effectuées pour démontrer la validité du protocole de fabrication.

Références bibliographiques

1. Zhao, K. *et al.* Microstructure and electrochemical properties of porous La₂NiO_{4+δ} electrode screen-printed on Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} electrolyte. *J. Solid State Electrochem.* **16**, 9–16 (2012).
2. Benamira, M. *et al.* Enhancing oxygen reduction reaction of YSZ/La₂NiO_{4+δ} using an ultrathin La₂NiO_{4+δ} interfacial layer. *J. Alloys Compd.* **746**, 413–420 (2018).
3. Fondard, J. *et al.* Synthesis and characterization of La₂NiO_{4+δ} coatings deposited by reactive magnetron sputtering using plasma emission monitoring, *Solid States Ionics*, **265**, 73-79 (2014).
4. Zinkevich, M. *et al.* Thermodynamic analysis of the ternary La–Ni–O system. *J. Alloys Compd.* **375**, 147–161 (2004).
5. Nicollet, C. Nouvelles électrodes à oxygène pour SOFC à base de nickelates Ln₂NiO_{4+δ} (Ln = La, Pr) préparées par infiltration. Thèse (Université de Bordeaux, 2016).
6. Skinner, S. J. Characterisation of La₂NiO_{4+δ} using in-situ high temperature neutron powder diffraction. *Solid State Sci.* **5**, 419-426 (2003).
7. Aguilar-Arias, J. *et al.* Planar Solid Oxide Fuel Cells Using PSZ, Processed by Sequential Aqueous Tape Casting and Constrained Sintering. *J. Am. Ceram. Soc.* (2013).
8. Kakuhunter. <https://www.kakuhunter.com/en/>, consulté en juillet 2023.
9. Chartier, T. *et al.* Ultrasonic deagglomeration of Al₂O₃ and BaTiO₃ for tape casting. *J. Phys. Chem.* **1**, 689–695 (1991).
10. Jabbari, M. *et al.* Ceramic tape casting: A review of current methods and trends with emphasis on rheological behaviour and flow analysis. *Mater. Sci. Eng. B* **212**, 39–61 (2016).
11. Cesarano lii, J. *et al.* Stability of Aqueous α-Al₂O₃ Suspensions with Poly(methacrylic acid) Polyelectrolyte. *J. Am. Ceram. Soc.* **71**, 250–255 (1988).
12. Albano, M. P. *et al.* Aqueous tape casting of yttria stabilized zirconia. *Mater. Sci. Eng. A* **420**, 171–178 (2006).
13. Goulart, C. *et al.* Critical analysis of aqueous tape casting, sintering, and characterization of planar Yttria-Stabilized Zirconia electrolytes for SOFC. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **14**, 413–423 (2017).
14. Snijkers, F. *et al.* Aqueous tape casting of yttria stabilised zirconia using natural product binder. *J. Eur. Ceram. Soc.* **24**, 1107-1110 (2004).
15. Baquero, T. *et al.* Aqueous tape casting of micro and nano YSZ for SOFC electrolytes. *Ceram. Int.* **39**, 8279–8285 (2013).
16. Krishnan P.P *et al.* Aqueous tape casting of alumina using natural rubber latex binder. *Ceram. Int.* **45**, 18543–18550 (2019).
17. Hotza, D. *et al.* Review : aqueous tape casting for ceramic powders. (1995).
18. dos Reis Araújo, M. & Acchar, W. Fabrication and characterization of nano-zirconia produced by aqueous-based tape casting. *Mater. Today Proc.* **4**, 11506–11511 (2017).
19. Amaya, D. M. *et al.* Porous Cu/YSZ anodes processed by aqueous tape casting for IT-SOFC. *J. Eur. Ceram. Soc.* **37**, 5233–5237 (2017).
20. Zhou, J. *et al.* Aqueous tape casting technique for the fabrication of Sc_{0.1}Ce_{0.01}Zr_{0.89}O_{2+Δ} ceramic for electrolyte-supported solid oxide fuel cell. *Int. J. Hydrog. Energy* **44**, 21110–21114 (2019).

21. Zhou, J. *et al.* A Low Cost Large-Area Solid Oxide Cells Fabrication Technology based on Aqueous Co-Tape Casting and Co-Sintering. *Fuel Cells* **14**, 667–670 (2014).
22. Ramanathan, S. *et al.* Powder dispersion and aqueous tape casting of YSZ-NiO composite. *J. Mater. Sci.* **39**, 3339–3344 (2004).
23. Chartier, T. *et al.* Aqueous tape casting of alumina substrates. *J. Eur. Ceram. Soc.* **12**, 243–247 (1993).
24. Kristoffersson, A. *et al.* Comparison of different binders for water-based tape casting of alumina. *J. Eur. Ceram. Soc.* **18**, 2123–2131 (1998).
25. DeMerlis, C. C. *et al.* Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA). *Food Chem. Toxicol.* **41**, 319–326 (2003).
26. Aslam, M. *et al.* Polyvinyl alcohol: A review of research status and use of polyvinyl alcohol based nanocomposites. *Polym. Eng. Sci.* **58**, 2119–2132 (2018).
27. Feng, J.-H. *et al.* Aqueous processing and mechanical properties of PLZT green tapes. *Mater. Sci. Eng. A* **283**, 56–64 (2000).
28. Hodge, R. M. *et al.* Water absorption and states of water in semicrystalline poly(vinyl alcohol) films. *Polymer* **37**, 1371–1376 (1996).
29. Zhang, B. *et al.* The instructive role of mechanical properties of polyvinyl alcohol film in the process of YSZ tape calendaring. *Ceram. Int.* **46**, 17010–17017 (2020).
30. Ping, Z. Deshydratation d'alcool par pervaporation sur membranes hydrophiles. Thèse (Institut National Polytechnique de Lorraine, 1994).
31. Snowdon, A. L. *et al.* Five-layer reverse tape casting of IT-SOFC. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **19**, 289–298 (2022).
32. Zhou, X. Y. *et al.* Effect of a Complex Plasticizer on the Structure and Properties of the Thermoplastic PVA/Starch Blends. *Polym.-Plast. Technol. Eng.* **48**, 489–495 (2009).
33. Hou, Q. *et al.* The effect of PVA foaming characteristics on foam forming. *Cellulose* **24**, (2017).
34. Dehdari, B. *et al.* New insight into foam stability enhancement mechanism, using polyvinyl alcohol (PVA) and nanoparticles. *J. Mol. Liq.* **307**, 112755 (2020).
35. Tang, X. & Donate, A. T. Aqueous Emulsion Acrylic Binders for Low-Foaming Ceramic Slips. *J. Am. Ceram. Soc.* **79**, 510–512 (1996).
36. Bernadet, L. *et al.* Reversible fuel electrode supported solid oxide cells fabricated by aqueous multilayered tape casting. *J. Phys. Energy* **3**, 024002 (2021).
37. Fu, C. *et al.* Fabrication and evaluation of Ni-GDC composite anode prepared by aqueous-based tape casting method for low-temperature solid oxide fuel cell. *Int. J. Hydrog. Energy* **35**, 301–307 (2010).
38. Akbari-Fakhrabadi, A. *et al.* Nanostructured Gd–CeO₂ electrolyte for solid oxide fuel cell by aqueous tape casting. *J. Power Sources* **218**, 307–312 (2012).
39. Zhou, Y. *et al.* Metal-supported solid oxide fuel cells with in-situ sintered (Bi₂O₃)_{0.7}(Er₂O₃)_{0.3}–Ag composite cathode. *Int. J. Hydrog. Energy* **38**, 16579–16583 (2013).
40. Ayorinde, Folahan. O. *et al.* Analysis of some commercial polysorbate formulations using matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **14**, 2116–2124 (2000).
41. Palla, B. J. *et al.* Stabilization of High Ionic Strength Slurries Using the Synergistic Effects of a Mixed Surfactant System | Elsevier Enhanced Reader. *J. Colloid Interface Sci.* **223**, (2000).
42. Foratirad, H. *et al.* Effects of dispersants on dispersibility of titanium carbide aqueous suspension. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **56**, 96–103 (2016).

43. Li, W. *et al.* Effect of TMAH on rheological behavior of SiC aqueous suspension. *J. Eur. Ceram. Soc.* **24**, 3679–3684 (2004).
44. Nishihora, R. K. *et al.* Manufacturing porous ceramic materials by tape casting—A review. *J. Eur. Ceram. Soc.* **38**, 988–1001 (2018).
45. Boaro, M. *et al.* Synthesis of Highly Porous Yttria-Stabilized Zirconia by Tape-Casting Methods. *J. Am. Ceram. Soc.* **86**, 395–400 (2003).
46. Thorel, A. Tape Casting Ceramics for High Temperature Fuel Cell Applications. in (2010).
47. Wang, C. *et al.* A novel multilayer aqueous tape casting method for anode-supported planar solid oxide fuel cell. *Mater. Lett.* **65**, 2251–2253 (2011).
48. Alonso-González, M. *et al.* Evaluation of Composition on Processability and Water Absorption of Wheat Gluten-Based Bioplastics. *J. Polym. Environ.* **29**, 1434–1443 (2021).

Chapitre IV

Elaboration d'une cellule AS-SOFC par coulage en bande et sérigraphie

Table des matières

Introduction	138
IV.1 Cellule simplifiée cathode/électrolyte/anode	138
IV.1.1 Elaboration de la demi-cellule anodique	138
IV.1.2 Dépôt du revêtement cathodique par sérigraphie	148
IV.2 Préparation et caractérisations de la cellule simplifiée	153
IV.3 Mise en forme par coulage en bande séquentiel	157
IV.3.1 Présentation des différentes configurations de cellules SOFC	158
IV.3.2 Tests électrochimiques et caractérisations post-mortem	168
IV.4 Cellule AS-SOFC par ajout d'une couche d'anode structurale	176
IV.4.1 Couche d'anode structurale	176
IV.4.2 Assemblage et caractérisation de la cellule AS-SOFC	184
IV.5 Conclusion	191

Introduction

Pour atteindre l'objectif de produire une cellule SOFC avec un procédé simple à mettre en œuvre à l'échelle industrielle, peu coûteux, et utilisant des composés non toxiques et facilitant le traitement des déchets, la méthode de coulage en bande a été sélectionnée et les barbotines de chaque constituant de la demi-cellule à anode support ont été optimisées.

Suite logique, les travaux présentés dans ce chapitre vont consister à adapter la formulation des barbotines voire ajouter de nouveaux constituants afin d'élaborer une bande multicouche précurseur oxyde de la demi-cellule anodique et d'optimiser le profil thermique de déliantage et frittage pour obtenir en une seule étape la demi-cellule AS-SOFC complétée par le dépôt par sérigraphie de la cathode.

Pour assembler les différentes couches de la demi-cellule, le procédé de coulage en bande séquentiel sera utilisé.

Le procédé sera développé couche par couche, en commençant par une cellule constituée seulement d'un électrolyte en zircone yttrée à 8%mol (8YSZ), d'une anode contenant le cermet Ni-8YSZ complétée par une cathode en $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. Des travaux supplémentaires seront consacrés à l'incorporation de la couche barrière de diffusion en (10GDC) et de l'anode structurale dans le processus de coulage séquentiel. La cathode sera déposée par sérigraphie, ce qui permettra d'obtenir des cellules complètes dont les propriétés structurales, microstructurales et électrochimiques seront évaluées.

IV.1 Cellule simplifiée cathode/électrolyte/anode

IV.1.1 Elaboration de la demi-cellule anodique

a) Coulage séquentiel bande bicouche

Dans cette étude, il a été décidé d'adopter le procédé de co-coulage aussi appelé coulage séquentiel inversé. Cette méthode, décrite dans le **Chapitre I**, implique de couler d'abord les couches les plus fines, suivies des couches plus épaisses. Cette approche présente deux avantages significatifs. Tout d'abord, elle permet de garantir la planéité de la surface de l'électrolyte en reproduisant l'état de surface du support de coulage lors du processus de séchage de la barbotine. De plus, les couches les plus minces sèchent plus rapidement et de

manière plus uniforme sur l'ensemble du volume de la barbotine, ce qui permet d'enchaîner plus rapidement le co-coulage des différentes couches.

D'après les études réalisées sur le coulage des barbotines (**Chapitre III**), les barbotines pour l'électrolyte et pour l'anode doivent être coulées avec une hauteur de lame respectivement de 40 μ m et 1200 μ m pour viser une épaisseur d'environ 10 μ m et de 600 μ m après cofrittage. Comme illustré en **Figure 76.a**, il est possible de couler les barbotines d'anode et d'électrolyte telles qu'optimisées lors des études précédentes (**Chapitre III**) l'une sur l'autre sans rencontrer de problèmes. Leur comportement est suffisamment rhéofluidifiant pour s'écouler sous le passage à faible vitesse (10 mm/s) de la lame et conserver la forme pendant le séchage. L'adhérence entre les bandes est assurée par la nature des composés organiques qui sont identiques dans chaque couche. De plus, cette adhérence est renforcée par la création de liaison hydrogène entre les deux bandes en raison d'un taux d'humidité important en surface des bandes.

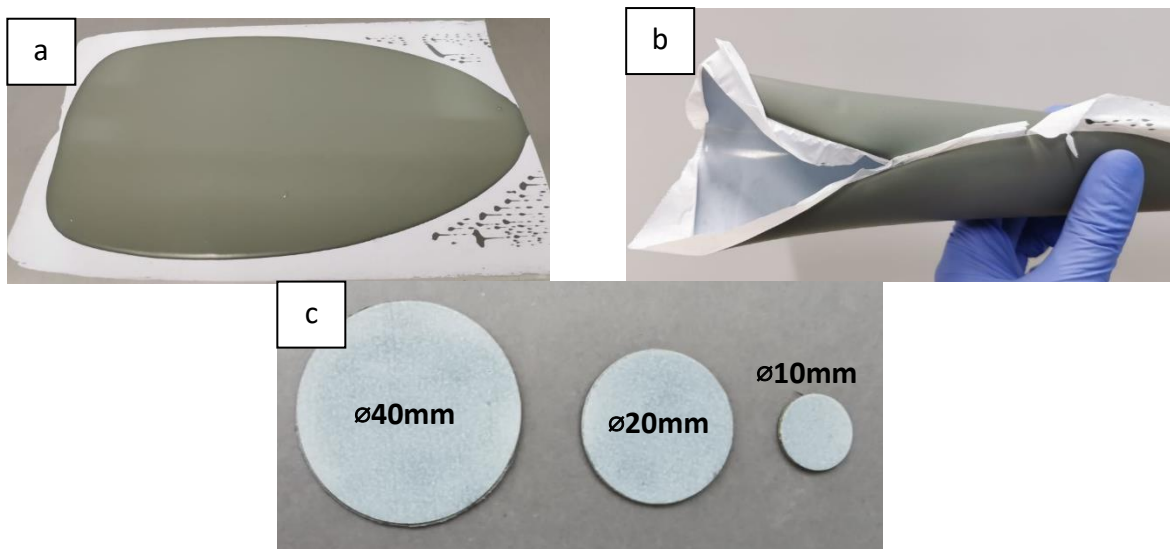


Figure 76 : Photographies de bandes bicouches électrolyte / anode fonctionnelle obtenues par coulage séquentiel inversé **(a)** avant séchage, **(b)** après séchage et **(c)** après découpage.

La barbotine d'anode est donc coulée immédiatement sur la barbotine d'électrolyte, sans laisser de temps de séchage. Après évaporation de l'eau, comme le montre la **Figure 76.b**, la bande bi-couche est flexible sans délamination et sa tenue mécanique permet sa manipulation

et le découpage à l'emporte-pièce des échantillons de différentes tailles comme illustré dans la **Figure 76.c**.

b) Traitement thermique de déliantage et cofrittage

Les formulations des barbotines étant identiques en nature et proportion des additifs à celles optimisées lors de l'étude de chaque constituant (**chapitre II**) et les additifs étant de même nature quelle que soit la barbotine considérée, le profil thermique (**Figure 77**) optimisé dans le cas de la barbotine d'électrolyte est utilisé pour délianger puis cofritter les échantillons bicouches en un seul traitement thermique.

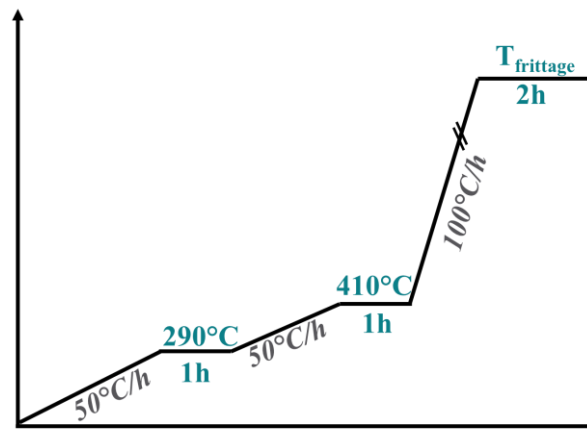


Figure 77 : Profil thermique de déliantage et de cofrittage de demi-cellules anodiques (électrolyte + anode fonctionnelle)

Des échantillons sont prélevés à différents endroits d'une bande unique et, en suivant le profil thermique précédemment mentionné, trois températures de cofrittage sont testées : 1400, 1500 et 1600°C. Les échantillons sont ensuite fracturés, métallisés pour être observés au MEB. Les trois images MEB présentées dans la **Figure 78** permettent de distinguer, quelle que soit la température de cofrittage, deux couches avec deux microstructures différentes. La couche d'électrolyte (8YSZ), possède une épaisseur de 9,5µm, 7,5µm et 8µm après cofrittage à respectivement 1400°C, 1500°C et 1600°C. La variation d'épaisseur constatée entre les échantillons est attribuable à l'hétérogénéité de l'épaisseur de la bande déjà observée au cours de l'étude de l'influence de l'épaisseur de coulage de la monobande d'électrolyte (**Chapitre III**). On observe également une diminution de la quantité de pores fermés dans l'électrolyte et une augmentation de la taille des grains dans la partie anodique avec

l'augmentation de la température de cofrittage. L'interface entre les deux matériaux est bien délimitée, présentant quelques ponts de frittage qui suggèrent une bonne adhésion. Sur la base de ces résultats, un compromis de température de cofrittage a été défini à 1500°C pour limiter à la fois la porosité dans l'électrolyte et la croissance granulaire dans l'anode.

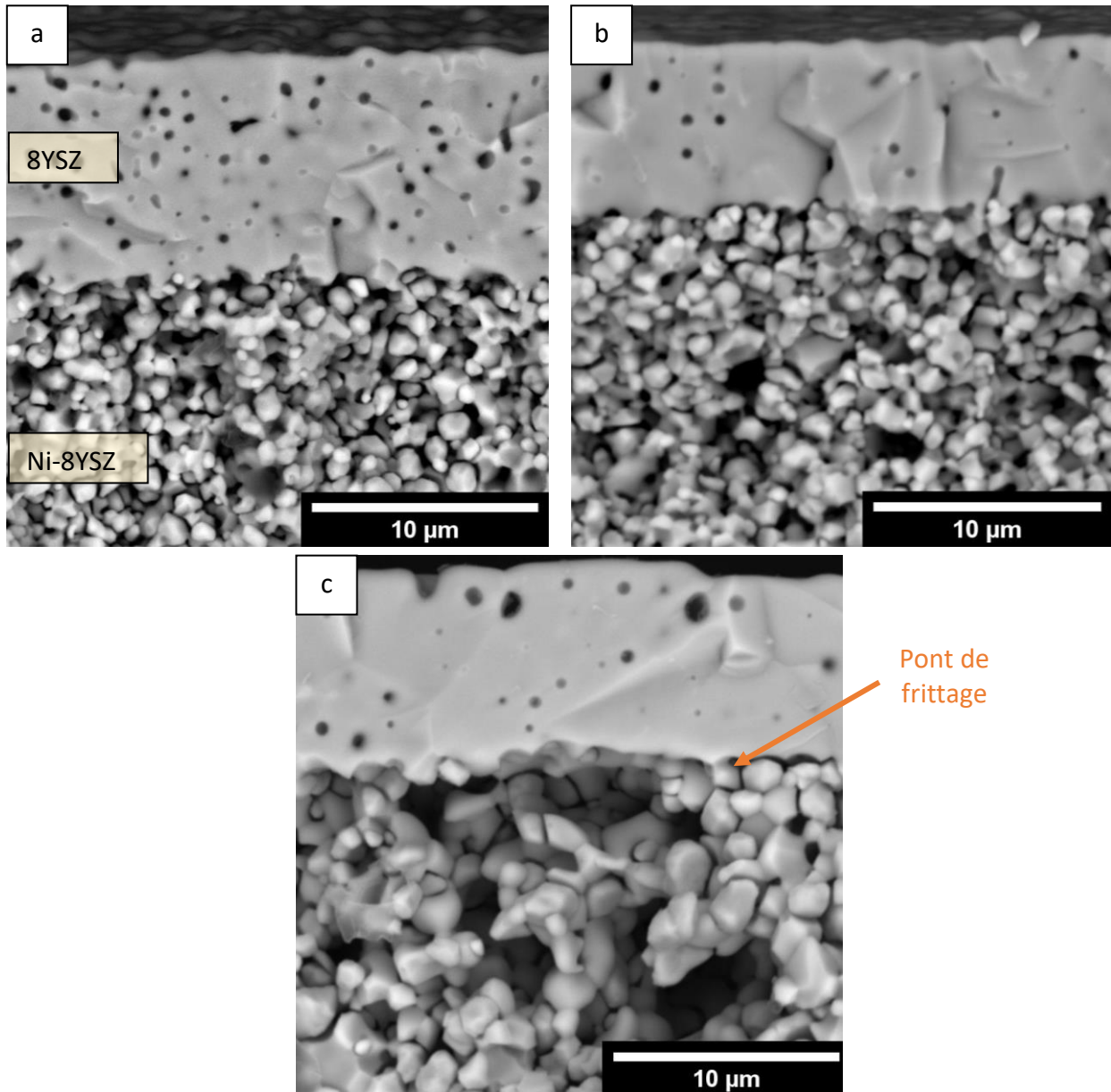


Figure 78 : Images MEB de demi-cellules (électrolyte + anode fonctionnelle) cofrittées pendant 2h à (a) 1400°C, (b) 1500°C, (c) 1600°C.

c) Application d'une charge pendant le traitement thermique

Cependant, pendant le processus de cofrittage, les demi-cellules ont tendance à se courber en raison de la différence de coefficient d'expansion thermique et de comportement au frittage de 8YSZ et du composite 8YSZ-NiO¹. Pour remédier à ce phénomène, une pression est appliquée sur les échantillons pendant le traitement thermique en apposant une charge dont la nature, la microstructure et les dimensions doivent répondre à certains critères spécifiques. Tout d'abord, le matériau constituant la charge doit être chimiquement inerte vis-à-vis de l'échantillon à la température de frittage afin d'éviter tout risque d'inter-diffusion. La charge sera ainsi élaborée en utilisant la zircone yttrée, constituant commun à l'électrolyte et l'anode.

Afin de permettre l'évacuation des gaz produits par la décomposition des composés organiques présents dans l'échantillon cru, la charge doit être poreuse. Pour cela, un agent porogène (typiquement la farine sélectionnée pour maîtriser la porosité des différents constituants de l'anode) est ajouté.

Pour éviter les effets de bord et contrôler la pression exercée, les dimensions de la charge doivent être ajustées. Le diamètre de la charge doit être supérieur à celui de l'échantillon pour assurer une pression constante et homogène sur l'ensemble de l'échantillon à traiter. Pour contrôler la pression exercée et maintenir la planéité sans limiter le retrait au frittage et éviter des contraintes excessives susceptibles de provoquer des fissures, la masse de la charge est ajustée en contrôlant l'épaisseur.

Les charges sont élaborées à partir d'un mélange composé de 70%_{mass} de poudre 8YSZ (TOSOH) et de 30%_{mass} de porogène (farine) préparé au mélangeur tridimensionnel pendant une heure avec des billes de zircone. Le mélange de poudre est ensuite broyé au mortier avant d'être lianté avec 1,2%_{mass} d'alcool polyvinylique (PVA) préalablement dissous dans de l'eau à une concentration de 4%_{mass}. La pâte ainsi obtenue est séchée dans une étuve à 90°C puis broyée à nouveau au mortier.

Pour étudier l'effet de la pression, plusieurs charges ayant différentes épaisseurs donc différentes masses sont élaborées. Pour des échantillons à fritter de 20mm de diamètre, des charges de 30mm de diamètre et 0,4cm (la plus fine pouvant être manipulée) à 0,8cm d'épaisseur sont produites. Ces pastilles sont ensuite traitées thermiquement pour à la fois

éliminer la farine et fritter la zircone à 1500°C. Les pastilles obtenues (**Figure 79**) ont une épaisseur allant de 0,3 à 0,6cm et pèsent entre 6 et 12g. Ces données permettent de calculer leur masse volumique et de les comparer à la masse volumique du matériau 8YSZ et déterminer une porosité de 51% compatible avec l'élimination des gaz issus de la décomposition des additifs.

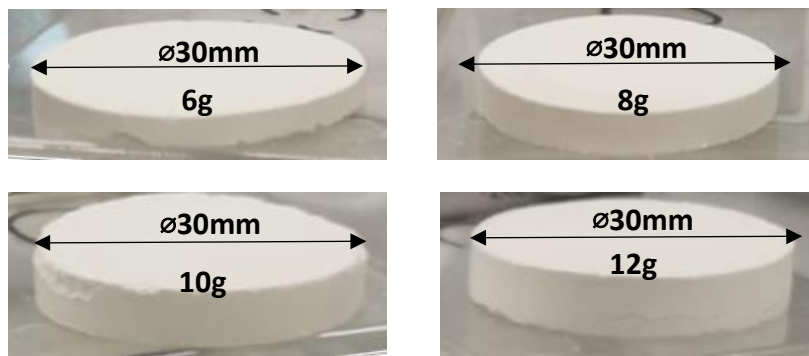


Figure 79 : Gamme de pastilles de 8YSZ poreuses utilisées comme charges de frittage.

La surface et la tranche d'une de ces charges de frittages sont examinées au MEB (**Figure 80**). Des grains d'environ 20µm de diamètre, de forme hétérogène, sont liés par des grains avoisinant le micron. Un frittage à 1500°C permet d'obtenir des pastilles poreuses avec des pores de plusieurs dizaines de microns entre les grains de YSZ.

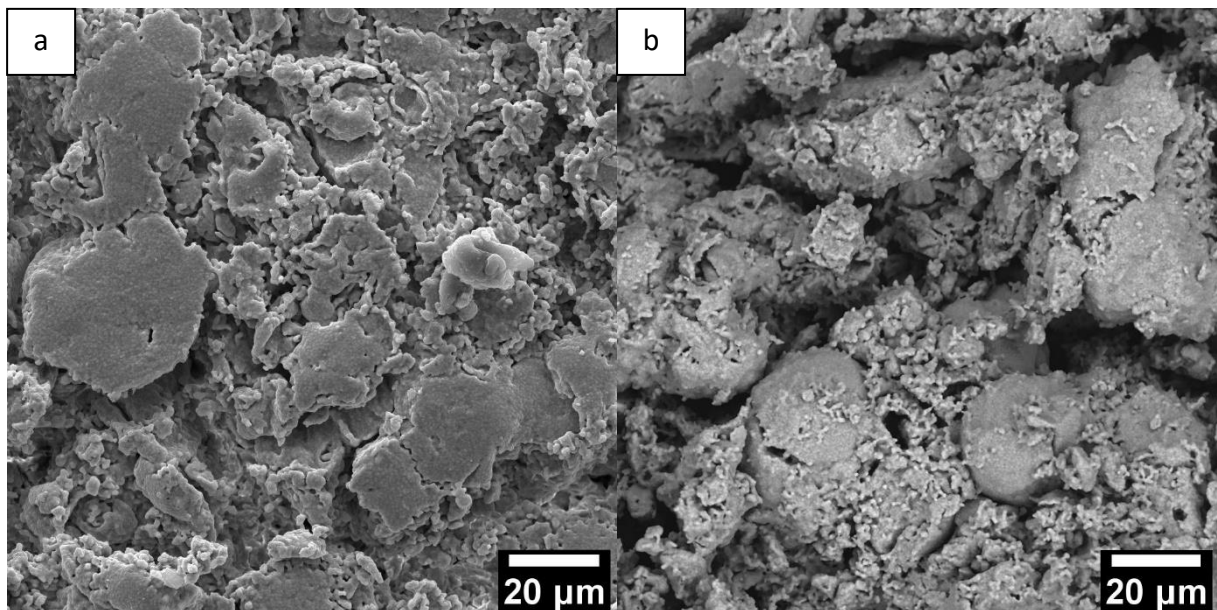


Figure 80 : Image MEB (a) en surface et (b) en tranche des charges de frittage en 8YSZ.

L'évacuation des composés organiques pendant le déliantage des demi-cellules sera facilité dans les charges de frittage grâce aux pores créés par l'élimination de l'agent porogène.

Plusieurs échantillons de diamètre 20mm issus de la même bande bicouche sont découpés. Le traitement thermique de déliantage et cofrittage est ensuite réalisé en appliquant les différentes charges préparées dans la gamme de 6 à 12g, équivalent à une pression de 1,9, 2,5, 3,2 et 3,8g/cm² sur les échantillons. Contrairement aux échantillons frittés naturellement, tous les échantillons ainsi traités sont plats et sans courbure significative comme illustré sur la **Figure 81**.

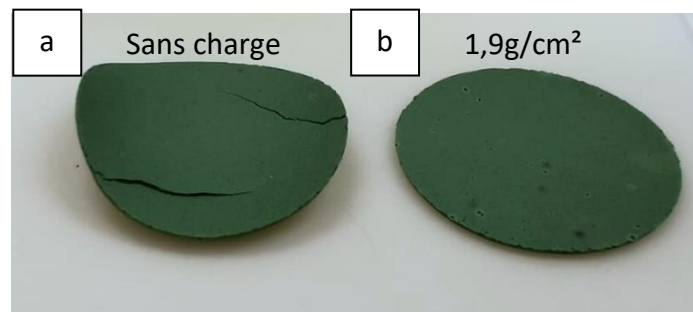


Figure 81 : Demi-cellules anodiques (électrolyte + anode fonctionnelle) cofrittées **(a)** sans charge, et **(b)** sous charge.

Les échantillons sont préalablement fracturés, puis observés en tranche au MEB (**Figure 82**). Quelle que soit la charge appliquée, les deux couches céramiques sont clairement différenciées. La couche d'anode présente une porosité équivalente à celle observée sans charge indiquant que si les pressions appliquées permettent de conserver la planéité de l'échantillon elles n'induisent pas de densification excessive au niveau de l'anode. Dans tous les échantillons, une couche d'électrolyte d'une épaisseur comprise entre 10 et 12µm est clairement identifiable.

Moins de pores fermés sont observés pour les échantillons frittés sous les fortes pressions (supérieure à 3g/cm²). Néanmoins, ils se révèlent également plus fragiles lors de la manipulation, ce qui suggère l'apparition de contraintes excessives pendant le processus de cofrittage. Ainsi, l'utilisation d'une pression comprise entre 1,9 et 2,5g/cm² apparaît comme un bon compromis pour obtenir des échantillons plans et manipulables.

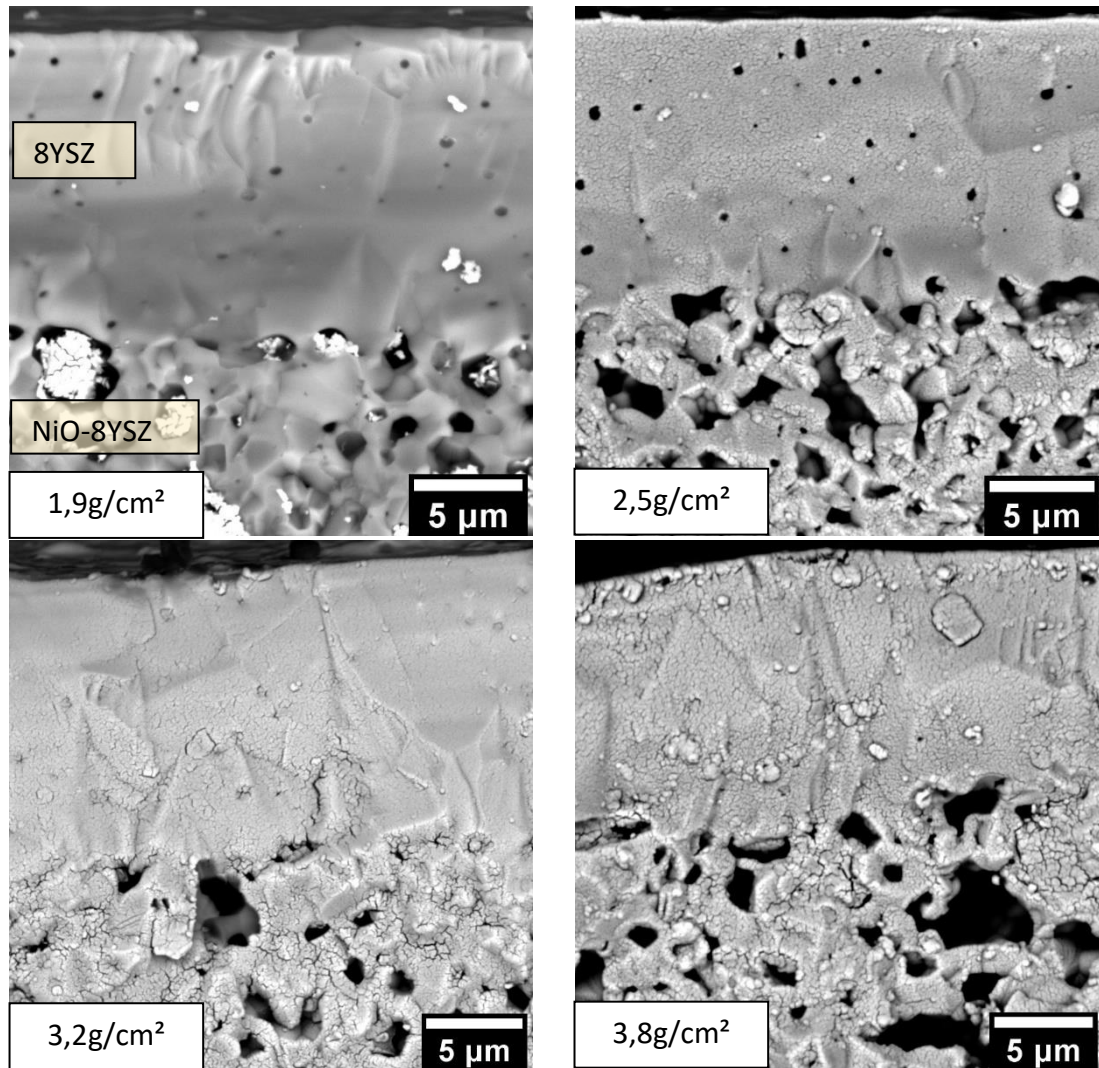


Figure 82 : Images MEB de demi-cellules anodiques (électrolyte + anode fonctionnelle) cofrittées à 1500°C sous différentes charges de frittage.

d) Réduction sélective sous H₂

Les échantillons précurseurs oxyde de la demi-cellule anodique sont traités thermiquement sous H₂ à une température de 800°C pendant deux heures pour former le cermet Ni-YSZ en simulant *ex-situ* l'environnement de fonctionnement de la cellule. Les échantillons obtenus ne présentent aucun phénomène de délamination ni désagrégation. La **Figure 83** présente une comparaison des diffractogrammes de rayons X obtenus côté anode des échantillons avant et après le test de réduction. Avant la réduction, les phases de 8YSZ et NiO sont identifiées.

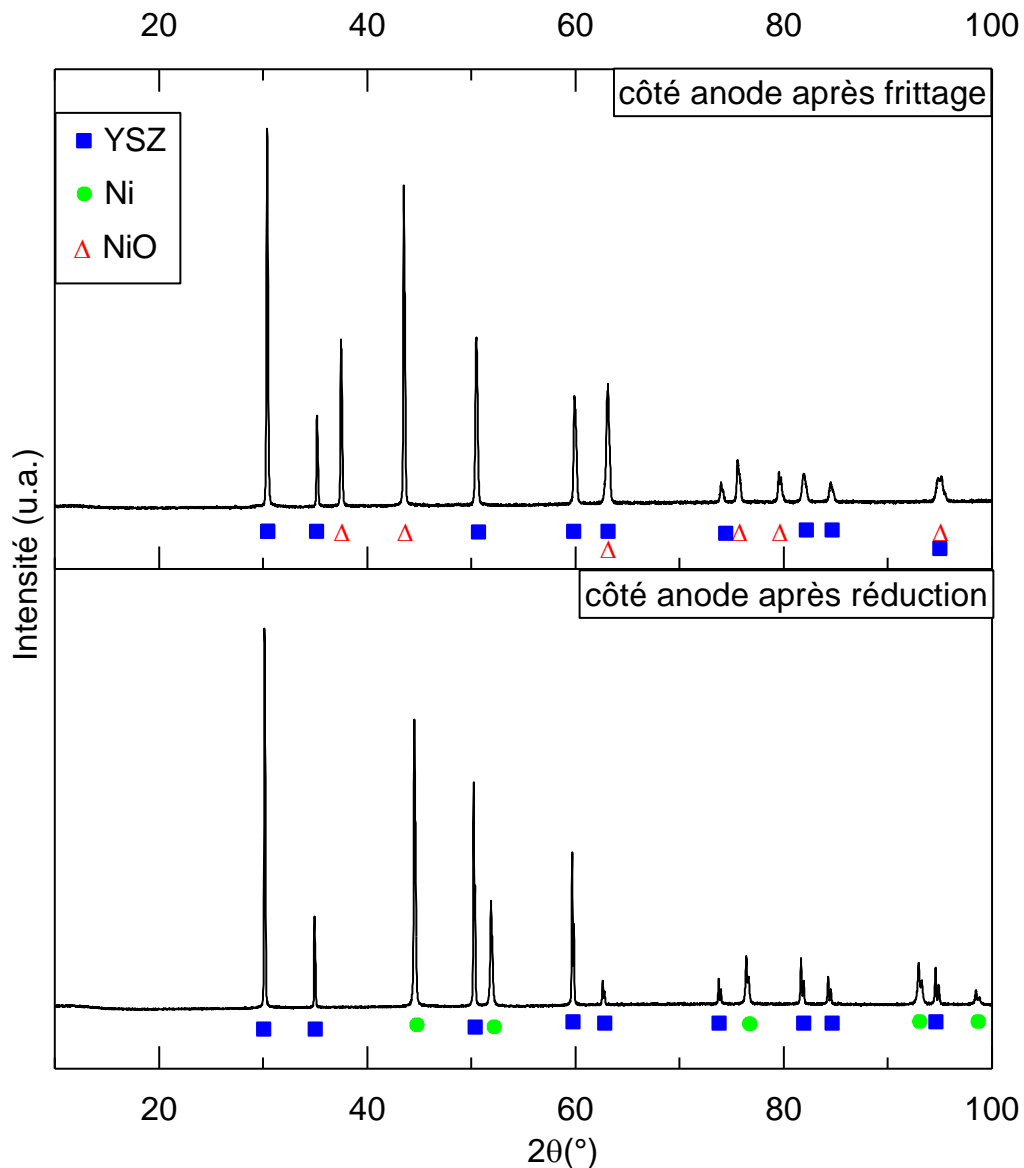


Figure 83 : Diffractogrammes de rayons X de la demi-cellule anodique après frittage et après test de réduction sous H₂ à 800°C-2h.

Après la réduction, seul 8YSZ est conservé et le nickel métal apparaît. Ainsi, seule la zircone yttrée reste intacte sous atmosphère réductrice à 800°C, tandis que l'oxyde de nickel est réduit en nickel métal confirmant l'obtention du cermet Ni-8YSZ.

Les échantillons sont fracturés puis métallisés et la tranche est observée au MEB (**Figure 84**). Après réduction, aucune variation dimensionnelle notable n'est observée, notamment l'épaisseur totale de la demi-cellule reste stable à 320µm. La couche d'électrolyte d'une épaisseur de 8 µm, présentant toujours quelques pores fermés, est en contact de manière continue avec le cermet Ni-8YSZ. Les deux matériaux sont liés par des ponts de frittage formés

entre les grains de zircono de l'anode et la couche d'électrolyte. La réduction de l'oxyde de nickel en nickel métal crée de la porosité supplémentaire, notamment aux joints de grain, qui devrait permettre la diffusion du combustible au sein de l'anode. Aucune migration ni agglomération du nickel n'est constatée après ce test de réduction.

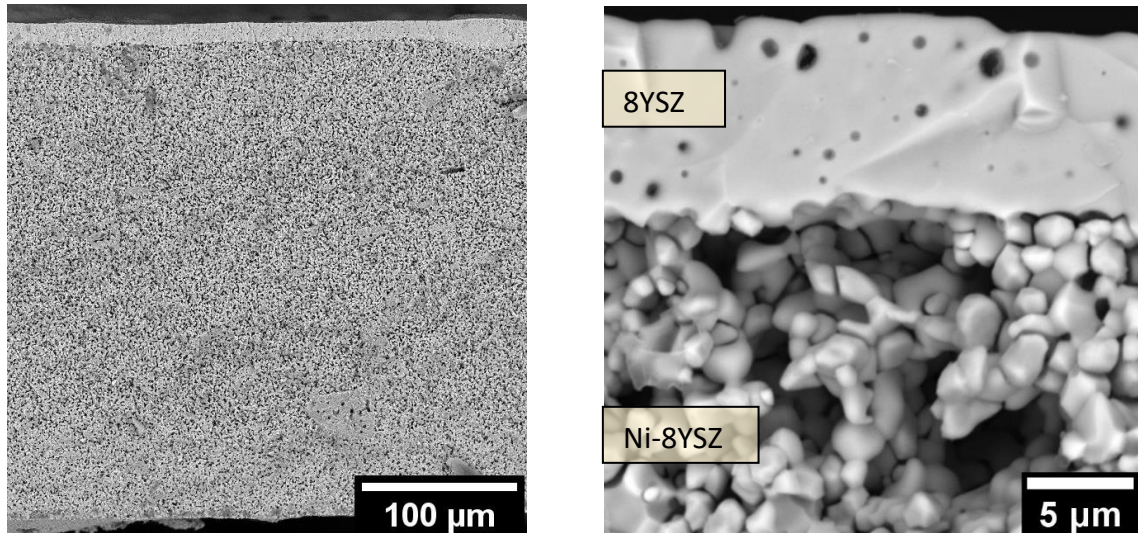


Figure 84 : Images MEB de demi-cellules anodiques (électrolyte + anode fonctionnelle) après réduction sélective sous H_2 à $800^\circ C$ -2h.

e) Résumé

L'assemblage des barbotines aqueuses avec des additifs non toxiques d'électrolyte et d'anode fonctionnelle a été réalisé par coulage séquentiel inversé. Leur rhéologie et leur stabilité a permis leur co-coulage pour obtenir une bande bicouche après évaporation naturelle de l'eau. Après découpage, un traitement thermique adapté a été mis au point pour déliantier et cofritter les échantillons. L'ajout d'une charge de frittage entre $1,9$ et $2,5g/cm^2$ permet d'obtenir des demi-cellules planes qui respectent les critères de microstructure requis. L'électrolyte est dense avec une épaisseur d'environ $10\mu m$, stable sous atmosphère réductrice. Une anode fonctionnelle en Ni-8YSZ est obtenue et assurera à la fois une activité électrocatalytique par la présence du Ni et une imprégnation de l'ensemble du volume de l'anode par le combustible avec la présence de porosité interconnectée en quantité et distribution suffisante.

Bien qu'il manque encore la couche barrière de diffusion pour limiter la formation de phases isolantes et l'anode structurale pour améliorer la diffusion du combustible à travers

l'électrode, il a été décidé de compléter cette cellule avec une couche cathodique afin de réaliser des tests électrochimiques.

IV.1.2 Dépôt du revêtement cathodique par sérigraphie

La couche cathodique de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ est conventionnellement appliquée par sérigraphie, méthode qui permet de déposer une encre contenant de la poudre d'oxyde à travers un pochoir pour obtenir un dépôt poreux avec une forme spécifique. Dans cette partie, nous allons déterminer les paramètres d'impression en utilisant un banc de sérigraphie manuel.

a) Préparation d'une encre

La sérigraphie est un procédé largement utilisé dans le domaine des SOFC. Le **Tableau 16** recense une liste non exhaustive de la composition des encres de sérigraphie. L'article de revue de *Somalu et al.*² sur le procédé de sérigraphie pour la conception de cellules SOFC préconise, pour la couche cathodique, l'utilisation de 60%_{mass} de poudre à déposer avec 40%_{mass} de véhicule composé de 94%_{mass} de terpinéol (solvant) et 6%_{mass} d'éthylcellulose (liant). Après vérification des fiches de données de sécurité, il apparaît que les constituants du véhicule ne sont pas toxiques. Respectant les critères gouvernant la sélection des différents constituants utilisés dans les procédés développés, la composition de l'encre est conservée pour nos travaux.

Tout d'abord, le véhicule est préparé par ajout progressif d'éthylcellulose dans le terpinéol sous agitation puis chauffé à 80°C pendant 30 minutes pour terminer la dissolution du polymère. La poudre de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ est synthétisée par la voie sol-gel dérivée de la méthode Pechini, comme décrit dans le **Chapitre II**. L'encre est ensuite obtenue par ajout de poudre synthétisée dans le véhicule et mélanges successifs au mélangeur planétaire centrifugeur (mode « mixer » 2000rpm, 2min puis mode « dégazage » à 2000rpm, 2min) pour éliminer les bulles piégées dans l'encre.

Tableau 16 : Liste non exhaustive de composants de véhicule d’encre de sérigraphie

Type	Nature ou nom commercial	Référence
Liant	Ethylcellulose	3–6
	PVB (polyvinylbutyral)	7–10
Solvant	Terpinéol	4,5,7,9–11
	ESL T404	12,13
	KD2921	8,10,14
Dispersant	KD-1 à KD-5 (polyester)	2,3
	Solsperse 3000 (acide polyastearique)	2,7
	PVP (Polyvinylpyrrolidon)	7
	Dolapix	9

Le comportement rhéologique de l’encre est caractérisé avec un viscosimètre dans la configuration plan-plan. L’évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement (**Figure 85**) indique une viscosité de l’encre de 11Pa.s à $1s^{-1}$ qui diminue fortement jusqu’à 14mPa.s à $1000s^{-1}$. Ce comportement rhéofluidifiant est compatible avec le procédé de sérigraphie puisqu’il permet de passer l’encre à travers les mailles de l’écran puis de conserver la forme sans écoulement.

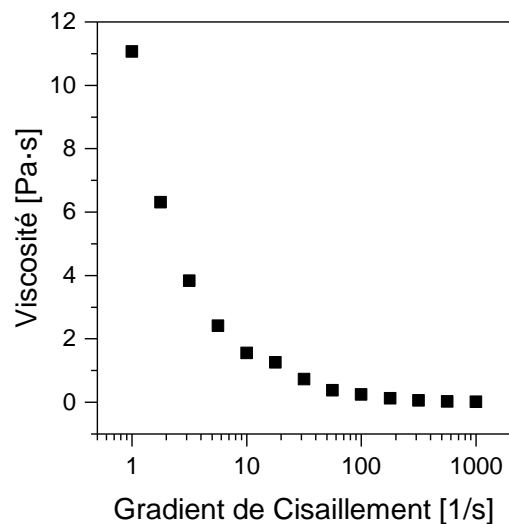


Figure 85 : Viscosité de l’encre de sérigraphie pour le dépôt de la cathode.

b) Paramètres d’impression

Le banc de sérigraphie est composé d’un écran (qui contient le motif) et d’un support pour fixer le substrat. Les deux éléments sont séparés d’un écart fixe de 2mm. L’encre est déposée en la raclant manuellement à travers la maille. Pour faciliter cette étude, les paramètres de dépôts seront optimisés en utilisant des substrats constitués de pastilles denses en 8YSZ produites par pressage uniaxial à partir de poudre commerciale (TOSOH) et frittage conventionnel à 1600°C-2h.

Comme décrit dans le **Tableau 17**, avec le banc à disposition deux types de mesh (nombre de fils par cm) en acier inoxydable et plusieurs tailles de motifs peuvent être utilisés permettant d’atteindre des épaisseurs et des diamètres de revêtements différents.

Tableau 17 : Différentes configurations possibles pour le banc de sérigraphie

Motifs	Mesh = Nombre de fils/cm	Øfils (µm)	Ecartement des fils calculé (µm)
Disques Ø1,2,4,6 cm	165	50	10,6
	325	30	0,8

L’objectif étant d’obtenir un dépôt poreux de 30µm avec le banc à disposition, plusieurs paramètres clés sont testés : le type de mesh (165 ou 325), le nombre de dépôts (1 ou 2) et la température et durée du séchage entre deux dépôts.

Après séchage, les dépôts sont consolidés thermiquement à 1150°C pendant 2h pour atteindre la même microstructure que par dépôt en dip-coating (**Chapitre II**). La reproductibilité des dépôts est vérifiée en réalisant trois échantillons pour chaque condition de dépôt et 10 mesures d’épaisseurs sont réalisées au MEB sur plusieurs zones du dépôt (**Figure 86**). L’incertitude de répétabilité U_{rep} est calculée avec la relation suivante :

$$U_{rep} = k * \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (1)$$

Avec σ l’écart-type,

n le nombre de mesures,

k facteur d’élargissement égal à 2 pour un intervalle de confiance de 95%.

Comme attendu¹⁵ et démontré en **Figure 86**, avec un seul dépôt, la diminution du mesh entraîne une augmentation de l'épaisseur du dépôt de 8 à 17 μm pour des mesh de 325 et 165 respectivement. Peu importe le type de mesh utilisé, la microstructure du dépôt est la même. Des ponts de frittage se forment entre les particules tout en préservant une certaine porosité dans une couche uniforme et couvrante.

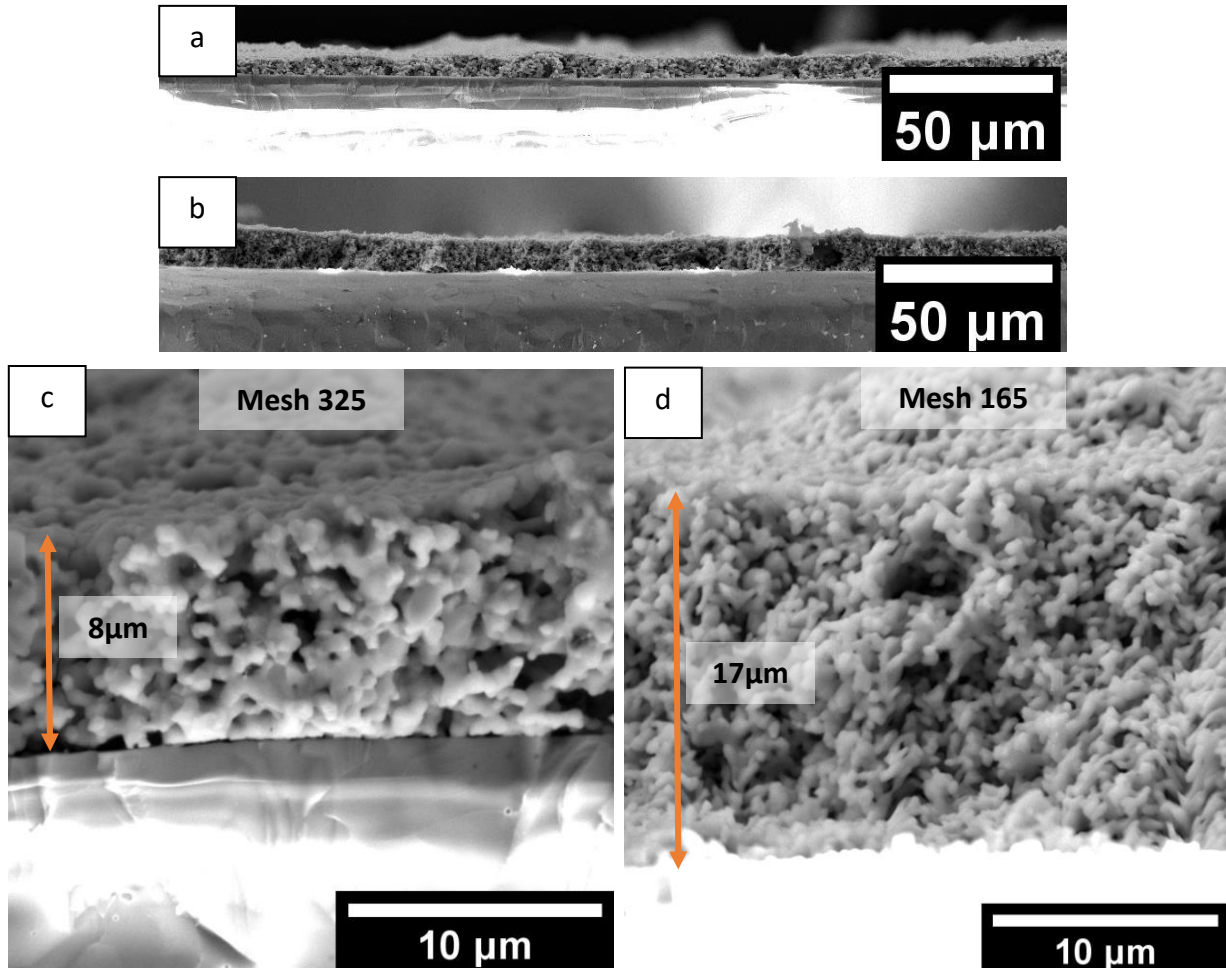


Figure 86 : Images MEB de dépôts de cathode par sérigraphie en un seul passage avec (a) et (c) un mesh de 325 et (b) et (d) un mesh de 165 après traitement thermique de consolidation à 1150°C pendant 2h.

Il est à noter que quelles que soient les caractéristiques du mesh, l'incertitude de répétabilité est de 11 à 16% de la valeur mesurée (**Tableau 18**). Cette variation est liée aux pressions et vitesses de la raclette qui varient entre chaque essai puisque le passage de la raclette est manuel.

Tableau 18 : Mesures d’épaisseurs de couches $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ déposées par sérigraphie

Mesh	325		165			
Nombre de dépôts	1	1	2	2	2	2
Séchage après chaque dépôt	T_{amb} 2h	T_{amb} 2h	Sans séchage	T_{amb} 2h	40°C 1h	90°C 10min
Epaisseur (μm)	8 ± 1	17 ± 2	8 ± 1	12 ± 2	17 ± 2	NA

Un seul dépôt ne permet pas d’obtenir l’épaisseur visée de $30\mu\text{m}$. Pour atteindre des épaisseurs plus importantes sans modifier la formulation de l’encre, un processus de dépôts successifs avec séchage entre chaque couche suivi d’une consolidation finale sont majoritairement rapportés dans la littérature. Afin de tester l’influence de l’étape de séchage entre deux dépôts, nous avons décidé de comparer les résultats issus de dépôts sans séchage intermédiaire, avec un séchage à température ambiante pendant 2 heures, un séchage à 40°C pendant 1 heure et un séchage à 90°C pendant 10 minutes. Les échantillons obtenus sont fracturés puis l’épaisseur des dépôts est mesurée sur les images MEB et reportées dans le **Tableau 18**. Sans séchage entre les couches, l’épaisseur du dépôt est de $8 \pm 1\mu\text{m}$. Avec un séchage intermédiaire à température ambiante pendant 2h et à 40°C pendant 1h, l’épaisseur du dépôt est de $12 \pm 2\mu\text{m}$ et $17 \pm 2\mu\text{m}$ respectivement. Avec un séchage plus rapide à 90°C pendant 10min, l’épaisseur du dépôt est hétérogène en épaisseur et non continu à cause de l’évaporation trop rapide du solvant. L’application de deux dépôts simultanés ne permet donc pas de doubler l’épaisseur. Ce phénomène est dû au fait que le deuxième passage étale la couche inférieure, car celle-ci n’adhère pas suffisamment au substrat. En réalité, pour obtenir des résultats optimaux, il serait nécessaire de régler l’espace entre l’écran et le substrat ainsi que la pression exercée par la raclette, mais cela n’est pas possible avec l’équipement actuel.

Pour s’adapter au mieux à la configuration du banc de sérigraphie à disposition, et notamment éviter l’étalement de la première couche lors du dépôt de la seconde, il est nécessaire de consolider la première couche à une température intermédiaire avant de déposer une seconde couche. Pour obtenir un dépôt final de $30\mu\text{m}$, un mesh de 165 est utilisé pour déposer la première couche qui est séchée à une température de 40°C pendant une heure puis consolidée à une température de 1050°C pendant deux heures. Ensuite, une seconde couche

est déposée en utilisant également un mesh de 165, puis séchée à 40°C pendant une heure. Cet empilement est enfin traité thermiquement à 1150°C pendant deux heures. Les images du dépôt (**Figure 87**) montrent un dépôt homogène de 30µm d'épaisseur, couvrant et poreux conforme au cahier des charges.

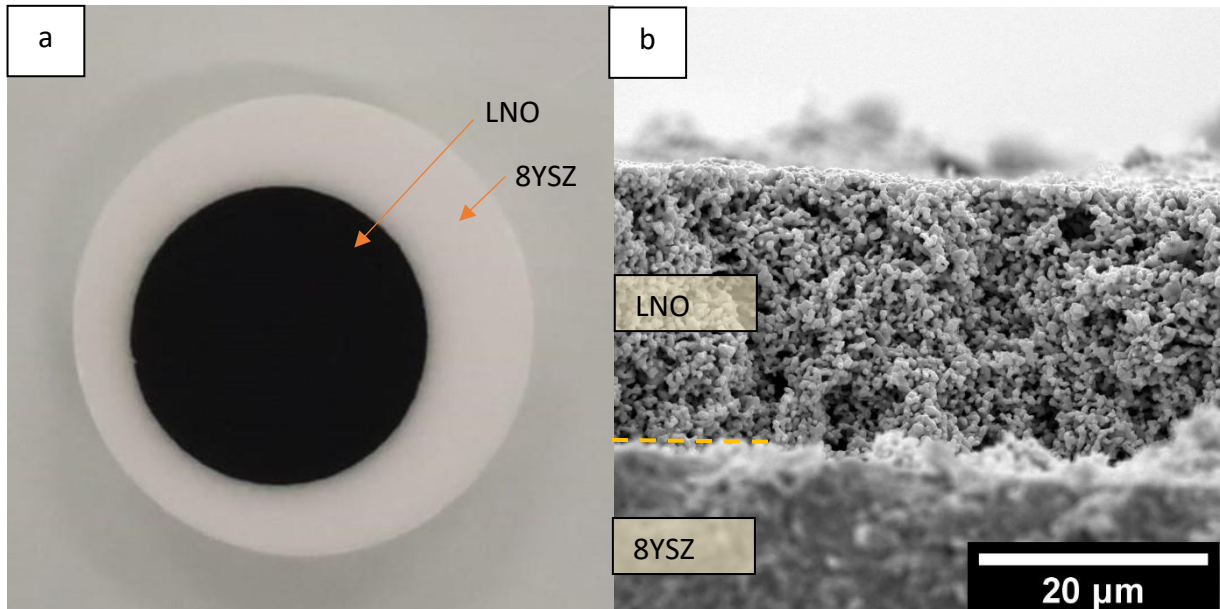


Figure 87 : (a) Photo du dépôt de cathode par sérigraphie sur une pastille de 8YSZ et (b) image MEB en tranche du dépôt.

IV.2 Préparation et caractérisations de la cellule simplifiée

a) Préparation de la cellule

Une fois optimisée, la méthode de dépôt par sérigraphie de la cathode est appliquée cette fois sur la demi-cellule anodique, contenant l'électrolyte et l'anode fonctionnelle en veillant à centrer au maximum le dépôt. La **Figure 88** présente l'image de la cellule du côté de la cathode ainsi que l'image MEB de sa tranche.

La température de consolidation de la cathode étant largement inférieure à celle de consolidation et densification de la demi-cellule anodique, aucune variation n'est observée sur cette dernière.

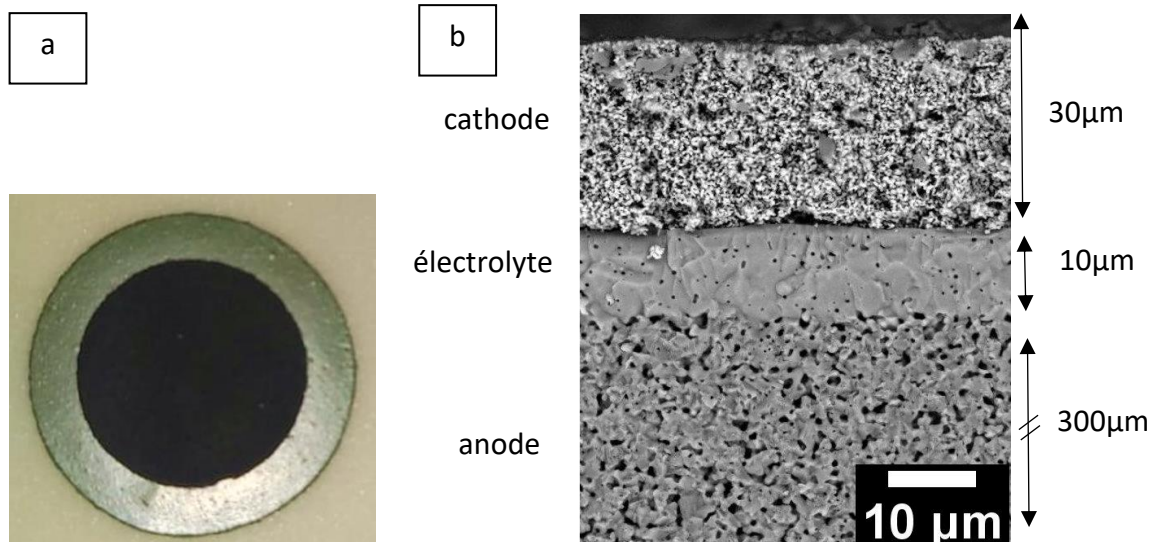


Figure 88 : (a) Photographie de la cellule entière contenant la cathode, l'électrolyte et l'anode fonctionnelle et (b) image MEB de la tranche de la cellule.

Pour conclure cette étude, une méthode de dépôt de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ par sérigraphie a été développée à l'aide d'un banc manuel. Une encre a été préparée en mélangeant et dégazant le véhicule (éthylcellulose et terpinéol) et la poudre à l'aide d'un mélangeur planétaire centrifugeur, permettant d'obtenir une encre rhéofluidifiante adaptée à la sérigraphie. Le dépôt successif de deux couches avec une étape intermédiaire de séchage et de consolidation, suivi d'une consolidation finale permet d'obtenir une couche poreuse d'une épaisseur de 30 μm. Finalement, une cellule complète a été fabriquée, comprenant une cathode de 30 μm, un électrolyte de 10 μm et une anode fonctionnelle de 300 μm, ici agissant aussi en tant que support mécanique de la cellule. Pour valider le procédé de coulage séquentiel de barbotines aqueuses, les propriétés électrochimiques des cellules doivent être évaluées, tout en tenant compte que cette configuration n'est pas optimale sans couche barrière de diffusion ni couche d'anode structurale.

b) Tests électrochimiques et caractérisations post-mortem

Afin de vérifier la qualité des interfaces et l'adéquation des microstructures obtenues (dense pour l'électrolyte ; porosité ouverte pour les électrodes), des tests électrochimiques de la cellule anode support dans une configuration minimale (sans dissociation anode structurale / fonctionnelle ni couche barrière de diffusion) sont effectués. Ces tests sont réalisés en utilisant le banc de test Fiaxell suivant la procédure de montage décrite dans l'annexe.

Dans un premier temps, la cellule élaborée correspondant au précurseur oxyde du compartiment anodique (NiO/8YSZ), un traitement thermique est appliqué de façon à réduire sélectivement NiO pour obtenir le cermet Ni/YSZ. Pour cela, La cellule est chauffée à une température de 800°C, avec un débit de 400 mL/min d'air du côté de la cathode et d'azote du côté de l'anode. Progressivement, l'azote est remplacé par de l'hydrogène jusqu'à atteindre un débit stable à 400mL/min de 100% d'hydrogène. La tension à circuit ouvert (OCV) est mesurée tout au long du procédé de réduction pour atteindre le régime stationnaire de la cellule quand le cermet est obtenu (NiO réduit en Ni). L'OCV atteint une valeur stabilisée de 0,94V. La valeur théorique de l'OCV peut être calculée à partir de la loi de Nernst. Par exemple, pour une température de 800°C, l'OCV est de 1,1V ¹⁶.

La courbe courant-tension (i/V) est ensuite tracée en imposant le potentiel et en mesurant le courant circulant dans la pile (**Figure 89**). Le potentiel diminue avec l'augmentation de la densité de courant, ce qui reflète le fonctionnement de la cellule par l'apparition de résistances. En utilisant la pente de cette courbe, la résistance de la cellule SOFC, connue sous le nom de résistance spécifique (ASR - Area Specific Resistance), est calculée. Dans ce cas, l'ASR est mesurée à $1,9\Omega.cm^2$, ce qui est relativement élevé comparé à des cellules commerciales ($0,2$ à $1\Omega.cm^2$) mais cohérent au vu de l'absence d'optimisation de cette première cellule.

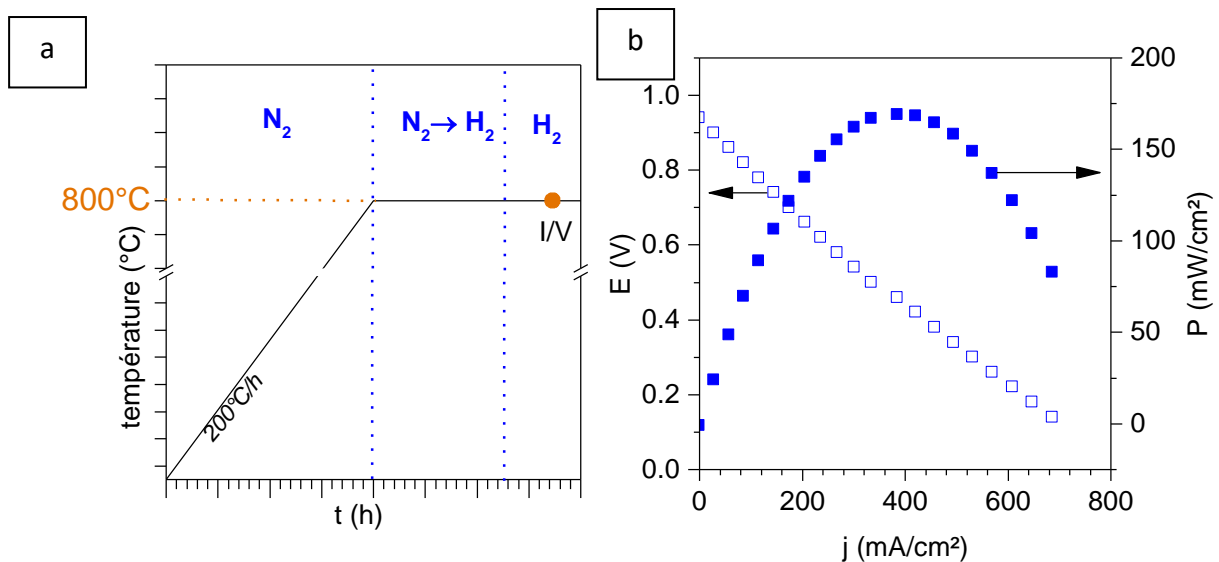


Figure 89 : a) Profil thermique et distribution des gaz et b) Courbes i/V et i/P de la cellule LNO/8YSZ/NiO-YSZ à 800°C.

La courbe tension/puissance i/P peut être ensuite calculée à 800°C. Le point de puissance maximale (P_{\max}) correspond au point de la courbe j/V où la puissance électrique générée par la cellule est la plus élevée et permet de déterminer les conditions de fonctionnement les plus efficaces pour la cellule. Dans notre cas, à ce point, la puissance est de 170 mW/cm² à une tension de 0,45V.

Il convient de noter que cette performance, bien qu'elle soit inférieure à celle rapportée dans la littérature (1W/cm² pour les meilleures cellules SOFC), permet de valider le protocole de mise en forme. La perte de performance observée est attribuable à la fois à l'optimisation du design de cette première cellule et des conditions de test. Pour ce dernier point, il faut rappeler (**annexe**) que le scellement est réalisé seulement par compression de la cellule entre des feuilles d'aluminosilicate.

Après test, la cellule est retirée du banc de mesure et analysée par diffraction des rayons X sur chaque face (**Figure 90**). Du côté cathode, l'indexation du diffractogramme démontre la présence majoritaire de la phase $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (JCPDS: 01-072-1241) mélangée avec la phase pyrochlore $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (JCPDS: 01-073-0444). La formation de la phase pyrochlore est liée à la réaction intervenant lors de la consolidation de l'interface entre l'électrolyte 8YSZ et la cathode LNO. Dans cette première cellule, aucune barrière de diffusion n'ayant été ajoutée la formation de cette phase secondaire isolante était attendue. Du côté anode, on observe la présence de la phase conductrice ionique 8YSZ, de la phase conductrice électronique Ni, ainsi que de l'oxyde de nickel NiO.

La présence de NiO résiduel indique que tout l'oxyde de nickel n'a pas été réduit en nickel métal. Ce phénomène peut être expliqué par deux raisons. D'une part, le scellement dans le banc de test n'étant pas optimal, la présence partielle d'oxygène ne peut être exclue entraînant une limitation de la réduction de NiO. D'autre part, la quantité de précurseur oxyde de la barbotine de l'anode n'ayant pas été optimisée, la diffusion de l'hydrogène au sein de l'ensemble du volume de l'anode peut être limitée.

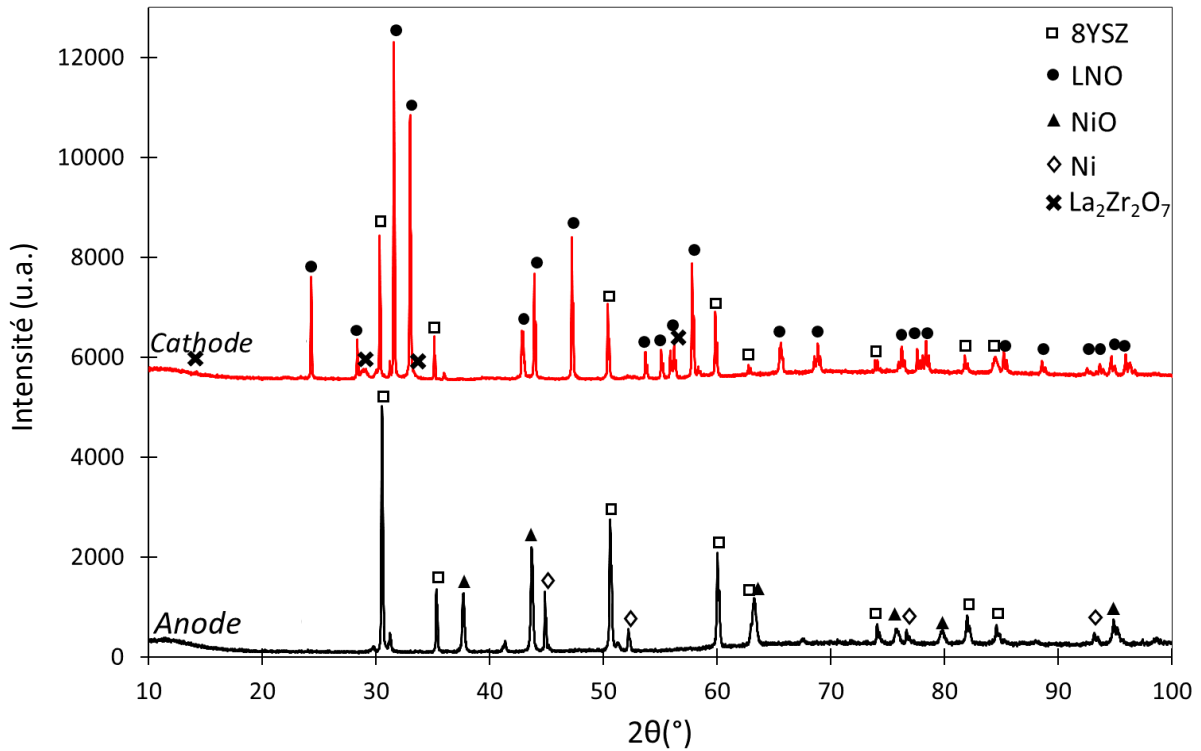


Figure 90 : Diffractogrammes de rayons X réalisés sur la cellule LNO/8YSZ/NiO-YSZ après test.

IV.3 Cellule avec couche barrière de diffusion

Pour éviter la formation de la phase pyrochlore $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ observée pendant la consolidation du dépôt de cathode, une couche barrière de diffusion doit être placée à l'interface cathode/électrolyte. Pour rappel, la couche barrière de diffusion doit être inerte vis-à-vis du matériau de la cathode (LNO) et de l'électrolyte (8YSZ), isolant électronique et avoir une conduction ionique de l'ordre de 10^{-2} S/cm^2 à la température de fonctionnement de la cellule (environ 800°C). La couche barrière de diffusion doit être dense pour éviter tout contact LNO/8YSZ et la plus fine possible pour limiter la résistance ohmique associée. Si conventionnellement, la couche barrière est déposée par sérigraphie sur la couche d'électrolyte puis traitée thermiquement pour la consolider, nous avons décidé de tester la possibilité de l'intégrer directement lors du coulage séquentiel afin de produire une bande multicouche dont un seul traitement thermique permettrait d'obtenir le précurseur oxyde de la demi-cellule anodique complète c'est-à-dire incluant l'anode, l'électrolyte et aussi la barrière de diffusion.

IV.3.1 Mise en forme par coulage en bande séquentiel

a) Multicouche 10GDC/8YSZ/NiO-8YSZ

La formulation optimisée de la barbotine à base de 10GDC (cf **Chapitre III**) est utilisée et, pour respecter l'homogénéité des épaisseurs (coulage séquentiel inversé), est coulée en premier sur le film antiadhésif (épaisseur 30 μ m). Sans séchage intermédiaire la barbotine de 8YSZ puis la barbotine du composite NiO/8YSZ sont coulées avec des hauteurs de lame respectivement de 40 μ m et 1200 μ m. Après séchage à température ambiante pendant 12h, une bande multicouche flexible (**Figure 91.a**) et suffisamment résistante pour être découpée à la forme souhaitée sans se fissurer (**Figure 91.b**) est obtenue.

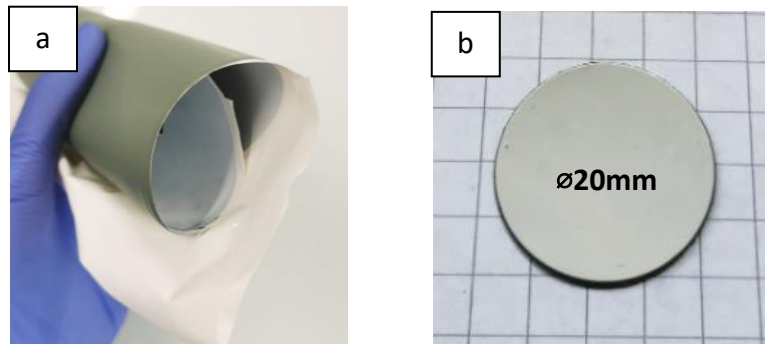


Figure 91 : (a) Image de la bande tricouche crue contenant la couche 10GDC, 8YSZ et NiO-8YSZ et (b) échantillon découpé à 20mm de diamètre.

Le traitement thermique dont le profil représenté **Figure 77** a été optimisé pour les échantillons bicouche (déliantage et frittage à 1450°C pendant 2h), sans charge de frittage est utilisé. L'échantillon ainsi obtenu apparaît déformé (**Figure 92.a**) et une délamination importante des couches les plus fines est observée. Les images MEB (**Figure 92.b et c**) montrent une couche de GDC de 15 μ m d'épaisseur, poreuse et partiellement délaminée. De ces observations, on peut conclure que le procédé de traitement thermique utilisé n'est pas adapté et qu'afin de diminuer l'épaisseur de cette couche, une hauteur de lame la plus faible possible devra être privilégiée.

Le phénomène de délamination peut être interprété à partir des différences de coefficients d'expansion thermique et de retrait déterminés précédemment lors de l'étude des monobandes de GDC et YSZ (**Chapitre III**). Le CET de 10GDC ($12,5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$) est 24% plus élevé

que celui déterminé pour 8YSZ ($10,1 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$) et la différence de retrait radial est de 11% entre 10GDC (25% de retrait) et 8YSZ (36% de retrait).

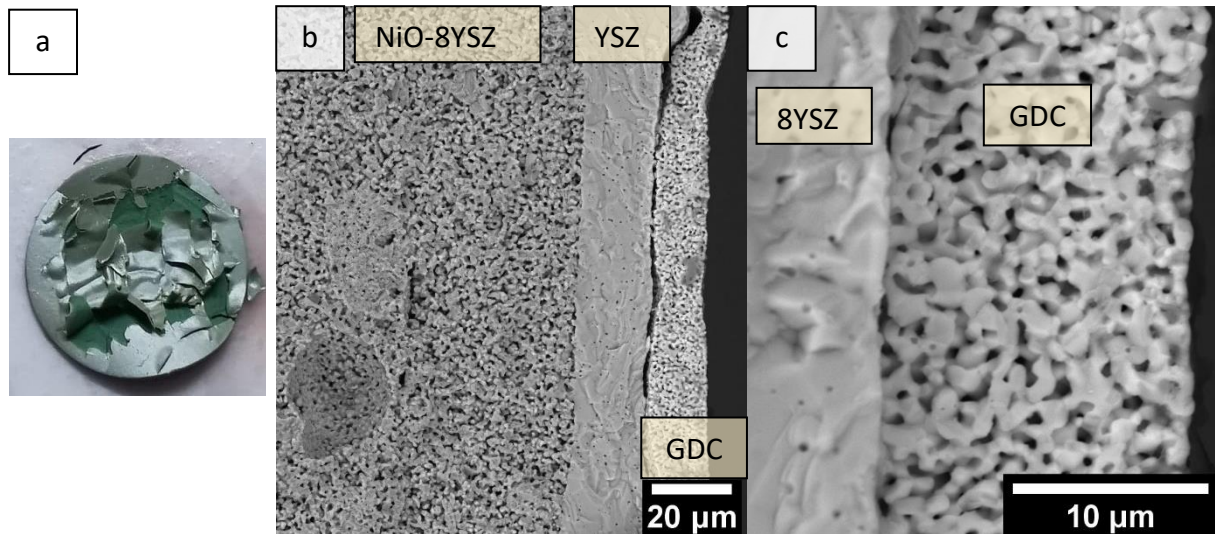


Figure 92 : (a) Image de la demi-cellule 10GDC/8YSZ/AF après cofrittage à 1450°C pendant 2h et (b) et (c) images MEB de la tranche de l'échantillon.

b) Ajout d'un composite 10GDC/8YSZ

Afin de résoudre le problème de délamination, nous avons décidé de nous inspirer de l'interface électrolyte/anode. Dans ce cas, l'électrolyte 8YSZ présent dans les deux couches forme un squelette commun assurant la cohésion de l'ensemble et évitant la délamination. Pour transposer cela au cas de l'interface 10GDC/8YSZ, la création d'un gradient de composition et donc de comportement thermomécanique entre la couche de 8YSZ et 10GDC a été envisagé. Plus précisément, un vrai gradient de composition étant difficile à réaliser, l'ajout d'une couche composite 10GDC-8YSZ à leur interface est envisagé.

Une nouvelle barbotine du composite 10GDC-8YSZ est dans un premier temps formulée en utilisant la même composition que la barbotine d'électrolyte et de la couche barrière. Le mélange de poudre 8YSZ-10GDC est préparé en proportion massique 1:1 dans un mélangeur tridimensionnel pendant 1h. La poudre est ensuite dispersée, liantée et dégazée au mélangeur planétaire centrifugeur avec les méthodes de préparation déjà optimisées auparavant.

Le comportement rhéologique de la barbotine 10GDC-8YSZ est caractérisé pour valider son aptitude au coulage en bande. Un rhéomètre avec un module de type plan-plan (disques de 25mm) mesure la viscosité en fonction du taux de cisaillement de 1 à 1000s^{-1} . La **Figure 93**

montre que la viscosité diminue avec le taux de cisaillement en passant de 0,65Pa.s à 37mPa.s à 1 et 1000s⁻¹ respectivement. La barbotine possède donc un caractère rhéofluidifiant similaire à celui des barbotines de 8YSZ, 10GDC et NiO-8YSZ, ce qui permettra de la couler à l'épaisseur souhaitée et que sa forme soit conservée au séchage.

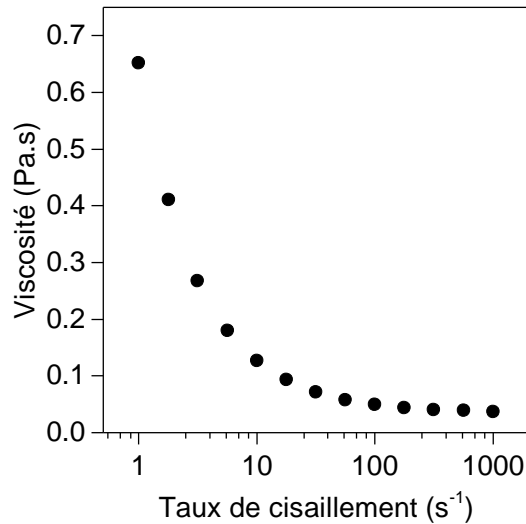


Figure 93 : Evolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement de la barbotine pour la couche composite 10GDC-8YSZ

Le procédé de mise en forme ensuite envisagé consiste à réaliser un coulage séquentiel de quatre barbotines différentes. La barbotine de la couche barrière en 10GDC est coulée à une épaisseur de 15 μm , épaisseur minimale avec l'appareillage disponible, de même que la nouvelle barbotine du composite 10GDC-8YSZ. Les hauteurs de coulées des autres barbotines sont inchangées à 40 μm et 1200 μm pour respectivement la barbotine d'électrolyte et d'anode fonctionnelle NiO-8YSZ. La bande multicouche est séchée à température ambiante et découpée. Ces échantillons sont ensuite déliantés et cofrittés à 1450°C pendant 2 heures et pour maintenir leur planéité, l'influence de l'ajout d'une charge allant de 1,6 à 3,8 g/cm² est étudiée.

La **Figure 94** illustre les demi-cellules obtenues après cofrittage. Aucune délamination n'étant observée, la couche composite semble avoir accommodé les contraintes liées aux différences de retrait entre 8YSZ et 10GDC en créant un gradient de composition et donc de comportement thermomécanique à leur interface.

L'ajout d'une charge permet de maintenir la planéité de l'échantillon dès $1,6\text{g}/\text{cm}^2$ appliqué mais à partir de $2,3\text{g}/\text{cm}^2$, des fissures apparaissent en surface de la couche de GDC, jusqu'à ce qu'elles soient complètement traversantes à partir de $2,7\text{g}/\text{cm}^2$.



Figure 94 : Image des demi-cellules anodiques multicouches (couche barrière et couche composite incluses) après frittage sans et avec différentes charges de frittage

L'échantillon obtenu avec une charge de $1,6\text{g}/\text{cm}^2$ est fracturé puis analysé au MEB en tranche et en surface (**Figure 95**). Tout d'abord, en accord avec les observations précédentes, l'interface anode/électrolyte présente des ponts de frittage suggérant une très bonne adhérence et des microstructures denses et poreuses adaptées respectivement pour l'électrolyte et l'anode (**Figure 95.b**). En section transversale, le tricouche composé de l'électrolyte, du composite et de la couche barrière mesure $40\ \mu\text{m}$ d'épaisseur est identifié. Les trois couches ne se différencient pas, ce qui indique une adhérence parfaite entre elles et une accommodation optimale des contraintes thermomécaniques.

Cependant, la partie supérieure du tricouche, côté électrode à air, présente une porosité importante, avec des pores pouvant atteindre $5\ \mu\text{m}$ de diamètre, observables à la fois en surface et en tranche. La couche barrière 10GDC et la couche composite 10GDC/8YSZ étant trop poreuses une augmentation de résistance ohmique est attendue et affectera les performances de la cellule.

Afin de remédier à ce problème, la formulation de la barbotine notamment en augmentant la charge de poudre et l'adaptation du traitement thermique a été testé.

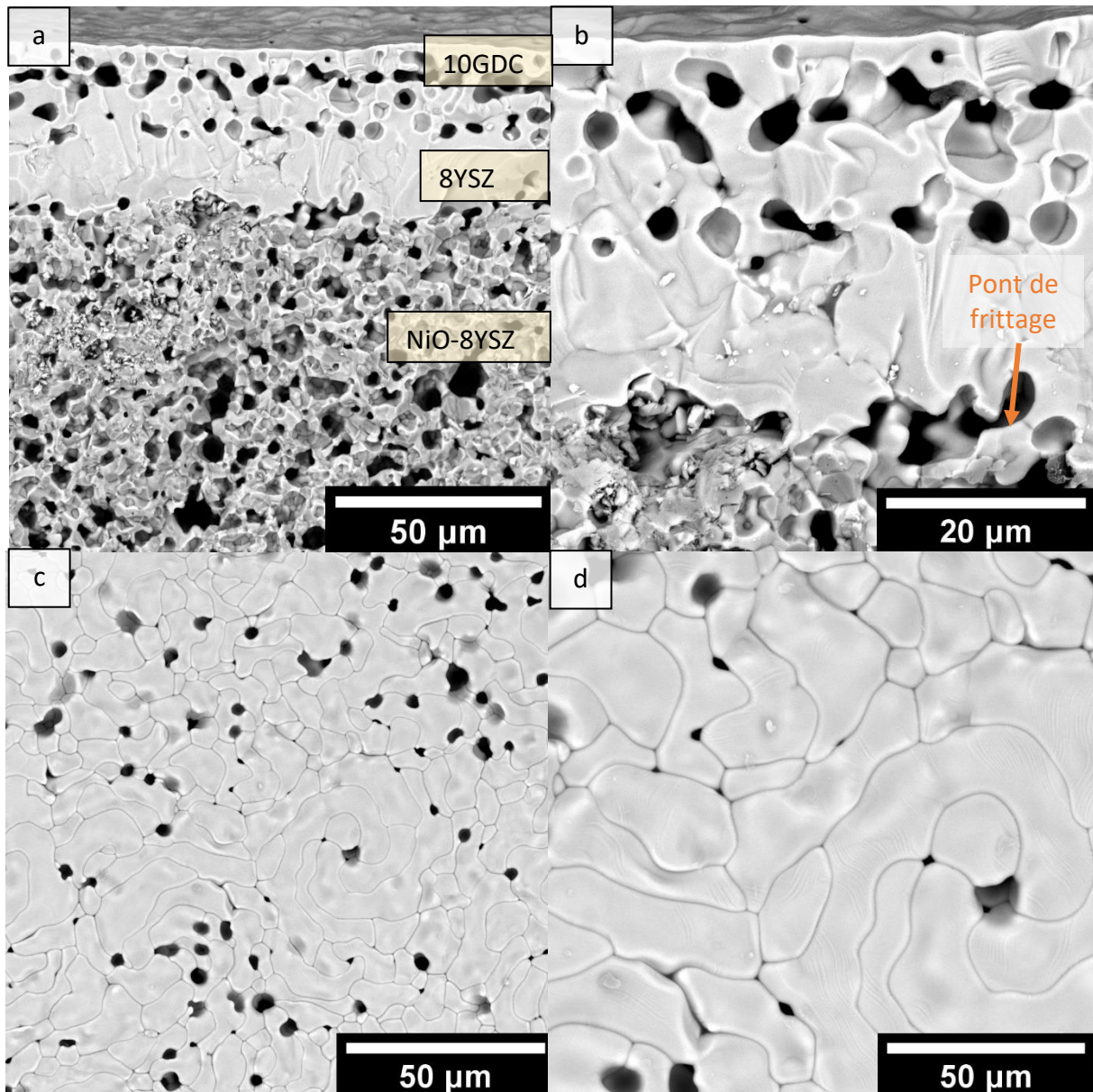


Figure 95 : Images MEB BSE de la demi-cellule anodique contenant 10GDC/10GDC-8YSZ/8YSZ/NiO-YSZ, **(a)** et **(b)** en tranche et **(c)** et **(d)** en surface de la couche barrière cofrittée à 1450°C pendant 2h.

c) Optimisation de la formulation de la barbotine

Dans un premier temps, des ajustements sont effectués sur la formulation en déterminant la quantité maximale de poudre pouvant être ajoutée avant d'observer des phénomènes d'agglomération. Des barbotines présentant différents taux de charge compris entre 47% (formulation initiale) et 57% sont élaborées. Un examen visuel à chaque étape du procédé de préparation de la barbotine ainsi qu'une coulée de la barbotine à une hauteur de lame de

15 μm mettent en évidence la formation d'agglomérats pour des taux de charge supérieurs à 49,5%. Une formulation optimale est ainsi déterminée pour une composition à 49,5%_{mass} de poudre dans la barbotine tout en respectant les ratios entre la poudre, les additifs organiques et le solvant précédemment mentionnés.

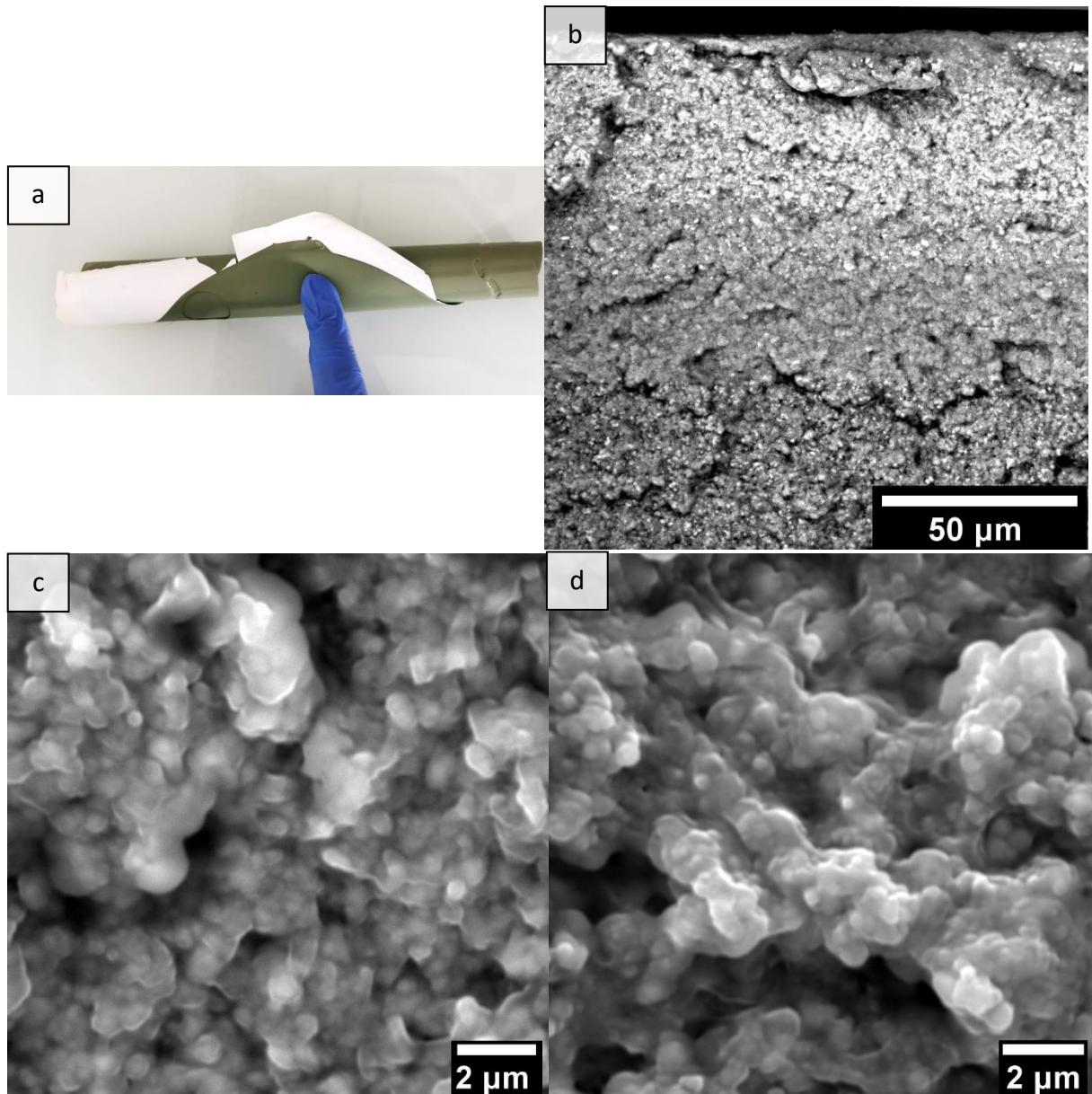


Figure 96: (a) Photographie de la bande crue quadricouche (10GDC/10GDC-8YSZ/8YSZ/NiO-YSZ), et images MEB (b) de sa tranche et de la surface (c) côté couche barrière et (d) côté anode.

La même procédure de coulage séquentiel en quatre couches est appliquée en utilisant la barbotine reformulée et conservant les hauteurs de lame. Après séchage, une bande flexible

d'une épaisseur de 1050µm est obtenue, pouvant être découpée selon les besoins (**Figure 96.a**). Avant le traitement thermique, la bande multicouche crue est examinée au MEB. Comme le montre la **Figure 96.b**, au sein de la bande multicouche crue le tricouche 10GDC/10GDC-8YZ/8YSZ d'une épaisseur totale de 90µm ne présente aucune délamination, fissures ou bulles piégées. De plus, ce tricouche (**Figure 96.a**) et l'anode (**Figure 96.b**) sont poreux et toutes les particules d'oxydes sont enrobées par le liant et le plastifiant formant un réseau polymérique dans l'ensemble du volume de la bande expliquant sa flexibilité.

d) Optimisation du traitement thermique

Des échantillons de 24mm de diamètre sont prélevés à l'emporte-pièce et, traités thermiquement sous charge (1,9 g/cm²) pendant 2h à une température soit de 1450 °C soit de 1500 °C. L'analyse visuelle (non présentée) indique que tous les échantillons obtenus sont plats et la mesure du diamètre permet de déterminer un retrait de 30% (17mm de diamètre). Les images MEB obtenues en coupe (**Figure 97 a, b**) et en surface de la couche barrière (**Figure 97 c, d**) montrent que quel que soit le traitement thermique, aucune délamination n'est observée.

Un électrolyte dense d'épaisseur 20 µm et une couche anodique poreuse d'épaisseur 530 µm sont obtenus. La seule différence réside dans l'épaisseur et la microstructure de la couche barrière : plus la température de cofrittage est élevée, plus la couche devient dense en accord avec une amélioration du frittage et donc de la densification.

Une augmentation de seulement 50°C de la température maximale de traitement thermique permet ainsi de réduire drastiquement la porosité. Cette influence de l'augmentation de température se retrouve aussi sur la taille des grains qui, estimée par la méthode des intercepts, augmente de $1,51 \pm 0,04$ µm dans l'échantillon cofritté à 1450 °C à $1,94 \pm 0,06$ µm dans l'échantillon cofritté à 1500 °C, ce qui représente une augmentation de 29 % de la taille des grains.

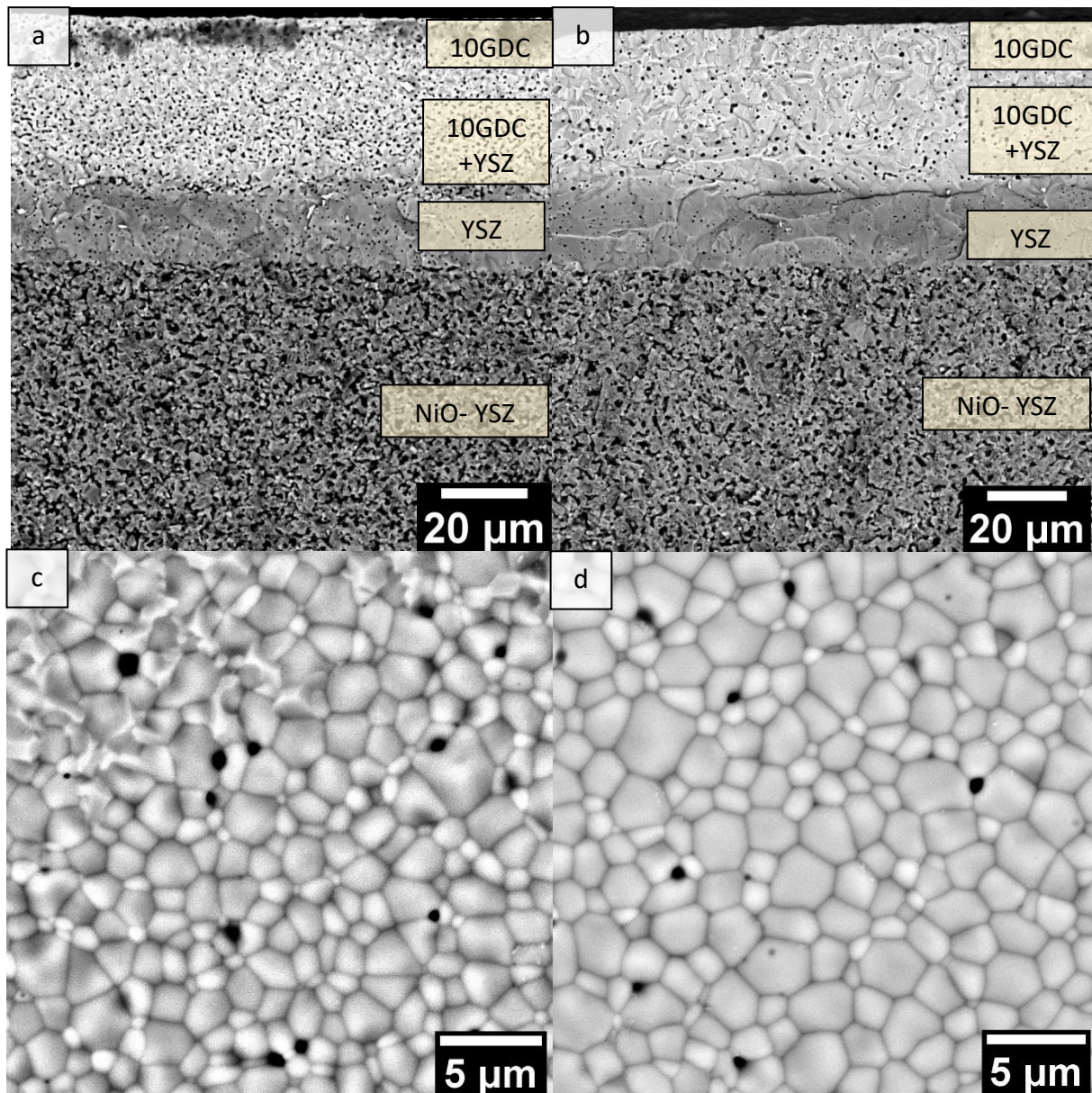


Figure 97 : Images MEB BSE de la demi-cellule anodique contenant le tricouche d'électrolyte (10GDC/10GDC-8YSZ/8YSZ) + AF cofrittée à 1450°C – 2h **(a)** en tranche et **(c)** en surface et à 1500°C – 2h **(b)** en tranche et **(d)** en surface.

L'augmentation de température pouvant exacerber la diffusion des espèces, une analyse EDS est réalisée sur la section transversale de la demi-cellule anodique frittée, L'évolution du profil de composition en fonction de la localisation au sein de la cellule reportée en **Figure 98** montre que la quantité de cérium, élément traceur du 10GDC, reste stable sur 20μm puis diminue linéairement sur 45μm. A partir de cette zone, la quantité de nickel, qui était nulle sur les 45 premiers microns, augmente linéairement. La quantité de zirconium, élément traceur de 8YSZ,

est d'abord nulle sur les 25 premiers microns puis augmente linéairement jusqu'à atteindre un maximum à 47 μm puis diminue légèrement pour rejoindre la quantité de nickel. Les données EDX indiquent ainsi une variation progressive de chaque élément en accord avec les compositions des différentes couches sans interdiffusion significative.

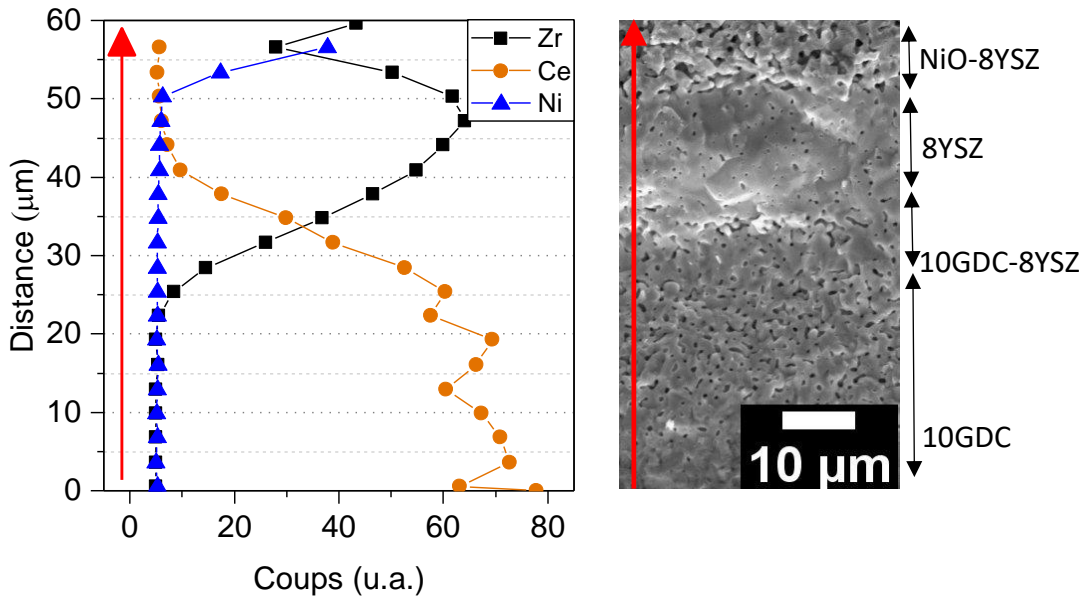


Figure 98 : Scan linéaire EDX sur la tranche de la demi-cellule anodique cofrittée à 1500°C pendant 2h.

Le diffractogramme des rayons X de la demi-cellule anodique cofrittée à 1500°C est présenté en **Figure 99**. Côté anode, seules les phases de NiO et 8YSZ sont indexées et côté couche barrière, seule la phase 10GDC est identifiée (JCPDS : 00-048-0224).

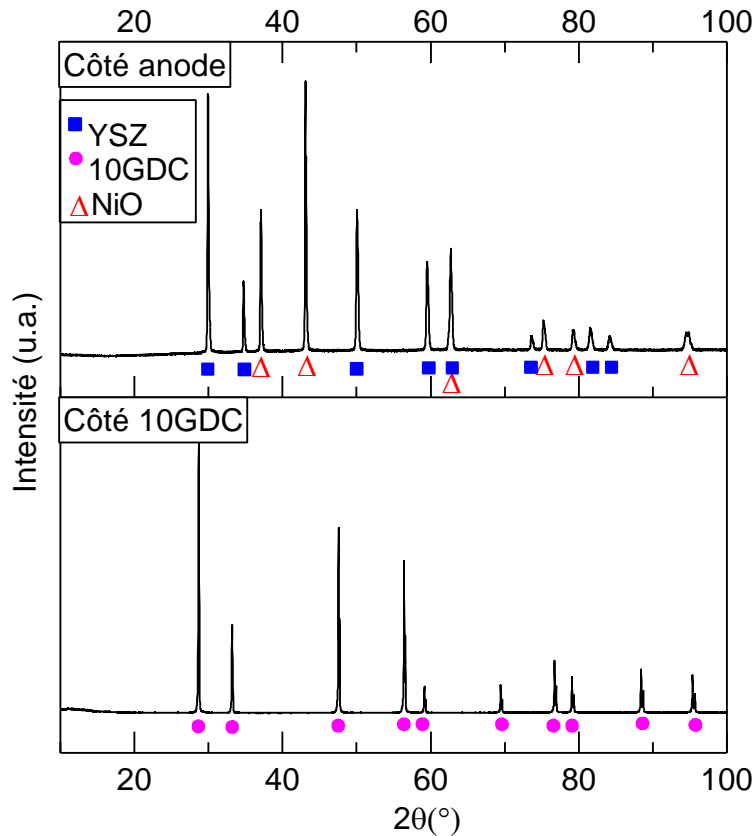


Figure 99 : Diffractogrammes de rayons X de la demi-cellule cofrittée à 1500°C contenant le tricouche d'électrolyte (10GDC/10GDC-8YSZ/8YSZ) + AF

e) Résumé

L'ajout de la couche barrière de diffusion dans le procédé de coulage séquentiel a été réalisé. La bande multicouche obtenue est flexible et résistante et peut être découpée selon la forme souhaitée. Pour éviter les problèmes de délamination entre la couche barrière de diffusion et l'électrolyte lors du traitement thermique, une couche composite 10GDC-8YSZ a été ajoutée. La barbotine de composite 10GDC-8YSZ a été formulée et son comportement rhéologique a été caractérisé. Elle présente des propriétés rhéofluidifiantes similaires aux autres barbotines utilisées, ce qui permet son coulage en bande. Les demi-cellules obtenues après cofrittage montrent une adhérence parfaite entre les couches de l'électrolyte, du composite et de la couche barrière. L'ajustement de la charge en poudre dans les barbotines de 10GDC et du composite et une augmentation de la température de frittage ont permis d'obtenir les différentes couches présentant des microstructures et densification adaptées à leur fonction tout en évitant la formation de phases secondaires ou l'interdiffusion des différents cations.

IV.3.2 Tests électrochimiques et caractérisations post-mortem

Le précurseur oxyde de la demi-cellule ainsi obtenue est complété par dépôt par sérigraphie de la couche cathodique. Ce dépôt et le traitement thermique de consolidation identique à ce qui a été précédemment décrit ne sont pas détaillés. Les cellules complètes sont montées sur le banc Fiaxell et le programme de mise en chauffe décrit en **Figure 89** est appliqué pour assurer la réduction sélective du compartiment anodique et la formation du cermet Ni-8YZ. Un test électrochimique est ensuite effectué avec le montage décrit en **Annexe**, sous air côté cathode (400mL/min) et sous hydrogène côté anode (400mL/min).

a) Demi-cellule cofrittée à 1450°C

La courbe de polarisation et la densité de puissance de la cellule frittée à 1450°C sont reportées en **Figure 100**. L'OCV est mesuré dès que l'azote est remplacé par l'hydrogène dans le compartiment anodique à la température de fonctionnement (800°C). La réduction sélective de NiO en Ni est considérée complète lorsque l'OCV est stable.

A partir de ce moment (t_0), l'OCV est meilleur que la cellule sans couche barrière de diffusion (0,94V). A 800°C, la valeur théorique de l'OCV est de 1,11V. L'écart avec la valeur mesurée, de 1,06V est attribué à des fuites dans le montage de la cellule ou des défauts dans l'électrolyte (porosité, fissures). Cet OCV augmente légèrement au cours du temps (1,09V au bout de 94h). Une mesure i/V est réalisée toutes les 24h pendant 94h. Le potentiel diminue linéairement avec la densité de courant avec une pente, représentant l'ASR, de $2,3\Omega \cdot \text{cm}^2$ à t_0 et $2,1\Omega \cdot \text{cm}^2$ à $t+94h$. La densité de puissance maximale augmente avec le temps et atteint $195\text{mW}/\text{cm}^2$ à 0,5V au bout de 94h.

L'ASR, représentant la résistance globale, est relativement élevée par rapport aux valeurs de la littérature. Cependant, il peut être attribué ici aussi aux optimisations encore nécessaires en termes de densité de couche céramique et/ou épaisseur notamment du tri-couche d'électrolyte. Si la résistance globale diminue et que les performances s'améliorent avec le temps, cela indique une certaine instabilité du système. Le matériau d'électrolyte étant stable à la température de fonctionnement, l'augmentation de l'OCV ne peut être attribuée qu'au montage du banc de test. Toutefois, par rapport à la cellule sans couche barrière de diffusion ni composite, un gain de performance de 15% est constaté. Ainsi, la couche barrière de

diffusion remplit efficacement son rôle en permettant le transfert de charge à l'interface cathode/électrolyte.

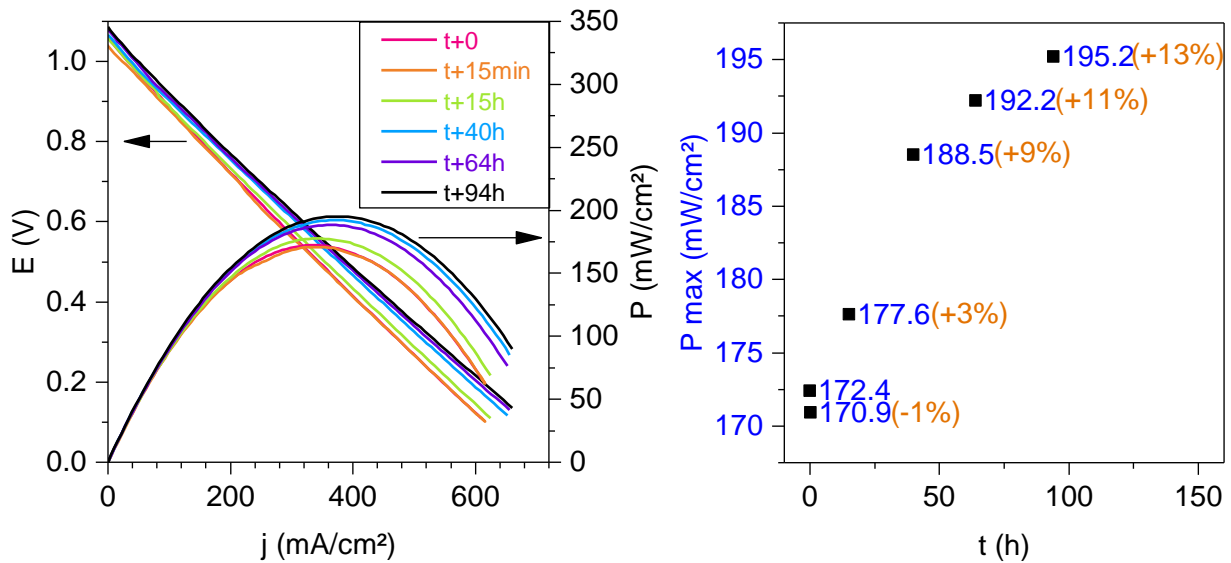


Figure 100 : Courbes i/V et i/P et évolution de la densité de puissance maximale à 800°C de la cellule tricouche d'électrolyte (10GDC-composite-8YSZ) + AF frittée à 1450°C

b) Demi-cellule cofrittée à 1500°C

De la même façon, le précurseur oxyde de la demi-cellule anodique cofrittée à 1500°C est complété par dépôt par sérigraphie de la cathode et testée dans le banc Fiaxell. Cette fois-ci, une optimisation du profil thermique de mise en fonctionnement est étudiée notamment pour tenter d'optimiser la réduction sélective du NiO et parfaire la formation du cermet Ni-YSZ sur l'ensemble du volume de l'anode. Après un chauffage de $200^{\circ}\text{C}/\text{h}$ jusqu'à 700°C , l'azote est progressivement remplacé par de l'hydrogène côté anode. Lorsque l'OCV est stable, la courbe de polarisation est tracée. La cellule est ensuite chauffée jusqu'à 750°C à une vitesse de $300^{\circ}\text{C}/\text{h}$ pour réaliser une nouvelle mesure i/V . Ce protocole est répété pour une température de fonctionnement de 800°C . Les données des courbes de polarisation et de puissance sont reportées dans la **Figure 101** et dans le **Tableau 19**.

L'OCV diminue de 1,05 à 1,02V lorsque la température passe de 700 à 850°C , ce qui pourrait être négligeable mais qui est conforme aux équations thermodynamiques. L'ASR calculé est de $1,7\Omega\cdot\text{cm}^2$ à 700°C , diminue à $1,0\Omega\cdot\text{cm}^2$ à 750°C jusqu'à atteindre $0,8\Omega\cdot\text{cm}^2$ à 800°C . Les densités de puissance augmentent de 144, 225 à $319\text{mW}/\text{cm}^2$ respectivement aux

températures de 700, 750 à 800°C. L'augmentation des performances et la diminution de la résistance globale avec la température est également en accord avec l'activation thermique de la conduction ionique.

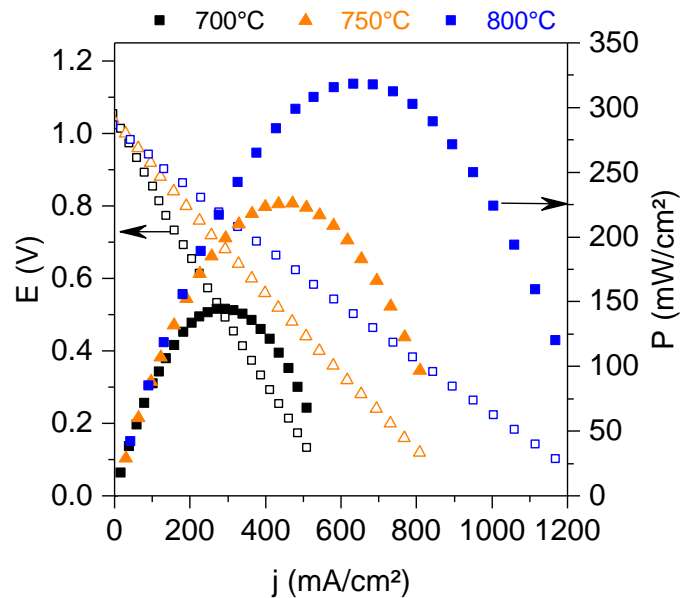


Figure 101 : Courbe i/V et i/P de la cellule tricouche d'électrolyte (10GDC-composite-8YSZ) + AF frittée à 1500°C

L'augmentation de la densité de puissance maximale de 15% entre les échantillons cofrittés à 1450 ou 1500°C semble être associée à la diminution de l'ASR de 2,3 à 0,8 Ω/cm^2 à 800°C. Cette diminution de la résistance globale est attribuable à la réduction de la porosité dans le tricouche d'électrolyte, en particulier dans la couche barrière de diffusion observée par l'augmentation de seulement 50°C de la température de cofrittage.

Tableau 19 : Résultats résumés du test électrochimique de la cellule avec tricouche d'électrolyte cofrittée à 1500°C

	700°C	750°C	800°C
OCV (V)	1,05	1,04	1,02
P_{\max} (mW/cm ²)	144 à 0,5V	227 à 0,5V	319 à 0,5V
ASR ($\Omega.\text{cm}^2$)	1,7	1,0	0,8

c) Analyses post-mortem

Les cellules testées sont fracturées puis examinées au MEB. Les images MEB obtenues en tranche sur la cellule cofrittée à 1450°C (**Figure 102**) montrent une anode poreuse de 300µm et un tricouche d'électrolyte (10GDC+8YSZ) de 80µm (**Figure 102.a**). La focalisation sur l'interface entre la couche de 8YSZ et le substrat anodique (**Figure 102.b**) montre que le tricouche d'électrolyte, en particulier l'interface entre les trois couches, est intact.

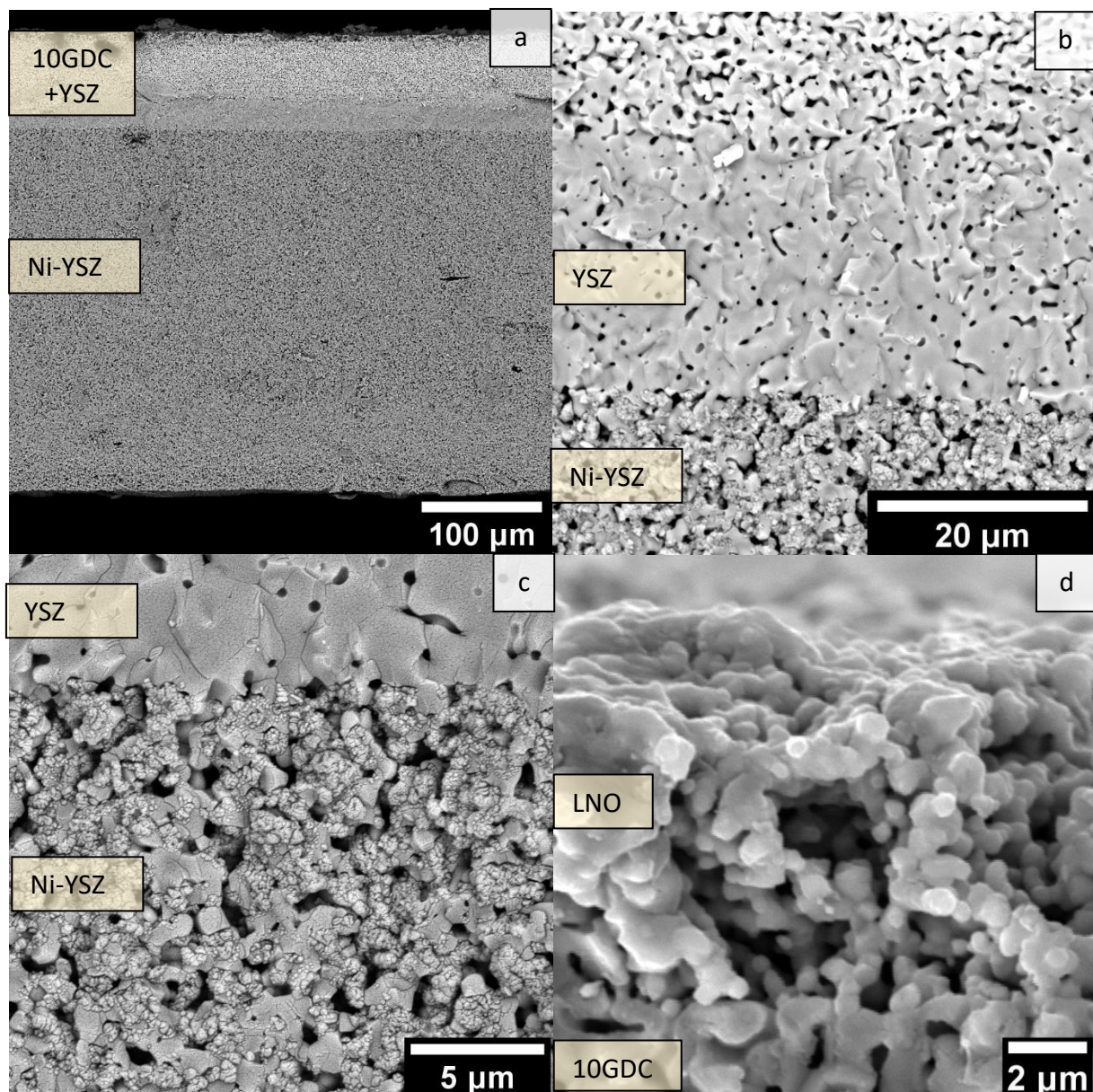


Figure 102 : Images de la cellule tricouche d'électrolyte (10GDC-composite-8YSZ) + AF frittée à 1450°C après test électrochimique : **(a)** MEB BSE cellule entière, **(b et c)** MEB SE interface électrolyte/anode **(d)** MEB SE interface cathode/couche barrière.

Plusieurs ponts de frittage entre les grains de zircono de l'anode (de 2 μ m de diamètre) et ceux de l'électrolyte sont clairement identifiés. Les grains de Ni, de taille plus petite, sont agglomérés à la surface des grains de zircono de l'anode. La cathode LNO d'épaisseur 10 μ m, apparaît poreuse avec des grains de l'ordre du micromètre qui se présentent parfois sous forme d'agglomérats (**Figure 102.c**).

Quelques ponts de frittage entre les grains de LNO et de 10GDC témoignent de la bonne adhésion de la couche cathodique. La couche de LNO a une épaisseur plus faible que celle attendue (10 contre 30 μ m) mais cette différence peut s'expliquer par le démontage de la cellule. Lorsque la grille d'or est désolidarisée de la cellule ; une certaine quantité de LNO peut-être arrachée et reste à la surface de la grille d'or.

De la même façon, les images MEB d'une fracture de la cellule cofrittée à 1500°C et testée dans le banc Fiaxell de 700 à 800°C sont présentées **Figure 103**.

Leur examen montre que toutes les couches sont intactes sans aucune délamination ou fissures. Toutes les interfaces sont bien délimitées indiquant la stabilité de chaque couche et de leurs interfaces. L'examen des images MEB reportées **Figure 103.a** et **Figure 103.b** montre une couche poreuse de 30 μ m d'épaisseur de LNO sur une couche homogène en épaisseur (80 μ m) du tricouche d'électrolyte (8YSZ, composite 10GDC-8YSZ et 8YSZ). L'image MEB en électrons rétrodiffusés de l'interface entre l'anode et l'électrolyte (**Figure 103.c**) montre des grains de Ni sur la structure poreuse de 8YSZ d'une épaisseur 530 μ m. Les images MEB de la surface de l'anode (**Figure 103.d**) confirment la présence de deux constituants identifiés comme des grains agglomérés de Ni et des grains de 8YSZ de 2 μ m de diamètre environ ainsi que la présence d'une porosité.

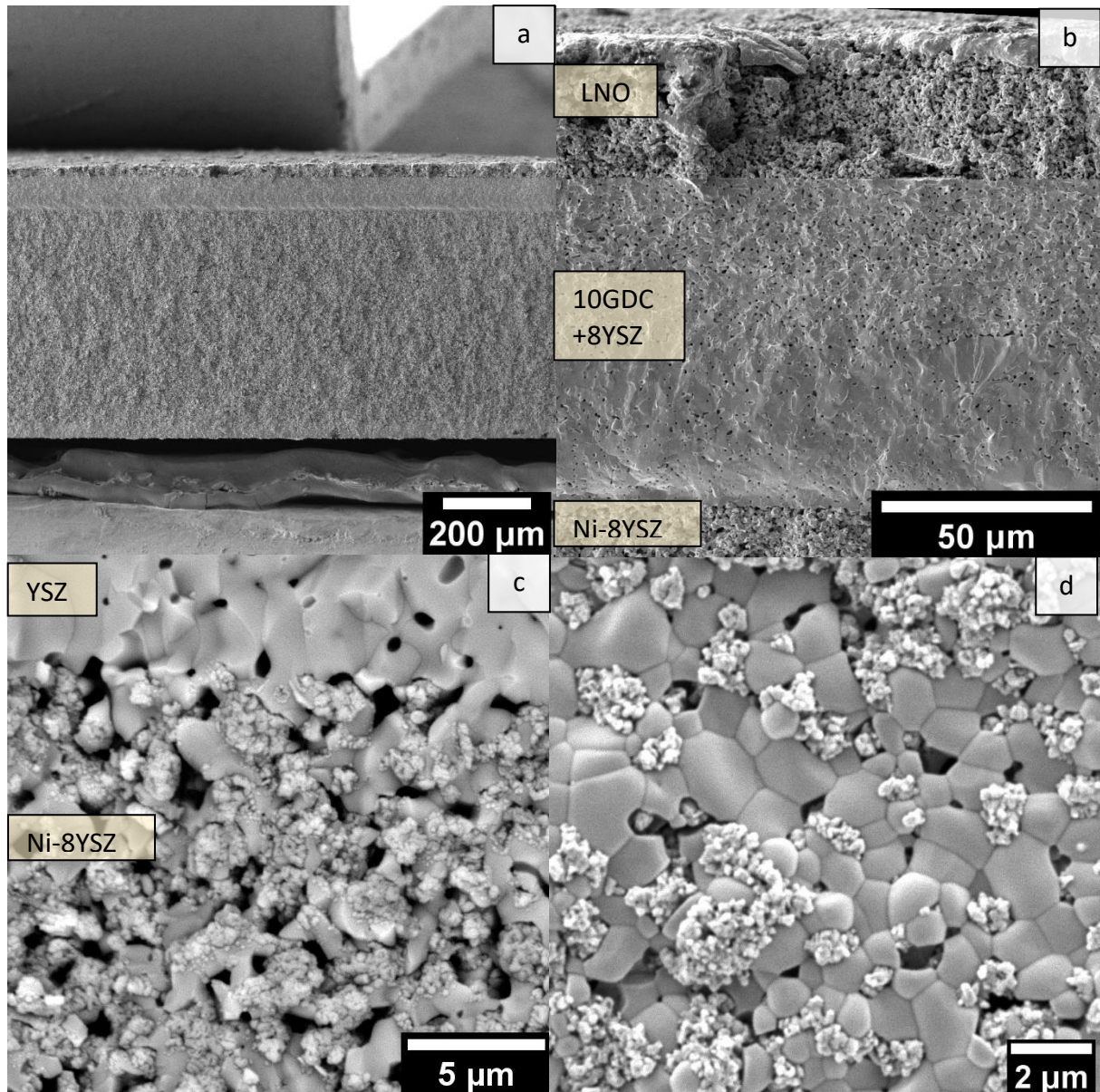


Figure 103 : Images de la cellule tricouche d'électrolyte (10GDC-composite-8YSZ) + AF frittée à 1500°C : **(a)** et **(b)** MEB SE en tranche de la cellule entière, **(c)** MEB BSE interface électrolyte/anode et **(d)** MEB BSE de la surface d'anode.

Une cartographie EDX est réalisée au niveau de la couche de cathode, du tricouche d'électrolyte et de l'anode sur les cellules cofrittées à 1450 et 1500°C après test électrochimique. Pour l'échantillon cofritté à 1450°C, l'analyse élémentaire (**Figure 104.a**) montre la présence de cérium sur une distance de 50μm environ avec une diminution d'intensité en se déplaçant vers l'anode. Le zirconium est présent à l'anode et aussi dans le tricouche d'électrolyte sur une distance de 40μm environ avec une diminution d'intensité en direction de la cathode. Les deux éléments se superposent sur une distance de 13μm. Le nickel

est quant à lui bien délimité à la fois dans la couche cathodique et aussi dans la couche d'anode fonctionnelle. Pour l'échantillon cofritté à 1500°C, l'analyse élémentaire (**Figure 104.b**) montre la présence de cérium sur une distance de 45µm environ avec une diminution d'intensité en direction de l'anode et la présence de zirconium dans l'anode et sur une distance de 27µm dans le tricouche d'électrolyte avec une diminution d'intensité en direction de la cathode. Les deux éléments se superposent sur une distance de 7µm.

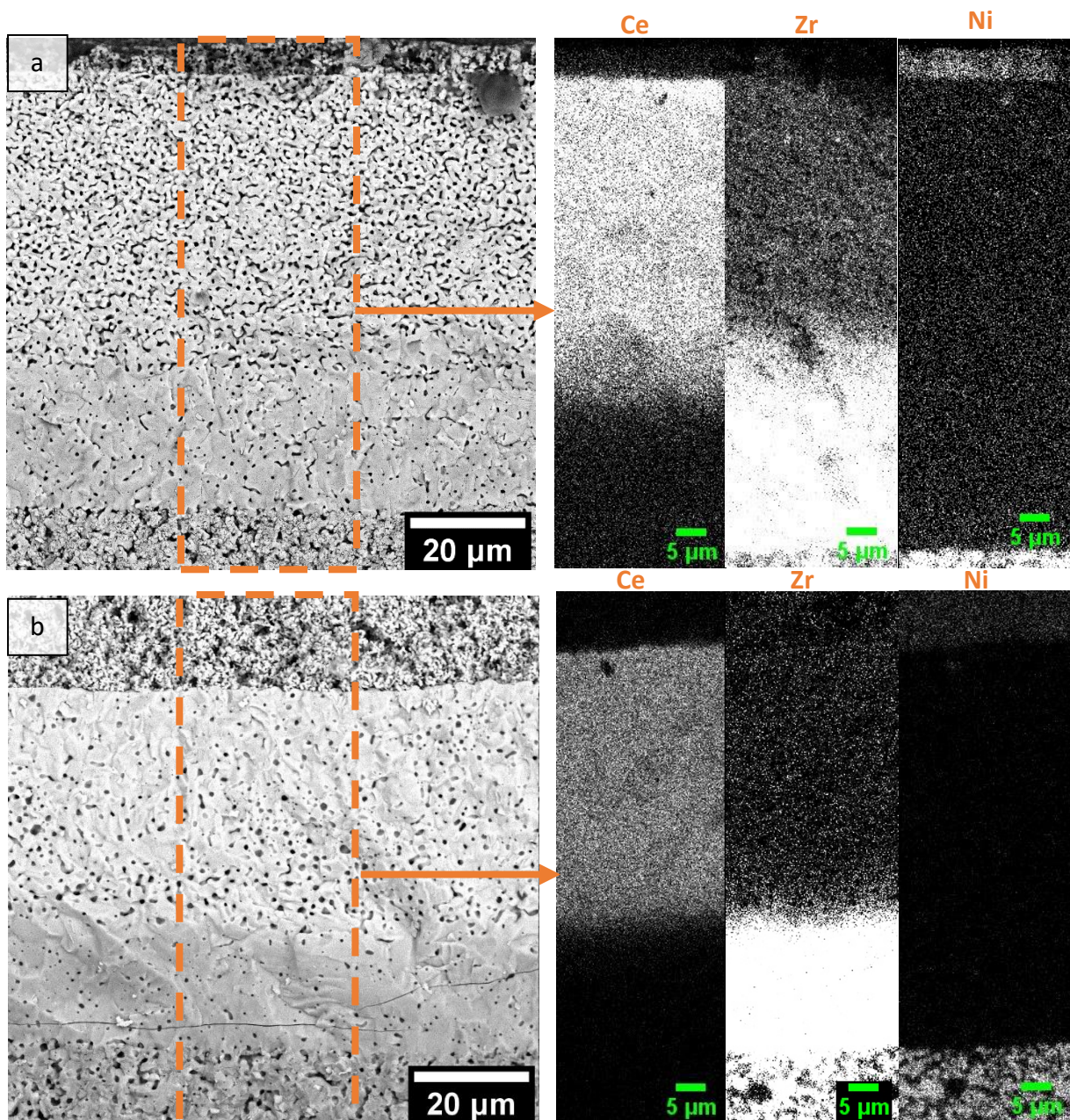


Figure 104: Images MEB BSE et leur cartographie EDX sur les cellules cofrittées **(a)** à 1450°C et **(b)** à 1500°C.

Le nickel est seulement présent dans l'anode et dans la couche de cathode. Cette cartographie permet donc de discriminer les trois couches de l'électrolyte dans les deux échantillons en donnant un ordre de grandeur de leurs épaisseurs respectives et confirme l'absence de migration significative au cours des tests électrochimiques.

Une photographie de la surface du côté anodique de la cellule (**Figure 105.a**) permet d'observer une hétérogénéité de couleur avec une zone grise centrale et un anneau vert en périphérie de la cellule. Le diffractogramme enregistré sur le côté anodique de la cellule (**Figure 105.b**) est indexé avec majoritairement Ni et YSZ mais indique aussi du NiO résiduel montrant que la réduction sélective de l'anode est toujours incomplète malgré l'optimisation du profil thermique de mise en fonctionnement. Les différences de couleur sur la couche anodique différencient la partie réduite (devenue grise) et la partie non réduite (restée verte). La localisation en périphérie de l'échantillon du NiO non réduit, semble indiquer que ce défaut de réduction est lié au banc utilisé pour le test ou plus exactement au fait qu'il ne soit pas adapté aux échantillons de petites tailles et non pas à un défaut inhérent à la constitution de la cellule.

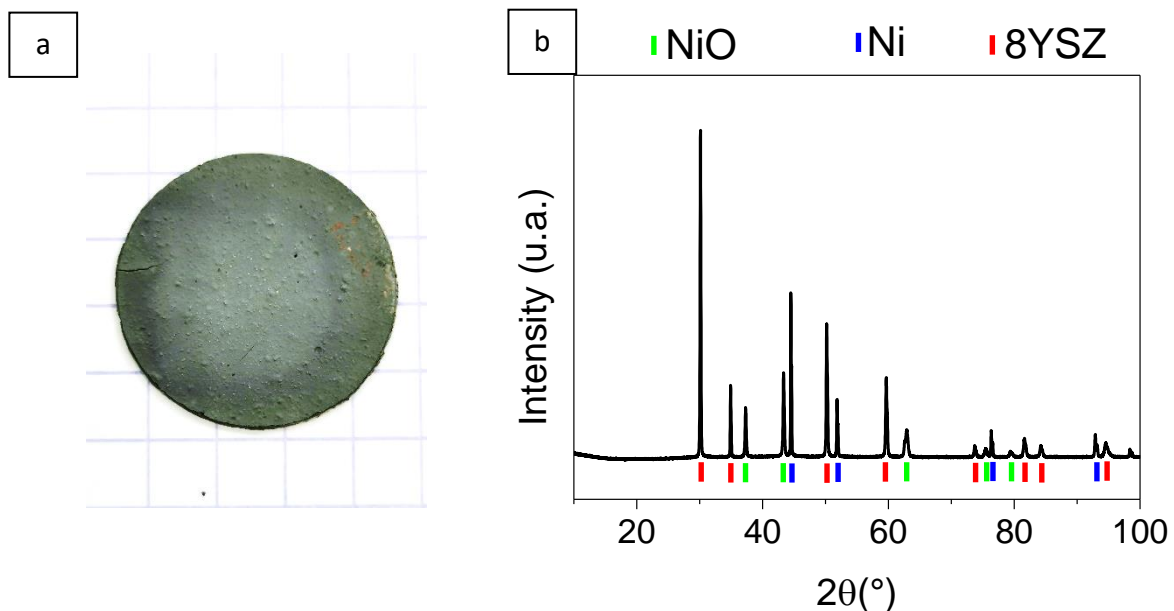


Figure 105 : (a) Image du côté anodique de la cellule tricouche d'électrolyte (10GDC-composite-8YSZ) + AF frittée à 1500°C après test électrochimique et (b) diffractogramme des rayons X du côté anodique

d) Résumé

L'ajout de la couche barrière de diffusion, une fois sa microstructure optimisée, a conduit à une augmentation significative de la densité de puissance maximale de la pile, passant de 170 mW/cm² (sans 10GDC) à 319 mW/cm². Ce résultat confirme clairement que la couche isolante de La₂Zr₂O₇ a un véritable impact sur la résistance de la pile en termes de transfert des charges O²⁻ à l'interface cathode/électrolyte.

Les résultats de DRX ont montré la présence de NiO après les tests électrochimiques de la cellule simple LNO/YSZ/anode fonctionnelle. La réduction incomplète de l'anode peut expliquer l'évolution des performances de la cellule au cours du temps avec une obtention hétérogène et lente du cermet. La réduction du NiO en nickel métallique doit être complète dans tout le volume de l'électrode et en particulier à l'interface avec l'électrolyte pour assurer les réactions aux points de triples contacts. L'anode est le support mécanique de la cellule et par définition la couche la plus épaisse de la cellule. Pour assurer une diffusion optimale des gaz (hydrogène et vapeur d'eau) à travers toute l'épaisseur de l'électrode, il est nécessaire de conserver une couche d'anode fonctionnelle sur une épaisseur réduite et d'ajouter une couche d'anode structurale, plus poreuse, qui favorisera une meilleure diffusion du combustible à travers l'électrode.

IV.4 Cellule AS-SOFC par ajout d'une couche d'anode structurale

IV.4.1 Couche d'anode structurale

Le choix d'utiliser le compartiment anodique comme support mécanique dans une SOFC présente plusieurs avantages parmi lesquels la réduction de l'épaisseur de l'électrolyte qui permet de diminuer considérablement la résistance de la cellule.

L'anode jouant le double rôle de support mécanique et d'électrode, elle doit être divisée en une partie fonctionnelle et une partie structurale différentes par leur microstructure. Pour assurer une diffusion optimale des gaz dans toute l'épaisseur de l'anode, l'anode structurale doit présenter une porosité interconnectée supplémentaire par rapport à l'anode fonctionnelle. Cette dernière doit quant à elle maximiser la quantité de points de triples contacts tout en ayant une porosité suffisante pour assurer la diffusion du combustible pour la réduction du cermet.

Pour assurer cette différenciation, une couche supplémentaire dont la porosité est exacerbée doit être ajoutée. Pour ce faire, une barbotine similaire à celle de l’anode fonctionnelle doit être préparée en ajoutant des agents porogènes, qui créeront la porosité nécessaire au cours du traitement thermique de déliantage et de frittage. L’optimisation de la formulation de cette nouvelle barbotine d’anode structurale (**chapitre III**) utilisant la farine comme agent porogène a permis de produire des barbotines rhéofluidifiantes sans agglomérats, avec une dispersion homogène de l’agent porogène. Cette barbotine va donc être utilisée et intégrée dans le processus de coulage en bande séquentiel pour produire des demi-cellules anodiques incluant en plus de l’anode fonctionnelle, une anode structurale.

a) Optimisation des conditions de coulage

Pour simplifier le processus, l’optimisation du procédé permettant l’ajout de l’anode structurale est effectué sur une demi-cellule réalisée à partir de la barbotine d’électrolyte 8YSZ, la barbotine pour l’anode fonctionnelle et celle pour l’anode structurale.

La formulation de cette dernière barbotine est présentée dans le **Chapitre III**. Les barbotines d’électrolyte (E), d’anode fonctionnelle (AF) et d’anode structurale (AS) sont coulées séquentiellement avec les hauteurs de lame présentées dans le **Tableau 20**. Deux épaisseurs d’anode structurale sont testées en coulant la barbotine à une hauteur de lame de 1200 ou 2400 μm .

Tableau 20 : Epaisseur des barbotines coulées et des couches une fois frittées pour les demi-cellules avec anode structurale

Nomenclature échantillon	Couches	Hauteur de lame (μm)	Epaisseur après frittage 1500°C– 2h (μm)
DC_1200	Electrolyte	45	20 (-55%)
	AF	200	70 (-65%)
	AS	1200	270 (-89%)
DC_2400	Electrolyte	45	16 (-64%)
	AF	200	75 (-63%)
	AS	2400	525 (-78%)

Les photographies des bandes obtenues (**Figure 106**) montrent que quelle que soit la hauteur de lame, les bandes sont lisses et, conservant leur forme, confirme l'absence d'écoulement lors du séchage. Même si ceci n'est peut-être pas visible sur les photographies, l'augmentation de l'épaisseur de coulage se traduit par une diminution de la flexibilité de la bande obtenue. De ce fait, le découpage d'échantillon dans cette bande provoque parfois des fissures.

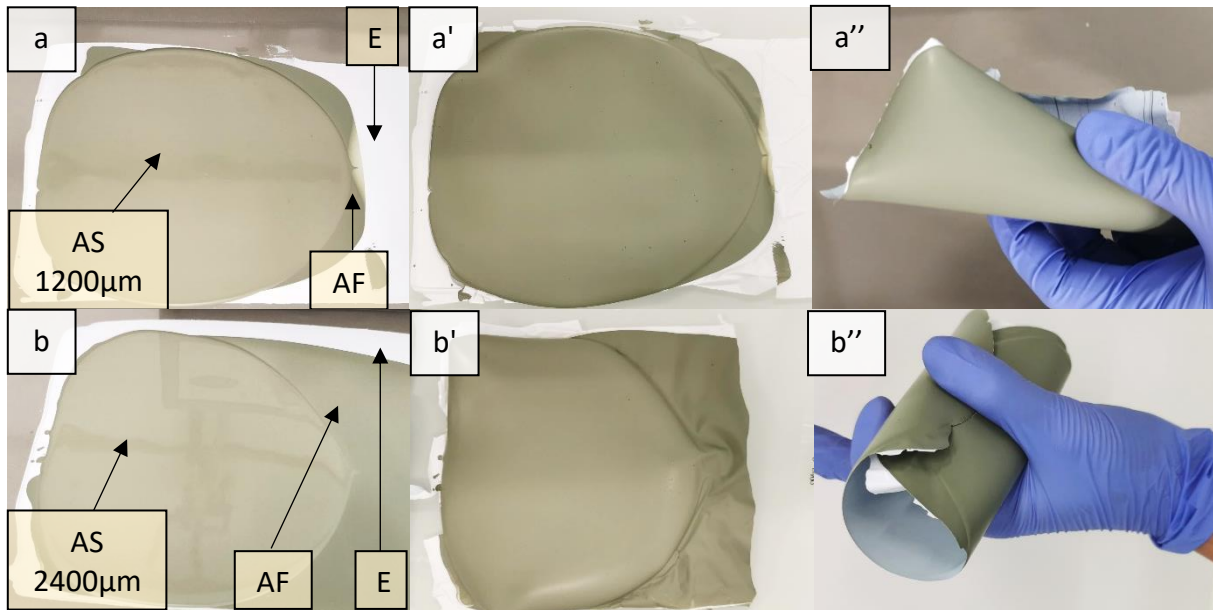


Figure 106 : Images (a et b) des barbotines coulées séquentiellement avec une anode structurale de 1200 ou 2400µm et (a', a'', b' et b'') des bandes séchées

Des échantillons de 10mm de diamètre sont découpés dans chaque bande puis cofrittés à 1500°C pendant 2h sans charge de frittage. Le profil de déliantage reste inchangé avec un chauffage à 50°C/h et deux paliers à 290 et 410°C pendant 1h. Les échantillons obtenus présentent des défauts à la surface de l'électrolyte et de l'anode avec de la délamination et des cloques **Figure 107.a,b**. Une observation de la surface de l'électrolyte au microscope optique permet d'identifier à la fois des grandes cloques de plus de 1000µm de diamètre mais aussi de plus petites cloques en surface de 50µm de diamètre (**Figure 107**).

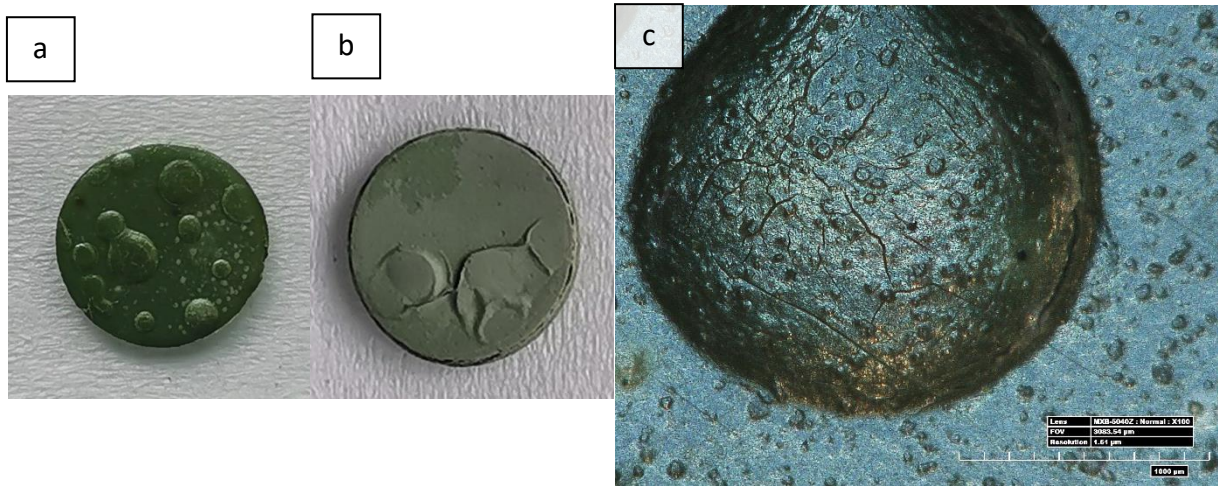


Figure 107 : Délamination d'une demi-cellule anodique avec anode structurale (DC_2400), sans 10GDC, **(a)** côté électrolyte, **(b)** côté anode et **(c)** image en microscopie optique d'une cloque.

Les échantillons sont fracturés puis examinés en tranche au MEB BSE pour identifier la cause de la délamination et pour observer la microstructure. Les images MEB obtenues sur une tranche de l'échantillon DC_1200 (**Figure 108**) montrent un électrolyte continu de 20µm d'épaisseur avec de la porosité fermée. La couche d'AS (270µm) se distingue de la couche d'AF (70µm) par la présence de porosité supplémentaire issue de la décomposition de la farine. Les pores de l'AS, dispersés de façon homogène, sont observés en **Figure 108.d** et ont une forme plutôt ellipsoïdale, entre 10 et 20µm de diamètre et sont allongés dans le sens de coulage. Une zone délaminée (**Figure 108.b**) entre la couche d'AF et AS est observée dont l'origine semble être initiée à partir d'une bulle de plus de 100µm de diamètre.

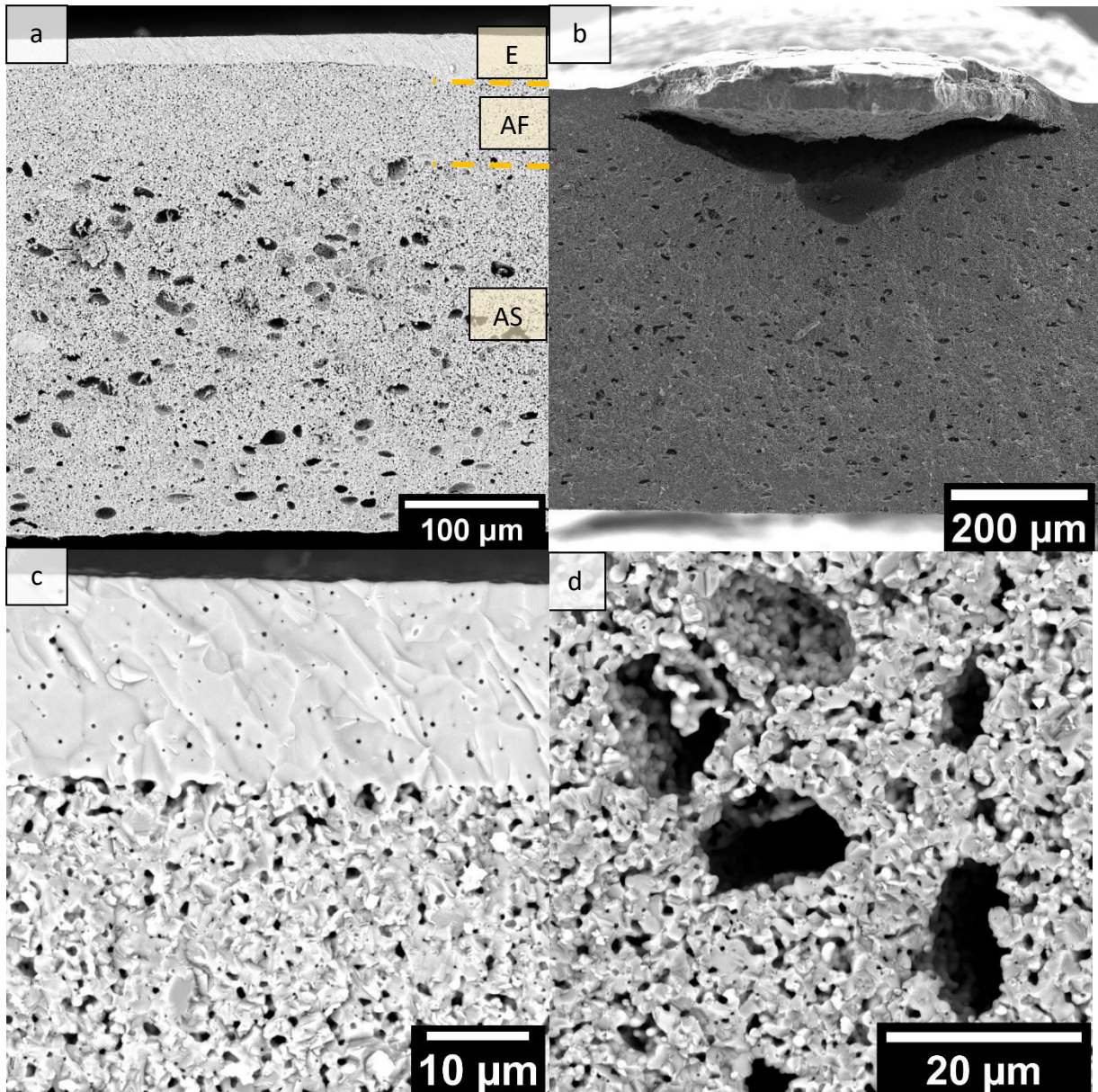


Figure 108 : Images de la tranche de la demi-cellule anodique DC_1200 avec AS avec **(a)** MEB BSE de la cellule entière intacte, **(b)** MEB SE d'une zone délaminiée et **(c)** MEB BSE de l'interface électrolyte/AF et **(d)** MEB BSE de l'AS

Les images MEB d'une tranche de l'échantillon DC_2400 se focalisant sur une zone non délaminiée (**Figure 109**) montrent un électrolyte continu de 16 μm avec de la porosité fermée. Il repose sur une couche d'AF de 75μm et d'une couche d'AS de 525μm. Les trois couches présentent la même microstructure que celle observée pour l'échantillon DC_1200.

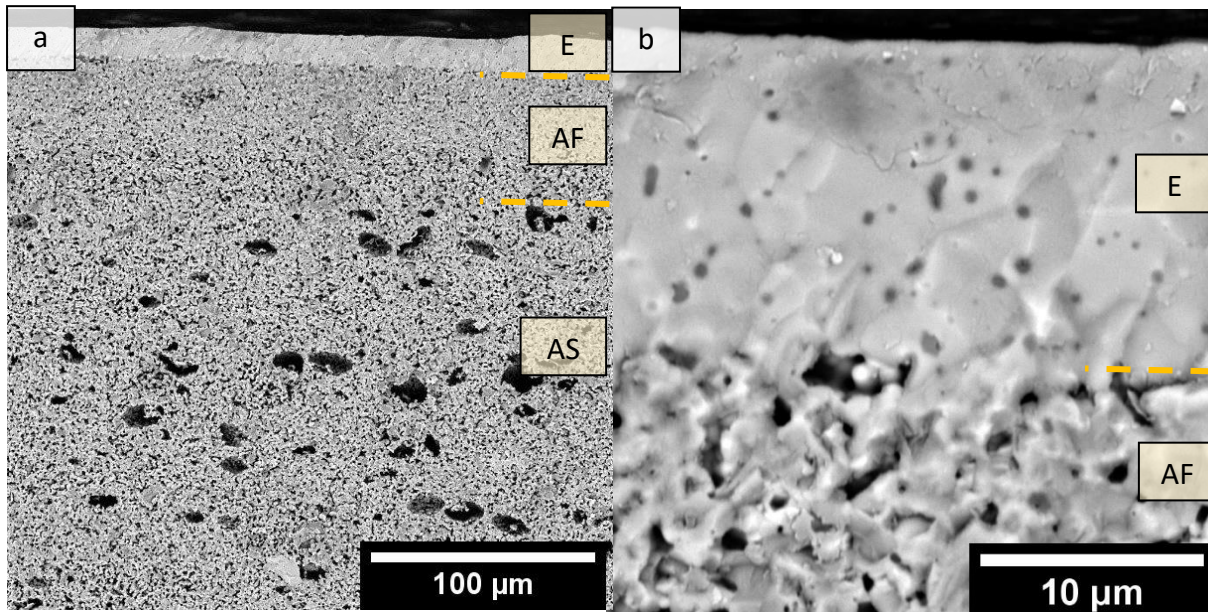


Figure 109 : Images MEB BSE en tranche de la demi-cellule anodique DC_2400 avec AS avec
(a) les trois couches, (b) l'interface électrolyte/AF.

En dehors de la délamination des couches les plus minces, la microstructure des échantillons est conforme aux spécifications. Chaque couche présente une microstructure homogène, et la porosité supplémentaire de l'AS est répartie uniformément dans tout le volume de l'électrode. Cependant, l'ajout de l'AS provoque l'apparition de bulles, suivies de délamination à l'interface entre l'AF et l'AS. Pour éviter cela, il est nécessaire d'optimiser le traitement de déliantage de manière à ce que la farine se décompose lentement et s'élimine à travers les couches les plus minces sans les endommager.

b) Adaptation du profil thermique

Les études par ATG ont permis d'identifier les températures de décomposition des additifs à 290°C et 410°C, tandis que la farine est principalement éliminée à 290°C et 430°C. Par conséquent, un nouveau profil de déliantage a été défini (**Figure 110**) :

- Un premier palier à 150°C pendant 1 heure est ajouté pour éliminer l'eau,
- La durée du palier à 290°C est augmentée à 2 heures afin d'éliminer une partie des produits de décomposition des additifs et de la farine,
- Le palier à 410°C pendant 1 heure est conservé pour éliminer le reste des produits de décomposition des additifs,

- Un palier à 425°C pendant 1 heure est ajouté pour décomposer la majeure partie de la farine,
- Enfin, un dernier palier à 465°C pendant 30 minutes est inclus pour décomposer les derniers résidus organiques.

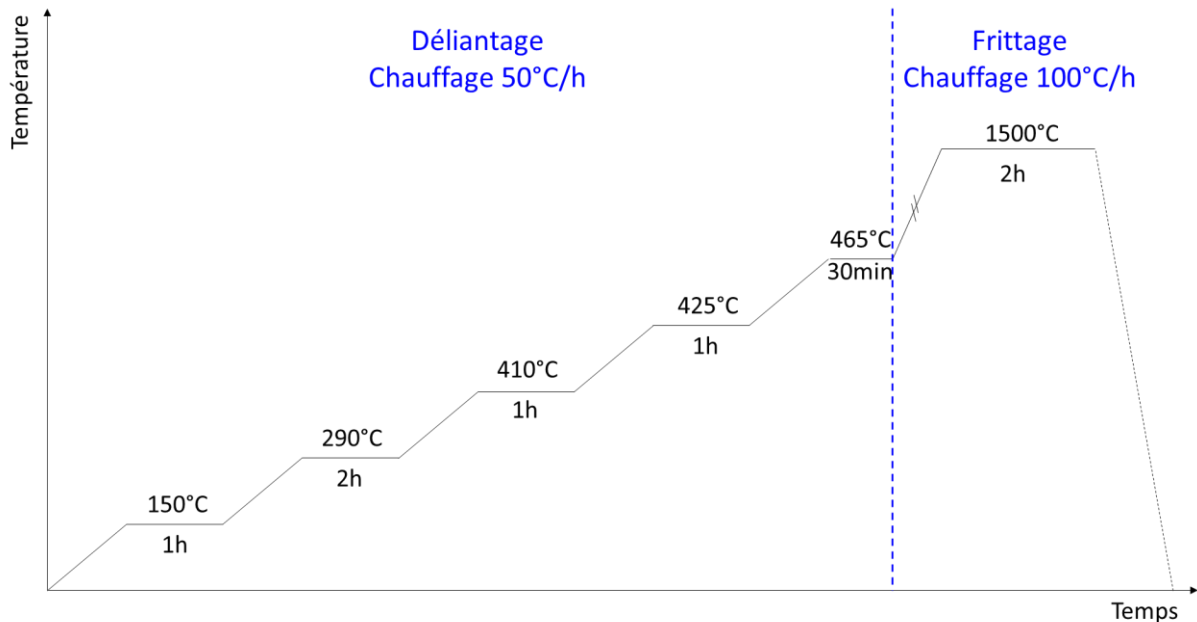


Figure 110 : Profil de déliantage et de frittage pour des demi-cellules anodiques contenant de la farine comme agent porogène dans l'AS

Les photographies de l'échantillon obtenu après utilisation de ce nouveau profil thermique (**Figure 111**) montre que bien que courbé (aucune charge appliquée) aucune délamination n'est visible. La tranche de l'échantillon, observée au MEB (**Figure 112.a et b**), fait apparaître un électrolyte dense de 16µm sur une anode fonctionnelle de 75µm et une anode structurale de 525µm. La microstructure du multicouche est donc identique à celle de l'échantillon avec le profil thermique non optimisé, mais sans les bulles ni la délamination.



Figure 111 : Photographie des demi-cellules obtenues à partir de la bande DC_2400 avec le profil de déliantage optimisé.

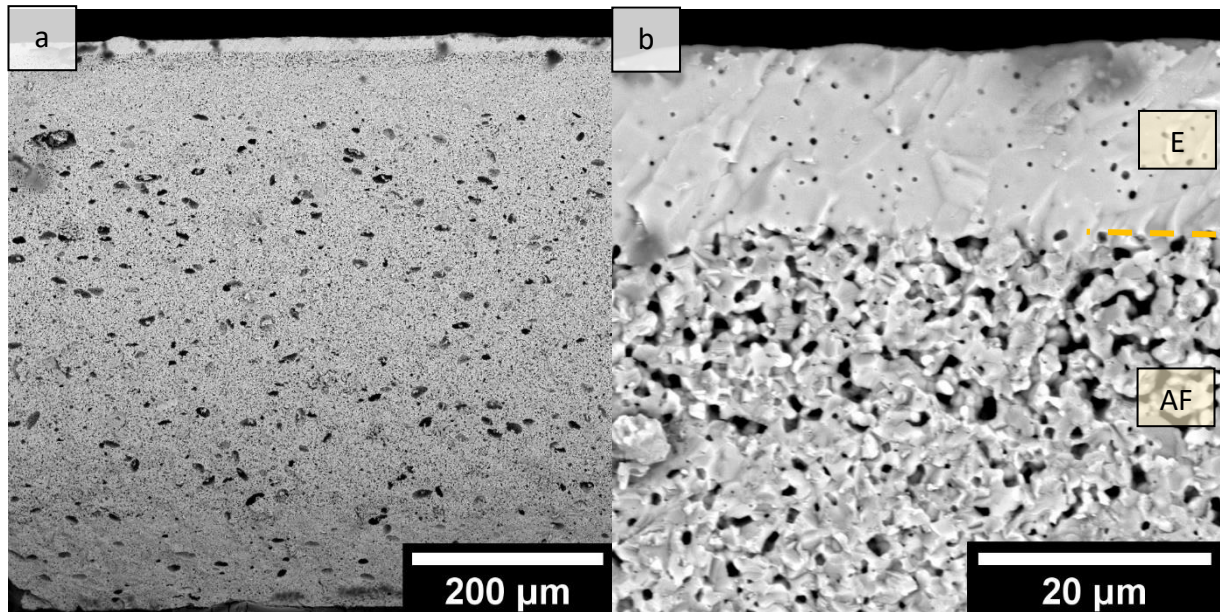


Figure 112 : Images MEB BSE de la tranche de la demi-cellule obtenue à partir de la bande DC_2400 avec le profil de déliantage optimisé.

c) Résumé

L'ajout de l'anode structurale a pu être effectué par utilisation d'une barbotine incluant un agent porogène. La nature de l'agent porogène et notamment sa réactivité avec l'eau induit des variations de viscosité de la barbotine nécessaire à contrôler et sont responsable d'une diminution de la flexibilité de la bande obtenue, d'autant plus marquée que l'épaisseur de la couche augmente. Le profil thermique de déliantage a dû être adapté pour permettre la formation de pores mais éviter la formation de bulles macroscopique servant de germe à des phénomènes de délamination. En appliquant ce nouveau profil de déliantage et de frittage, il a été possible d'obtenir des échantillons sans délamination, avec une densification élevée dans la couche d'électrolyte tout en conservant l'intégrité des couches anodiques. Notamment, il a été possible de différencier deux zones de porosité différentes correspondantes aux parties fonctionnelle et structurale.

IV.4.2 Assemblage et caractérisation de la cellule AS-SOFC

a) Assemblage

L'objectif de cette étude est de constituer l'entièreté de la demi-cellule anodique par coulage en bande séquentiel de la couche barrière de diffusion jusqu'à l'anode structurale (schéma en **Figure 113**).

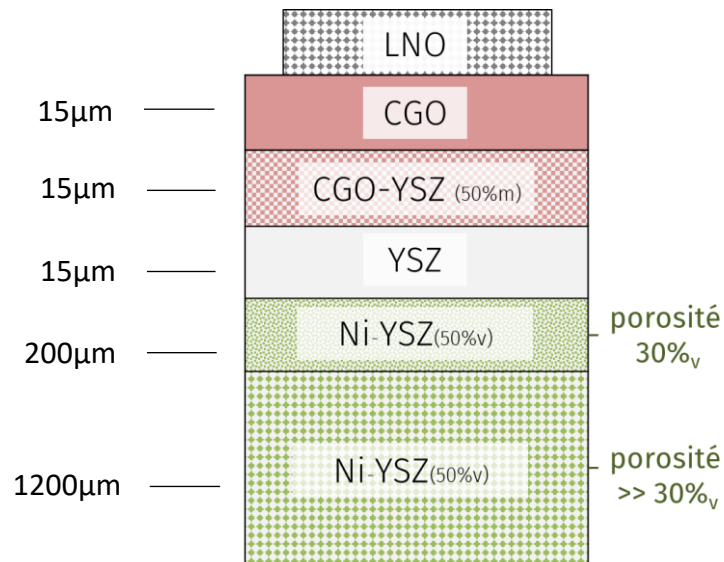


Figure 113 : Schéma de la constitution de la cellule AS-SOFC produite par coulage en bande séquentiel de 5 barbotines (hauteur de coulée associée à chaque couche) et sérigraphie.

Tout le savoir-faire acquis au cours des précédentes études sera appliqué de façon à constituer une cellule avec un procédé rapide, peu coûteux et respectueux de l'environnement. Jusqu'ici, le tricouche d'électrolyte étant trop épais (environ 80 µm), une attention particulière est portée sur leur coulage à une épaisseur la plus fine possible avec l'équipement disponible. Les 5 barbotines sont donc coulées les unes sur les autres avec les hauteurs de lames décrites dans le schéma en **Figure 113**.

Après séchage à température ambiante pendant 12h, une bande multicouche est obtenue (**Figure 114.a**). Les études rapportées dans les chapitres précédents ayant mis en évidence qu'un retrait radial de 30% était observé au cours des traitements thermiques, des disques plans de 24mm et 34mm de diamètre sont découpés pour atteindre une taille de cellule respectivement de 17 mm et 20 mm après frittage (**Figure 114.b**).

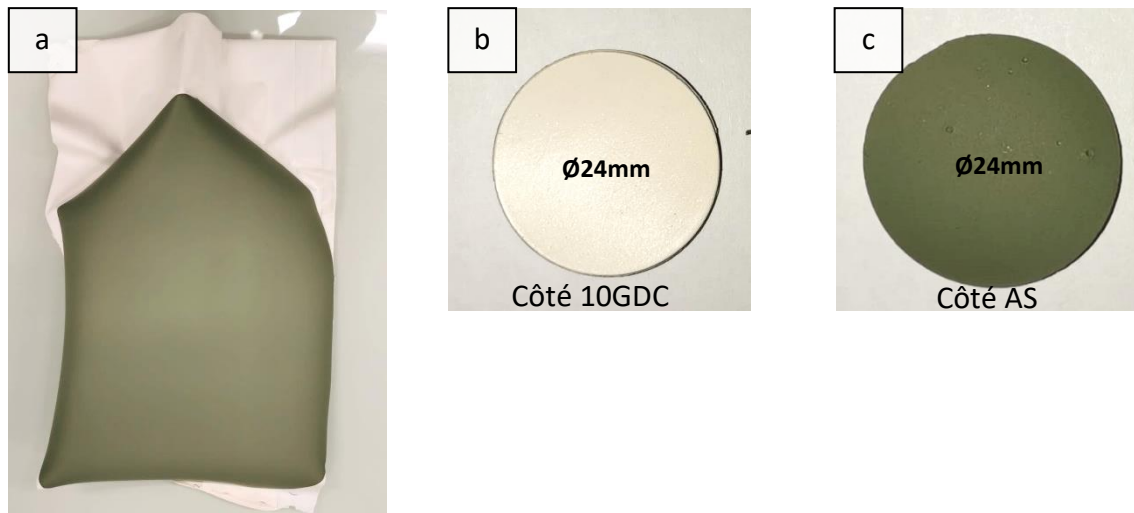


Figure 114 : Images (a) de la bande multicouche et de demi-cellules crues (b) côté couche barrière de diffusion et (c) côté anode structurale.

Les échantillons sont déliantés suivant le profil thermique optimisé pour l'ajout d'agents porogènes dans l'anode structurale (**Figure 110**) et cofrittés à 1500°C pendant 2h. Les échantillons sont placés entre deux pastilles poreuses de zircone yttrée de façon à appliquer une pression de 1,9g/cm². Les photographies de quelques échantillons représentatifs des résultats après traitement thermiques sont présentées **Figure 115**.



Figure 115 : Demi-cellules anodiques 5 couches après traitement de cofrittage sous charge.

Bien que tous les échantillons provenant de la même bande, soient cofrittés dans le même four et soumis à la même pression, certains présentent des fissures tandis que d'autres restent intacts. Ces différences ont pu être attribuées à la différence de qualité des charges et des supports de frittage en termes de planéité et de défauts de surface. En effet, les pastilles de zircone utilisées en tant que charges et support de frittage évoluent au cours de leur utilisation

en se déformant. Si des charges neuves ne sont pas utilisées, les défauts de surface provoquent des contraintes locales pouvant générer des fissures dans l'échantillon.

La comparaison des dimensions des échantillons crus (24 et 34 mm) et après frittage (17 et 24mm) confirment un retrait de 30%. La présence de la couche barrière et de l'anode structurale ne modifient pas le retrait des échantillons. Des couches cathodiques de 10mm et de 20mm sont sérigraphiées sur les échantillons respectivement de 17 et 24mm de diamètre et consolidées à 1150°C en suivant le protocole optimisé décrit dans la partie **IV.1.2 (Figure 116)**.

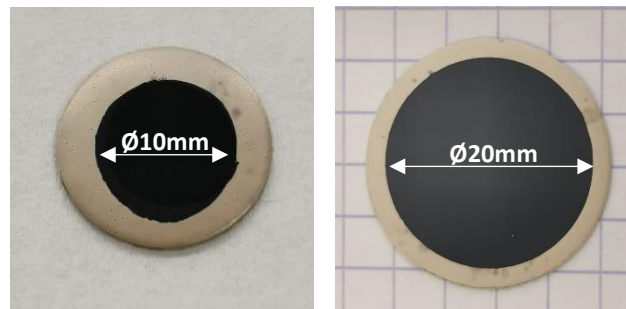


Figure 116 : Image des cellules entière sérigraphiée avec la cathode LNO.

Une des cellules est fracturée et observée au MEB (**Figure 117**). La couche cathodique présente une épaisseur homogène de 60µm et une microstructure poreuse uniforme. Le tricouche d'électrolyte, composé de 10GDC, 10GDC-8YSZ et 8YSZ, d'une épaisseur totale de 40µm est continu et dense, seuls quelques pores fermés étant observés. Il repose sur une anode fonctionnelle poreuse de 70µm d'épaisseur, qui est elle-même soutenue par une anode structurale de 350µm d'épaisseur. L'anode structurale présente des pores supplémentaires ellipsoïdaux d'une largeur et d'une longueur de 10 à 20µm.

La couche cathodique apparaît plus épaisse que dans les essais précédents (60µm contre 30µm). Cette augmentation d'épaisseur est attribuée à l'utilisation d'une encre de sérigraphie produite plusieurs semaines auparavant et donc plus visqueuse en raison de la perte de solvant.

En réduisant au maximum la hauteur de la lame (15µm), il a été possible de réduire de moitié l'épaisseur du tricouche d'électrolyte (**Figure 117**). Aucune délamination ni fissuration n'est observée confirmant que l'optimisation des conditions de réalisation de chaque couche est transférée avec succès à la fois au co-coulage séquentiel des différentes barbotines et, par

l'adaptation du profil de traitement thermique le plus contraignant, à l'obtention de la cellule entière.

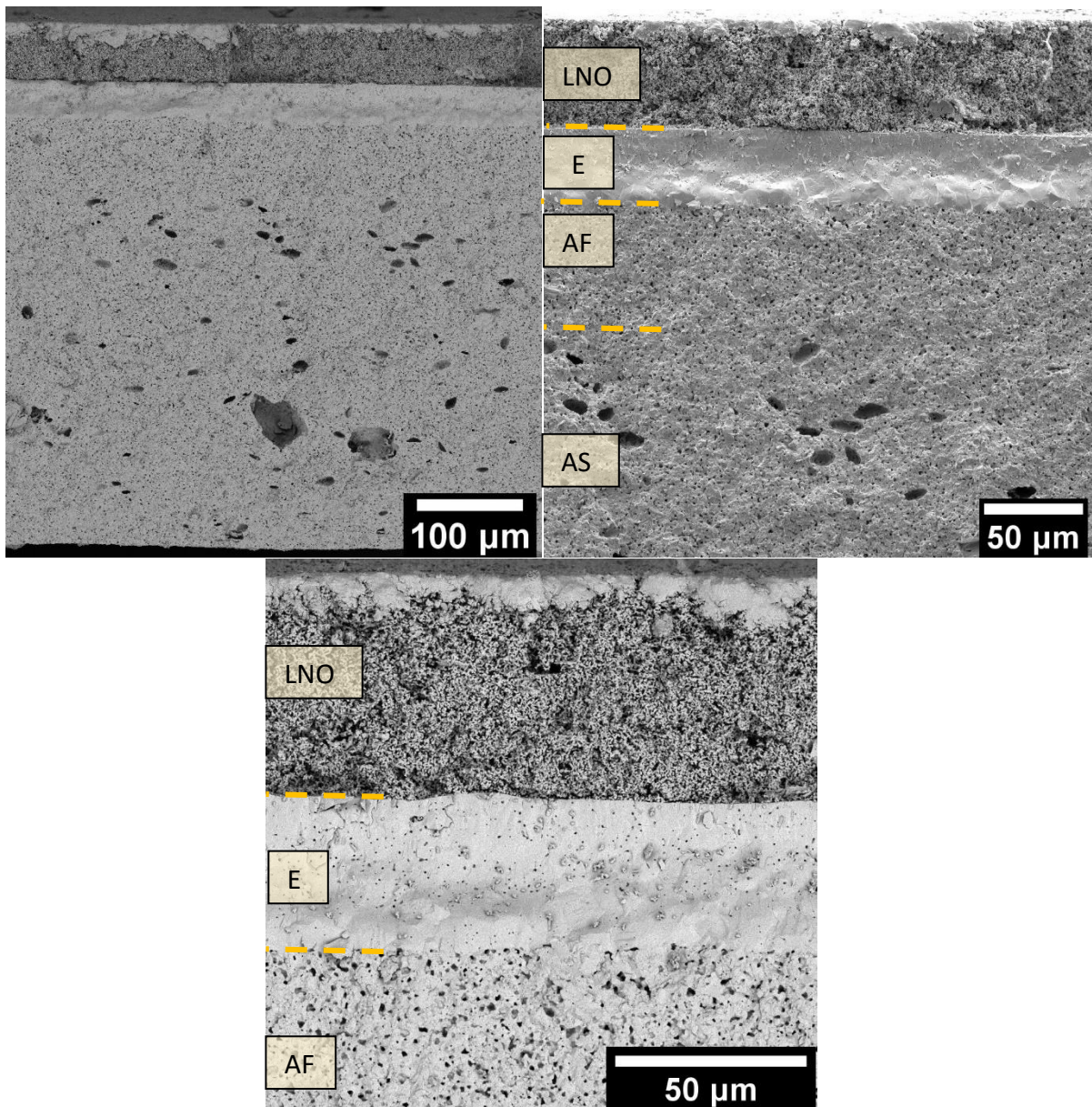


Figure 117 : Images MEB de la tranche de la cellule entière.

b) Caractérisations

Des cellules de différentes dimensions et présentant des caractéristiques, basées essentiellement sur les observations MEB, microstructurales et d'épaisseur des différentes couches en accord avec ce qui est attendu ayant été obtenues, certaines sont sélectionnées pour tester leur comportement électrochimique. Afin de minimiser les variables liées au

montage et de se concentrer uniquement sur les aspects matériaux et design de la cellule, le même montage est utilisé.

Pour évaluer l'évolution du comportement électrochimique par ajout de couches spécifiques, une cellule complète de dimensions identiques à celles utilisées dans les études précédentes (17mm de diamètre avec une cathode de 10mm de diamètre) est analysée. La cellule, sous air côté cathode et sous azote côté anode, est d'abord portée à 700°C avec une vitesse de chauffage de 200°C/h. La réduction sélective du NiO pour former le cermet Ni-8YSZ est alors réalisée en remplaçant progressivement l'azote par l'hydrogène, tout en suivant l'évolution de l'OCV. Lorsque que la valeur de l'OCV est stable, la réduction du cermet est estimée complète et la courbe de polarisation est tracée. La cellule est ensuite portée successivement à 750 et 800°C avec des vitesses de chauffage de 300°C/h. Les courbes j/V et j/P, réalisées à chaque température, sont reportées en **Figure 118** et les valeurs obtenues à partir de ces courbes sont reportées dans le **Tableau 21**. L'OCV diminue de 1,20 à 1,18V lorsque la température passe de 700 à 800°C en accord avec la thermodynamique. L'ASR calculé est de 1,20Ω.cm² à 700°C puis diminue à 1,19Ω.cm² à 750°C jusqu'à atteindre 1,18Ω.cm² à 800°C. Les densités de puissance augmentent de 196 à 287 puis 411mW/cm² respectivement aux températures de 700, 750 à 800°C. Ces tendances, déjà observées au cours des études précédentes, sont conformes à la théorie et aux études reportées dans la littérature.

Tableau 21 : Résultats résumés des tests électrochimiques de la cellule entière.

	700°C	750°C	800°C
OCV (V)	1,20	1,19	1,18
P_{max} (mW/cm²)	196 à 0,5V	287 à 0,5V	411 à 0,5V
ASR (Ω.cm²)	2,7	1,1	0,7
Gain par rapport à la cellule sans AS et tricouche 80µm	36%	26%	29%

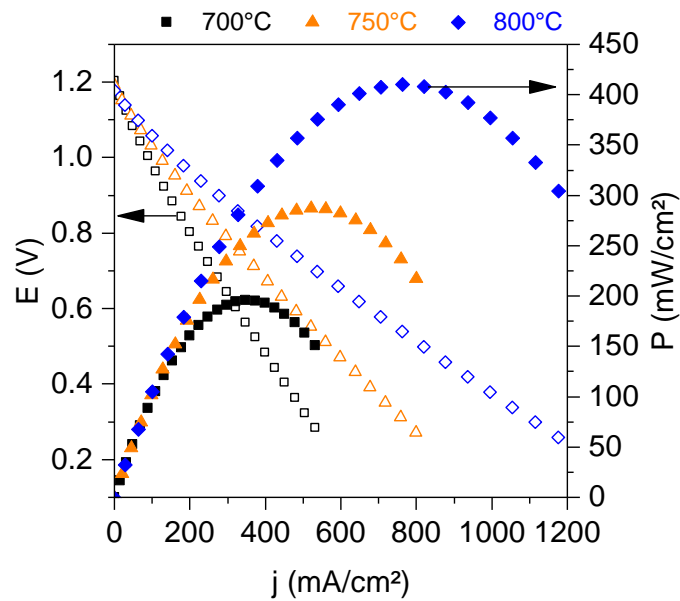


Figure 118 : Courbe i/V et i/P de la cellule tricouche entière

Après le test électrochimique, la cellule est observée en coupe transversale au MEB (Figure 119). Toutes les couches de la cellule sont clairement délimitées sans délamination témoignant de la bonne tenue des interfaces. La cathode présente une structure poreuse et la diminution d'épaisseur observée ($20\mu\text{m}$ au lieu de $30\mu\text{m}$) n'est due qu'à un arrachement intervenant lors du démontage de la cellule. Aucune évolution n'est observée pour le tricouche d'électrolyte. Concernant le compartiment anodique, une augmentation de porosité est observée conséquence de la réduction de NiO en Ni. L'absence de variation de l'épaisseur de la partie anode fonctionnelle confirme que la température à laquelle opère cette réduction est suffisamment faible pour éviter l'agglomération du Ni et maintenir le squelette YSZ. L'anode structurale, quant à elle, a une épaisseur de $320\mu\text{m}$ et les pores issus de la décomposition du porogène masquent l'augmentation de porosité liée à la réduction de NiO. Malgré son épaisseur relativement faible par rapport aux cellules commerciales ($0,5$ à 1mm), la tenue mécanique est suffisante pour permettre la manipulation de la cellule et résister à la compression appliquée dans le banc de mesure. La comparaison des résultats des tests sur les cellules de complexité croissante associant la barrière de diffusion puis le composite barrière de diffusion/électrolyte puis optimisation de porosité afin de générer une partie fonctionnelle et structurale au sein de l'anode confirme une augmentation significative des performances de 26 et 36% en fonction de la température. L'amélioration de la diffusion du combustible et la réduction de l'épaisseur de l'électrolyte permettent, d'une part, de

limiter les surtensions de concentration et, d'autre part, de réduire la résistance ohmique dans l'électrolyte. Le procédé de coulage séquentiel inversé à partir de barbotines aqueuses permet d'obtenir une cellule présentant des performances proches de celles rapportées dans la littérature. La différence réside essentiellement à l'utilisation d'un banc de test sans réel joint de scellement et plutôt adapté pour des cellules de grande dimension.

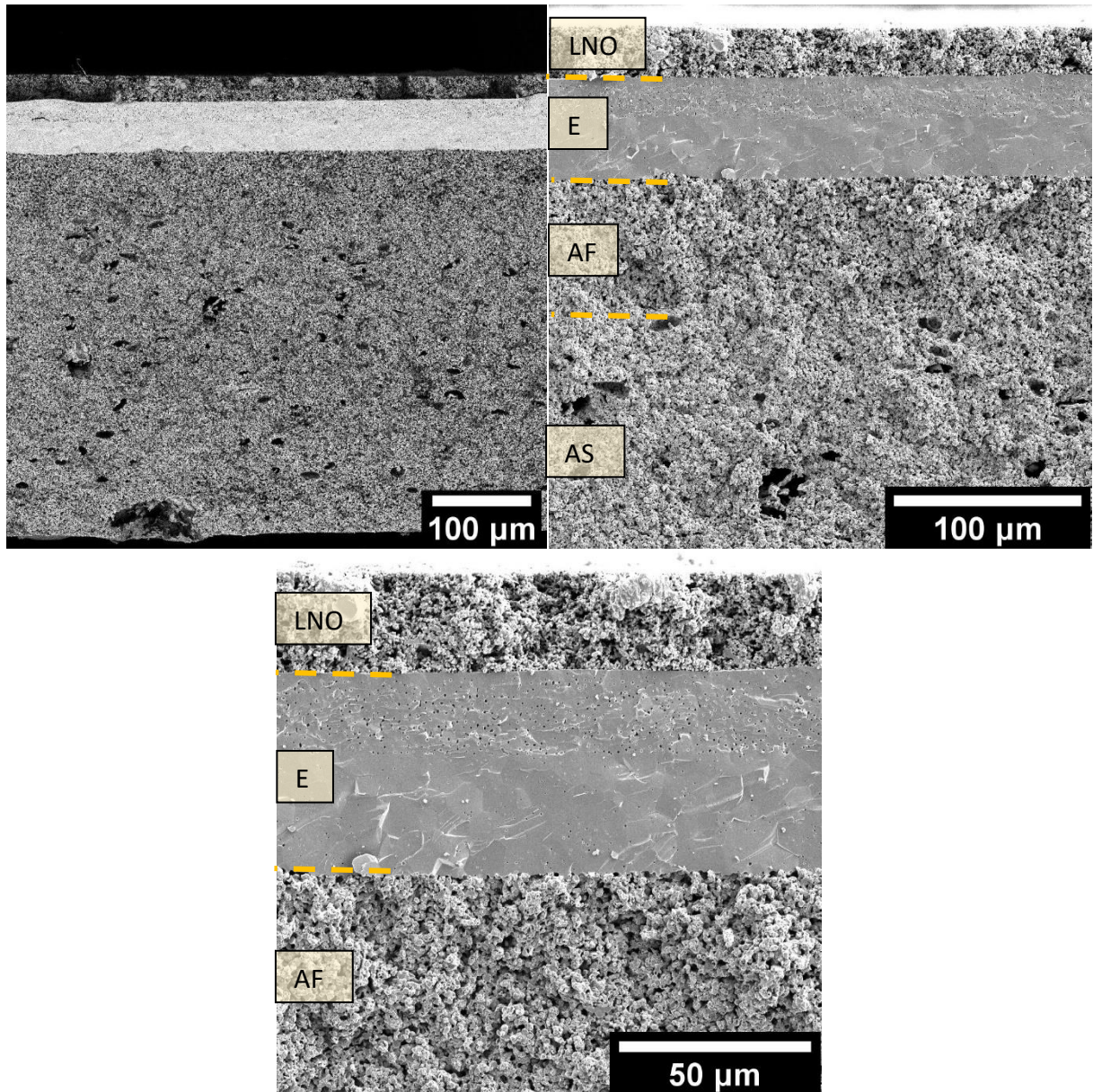


Figure 119 : Images MEB de la tranche de la cellule entière après test électrochimique.

IV.5 Conclusion

Les différentes parties de l'étude ont permis de développer des méthodes d'assemblage et de fabrication de SOFC à anode support. L'utilisation du coulage séquentiel inversé a été démontrée comme une approche efficace pour réaliser des bandes multicouches à partir de barbotines aqueuses, permettant la création de structures flexibles et résistantes. Après cofrittage, la méthode de dépôt par sérigraphie a également été adaptée avec succès pour réaliser le dépôt de la couche cathodique avec l'équipement à disposition.

A partir d'une première bande bicouche (électrolyte/anode fonctionnelle) l'ajout de la couche barrière de diffusion à l'interface cathode/électrolyte a conduit à une amélioration significative de la densité de puissance maximale de la pile, soulignant l'importance de cette couche pour éviter toute résistance dans le transfert des charges à l'interface. Les problèmes de délamination entre la couche d'électrolyte et la couche de barrière de diffusion ont été résolus en insérant une quatrième couche composite permettant d'accommoder les contraintes thermomécaniques.

Une autre problématique abordée dans l'étude concerne le rôle support mécanique de l'anode. L'optimisation de la formulation d'une cinquième couche notamment la nature de l'agent porogène et profil de déliantage et de frittage a permis d'éliminer tous les défauts tels que délamination et cloques et de contrôler la porosité permettant de dissocier efficacement une partie fonctionnelle et structurale.

En résumé, cette étude a permis de progresser dans la réalisation de différents composants des cœurs de pile SOFC, en utilisant des méthodes de dépôt et d'assemblage à bas coût. La cellule entière est produite en seulement deux traitements thermiques : le cofrittage de la demi-cellule anodique incluant cinq couches et la consolidation de la cathode. En plus, des barbotines aqueuses contenant des additifs non toxiques sont utilisées.

Afin de poursuivre l'optimisation de la cellule tout en continuant d'utiliser le procédé de coulage en bande séquentiel, il est nécessaire de mener des études concernant les épaisseurs et la microstructure de chaque couche. D'une part, il serait pertinent d'examiner l'impact de l'épaisseur de l'anode fonctionnelle sur les surtensions de concentration dans cette zone.

D'autre part, il est possible d'optimiser la microstructure du réseau poreux de l'anode structurale en ayant recours à des agents porogènes avec divers facteurs géométriques favorisant la création de canaux de porosité tridimensionnels.

En ce qui concerne le tricouche d'électrolyte, l'utilisation d'un sabot de coulée calibrés avec des étalons d'épaisseurs différentes ou des sabots à hauteur de lame fixe, permettrait de couler les trois barbotines à des épaisseurs plus fines et de manière reproductible. Les résultats issus de ces travaux constituent une base solide pour de futures recherches visant à améliorer les performances et la durabilité des piles à combustible à oxyde solide.

Références bibliographiques

1. Aguilar-Arias, J. *et al.* Planar Solid Oxide Fuel Cells Using PSZ, Processed by Sequential Aqueous Tape Casting and Constrained Sintering. *J. Am. Ceram. Soc.* (2013).
2. Somalu, M. R. *et al.* Screen-printing inks for the fabrication of solid oxide fuel cell films: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **75**, 426–439 (2017).
3. Mücke, R. *et al.* High-precision green densities of thick films and their correlation with powder, ink, and film properties. *J. Eur. Ceram. Soc.* **34**, 3897–3916 (2014).
4. Phair, J. W. Rheological Analysis of Concentrated Zirconia Pastes with Ethyl Cellulose for Screen Printing SOFC Electrolyte Films. *J. Am. Ceram. Soc.* **91**, 2130–2137 (2008).
5. Zhang, Y. *et al.* Effect of starting powder on screen-printed YSZ films used as electrolyte in SOFCs. *Solid State Ion.* **177**, 281–287 (2006).
6. Zhao, K. *et al.* Microstructure and electrochemical properties of porous La₂NiO_{4+δ} electrode screen-printed on Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} electrolyte. *J. Solid State Electrochem.* **16**, 9–16 (2012).
7. Ried, P. *et al.* Processing of YSZ screen printing pastes and the characterization of the electrolyte layers for anode supported SOFC. *J. Eur. Ceram. Soc.* **28**, 1801–1808 (2008).
8. Khamidy, N. I. Microstructure and durability of praseodymium-doped lanthanum nickelate for solid oxide cells. 184.
9. Benamira, M. *et al.* Enhancing oxygen reduction reaction of YSZ/La₂NiO_{4+δ} using an ultrathin La₂NiO_{4+δ} interfacial layer. *J. Alloys Compd.* **746**, 413–420 (2018).
10. Tezyk, V. Etude des propriétés d'oxydo-réduction de LSCF par spectroscopie d'impédance électrochimique et voltammétrie cyclique. 195.
11. Mücke, R. *et al.* & Stöver, D. Cofiring of Thin Zirconia Films During SOFC Manufacturing. *J. Am. Ceram. Soc.* **92**, S95–S102 (2009).
12. Rembelski, D. Développement d'une pile à combustible à oxyde solide de type monochambre fonctionnant sous mélange air/méthane. Thèse (Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, 2012).
13. Caillol, N. Elaboration, caractérisation et modélisation de cathode sérigraphiée, La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃, pour pile à combustible SOFC. Thèse (Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2006).
14. Celikbilek, O. An experimental and numerical approach for tuning the cathode for high performance IT-SOFC. Thèse (Université Grenoble Alpes, 2016).
15. Rotureau, D. Développement de piles à combustible de type SOFC, conventionnelles et mono-chambres, en technologie planaire par sérigraphie. Thèse (Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2005).
16. Chiodelli, G. Electrochemical open circuit voltage (OCV) characterization of SOFC materials. *Ionics.* 19 (2013)
17. Gao, P. *et al.* Thermal expansion and elastic moduli of electrolyte materials for high and intermediate temperature solid oxide fuel cell. *Solid State Ion.* **300**, 1–9 (2017).

Chapitre V

Vers le changement d'échelle et les SOFC métal support

Table des matières

Introduction	196
PARTIE 1 : CHANGEMENT D'ECHELLE POUR LA CONFIGURATION AS-SOFC	197
V.1 Changement de forme pour la configuration SOFC anode support	197
V.2 Changement d'échelle pour la configuration SOFC anode support	198
V.2.1 Etude du séchage de barbotines aqueuses pour le coulage séquentiel	199
V.2.2 Déliantage et cofrittage	206
V.3 Conclusion et perspectives	209
PARTIE 2 : VERS LA CELLULE MS-SOFC PAR COULAGE EN BANDE SEQUENTIEL	211
V.4 Stratégie du procédé	212
V.5 Oxyde précurseur du métal support	213
V.6 Formulation de la barbotine	216
V.6.1 Dispersant	217
V.6.2 Autres additifs	218
V.7 Coulage séquentiel	221
V.8 Etude du cofrittage	222
V.9 Comportement des demi-cellules anodiques sous H₂.....	231
V.10 Conclusion et perspectives	237

Introduction

Au cours des chapitres précédents, un procédé de fabrication de cellules AS-SOFC a été développé pour produire des demi-cellules anodiques en utilisant des barbotines aqueuses coulées séquentiellement, couche barrière de diffusion incluse. Ce chapitre, qui utilise tout le savoir-faire acquis au cours de ces travaux, s'intéresse aux potentialités d'évolution du procédé vers des changements de forme et taille des demi-cellules de SOFC à anode support (AS-SOFC) ainsi que de son transfert pour la réalisation de SOFC à métal support (MS-SOFC).

Une première partie est ainsi consacrée à l'étude de l'influence de changement de forme et de taille des échantillons prélevés dans les bandes multicouches dont l'optimisation a été décrite précédemment. Notamment, la nécessité d'adapter le mode de séchage, le profil thermique de déliantage et le type de charge utilisée seront présentées.

Une seconde partie concerne le transfert du procédé de fabrication de la technologie à anode support AS-SOFC vers celle à métal support MS-SOFC. Une étude sur la préparation et l'optimisation d'une nouvelle bande incluant des oxydes précurseurs de l'alliage métallique devant servir de support mécanique sera présentée. La technique de coulage séquentiel et la configuration des cellules seront ensuite optimisées pour permettre d'inclure cette nouvelle couche et obtenir un précurseur tout oxyde de la demi-cellule anodique MS-SOFC.

PARTIE 1 : CHANGEMENT D'ECHELLE POUR LA CONFIGURATION AS-SOFC

V.1 Changement de forme pour la configuration SOFC anode support

Afin de faciliter la conception fluïdique dans les stacks et d'optimiser le volume occupé par les SOFC en limitant la quantité de « matière morte » (assemblage des stacks dans des modules), les cellules commerciales de la technologie planaire sont en général carrées. Lorsque le substrat est préparé par coulage en bande, le découpage de carrés évite de la perte de matière, inévitable lorsque des échantillons sont découpés sous forme de disque. La taille des cellules peut atteindre 144cm² soit 12x12cm de côté (Elcogen¹).

Si l'ensemble des études menées à l'échelle laboratoire concerne généralement des échantillons circulaires et de petites dimensions, l'optimisation de tout procédé de fabrication n'a de sens que s'il peut être ensuite transféré et permettre l'obtention de prototypes proches des cellules commerciales.

Ces changements de formes et tailles ne sont pas anodins et nécessitent souvent d'adapter le protocole. En effet, fritter un échantillon carré peut être plus difficile que fritter un échantillon circulaire en raison des propriétés physiques de chaque forme. Lorsqu'un échantillon est fritté, la chaleur doit être distribuée de façon homogène dans tout l'échantillon pour assurer un frittage et donc un retrait homogène. Dans un échantillon circulaire, la chaleur est répartie de manière égale sur toute la circonférence. En revanche, avec un échantillon carré, les coins peuvent accumuler plus de chaleur que les côtés ce qui peut entraîner des déformations de l'échantillon. De plus, à cause de l'anisotropie de forme, les coins d'un échantillon carré sont plus sujets aux contraintes mécaniques que les bords d'un échantillon circulaire pouvant induire l'initiation de fissures compromettant l'intégrité des échantillons frittés. Ses phénomènes sont exacerbés avec des échantillons de grandes tailles et avec des profils thermiques rapides tel que rencontrés avec des procédés de type frittage flash ².

Sur la base de tests de frittage de cellules crues de 34 mm de diamètre ayant permis d'obtenir des demi-cellules anodiques de diamètre de 24mm (**chapitre IV.3.2**), le même protocole d'élaboration est utilisé mais en découpant dans la bande multicouche des échantillons carrés de 26mm de côté. Cette dimension a été sélectionnée car elle correspond à la valeur maximale permettant le recouvrement optimal (**Figure 120.a**) de l'échantillon par les supports et charges de frittage (charge poreuse de 8YSZ de 2g/cm²).

Le traitement thermique appliqué suit le profil de déliantage optimisé dans le **Chapitre IV** avec une vitesse de chauffage de 50°C/h et des paliers à 150, 290, 410, 425 et 465°C puis un chauffage à 100°C/h avec un palier à la température de cofrittage (1500°C). Après déliantage et frittage, l'échantillon mesure 1,8x1,8cm de côté soit 3,3cm² de surface correspondant à un retrait homogène de 31%. Aucune déformation ni fissure n'est observée (**Figure 120.b**). Cela indique que le traitement thermique de déliantage et frittage est adapté à ce type d'échantillon et ne crée pas de points de chaleur ou de contraintes locales.

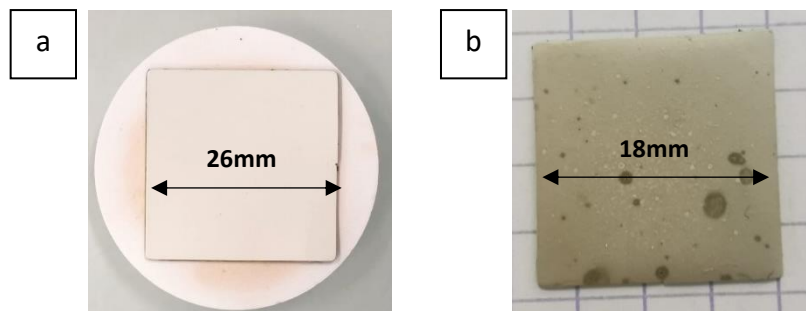


Figure 120 : Images de l'échantillon carré **(a)** cru de 26mm de côté et **(b)** fritté de 18mm de côté.

Le changement de forme ne perturbe pas le procédé. Cette géométrie est conservée pour les essais de changement d'échelle puisque cette forme est la plus déployée pour l'assemblage en stack.

V.2 Changement d'échelle pour la configuration SOFC anode support

Des travaux ont été entrepris pour étudier la faisabilité d'un changement d'échelle pour se rapprocher du design des cellules commerciales.

Les premiers tests effectués (**chapitre IV**) ont montré que le procédé optimisé permet l'obtention de demi-cellules anodiques, couche barrière de diffusion incluse, circulaire de diamètre allant jusqu'à 24mm. Lors de ces tests, plusieurs verrous à l'augmentation de taille ont été identifiés :

- La déformation de la bande au cours du séchage à température ambiante ne permet que de découper le centre de la bande pour obtenir des échantillons plans induisant une perte de matière importante.

- Le cofrittage sous charge est dépendant du support et de la charge de frittage qui doivent être adaptés en termes de planéité, d'état de surface, de dimension et de porosité.

Ces deux problématiques seront discutées séparément dans les sections suivantes afin de proposer des pistes pour l'optimisation du transfert d'échelle.

V.2.1 Etude du séchage de barbotines aqueuses pour le coulage séquentiel

Le séchage étant un point clé dans la maîtrise du procédé, une première étude sur le séchage de la barbotine la plus épaisse (l'anode structurale) sera réalisée avant de poursuivre les travaux sur l'ensemble du multicouche.

a) Etude du séchage avec la bande d'anode structurale

Le séchage d'une bande est suivi par mesure de sa masse en fonction du temps (**Figure 121**) à température ambiante. Le pourcentage d'humidité de la bande est calculé en fonction de la composition initiale de la barbotine et du volume coulé.

$$\%humidité = \left(1 - \frac{m_s}{m_h}\right) * 100 \quad (1)$$

Avec m_s : masse de la bande sèche théorique calculée à partir de la composition de la barbotine

m_h : masse de la bande humide pesée

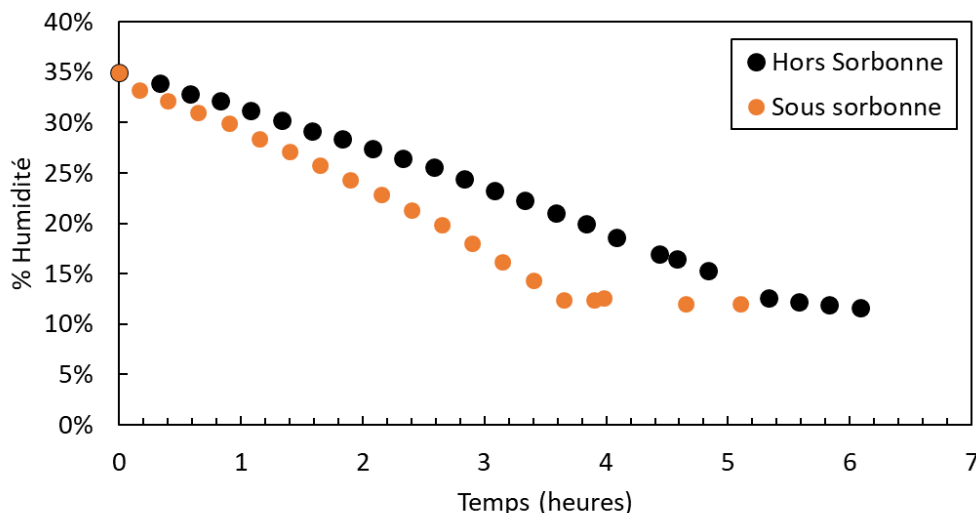


Figure 121 : Variation de l'humidité de bandes d'anode structurale en fonction du temps lorsqu'elle est placée sous sorbonne ou à l'air ambiant.

Pour faciliter les calculs, seule l'évolution de la barbotine d'anode structurale, couche la plus épaisse est dans un premier temps suivie. La bande est coulée avec une épaisseur fixée à 1200 μ m puis séchée à l'air libre statique ou sous une sorbonne pour avoir un flux d'air continu (vitesse d'air de 0,85 m/s et débit de 1545 m³/h). Une balance ayant un plateau de 400x300mm est utilisée, ce qui permet de réaliser la mesure sur une bande entière avec une précision de 0,01g.

Sous flux constant d'air (sorbbonne), le pourcentage d'humidité, initialement à 35%_{mass}, diminue linéairement avec une perte de masse de 4g/h jusqu'à atteindre 11% au bout de 3h50 puis se stabilise à 12%_{mass} (**Figure 121**). Sous condition d'air statique (en dehors de la sorbonne), le pourcentage d'humidité diminue linéairement avec une perte de masse de 2g/h jusqu'à atteindre 13%_{mass} au bout de 5h20 puis diminue plus légèrement jusqu'à atteindre 12% d'humidité après 6h de séchage. Le pourcentage d'humidité, à température ambiante, se stabilise donc à 12% en 3h50 avec un balayage d'air ou 5h20 sous air statique. Cette première période de séchage linéaire, appelée CRP (pour Constant Rate Period) correspond à l'élimination du liquide en surface de l'échantillon³⁻⁵. Les forces de capillarité assurent le transport de matière du matériau à l'extrême surface. Cette phase est accompagnée par une variation dimensionnelle des bandes puisque les particules se rapprochent les unes des autres. Cette phase est critique car un retrait de matière hétérogène peut entraîner des fissures dans l'échantillon. L'action du flux d'air est un paramètre important à prendre en compte. En effet, par effet de balayage, il modifie l'interface liquide/vapeur en supprimant cette dernière et évite d'atteindre l'équilibre, qui étant fonction de la pression de vapeur saturante, contrôle la vitesse effective de séchage⁶. Après cette phase de séchage le taux d'humidité résiduelle est suffisant pour assurer la flexibilité de la bande et permettre sa manipulation sans induire de déformation. Enfermée dans un espace clos et hermétique, le processus de séchage est stoppé et permet de stocker la bande.

Les mesures de masses sont prolongées au-delà du CRP pour deux bandes identiques séchées sous flux d'air et les évolutions de l'humidité calculée en fonction du temps rapportées **Figure 122**. Les bandes, appelées bande n°1 et bande n°2, sont évaluées successivement mais la température et l'humidité relative de l'air ne sont pas contrôlées et varient au cours des deux essais. La bande n°1 possède une humidité en fin de CRP de 12%_{mass} qui diminue avec le temps

jusqu'à atteindre 2,5%_{mass} d'humidité au bout de 1,3 jours. L'humidité résiduelle étant stabilisée à 2,5%_{mass} après 1 jour, la bande a été placée dans une étuve à 80°C pendant 1 heure pour finaliser le séchage à une valeur d'humidité résiduelle de 0,3%_{mass}. La bande n°2 possède une humidité après CRP de 10% qui diminue également avec le temps jusqu'à atteindre 3,5% d'humidité au bout de 1 jour. De la même manière, avec un séchage en étuve à 80°C pendant 1 heure, la bande atteint une humidité résiduelle de 0,8%.

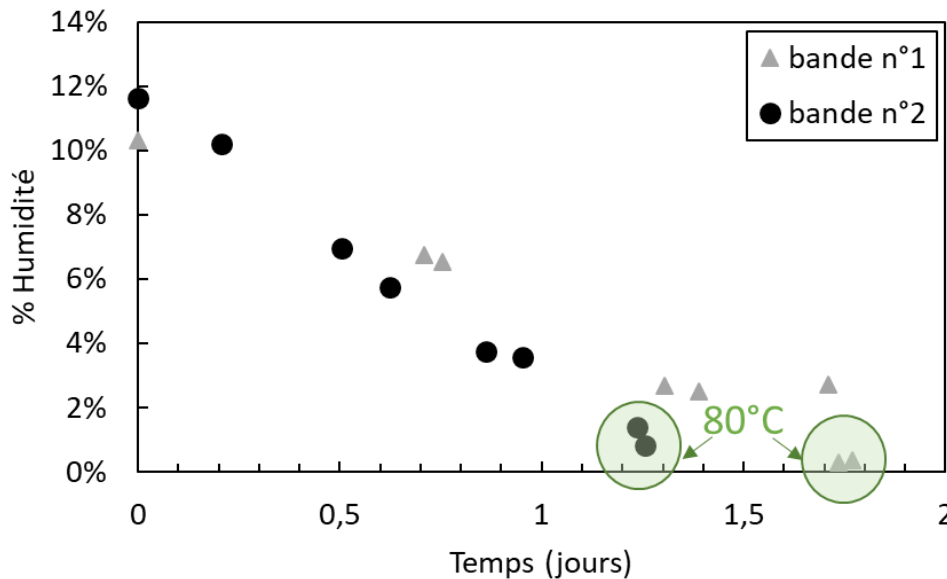


Figure 122 : Variation de l'humidité de bandes multicouches en fonction du temps sous sorbonne à température ambiante puis 80°C.

Si le domaine de CRP s'étale sur environ 4h, cette deuxième étape de séchage est plus longue (entre 1 et 2 jours). Elle est limitée par l'humidité relative de l'air ambiant. Afin de parfaire ce séchage, une étape à température modérée (80°C) est nécessaire. A noter que l'exposition des échantillons secs (chauffés à 80°C) à l'air ambiant induit leur réhydratation rapide et stabilisation du taux d'humidité entre 2 et 2,5%. Cette dernière constatation indique qu'il est inutile de réduire le taux d'humidité des bandes en dessous de 2%.

Cette deuxième étape de séchage est appelée FRP (pour Falling Rate Period) et commence après la stabilisation des dimensions de l'échantillon. Pendant cette phase, le mécanisme de transport correspond à la diffusion de vapeur et entraîne une grande déformation de la bande telle qu'observée après 12h de séchage à température ambiante. De plus, la perte complète de l'eau dans le réseau polymère cristallin du PVA la rend plus fragile, ce qui limite sa

manipulation et ne permet pas d'utiliser les bords de la bande. Afin d'éviter ce phénomène de déformation, des essais de séchage (étape FRP) sous charge ont été réalisés pour définir le type de charge à appliquer, la température et le temps de séchage qui se sont avérés dépendant des dimensions de l'échantillon.

Le séchage est évalué par le suivi de la masse des échantillons et par une inspection visuelle de leur couleur, les échantillons humides étant plus foncés que les échantillons secs. Pour des échantillons de petite taille ($\varnothing < 20\text{mm}$), l'utilisation de support et charges planes (pastilles 8YSZ 50% de porosité) apparaît suffisant. Par exemple, un échantillon de 14mm de côté a pu être séché en 24h à température ambiante sous flux d'air constant (sorbonne). L'absence de déformation et l'homogénéité de séchage de l'échantillon confirme que pour les faibles dimensions, la longueur de diffusion de l'eau est suffisante pour permettre son évacuation radiale, par les tranches des échantillons, comme schématisé en **Figure 123.a**. Pour les échantillons de grande taille, l'utilisation de ce type de substrats induit un séchage hétérogène plus prononcé en périphérie qu'au cœur comme en témoigne une différence de couleur de l'échantillon. Ceci est en accord avec l'augmentation de la longueur de diffusion de la vapeur d'eau qui provoque une variation de tension de vapeur comme schématisé en **Figure 123.b**. Pour résoudre ce problème et favoriser l'évacuation de la vapeur d'eau dans le cas d'échantillons de grande dimension, des charges perforées ont été utilisées. Ces dernières, en 8YSZ, fournies par la société Biotain Crystal mesurent 50x50x1,4mm avec 144 trous de 2mm de diamètre et ont une masse de 17g (**Figure 124**).

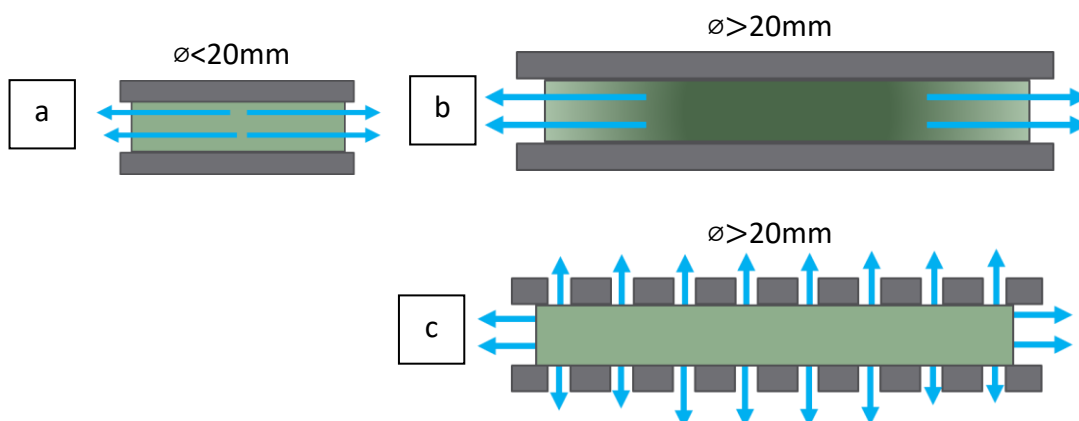


Figure 123 : Schéma du séchage d'un échantillon cru entre des pastilles poreuses pour un échantillon (a) de petite ou (b) grande taille et (c) entre des charges et des supports troués pour un échantillon de grande taille.

Un échantillon carré de 50mm de côté a été inséré entre deux charges perforées (correspondant à une force de $0,7\text{g}/\text{cm}^2$ appliquée) et laissé à température ambiante sous flux d'air constant. Après 4,5 jours, l'échantillon est plan et uniforme pour une humidité résiduelle de $2,5\%_{\text{mass}}$, confirmant l'efficacité des perforations macroscopiques pour l'évacuation des vapeurs d'eau comme schématisé en **Figure 123.c**.

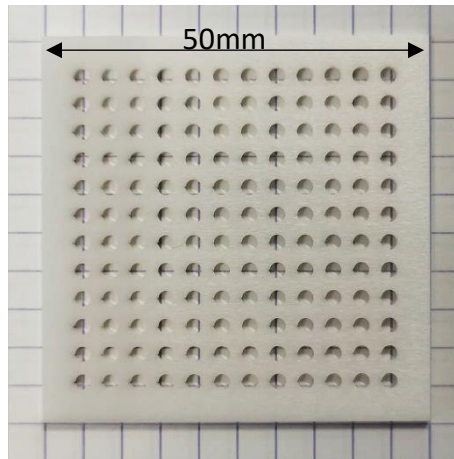


Figure 124 : Image du support/ charge de séchage et de frittage pour les échantillons crus de 50mm.

Pour diminuer la durée nécessaire au séchage des échantillons de grandes dimensions, des essais à différentes températures (40, 60 ou 80°C) ont été effectués. Si la durée globale pour atteindre la stabilisation de la masse de l'échantillon et donc le séchage de l'échantillon sont effectivement réduites, tous les échantillons obtenus pour $T > 40^\circ\text{C}$ présentent des fissures (**Figure 125**).

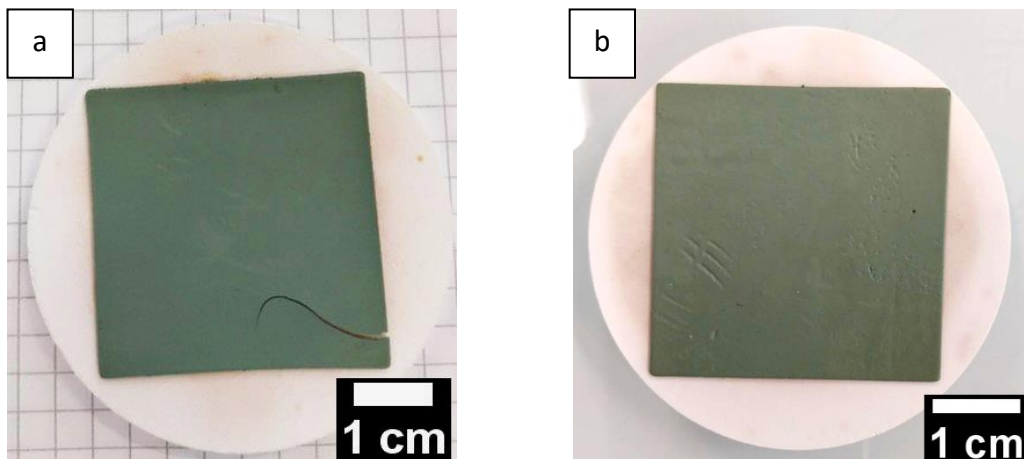


Figure 125 : Echantillons carrés de 50mm de côté après la deuxième étape de séchage (a) à 50°C ou (b) à température ambiante.

Il apparait ainsi que la vitesse de séchage de la bande est un paramètre crucial à contrôler pour obtenir une bande plane sur une grande surface nécessaire au transfert d'échelle. Si l'utilisation de charge poreuse permet de faciliter l'évacuation des vapeurs d'eau et de raccourcir et homogénéiser le séchage, il n'en demeure pas moins que des optimisations soit de porosité de la charge soit de conditions de traitements thermiques et d'atmosphère sont nécessaires.

b) Etude du séchage de la bande multicouche de la demi-cellule anodique

Les barbotines de formulation optimisée (**Chapitre III**) sont coulées séquentiellement selon le protocole développé (**Chapitre IV**) pour produire la bande multicouche précurseur de la demi-cellules anode support. Les caractéristiques de coulage, rappelées ci-dessous, sont identiques à celles optimisées dans le chapitre **IV.3.2**:

- couche barrière : 10GDC ; épaisseur 15 μ m,
- couche composite : 10GDC-8YSZ (50%_{mass}) ; épaisseur 15 μ m,
- couche d'électrolyte : 8YSZ ; épaisseur 15 μ m,
- couche d'anode fonctionnelle : NiO-8YSZ ; épaisseur 200 μ m,
- couche d'anode structurale : NiO-8YSZ-porogène ; épaisseur 1200 μ m.

Après coulage, les bandes sont lisses, sans agglomérats apparents et conservent leur forme après avoir été coulées. La bande multicouche est séchée à température ambiante sous flux d'air constant. Le suivi d'évolution de la masse permet de stopper le séchage en fin de CRP (taux d'humidité de 10% après 4h de séchage) pour conserver une bande flexible et manipulable de façon à découper des échantillons carrés de 50mm de côté. La deuxième étape de séchage (FRP) est effectuée à température ambiante sous flux d'air constant soit sans charge soit en utilisant les charges perforées. (**Figure 126.a**). Le reste de bande non utilisée est stocké dans une boîte hermétique qui maintient la planéité de la bande et conserve son humidité.

L'échantillon obtenu sans charge pendant le séchage est déformé sur les bords (**Figure 126.b**). En revanche, l'échantillon séché sous charge est bien plan, se décolle facilement du support et est manipulable (**Figure 126.c**).

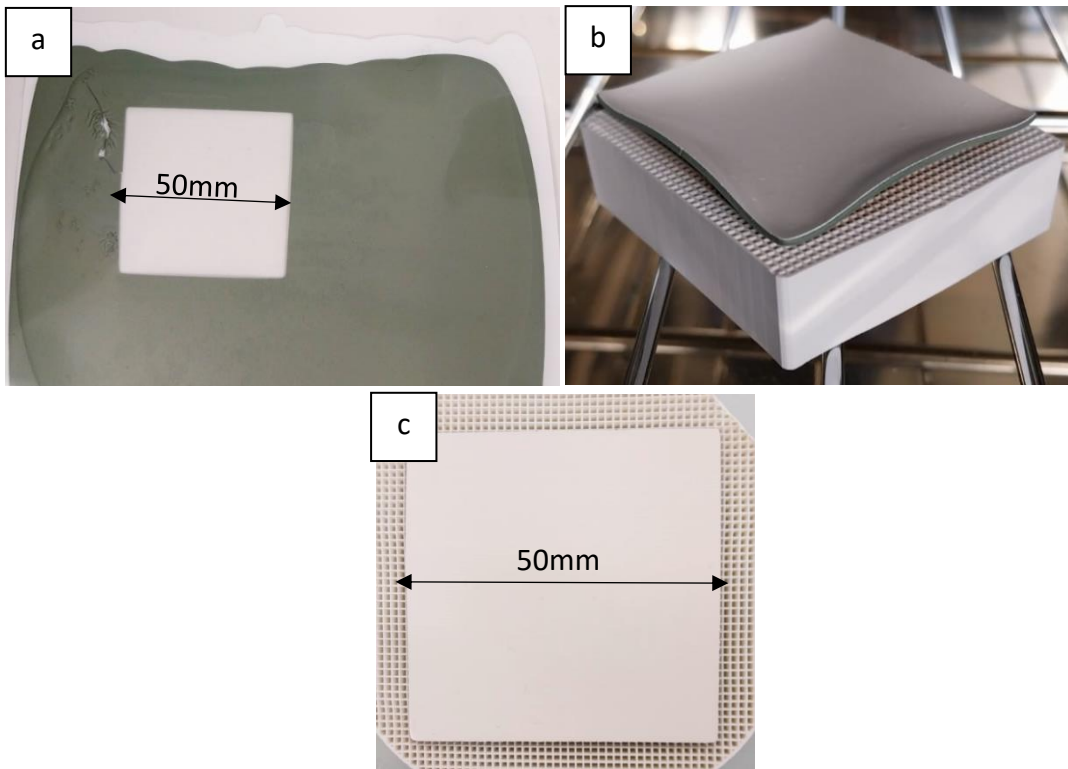


Figure 126 : Images **(a)** de la bande multicouche après la 1^{ère} étape de séchage et de l'échantillon cru de 50mm de côté après la 2^{ème} étape de séchage côté 10GDC **(b)** sans charge et **(c)** avec charge.

Pour conclure, l'étude du séchage des barbotines utilisées dans le procédé de coulage séquentiel des demi-cellules anodiques AS-SOFC a été approfondie. Les mesures de masse ont permis de suivre le séchage d'une bande issue de la barbotine d'anode structurale pour déterminer les pourcentages d'humidité à différentes étapes. Il a été observé que le séchage sous flux d'air, accélère le processus de séchage de la bande, sans la dégrader. Deux phases de séchage ont été identifiées : la phase de séchage à vitesse constante (CRP) où l'eau en surface est éliminée et où un retrait est observé et le séchage à vitesse décroissante, plus lent (FRP). Le séchage sous pression constante (charge) pendant la deuxième phase FRP permet d'obtenir des échantillons plans. Différentes conditions de séchage ont été testées et il a été constaté que le séchage à température ambiante, le plus lentement possible, était le plus approprié, évitant ainsi la formation de fissures dans les échantillons. De plus, l'utilisation de charges et de supports perforés a permis une évacuation efficace et homogène de l'eau des échantillons de grande taille. Le procédé de coulage séquentiel a également été appliqué à la production de bandes multicouches pour les demi-cellules anode support. Les barbotines ont

été coulées les unes sur les autres, formant les différentes couches nécessaires. Le protocole de séchage développé précédemment a été appliqué et les échantillons obtenus se sont révélés plans, manipulables et prêts pour le traitement thermique de déliantage et cofrittage.

V.2.2 Déliantage et cofrittage

a) Traitement de déliantage

Dans un premier temps, aucune charge de frittage n'est appliquée sur les échantillons pendant le traitement thermique. Cela permet de s'affranchir des problématiques liées à ce paramètre (design et masse) et de se focaliser sur le profil thermique de déliantage. Ce dernier se base sur les analyses thermiques ATG-ATD réalisées sur les bandes crues, contenant toutes les mêmes composés organiques, hormis l'anode structurale avec son agent porogène (**Figure 50, chapitre IV**). Il a été adapté pour que les différents composés organiques soient éliminés sans dégrader les différentes couches dans les échantillons de dimension 18x18mm. Ce profil thermique (**Tableau 22**) est appliqué sur un échantillon cru de taille plus importante (50x50mm) en arrêtant le traitement thermique juste après l'étape de déliantage soit 500°C. L'analyse des échantillons obtenus montre l'absence de retrait, la présence de fissures et de taches blanches de 1 à 2mm de diamètre en surface de la couche de 10GDC (**Figure 127**) indiquant que le profil thermique n'est pas adapté pour des échantillons de grande taille.

Tableau 22 : Evolution des profils de déliantage pour les échantillons de 50x50mm

Pour échantillon 18x18mm			Pour échantillon 50x50mm		
Vit. °C/h	T °C	Pla. h	Vit. °C/h	T °C	Pla. h
/	/	/	30	85	4
/	/	/	20	150	3
50	290	2	20	210	10
50	410	1	30	290	3
50	425	1	50	417	6
50	465	0,5	50	465	3

Plusieurs tests ont donc été réalisés pour ajuster les paliers de températures et les vitesses de chauffage. Sur la base des études précédentes d'optimisation du séchage des bandes, un palier à 85°C pendant 1 heure est ajouté pour terminer de sécher lentement l'échantillon cru. De plus, les analyses ATG (**Chapitre III**) des bandes crues et de l'agent porogène indiquant une perte de masse débutant à 150°C et les mesures ATD montrant un premier pic majoritaire à

210°C, deux paliers à ces températures sont rajoutés. Les paliers initialement prévus à 410 et 425°C, associés à des pics exothermiques en ATD issus de la décomposition des additifs, sont simplifiés en un seul palier à une température moyenne de 417°C. Les vitesses de chauffages ont été ralenties à 20 ou 30°C/h pour les premiers paliers de température et les temps de paliers ont été prolongés, en particulier à 210°C pendant 10h et 417°C pendant 6h. Ces modifications successives ont permis d'obtenir un échantillon sans fissures (**Figure 127.b**) et possédant moins de taches blanches. Ces taches sont probablement associées à l'élimination du solvant ou de certains composés organiques provoquant des bulles en surface. Un traitement de déliantage encore plus lent permettrait d'éviter complètement ces taches.

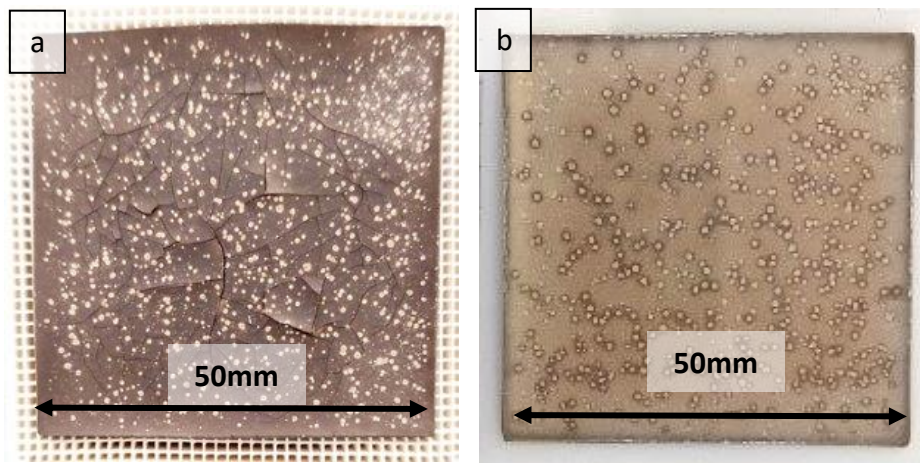


Figure 127 : Images des échantillons déliantés jusqu'à 500°C **(a)** avant optimisation du profil thermique et **(b)** après optimisation

b) Traitement de cofrittage

Un échantillon cru de 50x50mm est délianté en suivant le profil thermique optimisé puis est fritté à 1500°C sans charge. La demi-cellule obtenue est présentée en **Figure 128.a**. L'échantillon est entier, mesure 35mm de côté (retrait de 30%) mais les bords sont déformés. Une charge de frittage est donc nécessaire pour maîtriser la planéité de l'échantillon. A noter que les taches précédemment observées en surface de l'échantillon délianté ne sont plus présentes ici. Les zones plus sombres en surface de la couche de GDC étaient déjà observées pour les échantillons de plus petite taille et circulaires et sont associées à une hétérogénéité de séchage ou de décomposition thermique de la bande qui n'a aucun impact sur la microstructure des couches ou sur l'intégrité de l'échantillon.

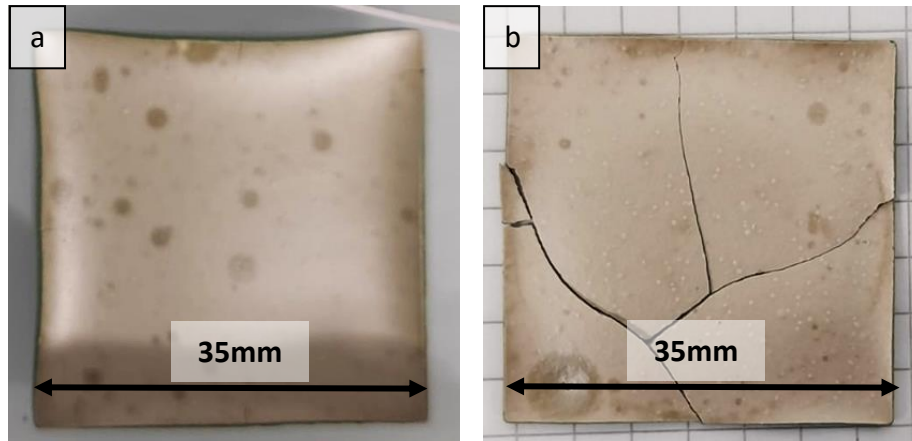


Figure 128 : Images des demi-cellules anodiques après cofrittage à 1500°C **(a)** sans charge et **(b)** avec une charge de 10g/cm².

Jusqu'ici, les charges et support de frittage sont fabriquées par pastillage de poudre de 8YSZ avec un agent porogène, de façon à contrôler leur épaisseur et leur porosité (et donc la masse). Il est toutefois difficile de produire des pastilles de grande taille ayant la planéité et la masse nécessaire. Par exemple, si un échantillon cru de 50mm de diamètre doit être cofritté, une charge de 37g et 55mm de diamètre doit être appliquée (1,9g/cm²). Avec une porosité de 50%, l'épaisseur de la charge de frittage doit être de 0,5cm. Le rapport diamètre/épaisseur étant très élevé, il est difficile de produire des pastilles planes et suffisamment résistantes. Pourtant, un frittage sous charge trop importante (10g/cm²) provoque irrémédiablement la fracture de l'échantillon (**Figure 128.b**)

Pour pallier à cela, les charges perforées en 8YSZ utilisées pour le séchage des bandes crues (**Figure 124**) sont utilisées. Leur masse est de 17g ce qui permet d'appliquer une charge de 0,7g/cm² sur les échantillons crus de 50mm de côté. Des échantillons crus sont déliantés en suivant le profil thermique défini dans le **Tableau 22** puis frittés à 1500°C sous charge. L'échantillon obtenu est plan, sans fissure et non déformé (**Figure 129**). Les deux faces de l'échantillon (côté anode et barrière de diffusion) présentent des points blancs de la taille des orifices de la charge et du support de frittage. Les points blancs de 1 à 2mm, déjà observés sur les échantillons déliantés sont également observés. Le déliantage est donc différent au niveau des orifices de la charge de frittage ou au niveau des zones denses. En effet, les gaz issus de la décomposition des composés organiques sont bloqués au niveau des zones denses. Après

inspection visuelle de l'échantillon, aucune fissure ou délamination n'est constatée. Une observation au MEB de l'échantillon en tranche ou une analyse par tomographie X permettrait de confirmer ces observations.

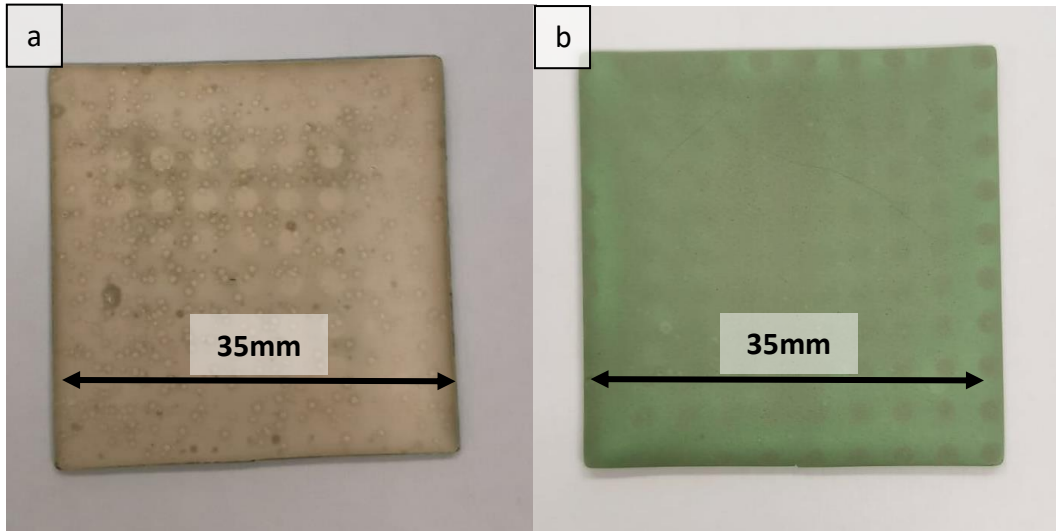


Figure 129 : Images des demi-cellules anodiques après cofrittage sous charge ($1,9\text{g}/\text{cm}^2$) à 1500°C (a) côté 10GDC et (b) côté NiO-8YSZ.

V.3 Conclusion et perspectives

L'objectif de cette partie était d'identifier les paramètres clés pour le changement d'échelle des demi-cellules anodiques produites par coulage en bande séquentiel de barbotines aqueuses.

Tout d'abord, il a été montré que le séchage de barbotines aqueuses se déroule en deux étapes à température ambiante sous flux d'air. Une première étape rapide (4h) est liée au séchage de la bande avec un taux constant (4g/h) jusqu'à atteindre une humidité de 11% dans la bande et est accompagnée par un retrait dimensionnel de l'échantillon. Une deuxième étape, plus lente, (entre 24 et 48h suivant la taille de l'échantillon) est liée à une perte d'humidité non linéaire jusqu'à atteindre 2% d'humidité. Pour ces deux étapes, le séchage doit être le plus lent possible (et donc à température ambiante) pour que le séchage soit le plus homogène possible sur tout le volume dans la bande et ainsi éviter tout risque de fissure. Ces adaptations indiquent que l'augmentation de la taille des cellules impose une augmentation drastique de la durée nécessaire à l'obtention d'une demi-cellule crue passant de 12h à 112h

(durée multipliée d'un facteur 10 environ) pour une augmentation de taille de 18x18mm à 50x50mm (facteur 3 environ) (**Tableau 23**).

Une autre problématique abordée est le contrôle de la planéité de l'échantillon pendant son séchage. En effet, la bande se déforme naturellement pendant la 2^{ème} étape de séchage (FRP), provoquant la fragilité des bords de l'échantillons. La méthode proposée dans ces travaux préliminaires consiste à figer l'humidité de la bande 11% après la 1^{ère} étape de séchage en la stockant dans un environnement hermétique. La bande est suffisamment résistante pour pouvoir être découpée à la forme souhaitée et le séchage peut alors être prolongé à température ambiante, sous flux d'air et sous charge poreuse, sans qu'aucune déformation ni fissuration ne soit observées.

Le transfert d'échelle a ensuite nécessité d'adapter le traitement thermique de déliantage pour éviter la formation de fissures. En se basant sur les analyses ATG-ATD de la bande crue et de l'agent porogène, les vitesses de chauffage, l'ajout de paliers et l'augmentation de leurs durées ont été ajustées permettant d'obtenir des échantillons déliantés plans et sans fissures mais au détriment de la durée totale de traitement, augmentée de 14h à 44h (durée multipliée d'un facteur 4 environ) pour une augmentation de dimension de 18x18mm ou 50x50mm (facteur 3) (**Tableau 23**).

Pour contrôler la planéité de la demi-cellule anodique pendant le cofrittage, il a été nécessaire d'adapter le type de charge utilisée notamment d'un point de vue des dimensions pour atteindre une force appliquée permettant de maintenir la planéité de l'échantillon sans induire de fissures et en utilisant des perforations pour permettre l'évacuation des gaz de décompositions.

Après l'ensemble de ces adaptations, des échantillons frittés plans de 35mm de côté sont obtenus. Ils correspondent à des demi-cellules de SOFC à anode support intégrant l'ensemble des couches nécessaires au bon fonctionnement à savoir :

- Couche barrière de diffusion 10GDC
- Couche composite d'accommodation thermomécanique 10GDC-8YSZ
- Couche d'électrolyte 8YSZ
- Couche d'anode fonctionnelle NiO-8YSZ
- Couche d'anode structurale (porosité supplémentaire avec agent porogène) NiO-8YSZ.

Tableau 23 : Conditions de fabrication de la demi-cellule anodique 35*35mm

Etat	Humidité de l'échantillon	Etape	Durée	Conditions
Barbotine	35%	Préparation	0,5h	T _{amb}
	35%	Coulage séquentiel	0,5h	T _{amb}
Bande	11%	Séchage, 1 ^{ère} étape	4h (12h*)	T _{amb}
	2%	Séchage, 2 ^{ème} étape	108h (0*)	T _{amb}
Céramique	0%	Déliantage	44h (14h*)	T _{amb} -465°C
	0%	Cofrittage	12h	465-1500°C
Total			169h (39h*)	

* durée de l'étape pour un échantillon de 18*18mm

Ces travaux ont donc permis de démontrer la possibilité du changement de forme (circulaire vers carré) et d'échelle (surface x3) avec le procédé de fabrication mis au point au cours de ces travaux. Si la validation de fonctionnement reste à faire, les points clés restant à maîtriser notamment en vue de la réduction des durées actuellement nécessaires ont été identifiés. Notamment, une attention particulière sur le temps de séchage extrêmement long devra être apportée pour comprendre les mécanismes de pertes d'eau et leurs impacts sur la déformation des bandes (cristallinité du PVA, retrait de la bande, contraintes apportées par le procédé...). La formulation de la couche la plus épaisse, l'anode structurale, pourrait être ajustée notamment avec l'ajout d'un plastifiant de différentes masses moléculaires pour augmenter la flexibilité de la bande et faciliter sa mise en forme après séchage. Cet ajout de composés organiques serait d'autant plus bénéfique qu'une forte porosité est nécessaire après traitement thermique dans l'anode structurale.

PARTIE 2 : VERS LA CELLULE MS-SOFC PAR COULAGE EN BANDE SEQUENTIEL

L'objectif principal de l'utilisation de SOFC à support métallique (MS-SOFC) est de réduire le coût « matière » de la cellule élémentaire. Ces cellules sont composées d'un support mécanique poreux épais (d'une épaisseur de 0,5 à 1 mm) constitué d'un alliage métallique bas coût sur lequel reposent les couches actives de la cellule (électrodes et électrolyte constituées de matériaux critiques) dont l'épaisseur et donc la quantité de matière peuvent être minimisées. Les alliages ferritiques se révèlent être d'excellents candidats en raison de leur faible réactivité chimique avec les céramiques utilisées dans les couches actives (telles que

YSZ, GDC ou Ni-YSZ), permettant ainsi d'obtenir des interfaces solides⁷. De plus, leur coefficient d'expansion thermique (CET) est proche de celui de la zircone (environ 10 à $12 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$), ce qui les rend compatibles avec les matériaux céramiques dans la structure de la cellule⁷.

V.4 Stratégie du procédé

La fabrication et l'assemblage d'un support métallique poreux pour les MS-SOFC représente un véritable défi en raison des contraintes imposées par le matériau métallique utilisé. Un problème majeur réside dans la température de fusion des alliages métalliques (1400 - 1500°C) proche de celle requise pour le cofrittage des couches actives (environ 1500°C pour 8YSZ). Les températures élevées nécessaires lors de l'élaboration peuvent entraîner une interdiffusion des éléments de l'alliage métallique (comme Fe, Cr) avec l'anode (Ni) et une densification excessive du support métallique entraînant une résistance accrue à la diffusion des gaz vers l'anode.

Pour éviter ces problèmes, différentes stratégies d'élaboration détaillées dans le **Chapitre I** ont été envisagées. Parmi ces approches, la méthode choisie pour ces travaux repose sur la réalisation d'un précurseur tout oxyde de la demi-cellule métal support qui sera sélectivement réduit *operando* lors du fonctionnement de la cellule. Cette approche constitue le prolongement de ce qui a déjà été fait concernant les cellules AS-SOFC, où la demi-cellule anodique est mise en forme en incorporant l'oxyde de nickel dans l'anode, qui est réduit *operando* pour former le cermet Ni-8YSZ.

Les températures de mise en forme des précurseurs oxydes de l'alliage métallique étant compatibles avec ceux des éléments actifs tels que YSZ permettront ainsi de surmonter les limitations de température liées à l'utilisation directe du support métallique et facilite la réalisation de SOFC à support métallique tout en maintenant les propriétés souhaitées du matériau. Cette approche nécessite cependant une étape préliminaire de synthèse de l'oxyde précurseur du métal (OPM) dont la composition chimique doit être sélectionnée pour répondre à différents critères. La formulation d'une nouvelle barbotine permettant le coulage

séquentiel de cette couche supplémentaire devra être optimisée puis les étapes de traitement thermique de déliantage, frittage puis réduction sous H₂ devront être adaptées.

V.5 Oxyde précurseur du métal support

Comme mentionné dans le **chapitre I**, les alliages de Fe-Ni sont les plus employés en tant que support mécanique métallique pour cellule MS-SOFC. Un élément anticorrosion, comme le chrome ou le cobalt, peut être également ajouté pour se rapprocher de la nature des alliages d'acier inoxydable et résister à l'endommagement haute température qui pourrait être apporté par l'environnement du compartiment anodique (hydrogène et vapeur d'eau). Nos travaux se basent sur les études de *Al-Kattan et al.*⁸ portant sur la mise en forme d'une demi-cellule anodique MS-SOFC par frittage flash de l'empilement des poudres des différents oxydes réduits sélectivement au premier cycle de fonctionnement de la cellule (800°C) pour générer le métal support et le cermet de l'anode. Notamment le même alliage est sélectionné et correspond à la composition suivante :

- 70%_{mass} de fer : élément majoritaire dans l'alliage pour son faible coût et abaisse le coefficient d'expansion thermique de l'alliage.
- 18%_{mass} de cobalt : élément qui assure les propriétés anti-corrosion. Le chrome ne peut pas être utilisé pour cette méthode car la réduction sous H₂ de Cr₂O₃ ne débute qu'à une température de 1000°C⁹, bien supérieure à la température de mise en fonctionnement de la cellule (800°C).
- 12%_{mass} de nickel : élément utilisé dans le cermet anodique qui peut améliorer l'interface support/anode.

Plusieurs voies de synthèses ont été testées pour produire la poudre d'oxyde précurseur du métal :

- Mélange d'oxydes simples par voie aqueuse : Les nitrates de fer, cobalt et nickel sont dissous séparément dans l'eau puis traités thermiquement (décomposition et cristallisation) afin d'obtenir les oxydes simples correspondant. Un mélange de ces oxydes est ensuite utilisé pour préparer la barbotine.
- Oxydes mixtes par voie sol-gel : Les nitrates de fer, cobalt et nickel sont dissous dans l'eau et une dispersion cationique est réalisée dans une matrice polymère. Plus

compliquée à mettre en œuvre, cette voie n'a pas permis d'obtenir un oxyde mixte unique.

Une dernière voie de synthèse, la plus simple à mettre en œuvre et utilisée dans la suite de ces travaux, consiste à dissoudre les nitrates de fer, cobalt et nickel pour obtenir une solution unique contenant les différents cations dans les proportions stœchiométriques 70%_mFe-18%_mCo-12%_mNi. Cette solution est ensuite traitée thermiquement sous air pour obtenir l'oxyde mixte.

Les nitrates de fer, cobalt et nickel sont dissous dans de l'eau déionisée à hauteur de 77%_{mass} pour $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 14%_{mass} pour $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 9%_m $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Après un traitement thermique à 400°C pendant 7h avec une vitesse de chauffage de 100°C/h puis une cristallisation à 800°C pendant 2h avec une vitesse de 100°C/h, une poudre est obtenue et est broyée manuellement. L'analyse par DRX (**Figure 130**) permet d'identifier la présence d'un composé de structure corindon type Fe_2O_3 (groupe d'espace *R-3c*, JCPDS 01-089-8104) ainsi qu'un composé de structure type spinelle attribuable à NiFe_2O_4 ou CoFe_2O_4 (groupe d'espace *Fd-3m*, JCPDS 01-086-2267 et 00-022-1086). La composition chimique de chaque type structural identifié corindon et spinelle n'a pas été déterminée. Pourtant l'existence de solution solide est possible et indiquerait qu'à cette température, un mélange d'oxydes éventuellement eux même mixte est obtenu.

Ce mélange d'oxydes est mis en forme de pastilles pour étudier son comportement thermique. La poudre est liantée avec 1,2%_{mass} d'alcool polyvinylique dissous dans de l'eau. Après élimination de l'eau à 90°C pendant 30 minutes, le mélange est broyé manuellement au mortier. Des pastilles de 6mm sont mises en forme avec une pression de 2 tonnes/cm² puis traitées thermiquement à 1400°C pendant 2h avec une vitesse de chauffage de 100°C/h. Un second traitement thermique de réduction sous H₂ est ensuite réalisé. Après une purge sous argon, le four est chauffé à 100°C/h jusqu'à 800°C maintenu pendant 2h puis refroidi selon l'inertie du four. Le dihydrogène est introduit progressivement à partir de 150°C jusqu'à atteindre une atmosphère avec 100% d'H₂.

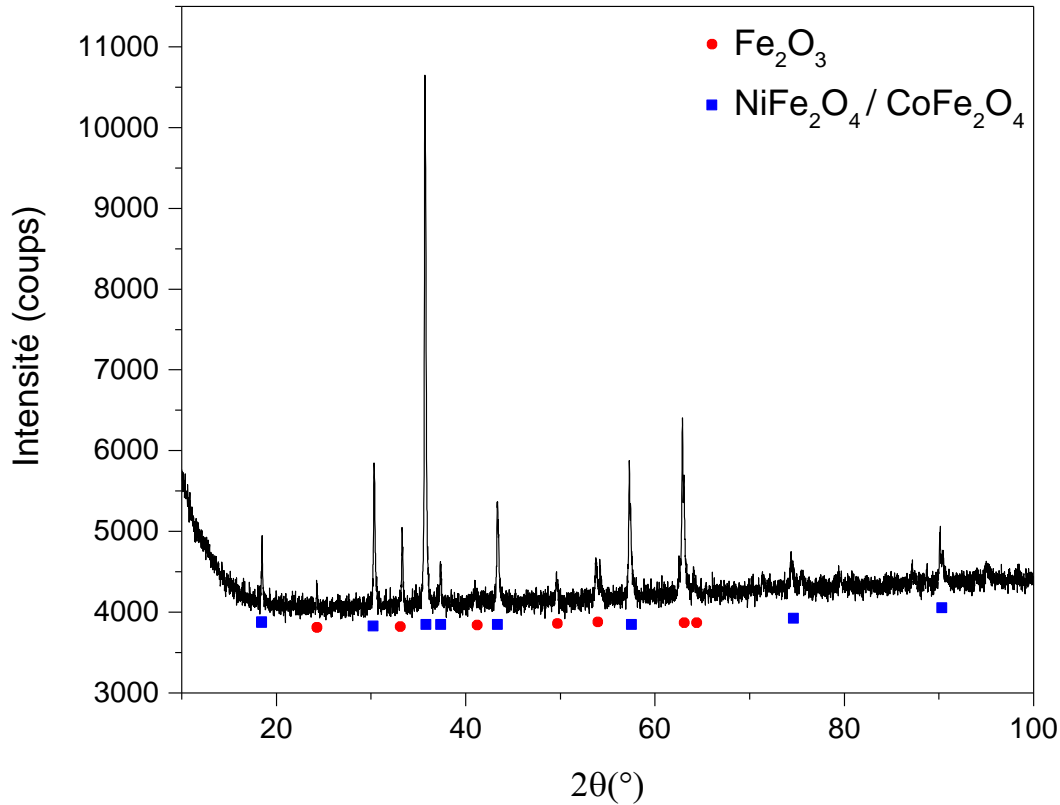


Figure 130 : Diffractogramme des rayons X des poudres obtenues à partir de l'oxyde mixte obtenu par traitement thermique des nitrates dans l'eau à 800°C.

La densité relative des pastilles (calculé sur 6 pastilles à partir de la densité théorique) est de $55,3 \pm 0,3\%$ avant frittage. Après le traitement thermique de frittage, un retrait isotrope de $12,5 \pm 0,1\%$ est constaté et les échantillons ont une densité relative de $80,9 \pm 0,5\%$, soit une augmentation de densité de 46%. Après réduction, un retrait isotrope de 17% associé à une perte de masse de 27% est mesuré. La densité relative est alors de $67 \pm 1\%$, indiquant un gain de porosité de 17% par rapport à l'échantillon fritté.

Les images MEB (**Figure 131**) de la surface des pastilles après frittage montrent des grains, de 1 à 10 μm de diamètre, frittés entre eux. La densification n'étant pas complète, de la porosité résiduelle entre les grains est observée. Après réduction, de la porosité intergranulaire et intragranulaire, avec des pores de 1 à 3 μm de diamètre, est observée.

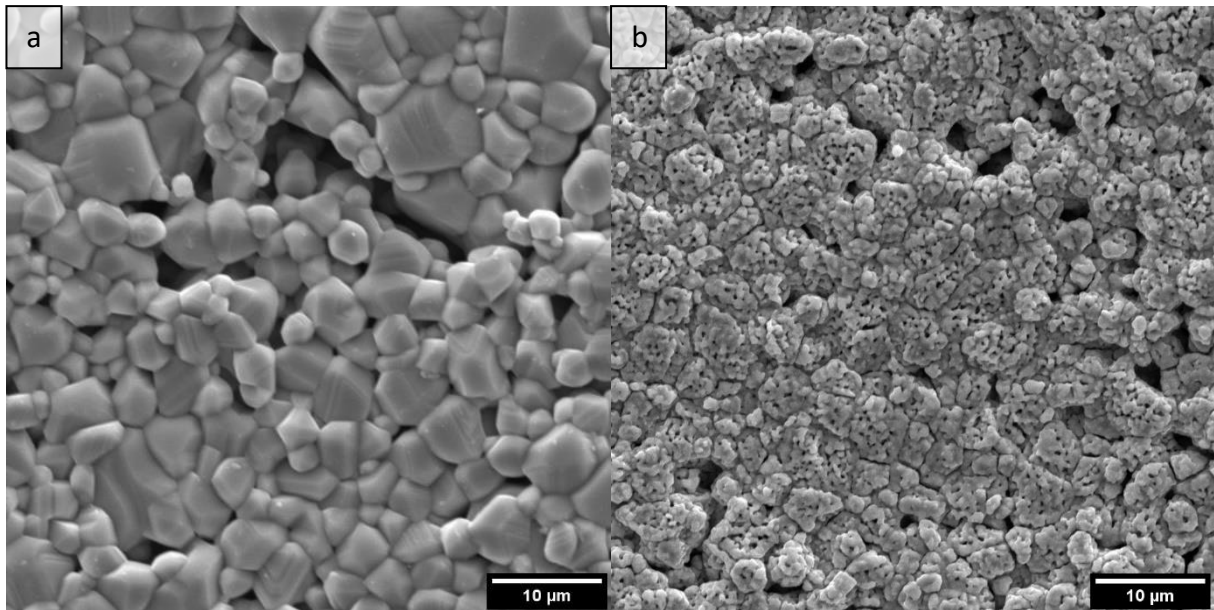


Figure 131 : Images MEB-SE de la surface d'une pastille obtenue à partir de l'oxyde mixte obtenu par décomposition des nitrates dans l'eau **(a)** après frittage à 1400°C-2h et **(b)** après réduction sous H₂ à 800°C-2h.

La voie de synthèse par dissolution aqueuse de nitrates aboutit à l'obtention d'un mélange d'oxydes (type corindon et spinelle) éventuellement eux-mêmes mixte. Après réduction, un alliage métallique unique est obtenu et apparaît identique à celui obtenu à partir du mélange d'oxydes simples.

Un mélange de deux oxydes (corindon/spinelle) a été aussi bien obtenu par voie aqueuse ou par voie sol-gel. Leur comportement au frittage puis lors de la réduction était similaire, entraînant à la fois des retraits identiques sur chaque étape et la création de porosité. Si un contrôle granulométrique précis est nécessaire, synthétiser les poudres par la voie sol-gel sera indispensable. Par adaptation des traitements thermiques, le contrôle de la granulométrie et plus généralement de la microstructure du précurseur oxyde du métal support serait possible.

V.6 Formulation de la barbotine

Aucune différence significative n'ayant été observée lors des différents tests de synthèse de l'oxyde précurseur du métal support, pour des raisons de simplicité, la voie par dissolution des nitrates a été sélectionnée.

Afin d'assurer une homogénéité de composition, l'ensemble des additifs sélectionnés pour la formulation des barbotines des différentes couches de la demi cellule sont conservés et seule leur proportion est optimisée pour prendre en compte la nature de l'oxyde utilisé.

V.6.1 Dispersant

L'effet de la concentration en dispersant (méthacrylate d'ammonium DarvanCN) est évaluée par mesure du potentiel zêta de 6 suspensions présentant des concentrations variant de 1,5 à 4%_{mass} dispersant/oxyde. L'évolution présentée en **Figure 132** montre que le potentiel zêta augmente de 57mV à 68mV pour une variation de 1,5 à 3,5% de dispersant par rapport à la quantité de poudre, avec un plateau à 63,5mV pour 2 et 2,5% de dispersant. Le potentiel zêta chute ensuite à 62mV pour 4% de dispersant. La valeur maximale du potentiel zêta, correspondant aux charges de surface, indique une répulsion maximale entre les particules et permet d'identifier qu'une quantité de 3,5% de dispersant par rapport à la quantité de poudre permet la meilleure stabilité de la suspension.

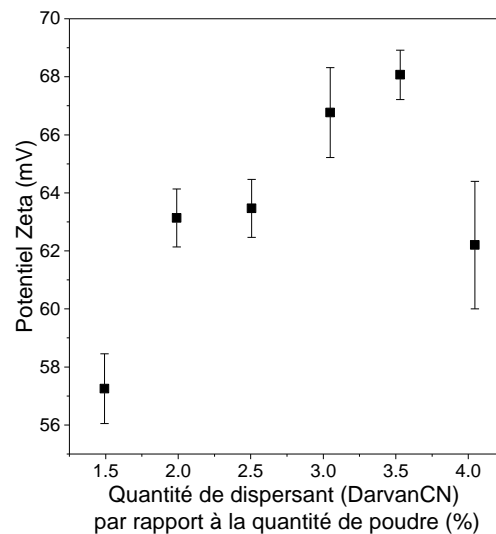


Figure 132 : Potentiel zêta de la suspension de la poudre d'oxyde mixte en fonction de la quantité de dispersant par rapport à la quantité de poudre.

Un test de sédimentation est effectué sur les mêmes suspensions présentant des variations de dispersant de 1,5 à 4%_{mass} par rapport à la quantité de poudre. L'observation reportée **Figure 133** montre qu'après 10min, aucune sédimentation n'est observée. A partir de 10min et quelle que soit la quantité de dispersant, la poudre commence à sédimenter et est ensuite complètement sédimentée au bout de 2h. La poudre d'oxyde est donc stable seulement quelques minutes et sa stabilité est indépendante de la quantité de dispersant.

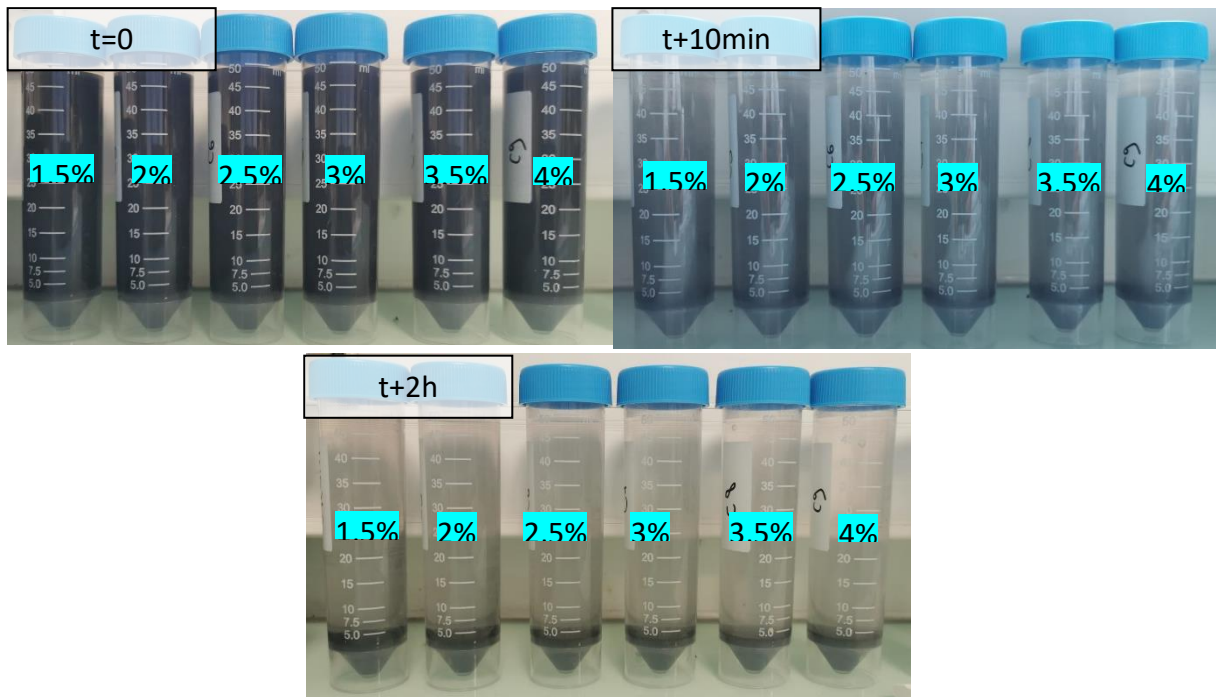


Figure 133 : Test de sédimentation de la poudre d'oxyde mixte en fonction de la quantité de dispersant par rapport à la quantité de poudre.

Malgré des valeurs de potentiel zêta élevées, les tests de sédimentation montrent que la poudre d'oxyde n'est stable que quelques minutes. Pour minimiser la quantité de composés organiques dans la barbotine, la quantité de 3,5% de dispersant (de type ammonium polyméthacrylate) par rapport à la quantité de poudre est cependant choisie.

V.6.2 Autres additifs

Les proportions de l'ensemble des additifs, autre que le dispersant, gouvernant les propriétés mécaniques de la barbotine puis de la bande sont fixées sur la base des optimisations précédentes à savoir une quantité de liant de 18%_{mass} par rapport à la quantité de poudre, une proportion de plastifiant identique à celle du liant, 5%_{mass} d'anti-mousse par rapport à la quantité de liant et 0,3%_{mass} de tensio-actif par rapport à la quantité d'eau. La formulation ainsi optimisée de la barbotine est résumée dans le **Tableau 24**.

Tableau 24 : Formulation de la barbotine pour l'oxyde précurseur du métal support.

	%mass
Eau	33,5
Poudre OPM	46,6
Dispersant	1,6
Liant	8,4
Plastifiant	8,4
Antimousse	0,4
Tensio-actif	1,0

La barbotine est préparée suivant le protocole établi dans le **chapitre III**. La suspension (eau, poudre, dispersant et tensio-actif) est mélangée à 1000rpm pendant 10min au mélangeur planétaire centrifugeur. La quantité maximale de poudre pouvant être ajoutée est déterminée lorsque des agglomérats sont visibles après mélange. Ce seuil est défini à 70%_{mass} de poudre dans la suspension. Ensuite, les autres composés organiques (liant, plastifiant et anti-mousse) sont ajoutés et mélangés à 2000rpm pendant 2min et un programme de dégazage à 2000rpm pendant 2min termine la préparation.

Le comportement rhéologique de la barbotine est étudié par une mesure au rhéomètre en mode plan-plan (**Figure 134**).

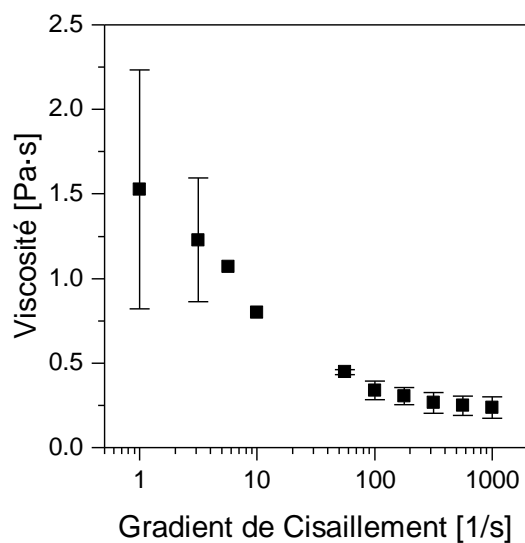


Figure 134 : Comportement rhéologique de la barbotine pour l'oxyde précurseur du métal support

L'évolution de la viscosité de trois barbotines mesurée en fonction du taux de cisaillement montre une diminution de $1,5 \pm 0,9 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ à 1 s^{-1} jusqu'à $0,25 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ à 1000 s^{-1} . De fortes incertitudes sont constatées aux faibles taux de cisaillement, signe de l'instabilité de la barbotine ou de la présence d'agglomérats. La tendance rhéofluidifiante de la barbotine suffit tout de même pour des premiers tests de coulage en bande.

La stabilité de la barbotine est quantifiée par la méthode de diffusion multiple de la lumière à l'aide du Turbiscan LAB. Un balayage de l'ensemble de la cellule par pas de $40 \mu\text{m}$ est effectué et la mesure est répétée pendant 6 jours. Comme on peut le constater sur la **Figure 135**, la barbotine est initialement homogène en couleur. A noter que les bulles en surface sont liées au transfert de la préparation vers la cellule de mesure à l'aide d'une pipette. Après 6 jours de repos, un phénomène de sédimentation est constaté. La poudre s'est déposée au fond de la cellule de mesure laissant apparaître le surnageant (liquide transparent). Une analyse par spectroscopie infrarouge FTIR du surnageant permettrait de connaître sa nature chimique. La mesure de la transmission du flux lumineux à travers la cellule au cours du temps est présentée en **Figure 136**. Initialement, la transmission est nulle sur toute la hauteur de la cellule. Dès 8h de repos, la transmission augmente et s'intensifie avec le temps jusqu'à atteindre entre 40 et 70% sur 25 et 7mm de hauteur au bout de 6 jours et 22h de repos. La poudre est donc sédimentée sur 7mm de hauteur.

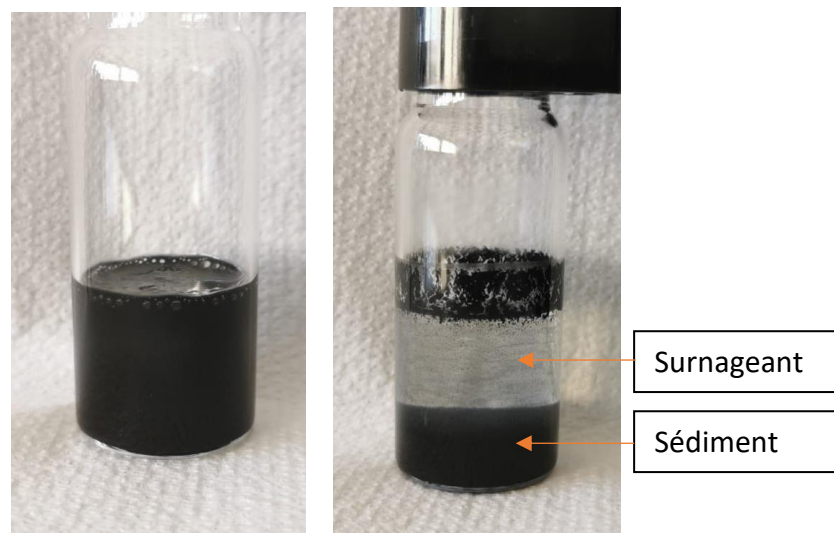


Figure 135 : Photographies des cellules de mesure de transmission de la lumière à travers la barbotine pour l'oxyde précurseur du métal support (a) après la préparation et (b) après 6 jours de repos

Cette mesure montre que la barbotine est stable pendant 8h durée largement supérieure aux 10 minutes de stabilité de la suspension diluée (**Figure 133**). Cette étude confirme des observations déjà rapportées au cours de ces travaux concernant le pouvoir dispersif du PVA, ce qui permet de stabiliser la poudre sur une plus longue durée.

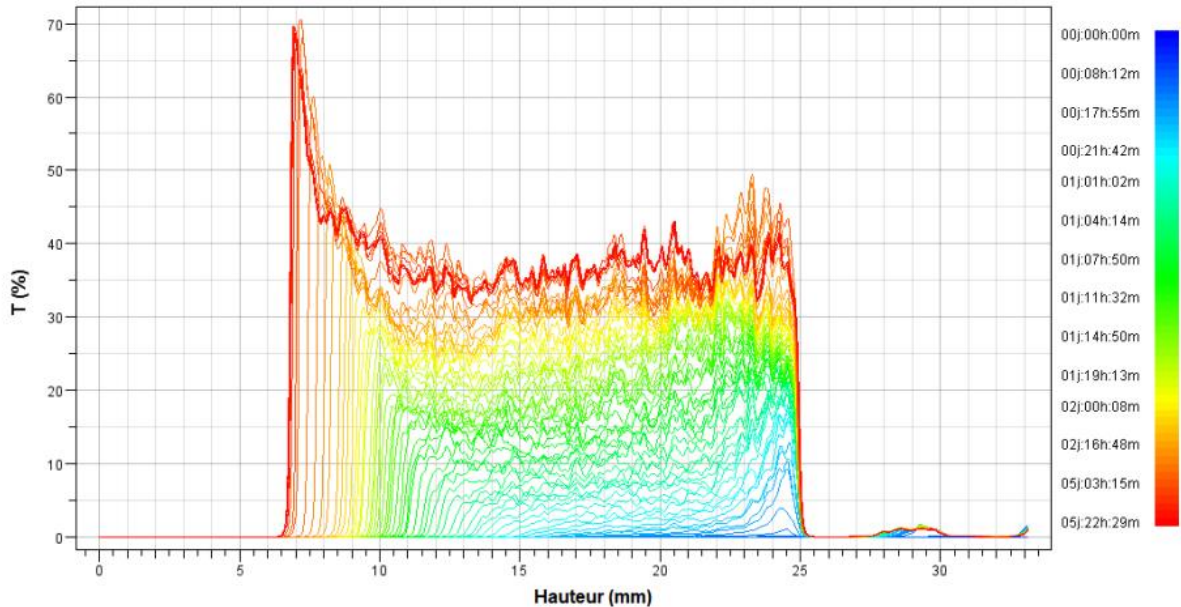


Figure 136 : Mesures de la transmission de la lumière à travers le pilulier contenant la barbotine de l'oxyde mixte précurseur du métal support.

V.7 Coulage séquentiel

La barbotine est ensuite intégrée au processus de coulage séquentiel en respectant l'ordre (couche les plus fines en premier) et le séchage intermédiaire de 10min entre les couches tels qu'optimisés lors des études précédentes. La barbotine pour l'électrolyte est d'abord coulée sur le support anti-adhésif avec une hauteur de lame de 40 μ m, puis la barbotine pour l'anode fonctionnelle à hauteur de 120 μ m. Pour finir, la barbotine de l'oxyde précurseur du métal est coulée à une hauteur de 1200 μ m. Cette dernière barbotine conserve sa forme au séchage et ne présente aucun défaut en surface (**Figure 137**). La barbotine est séchée à température ambiante sous flux d'air pendant 12h. L'examen de la bande multicouche obtenue confirme l'obtention d'une bande flexible manipulable et exempte de tout défaut macroscopique. Ainsi, l'optimisation de la formulation permet d'obtenir une barbotine stable sur 8h et, malgré une légère instabilité à faible taux de cisaillement, un caractère rhéofluidifiant suffisant pour obtenir une bande multicouche précurseur de la demi-cellule anodique à métal support.

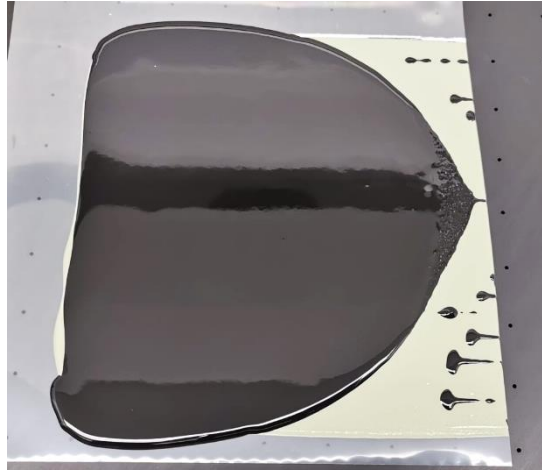


Figure 137 : Bande multicouche intégrant l'oxyde mixte précurseur du métal support.

V.8 Etude du cofrittage

Dans un premier temps, l'impact du traitement thermique de déliantage et cofrittage sur une configuration sans couche barrière de diffusion sera caractérisé. La couche barrière de diffusion sera ajoutée au procédé dans un second temps pour finaliser la demi-cellule.

V.8.1 Impact du traitement thermique sur le système YSZ/NiO-YSZ/OPM

Après le séchage de la bande tricouche YSZ/anode fonctionnelle/oxyde précurseur du métal, des échantillons crus ont pu être découpés (**Figure 138**).

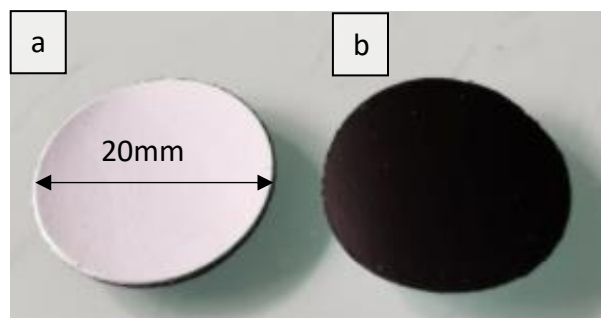


Figure 138 : Image de demi-cellules crues contenant l'oxyde mixte précurseur du métal support **(a)** côté YSZ et **(b)** côté oxyde mixte.

La bande multicouche, dont la tenue mécanique est maintenant apportée par la bande contenant l'oxyde Fe-Co-Ni, est suffisamment résistante et flexible. La formulation et en particulier le liantage, est donc satisfaisant pour le découpage des échantillons.

Les demi-cellules crues sont ensuite déliantées et cofrittées. Le profil de déliantage choisi est celui déjà optimisé pour la demi-cellule anodique AS-SOFC sans agent porogène (**Chapitre III**,

Figure 50). Il consiste à chauffer l'échantillon à 50°C/h jusqu'à 290°C maintenue pendant 1h puis chauffer à 50°C/h jusqu'à 410°C pendant 1h. Le processus de cofrittage est ensuite atteint en chauffant à 100°C/h jusqu'à la température souhaitée. Plusieurs températures de cofrittage sont testées sur différents échantillons. En premier lieu, la température de 1500°C pendant 2h est testée sans et avec des charges en zircone poreuse (1,9g/cm²). Quatre autres températures (1450, 1400, 1350, 1300°C) sont testées pour identifier la température optimale avec l'utilisation d'une charge de frittage.

La **Figure 139** présente les photographies des demi-cellules anodiques MS-SOFC cofrittées entre 1300 et 1500°C. Avec une température de 1500°C, sans charge (noté SC), la pastille se courbe et présente quelques fissures. Avec charge et quelle que soit la température de traitement, la pastille est plane mais présente quelques fissures. La couleur de la couche d'électrolyte varie en fonction de la température. Plus précisément, avec la température de cofrittage de 1300°C, la couche 8YSZ est blanche et opaque. Plus la température de cofrittage augmente plus la couche devient transparente, signe de sa densification. Les températures de 1300°C et 1350°C semblent donc insuffisantes pour densifier la couche d'électrolyte.

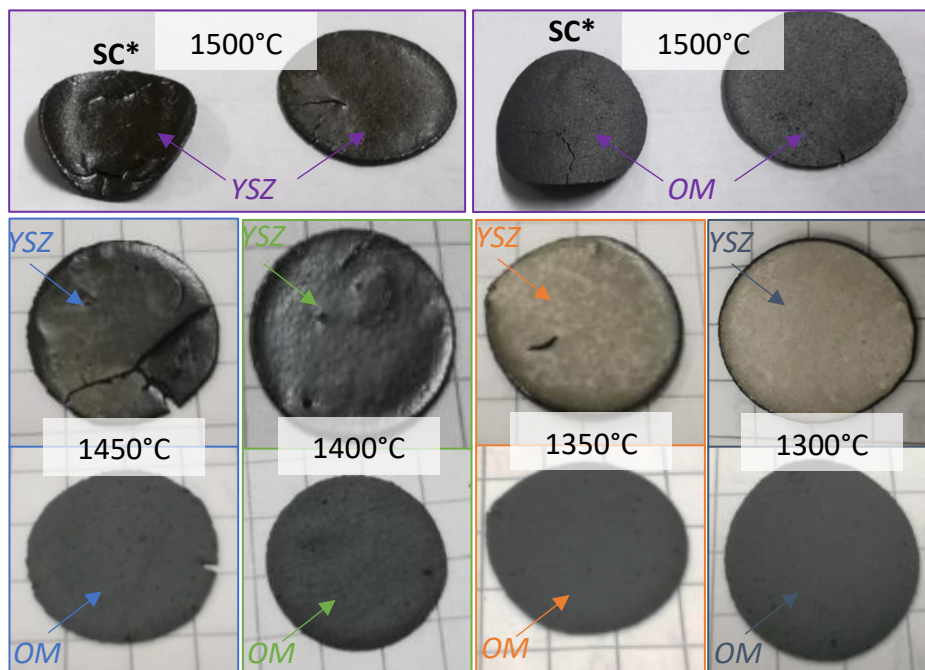


Figure 139 : Images des demi-cellules anodiques MS-SOFC avec la configuration YSZ/NiO-8YSZ/OM après frittage de 1300 à 1500°C (*SC = sans charge)

Les échantillons sont fracturés et un examen de la tranche par MEB est effectué. Lors de la fracture, tous les échantillons se sont délaminés en partie. Seuls les morceaux d'échantillons non délaminés sont observés. L'examen des images obtenues par MEB (**Figure 140.a et b**) montre que l'électrolyte ne se densifie pas avant 1400°C. Avant cette température, l'électrolyte est poreuse et une forte délamination est observée à l'interface entre l'anode fonctionnelle et l'oxyde précurseur du métal, ce qui confirme les inspections visuelles (**Figure 139**). Tous les échantillons densifiés à partir de 1400°C présentent un électrolyte dense d'épaisseur entre 14 et 20µm avec quelques pores fermés et l'anode fonctionnelle, d'une épaisseur entre 40 et 60 µm apparaît poreuse (**Figure 140.c,d,e**). L'augmentation de la température de cofrittage se traduit par une meilleure tenue des interfaces et une augmentation de la taille des grains dans la couche d'oxyde précurseur du métal, en particulier à l'interface avec l'anode.

Il est à noter que la rugosité de surface des échantillons occasionne des erreurs pour le seuillage du contraste entre les pores et le reste des échantillons empêchant une quantification précise de la porosité. Ces observations permettent toutefois d'éliminer les températures de cofrittage de 1300 et 1350°C qui ne permettent pas d'obtenir un électrolyte dense. La croissance des grains à l'interface support/anode devra être investiguée par une étude de réactivité des poudres 8YSZ, NiO et l'oxyde précurseur du métal.

Pour éviter la formation des bulles dans le support mécanique, un meilleur contrôle de la dispersion de la poudre et des composés organiques est indispensable. Des barbotines d'oxyde précurseur du métal incluant différentes quantités de poudre sont préparées, puis coulées et les échantillons cofrittés à 1500°C.

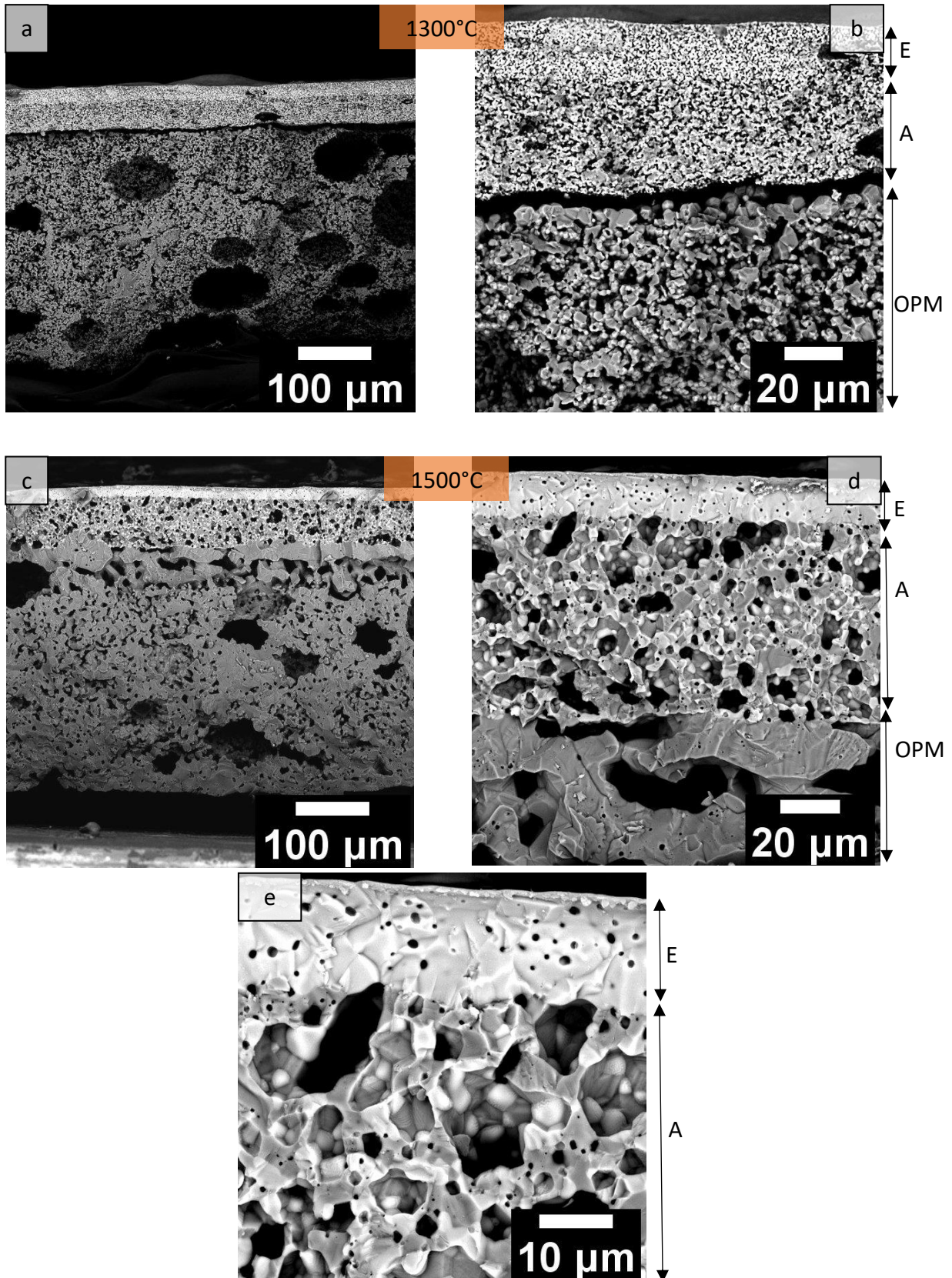


Figure 140 : Images MEB BSE de la tranche des demi-cellules anodiques MS-SOFC de configuration YSZ/NiO-YSZ/OM cofrittées à (a,b) 1300°C et (c,d,e) 1500°C pendant 2h (E= électrolyte 8YSZ, A= anode fonctionnelle NiO-8YSZ et OM=oxyde mixte).

Les échantillons ainsi obtenus sont fracturés et ici encore une délamination des couches les plus fines est constatée. L'examen des images MEB (**Figure 141.a**) sur les tranches fracturées de l'échantillon contenant 45%_{mass} de poudre au lieu de 47%_{mass} montre une couche d'électrolyte dense et continue sur une couche poreuse d'anode. A l'interface entre l'anode et le support, une croissance granulaire est toujours observée. La diminution de la quantité de poudre a contribué à une meilleure homogénéité de la barbotine et donc de la microstructure dans le support mécanique en éliminant la totalité des bulles.

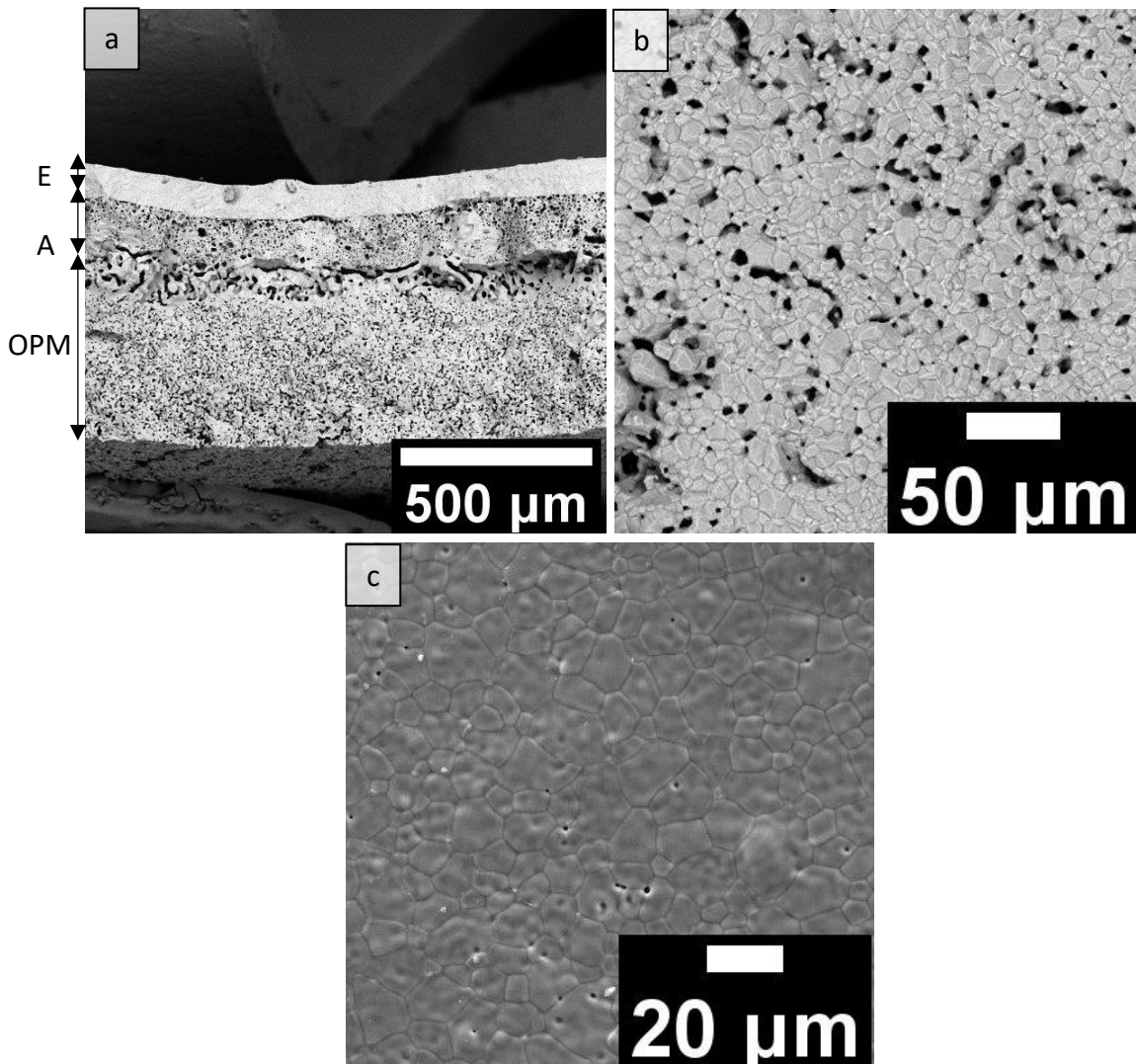


Figure 141 : Images MEB BSE des demi-cellules anodiques MS-SOFC de configuration YSZ/NiO-YSZ/OM cofrittées à 1500°C -2h avec moins de poudre dans la barbotine OM **(a)** en tranche, **(b)** en surface de l'oxyde mixte et **(c)** en surface de 8YSZ.

La surface du support mécanique présente des pores de 10 μm de diamètre distribué aléatoirement sur la surface de l'échantillon et des grains de 2 à 10 μm de diamètre (**Figure 141.b**). La surface de l'électrolyte présente des grains de 5 à 10 μm de diamètre fritté entre eux avec des pores intra ou intergranulaires de 1 μm de diamètre.

Une analyse DRX est réalisée en surface de l'échantillon côté support et côté électrolyte (**Figure 142**). Côté électrolyte, seule la phase de 8YSZ est indexée. Côté support (OPM), les structures ferritiques de type spinelle sont identifiées. La phase corindon, initialement présente dans la poudre, n'est pas identifiée. Des analyses complémentaires devront être menées pour comprendre le comportement du mélange d'oxydes en présence des phases de l'anode (8YSZ et NiO).

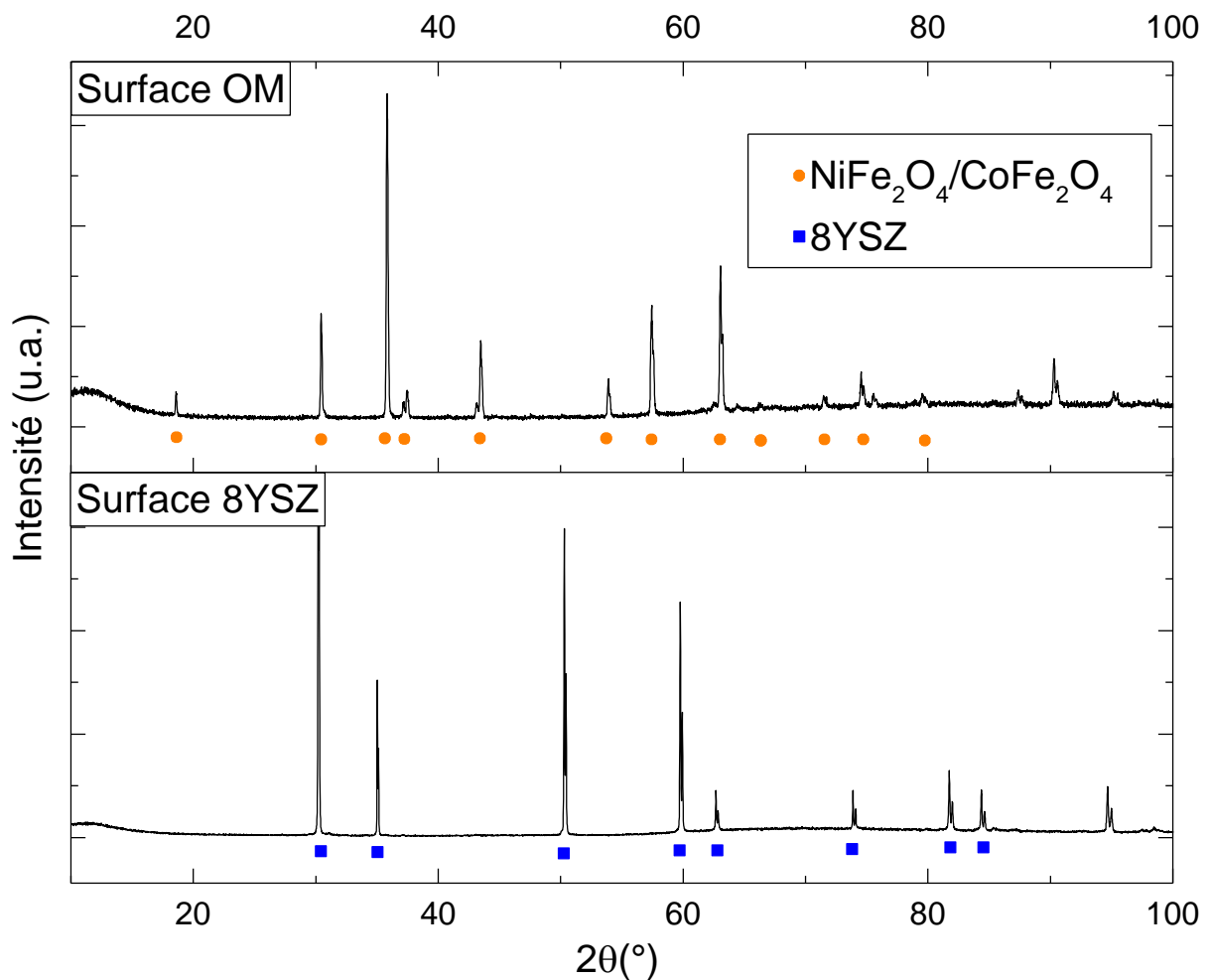


Figure 142 : Diffractogrammes des rayons X des surfaces de la demi-cellule (YSZ/NiO-YSZ/OM) cofrittée à 1500°C.

Cette partie a permis de valider le procédé de coulage séquentiel pour la conception d'une demi-cellule anodique MS-SOFC. Avec une température de cofrittage comprise entre 1400 et 1500°C, un électrolyte dense, une anode poreuse et un support mécanique poreux sont obtenus. Les échantillons sont cependant fragiles comme le montre la délamination entre l'anode et le support mécanique. Afin d'éviter ce phénomène, sur la base de ce qui a été développé pour améliorer l'interface électrolyte/couche barrière (**Chapitre IV**), l'effet de l'ajout d'une couche d'accommodation thermomécanique à l'interface anode/support est testé.

V.8.2 Demi-cellule anodique avec couche d'accommodation

La demi-cellule anodique est complétée avec la couche barrière de diffusion en 10GDC (**Figure 143**) et des couches d'accommodations thermomécanique à l'interface 10GDC/8YSZ et NiO-8YSZ/support. La nouvelle couche d'accommodation pour le support d'oxyde ferritique est composée d'un ratio pondéral 1:1 entre 8YSZ et l'oxyde précurseur du métal support (OPM). Pour cela, une nouvelle barbotine est formulée, avec les mêmes ratios et composants que la barbotine pour le support mécanique, hormis la composition de la poudre qui passe de 100% d'oxydes Fe₂O₃+spinelles à 50%mass Fe₂O₃+spinelles et 50%mass de 8YSZ

Le coulage séquentiel des différentes barbotines (**Figure 143**) est effectué en suivant le processus établi pour la configuration AS-SOFC (**Chapitre IV**).

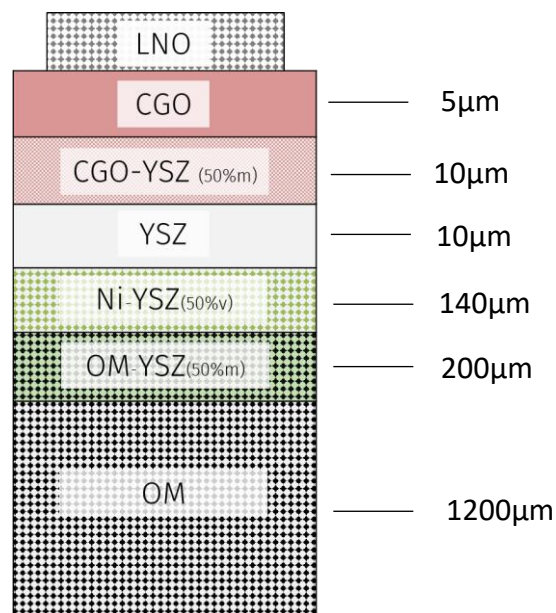


Figure 143 : Schéma de la configuration MS-SOFC finale et hauteurs de lame utilisées pour la coulée de chaque couche.

La couche barrière (10GDC) est coulée en premier avec une épaisseur de $5\mu\text{m}$. Ensuite, la couche d'accommodation composée de 10GDC-8YSZ (50%_{mass}) est coulée avec une hauteur de lame de $10\mu\text{m}$ suivie par la couche d'électrolyte en 8YSZ ($10\mu\text{m}$). La couche d'anode fonctionnelle coulée avec une hauteur de lame de $140\mu\text{m}$ vient terminer le multicouche de matériaux actifs. La couche d'accommodation en 8YSZ-OPM (50%_{mass}) et la couche précurseur du support métallique sont ensuite coulées séquentiellement avec une hauteur de lame de $200\mu\text{m}$ et $1200\mu\text{m}$ respectivement.

La bande est séchée sous flux d'air pendant 12h. Une bande flexible, sans fissure ni délamination est obtenue, confirmant la compatibilité des barbotines entre elles. Un disque de 10mm de diamètre et un de 20mm de diamètre ainsi qu'un carré de 13mm de côté sont découpés. Les échantillons sont déliantés et frittés à 1500°C pendant 2h. Seul l'échantillon de 10mm de diamètre est traité sans charge de frittage, les deux autres échantillons ayant une charge de $2\text{g}/\text{cm}^2$.

Les demi-cellules anodiques MS-SOFC obtenues sont présentées en **Figure 144**.

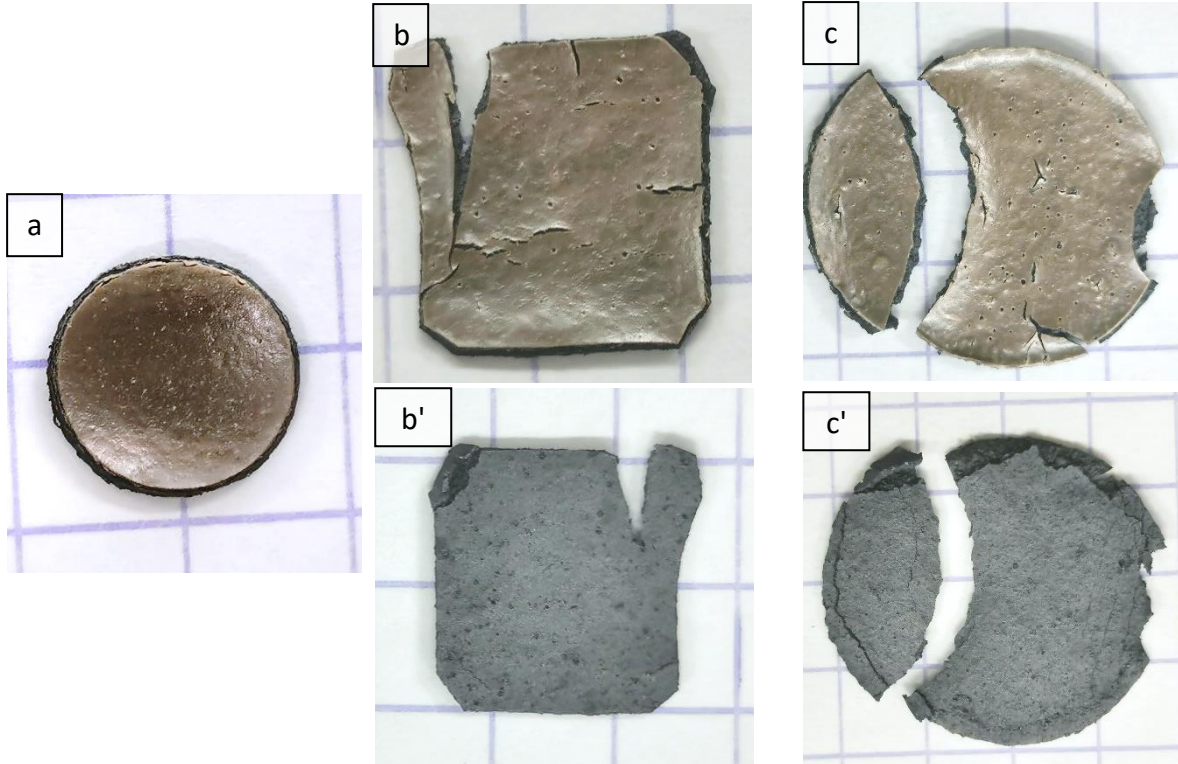


Figure 144 : Images des demi-cellules anodiques MS-SOFC contenant 6 couches (a) de 0,7mm de diamètre, (b, b') de 1cm de côté et (c, c') environ 17mm de diamètre.

L'échantillon circulaire fritté sans charge mesure 7mm de diamètre est entier, sans défauts apparents et les couches fines ne se délaminent pas (**Figure 144.a**). Les échantillons carré et circulaire (diamètre initial 20mm) frittés sous charge sont fissurés à la fois en surface côté 10GDC et sur toute leur épaisseur (**Figure 144.b et c**). Côté support ((**Figure 144.b' et c'**), l'oxyde ferritique s'effrite sur les bords des échantillons. Un retrait de 30% est calculé sur l'ensemble des échantillons.

L'échantillon obtenu par frittage sans charge est fracturé pour être observé en tranche au MEB (**Figure 145**). L'épaisseur totale de l'échantillon est de 570 μm et est homogène sur toute la tranche de l'échantillon. Des défauts (pores) de 100 à 150 μm de longueur sont observés dans l'échantillon. Ces pores sont associés à des bulles piégées et figées dans les bandes crues et qui subsistent dans l'échantillon fritté. Les différentes couches peuvent se distinguer par leur microstructure. Le tricouche d'électrolyte (10GDC, composite 10GDC-8YSZ et 8YSZ) est la couche la plus dense et mesure 70 μm d'épaisseur. Ensuite, une couche poreuse de 35 μm d'épaisseur est associée à la couche anodique NiO-8YSZ. La couche d'oxydes précurseurs du métal commence au niveau de la zone poreuse avec des grains de grande taille (croissance granulaire de l'oxyde ferritique observée en **Figure 140**). La couche composite OPM-8YSZ d'accommodation thermomécanique se situe à l'interface entre le support et la couche d'anode et mesure environ 20 μm d'épaisseur.

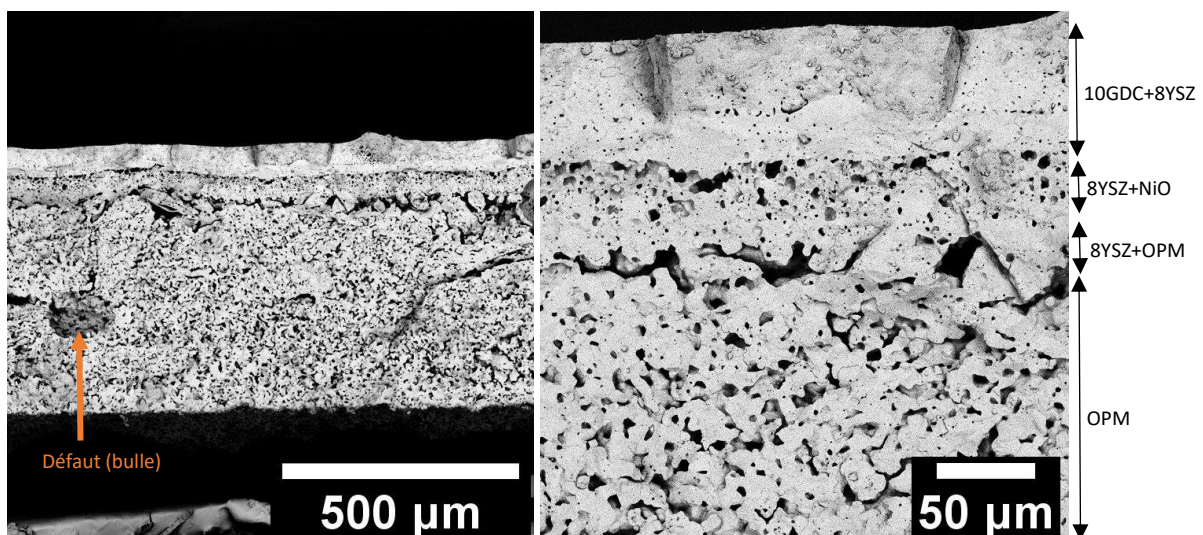


Figure 145 : Images MEB BSE d'une demi-cellule anodique MS-SOFC avec une couche d'accommodation thermomécanique OM-YSZ et le tricouche d'électrolyte.

Une cartographie EDX permettrait de confirmer la distinction entre les 6 couches et de vérifier qu'il n'y a pas d'interdiffusion des éléments. La couche d'accommodation thermomécanique remplit donc son rôle en créant un gradient de composition qui évite une délamination partielle pendant le traitement de cofrittage.

V.9 Comportement des demi-cellules anodiques sous H_2

Les échantillons frittés sont traités sous H_2 à $800^\circ C$ pendant 2h (chauffage $200^\circ C/h$ et refroidissement naturel). Une perte de masse de 20% est constatée et correspond à la perte d'oxygène due à la réduction attendue de certains oxydes. Comme le montrent les images en **Figure 146.a et b**, que cela soit les échantillons carrés ou circulaires, une déformation est observée, entraînant la délamination des couches les plus fines. De son côté, le support métallique (**Figure 146.a' et b'**) est fissuré et fragilisé.

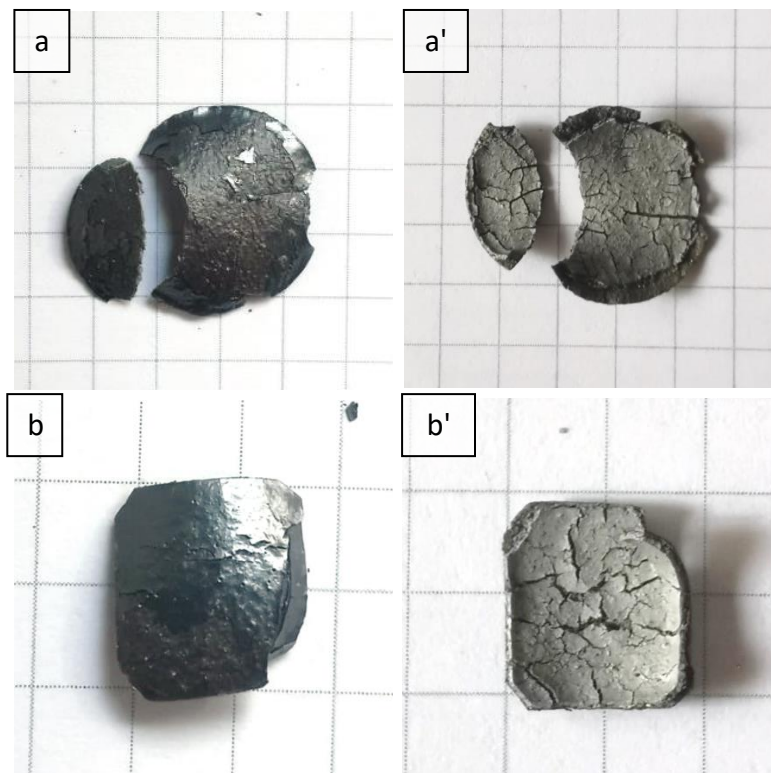


Figure 146 : Images des demi-cellules anodiques MS-SOFC après réduction sous H_2 (**a et b**) côté 10GDC et (**a' et b'**) côté support.

Une analyse DRX (**Figure 147**) est réalisée sur les échantillons réduits du côté du support et permet d'indexer la phase 8YSZ et une phase de symétrie cubique attribuée à un alliage

métallique de Fe, Co et Ni. La phase 8YSZ, associée à la couche d'accommodation thermomécanique et d'électrolyte est identifiée du fait de la forte quantité de fissures dans l'échantillon, ce qui permet au faisceau de rayons X d'accéder à ces couches. Les trois métaux coexistent sous forme d'un alliage bien que l'oxyde précurseur soit constitué de deux phases dans la poudre initialement (corindon et spinelle). L'homogénéité du métal doit être vérifiée par cartographie EDX.

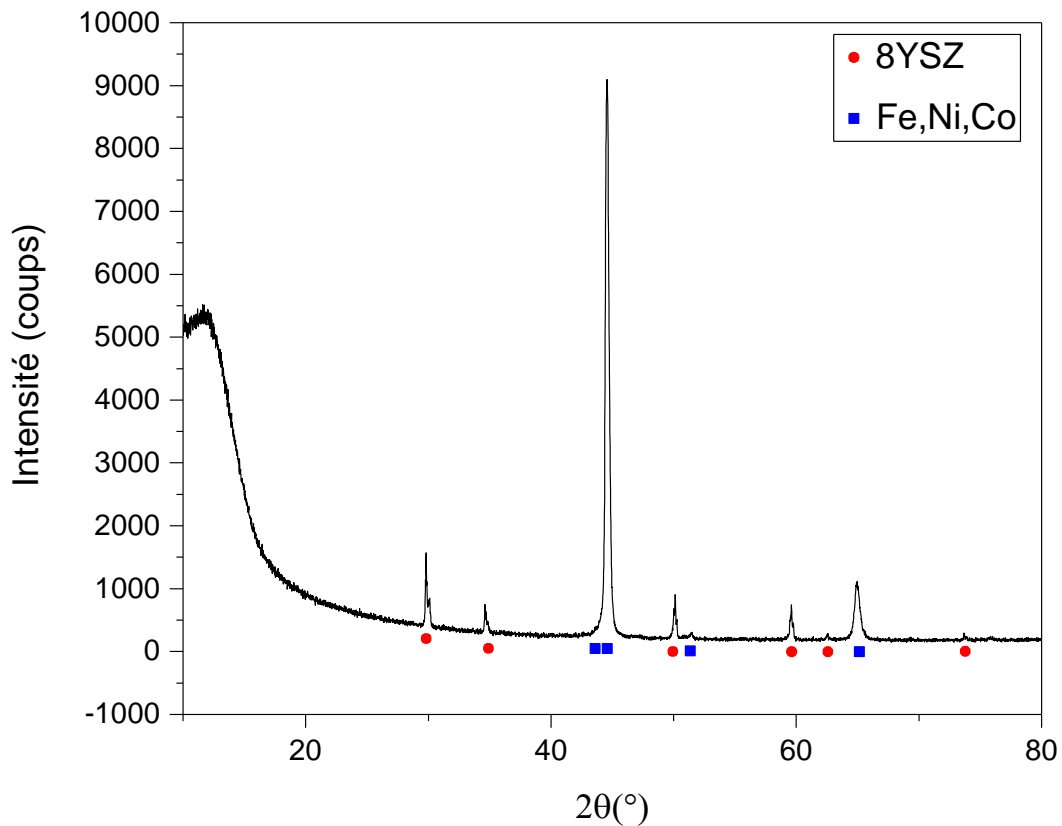


Figure 147 : Diffractogramme des rayons X de la surface du support métallique de la demi-cellule anodique MS-SOFC après traitement sous H_2 à $800^\circ C$.

Les échantillons sont fracturés pour être observés au MEB sur une zone non délaminiée. La **Figure 148.a** montre la section d'une épaisseur totale de $500\mu m$ environ. Des fractures importantes sont observées à la fois dans le support métallique et aussi l'électrolyte. Hormis ces défauts, les couches sont bien adhérentes entre elles sans délamination. En **Figure 148.b**, on observe un électrolyte de $25\mu m$ d'épaisseur avec de la porosité fermée mais suffisamment dense pour être étanche aux gaz et une couche d'anode fonctionnelle poreuse de $40\mu m$ d'épaisseur. Une parfaite adhérence est constatée entre le métal et le cermet de la couche

anodique confirmant l'intérêt de la couche d'accommodation et du gradient de composition associé. Un zoom sur le multicouche d'électrolyte (**Figure 148.c**) ne permet pas de distinguer les différents constituants confirmant une parfaite adhésion entre les trois couches de 8YSZ, 8YSZ-10GDC et 10GDC. Enfin, la **Figure 148.d** montre la surface de la couche métallique, poreuse, avec des grains de 2 à 5µm avec quelques ponts de frittage entre eux.

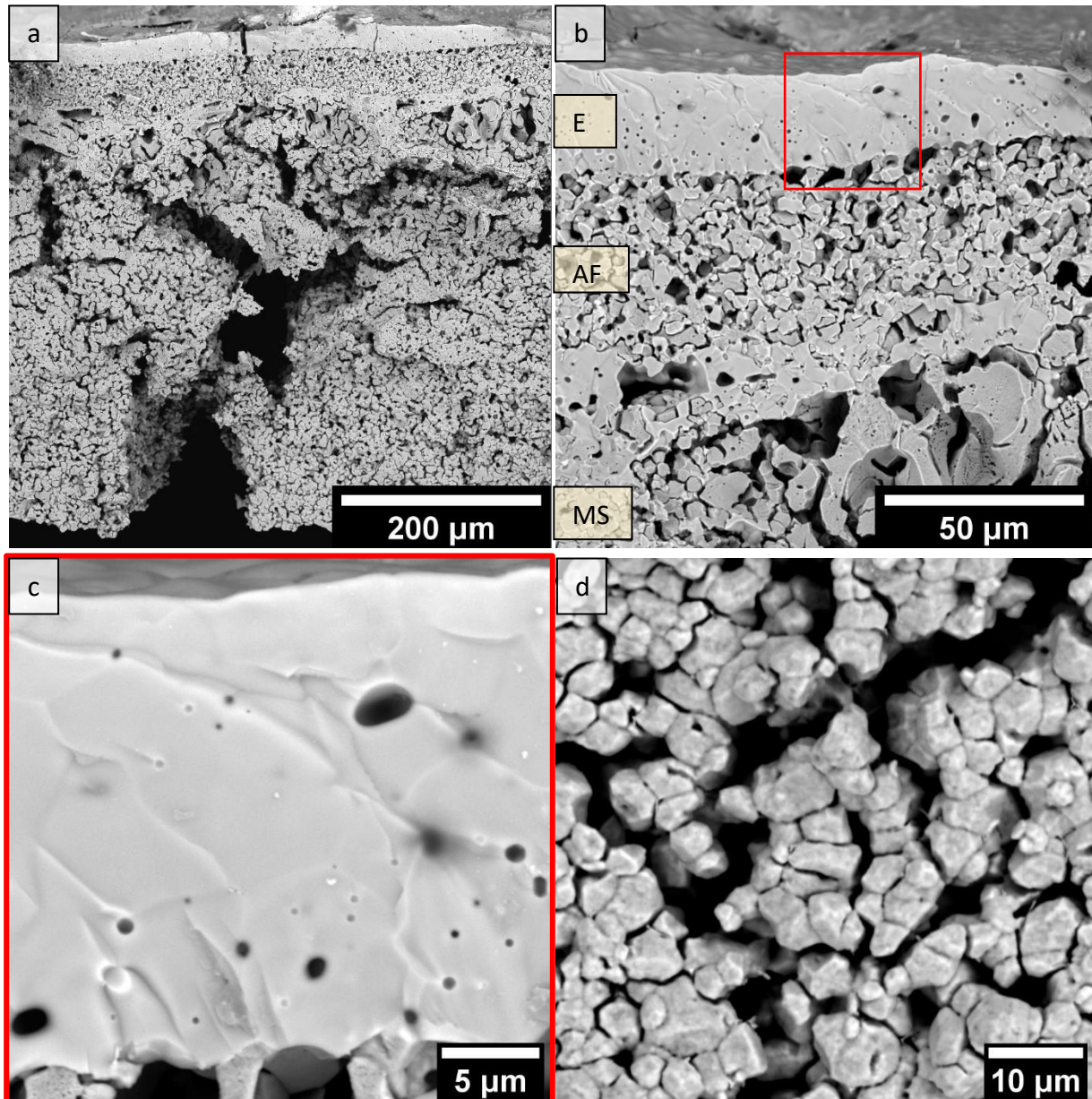


Figure 148 : Images MEB de la demi-cellule anodique MS-SOFC, couche barrière incluse **(a)**, **(b)** en tranche, **(c)** zoom sur la zone du tricouche d'électrolyte et **(d)** en surface du support métallique.

Une cartographie est réalisée par EDX sur la tranche de l'échantillon réduit pour identifier la position des différents éléments chimiques caractéristiques de la demi-cellule MS-SOFC. A noter que l'échantillon est préparé par fracture donc la surface observée n'est pas lisse, ce qui peut engendrer des artefacts d'analyse en fonction de l'état de surface. En **Figure 149**, une cartographie est réalisée au niveau de l'interface entre le tricouche d'électrolyte et l'anode fonctionnelle. Le nickel est présent au niveau de la couche anodique et sur les points de frittage entre le tricouche d'électrolyte et l'anode. Le zirconium est présent au niveau de la couche d'électrolyte côté anode puis dans des grains de l'anode. L'intensité du signal diminue lorsque l'analyse est déplacée côté cathode. La quantité de cérium est plutôt importante dans le tricouche côté cathode puis s'estompe dans la direction de l'anode.

Le tricouche d'électrolyte possède bien un gradient de composition homogène. L'adhérence entre l'électrolyte et l'anode est attribuée au squelette de zirconium de l'anode qui réagit et fritte naturellement avec la zirconium de l'électrolyte.

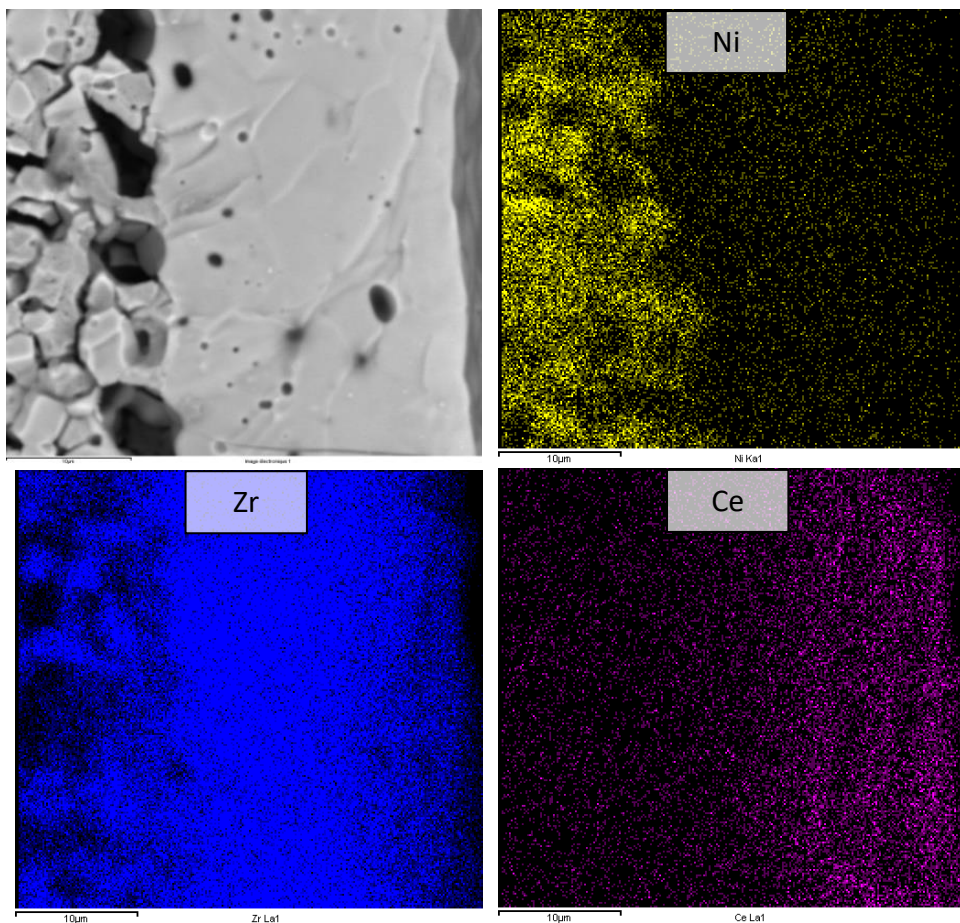


Figure 149 : Cartographie EDX de la tranche de la demi-cellule anodique MS-SOFC après réduction sélective au niveau de l'interface tricouche d'électrolyte/anode fonctionnelle.

Ensuite, une cartographie EDX est réalisée sur toute l'épaisseur de l'échantillon et est présentée en **Figure 150**. Le nickel est présent de façon homogène au niveau de l'anode et en plus faible quantité dans le support métallique. La quantité de zirconium est importante dans la couche d'électrolyte et dans la couche anodique. Du zirconium est aussi identifié au niveau de la zone de croissance granulaire à l'interface avec le support métallique.

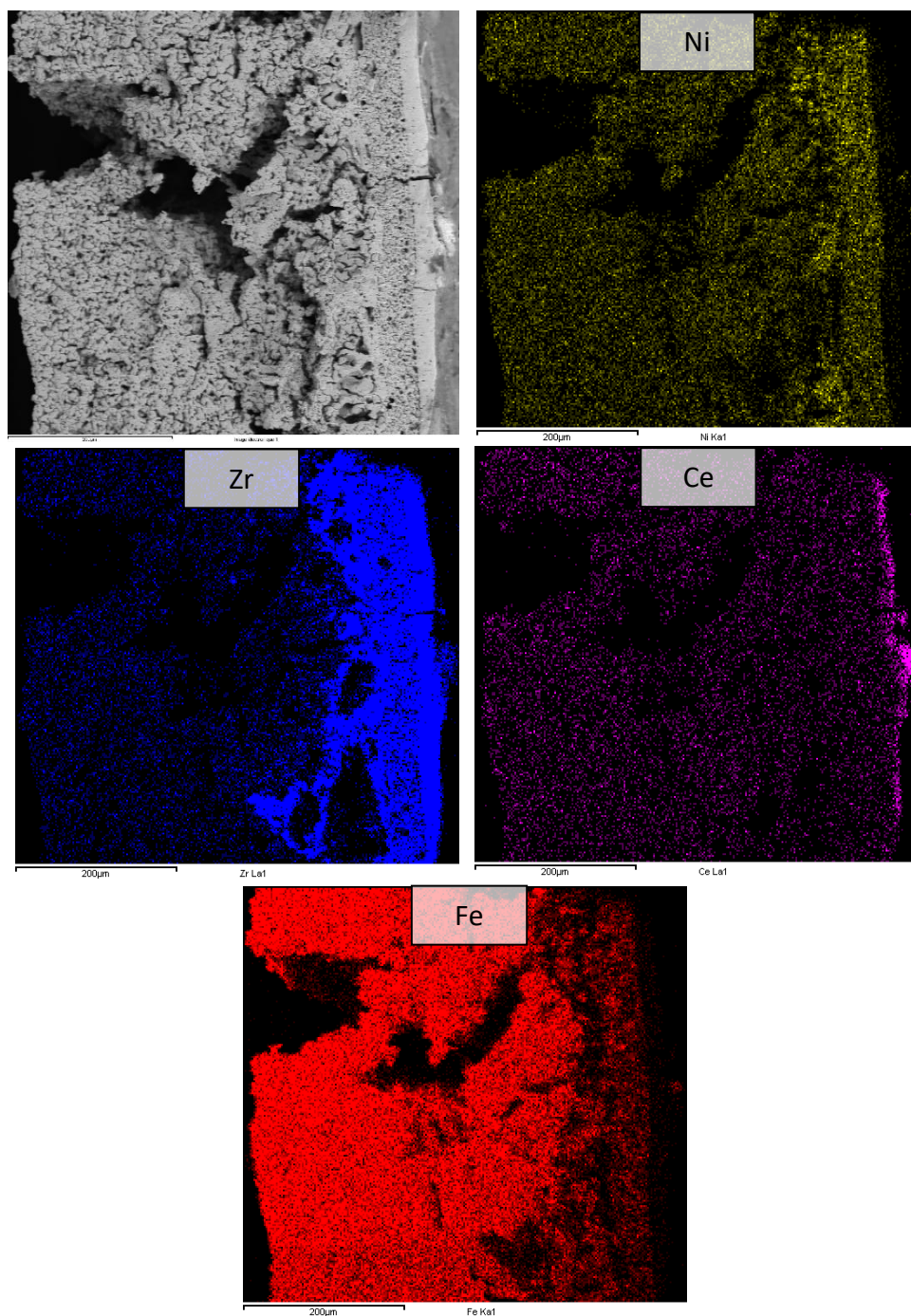


Figure 150 : Cartographie EDX de la tranche entière de la demi-cellule anodique MS-SOFC après réduction sélective.

Le cérium est majoritairement identifié dans le tricouche d'électrolyte, de façon continue, côté cathode. Enfin, le fer est identifié de façon homogène sur tout le volume du support métallique et également dans la couche anodique. L'identification du fer dans la couche anodique est à confirmer car cela peut être simplement dû au fait que l'échantillon n'est pas positionné parfaitement verticalement du fait de sa déformation. Les couches peuvent se chevaucher dans la poire d'interaction électrons/matière.

Pour terminer, une analyse EDX est réalisée dans le volume du support métallique (**Figure 151**). Les trois éléments constitutifs de l'alliage métallique (fer, cobalt, nickel) sont distribués de façon homogène dans les grains du support mécanique de la demi-cellule.

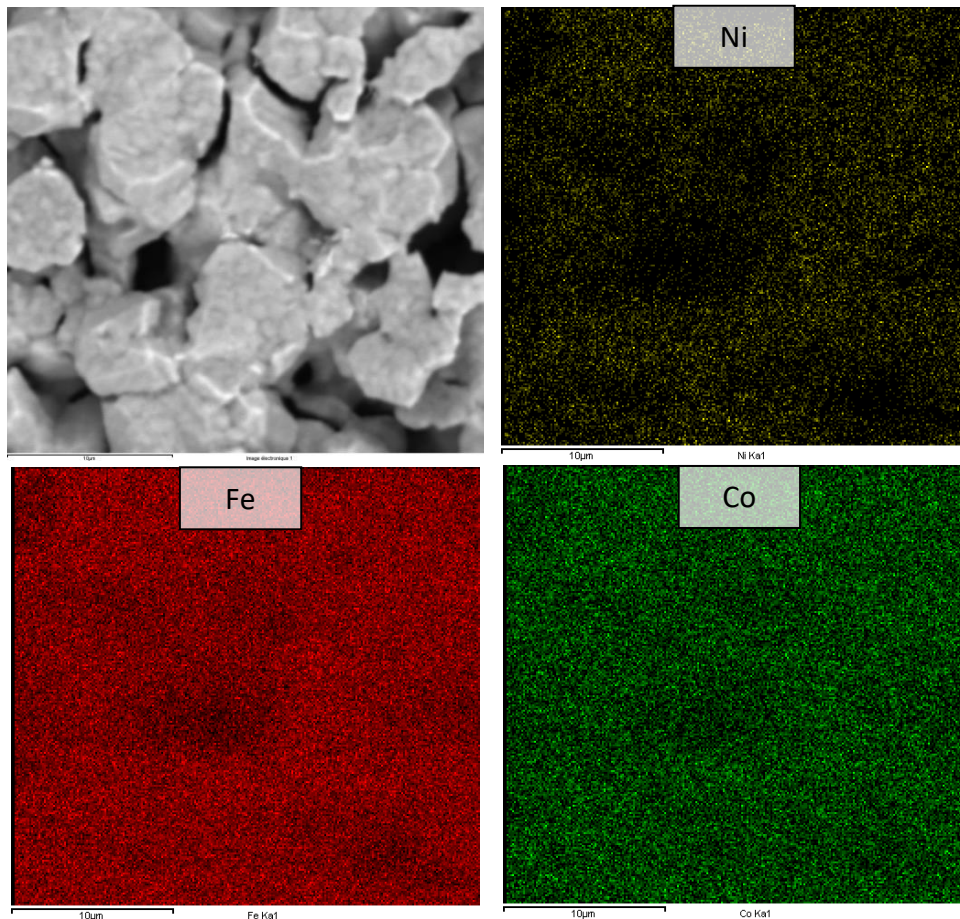


Figure 151 : Cartographie EDX de la tranche de la demi-cellule anodique MS-SOFC après réduction sélective au niveau du support métallique.

En résumé, la fabrication du multicouche tout oxyde précurseur de la demi-cellule anodique MS-SOFC a été réalisée en coulant séquentiellement six barbotines, comprenant la couche barrière de diffusion, l'électrolyte 8YSZ, l'anode NiO-8YSZ l'oxyde précurseur du support métallique ainsi que deux couches d'accommodation thermomécanique placées aux interfaces entre l'électrolyte et la couche barrière, ainsi qu'entre l'anode et le support. Des premiers tests de déliantage et frittage ont montré la bonne tenue mécanique du précurseur tout oxyde de la demi-cellule même si une optimisation du profil thermique reste nécessaire pour éviter la fissuration des échantillons frittés sous charge. Après réduction sous H₂, une déformation des échantillons et un retrait de 30% ont été constatés. Essentiellement attribuable à la réduction de l'oxyde mixte ferritique en alliage métallique, des études complémentaires restent nécessaires pour limiter ce phénomène en introduisant, par exemple comme c'est le cas pour l'anode, un composé inerte servant de squelette permettant la tenue mécanique lors de la réduction.

V.10 Conclusion et perspectives

Les premiers tests présentés dans cette partie montrent qu'il est possible de transposer à la fois l'optimisation de la formulation de barbotines en phases aqueuses et la méthode de coulage séquentiel développées dans ces travaux pour une cellule AS-SOFC à une autre génération ici MS-SOFC. La formulation d'une barbotine contenant le précurseur oxyde du support métallique puis d'une barbotine mixte permettant d'accommoder les contraintes ont été optimisées puis ajoutées lors du coulage séquentiel permettant d'obtenir le précurseur tout oxyde de la demi-cellule MS-SOFC. Dans une ultime étape, la réduction sélective d'oxydes à l'anode et au niveau du support mécanique permet d'obtenir la cellule MS-SOFC. Si la preuve de concept est effective, ces tests préliminaires doivent être complétés par des études à différents niveaux.

En premier lieu, au niveau matériau, la composition du métal doit être optimisée pour respecter les différentes contraintes notamment européennes en trouvant des substituants au cobalt et au nickel. Afin de faciliter l'optimisation de la formulation des barbotines, des efforts doivent être faits pour stabiliser un oxyde mixte unique (au lieu du mélange utilisé dans ces travaux) et de microstructure contrôlée avec un développement par la voie sol-gel. Ceci

permettrait d'optimiser l'homogénéité des bandes coulées et faciliterait la tenue mécanique de l'édifice au cours des étapes de déliantage et frittage. Enfin, si la réduction sélective des oxydes précurseurs en leur élément métallique est effective, elle entraîne des contraintes aboutissant à la fracturation des échantillons. Pour remédier à cela, trois pistes peuvent être proposées :

- Sur le modèle du cermet Ni-YSZ pour les cellules AS-SOFC, créer un squelette de zircane dans le support mécanique qui deviendrait alors un cermet 8YSZ-alliage Fe-Co-Ni. Les performances de ce type de système et un bilan sur les coûts des matériaux devront être réalisés pour valider le concept.
- Réduire sous charge la demi-cellule anodique pour simuler l'environnement compressif des cellules dans le stack. La pression appliquée pourrait éviter la déformation de l'échantillon.
- Ajouter des éléments d'addition dans les oxydes précurseurs du métal pour contrôler au mieux la réduction.

Cette première étude portant sur le développement de MS-SOFC par la méthode tout oxyde et le procédé de coulage en bande séquentiel est à la fois prometteuse et, selon nos connaissances, totalement innovante. Si cette nouvelle approche s'avère être une réussite, elle pourrait devenir une option compétitive et viable pour la commercialisation de SOFC, contribuant ainsi à la transition vers des sources d'énergie plus durables.

Références bibliographiques

1. Solid oxide fuel cells. *Elcogen | Solid Oxide Cells and Stacks* <https://elcogen.com/products/solid-oxide-fuel-cells/>, consulté en août 2023.
2. Lewin, D. *et al.* Influence of geometry on thermal gradients and hotspot formation during flash sintering. *J. Eur. Ceram. Soc.* **43**, 1633–1638 (2023).
3. Scherer, G. W. Theory of Drying. *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, 3–14 (1990).
4. Lauro, N. *et al.* Computer model of drying behaviour of ceramic green bodies with particular reference to moisture content dependent properties. *J. Eur. Ceram. Soc.* **41**, 7321–7329 (2021).
5. Oummadi, S. *et al.* Distribution of water in ceramic green bodies during drying. *J. Eur. Ceram. Soc.* **39**, 3164–3172 (2019).
6. Oummadi, S. Drying behaviour of ceramic green bodies : experimental characterization and numerical modelling. Thèse (Université de Limoges, 2019).
7. Tucker, M. C. Progress in metal-supported solid oxide fuel cells: A review. *J. Power Sources* **13** (2010).
8. Al-Kattan, D. *et al.* From Powdered Oxide to Shaped Metal: an Easy Way to Prepare a Porous Metallic Alloy for SOFC. *Fuel Cells* **18**, 18–26 (2018).
9. Chu, W. F. *et al.* The kinetics of the reduction of chromium oxide by hydrogen. *Metall. Trans. B* **10**, 401–407 (1979).

Conclusion générale

Une nouvelle méthode de fabrication de cellules élémentaires de piles à combustible à oxyde solide en technologie planaire a été développée en combinant les techniques de mise en forme par coulage en bande et par sérigraphie. Ces techniques peu coûteuses et adaptées à la production de masse ont été optimisées pour produire des cœurs de piles en seulement deux traitements thermiques, en utilisant des composés à bas coûts et respectueux de l'environnement.

L'état de l'art sur les piles à combustible SOFC a permis d'identifier les paramètres clés à contrôler lors de la fabrication des cellules pour assurer leur bon fonctionnement. La description de la configuration globale, la microstructure, l'épaisseur, la nature de chaque couche et les conditions d'élaboration et de fonctionnement ont permis de définir les objectifs à atteindre. Ces travaux se focalisant sur un aspect procédé, les matériaux conventionnels tels que $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (LNO) pour la cathode, la zircone yttrée (YSZ) et la cérine gadolinée (GDC) pour respectivement l'électrolyte et la couche barrière de diffusion et le cermet Ni-8YSZ pour l'anode ont été utilisés en raison de leurs performances déjà bien établies.

Dans un premier temps, des cellules servant de référence ont été fabriquées en utilisant des procédés conventionnels tels que le pastillage et le trempage-retrait, qui sont bien maîtrisés à l'échelle laboratoire. Leur étude a permis de définir les critères d'optimisation du procédé de coulage en bande en vue de son transfert à l'échelle industrielle. Parmi ceux-ci, pour des raisons de compatibilité des températures et atmosphère de traitement thermique, le nickel métallique s'oxydant facilement à l'air et de température de fusion proche de celle de l'électrolyte utilisé, a été remplacé par l'oxyde NiO permettant d'obtenir un précurseur tout oxyde de la demi-cellule anodique. Cette dernière est ensuite obtenue par la réduction sélective sous H_2 de l'oxyde de nickel en nickel métal pendant le premier cycle de fonctionnement des cellules.

En préambule, la fabrication des cellules complètes a été réalisée par pressage uniaxial d'un mélange de poudres de 8YSZ et NiO, suivi de dépôts successifs de 8YSZ, GDC et LNO par trempage-retrait, avec des traitements thermiques intermédiaires entre chaque dépôt. Le

trempeage-retrait dans des solutions d'immersion appropriées a permis de contrôler avec précision la microstructure et la nature des différentes couches. Cependant, malgré ces résultats prometteurs, le procédé présente certaines limites. La nature des composés organiques utilisés et la quantité de milieux d'immersion nécessaires pour chaque dépôt confirment que ce procédé est difficilement manufacturable à grande échelle. De plus, la multiplicité des étapes et des traitements thermiques augmente à la fois la durée et le coût de production.

Les spécificités du procédé de coulage en bande permettant de s'affranchir de certaines de ces limites, son adaptation et son optimisation pour la réalisation de cellules SOFC ont été effectuées pour viser le transfert à grande échelle tout en réduisant les coûts de production. La première étape a consisté, pour chaque couche de la demi-cellule anodique, en la définition puis l'optimisation de la formulation des barbotines en voie aqueuse et n'utilisant que des additifs non toxiques. Différents tests ont permis de sélectionner l'alcool polyvinylique (PVA) comme liant. Pour obtenir des bandes suffisamment flexibles, un plastifiant de faible masse moléculaire (Polyéthylène glycol - PEG400) et une faible quantité d'anti-mousse et d'un tensio-actif ont dû être ajoutée. Pour améliorer l'efficacité du processus de préparation des barbotines, une méthode novatrice utilisant un mélangeur planétaire centrifugeur a été optimisée, permettant de réduire considérablement le temps de production (passant de plusieurs jours à seulement 30 minutes). La proportion de chaque constituant a été optimisée pour atteindre une dispersion et un comportement rhéofluidifiant de la barbotine adaptée au coulage en bande séquentiel.

Lors du processus de coulage séquentiel, il a été démontré que la microstructure des couches céramiques peut être contrôlée en optimisant la formulation des barbotines, notamment en ajustant le ratio entre la poudre, le solvant et les composés organiques, et en ajoutant des agents porogènes si nécessaire. Différentes configurations de cellules, de complexité croissante, ont été réalisées. Un problème de délamination à l'interface GDC/YSZ a été résolu par l'ajout d'une couche composite en GDC-YSZ, créant un gradient de composition qui permet d'accommoder les contraintes thermomécaniques résultant des différences de retrait entre les deux matériaux. Par l'utilisation d'un agent porogène, un gradient de microstructure a permis d'obtenir une anode fonctionnelle et structurale, essentielle pour limiter les

surtensions d'activation et de concentration. Les performances de la cellule complétée par une cathode sérigraphiée, se sont avérées prometteuses, avec une densité de puissance de $411\text{mW}/\text{cm}^2$ à 800°C alors même que le banc de test, notamment l'étanchéité des compartiments cathodiques et anodiques, n'est pas optimisé pour les dimensions des cellules testées.

Les perspectives d'évolution du procédé vers les changements de forme et de taille des demi-cellules de SOFC anode support ont été abordées. Tout d'abord l'étude du mode de séchage des bandes a montré l'existence d'une première étape rapide qui permet d'obtenir une bande plane manipulable et pouvant être stockée. Ensuite, après la découpe de la bande, une seconde étape plus lente a été identifiée. Effectuée sous charge elle permet d'obtenir l'échantillon sec et plan, prêt à être délianté et cofritté. Cependant, il a été constaté que ces adaptations du séchage entraînent une augmentation significative de la durée nécessaire pour obtenir une demi-cellule non frittée. Par exemple, augmenter la taille de la cellule par un facteur 3 entraîne une augmentation du temps de séchage par un facteur 10. De même, la durée de déliantage a dû être multiplié par un facteur 4 pour préserver l'intégrité de la cellule. Des études pour adapter le séchage et le déliantage sont encore nécessaires pour optimiser le processus de fabrication de cellules SOFC de grande taille à partir de barbotines aqueuses, tout en garantissant leur intégrité structurelle et leurs propriétés de fonctionnement optimales.

Enfin, une dernière partie des travaux a consisté à évaluer les potentialités du procédé pour la réalisation de cellule de 3^{ème} génération dites à Métal Support. De la même manière que pour la configuration AS-SOFC, la voie "tout oxyde" a été adoptée pour préparer les demi-cellules anodiques, où le support mécanique est fabriqué à partir d'une barbotine aqueuse contenant un oxyde mixte précurseur de l'alliage métallique servant de support mécanique à la cellule. Pour accommoder les comportements thermomécaniques de l'oxyde ferritique mixte avec les autres composants de la cellule, une couche composite d'oxyde mixte/électrolyte a été insérée à l'interface anode/support mécanique. Le déliantage et frittage a permis d'obtenir le précurseur tout oxyde d'une demi-cellule anodique « métal support » constitué de six couches sans interdiffusion, d'épaisseur et microstructure adaptées

et présentant des interfaces homogènes : un tricouche d'électrolyte (GDC, composite, YSZ) étanche aux gaz d'une épaisseur comprise entre 15 et 20 μm , une anode poreuse de 40 μm , un composite YSZ/oxyde et un oxyde métallique poreux. Malheureusement le premier essai de réduction sous H_2 pour obtenir le cermet et le support métallique, montre l'existence de déformations voire fissures associées à l'existence de retraits important notamment de la couche support mécanique. L'optimisation de la composition de l'oxyde mixte, l'ajout de couches composites servant de gradient pour accommoder les contraintes thermomécaniques et l'optimisation du traitement thermique de réduction pourront être testés afin de maintenir l'intégrité de la cellule.

L'ensemble des avancées obtenues lors de ces travaux montre l'intérêt du procédé utilisé offrant une flexibilité accrue dans la conception de cellules SOFC ou autre multicouches céramiques en permettant d'adapter et de personnaliser les caractéristiques de chaque couche en fonction des exigences spécifiques, et conduisent à la possibilité de transfert d'échelle et à la réduction du coût de production. L'utilisation de barbotines aqueuses facilite le traitement des déchets, évite les atmosphères ATEX en production (obligatoire pour des barbotines avec solvants organiques) et diminue le coût des composés. En ajustant la température de cofrittage et la composition de la barbotine, notamment en contrôlant la nature, la distribution granulométrique, la dispersion et la quantité de la poudre céramique, et en ajoutant des agents porogènes si nécessaire, il est possible de maîtriser la microstructure de chaque couche. Le coulage séquentiel associé au cofrittage permet d'effectuer en une seule étape le contrôle des épaisseurs pour assembler des couches de 10 à 500 μm tant que les éléments sont compatibles chimiquement à la température d'élaboration. Pour assurer une compatibilité thermomécanique entre les différentes couches, des gradients de composition peuvent être introduits par l'ajout de barbotines contenant des poudres composites, ce qui garantit des interfaces robustes entre les matériaux.

Même si le procédé de fabrication s'aligne avec la démarche écologique et environnementale actuelle, la nature des éléments constitutifs des cellules SOFC soulève des préoccupations concernant leur durabilité et leur toxicité (yttrium, nickel, cérium et cobalt). Ainsi, pour assurer un développement durable des piles à combustible à oxyde solide, il est aussi

nécessaire de rechercher des matériaux de remplacement tout aussi efficaces et moins problématiques sur le plan environnemental et géopolitique.

Annexes

Moyens expérimentaux et techniques de caractérisations

Moyens expérimentaux

- Banc de coulage

Le banc de coulage est un applicateur de film automatique de la marque TQC Sheen, modèle AB3655. La vitesse peut être choisie dans une gamme de 1 à 150mm/s et est fixée à 10mm/s au cours de ces travaux. Les barbotines sont coulées sur un film de 75 μ m d'épaisseur en polyester et avec un revêtement de silicone lui conférant des propriétés antiadhésives (PET SRF 121, HiFi Industrial Film). Le film est fixé sur la table à l'aide d'une pince et maintenu sur toute la surface de coulage à l'aide de la table aspirante reliée à une pompe à vide. Le sabot utilisé est une lame de 20cm de largeur dont la hauteur est réglée à l'aide de deux vis micrométriques.

- Banc de sérigraphie

Le banc de sérigraphie est constitué d'un support en Plexiglas permettant de fixer le substrat à sérigraphier. Le cadre de l'écran de sérigraphie, en aluminium, supporte la maille en inox sur lequel est imprimé le motif. L'écran en aluminium est placé sur des guides sur le support et l'entrefer est réglé avec des limiteurs d'écrasement de 1 à 3mm de hauteur. L'encre de sérigraphie passe à travers la maille du motif à l'aide d'une pression appliquée manuellement avec une raclette.

Caractérisations des poudres et suspensions

- Mesure du potentiel zêta

Equipement : Granulomètre Nanosizer ZS90, MALVERN Instruments S.A

Le Nano Zetasizer permet de mesurer la granulométrie et le potentiel zêta, relatif aux charges de surface de particules en suspension dans une gamme de 1nm à 3 μ m. Le potentiel zêta est lié à la mesure du déplacement des particules dans un champ électrique. Une stabilisation électrostatique est assurée si le potentiel zêta est supérieur à 50mV en valeur absolue. La méthode DLS (Dynamic Light Scattering) consiste à mesurer le coefficient de diffusion des particules et de le relier à leur taille par la relation de Stokes Einstein.

- Diffraction des rayons X

Equipement : - Diffractomètre de rayons X Bruker D8 Advance (haute température)

- Diffractomètre de rayons X Bruker D8 Endeavor (passeur automatique)

La diffraction des rayons X (DRX) permet d'identifier la nature des phases cristallines d'un matériau. Le diffractomètre D8 opère en mode Bragg-Brentano avec une source de rayons X Cu K α avec une longueur d'onde de $\lambda_{K\alpha 1}=1,5406 \text{ \AA}$ et $\lambda_{K\alpha 2}=1,5440 \text{ \AA}$. Tous les diffractogrammes sont collectés dans une gamme de $2\theta=[10-100]^\circ$ avec une vitesse angulaire de $0.0157^\circ/\text{s}$. Les caractérisations en température sont réalisées avec les mêmes paramètres et avec une chambre de température Anton Paar HTK1200N. Toutes les analyses de diffractogrammes sont réalisées avec les logiciels EVA pour l'identification des phases en présence et FullProf pour l'ajustement mathématique des diffractogrammes.

- Microscopie électronique à balayage

Equipements :- Jeol JSM-7800F pour l'observation de poudres

- TESCAN Vega3 pour l'observation des massifs

Les échantillons observés, majoritairement constitués de céramiques isolantes électroniques, sont métallisés par pulvérisation cathodique avec de l'or et du palladium. L'observation microstructurale des massifs est réalisée avec un faisceau électronique incident accéléré par une tension de 20kV. La distance de travail est fixée à 10mm. Les images sont constituées à partir des électrons secondaires ou rétrodiffusés émis par l'échantillon. La composition chimique de l'échantillon est analysée par EDX (Energy Dispersive X-ray) de façon qualitative voire quantitative (10 à 20% d'erreur relative).

Le JSM-7800F Prime, au centre de microcaractérisation Castaing, est un MEB à canon à émission de champ permettant d'atteindre une résolution sub-nanométrique. Il est également équipé d'un spectromètre EDX.

- Analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques

Equipement : Setaram TG DTA 92

Les analyses ATG-ATD permettent de déterminer les températures de décomposition de composés organiques. Des mesures sont réalisées sur les constituants des barbotines et sur

les bandes sèches sous flux d'air synthétique entre la température ambiante et 800°C avec une vitesse de chauffage de 1°C/min.

- Rhéométrie

Equipement : Physica MCR 301, Anton Paar

Le comportement rhéologique des barbotines et de l'encre de sérigraphie est caractérisé à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée avec un module plan-plan de 25mm de diamètre. La viscosité est mesurée en fonction du taux de cisaillement de 1 à 1000s⁻¹.

- Diffusion multiple de la lumière

Equipement : Turbiscan Lab, Formulaction

Cet équipement permet d'identifier et suivre les phénomènes de déstabilisation de suspension ou barbotines par la méthode de diffusion multiple de la lumière (MLS, Multiple Light Scattering). Un flux lumineux est émis à travers l'échantillon contenu dans une cellule de mesure en verre et un détecteur permet d'identifier rapidement le crémage, la sédimentation, la coalescence de suspensions. Un scan automatique détecte les variations sur l'échantillon et mesure le flux lumineux transmis avec un pas de 40µm sur la hauteur de la cellule.

Caractérisations d'échantillons massifs

- Dilatométrie

Equipement : TMA SETARAM SETSYS EVO

A partir de pastilles de 6mm de diamètre et 2mm d'épaisseur, il est possible de réaliser des analyses dilatométriques. L'épaisseur de la pastille est mesurée pendant un chauffage sous air à une vitesse de 100°C/h de la température ambiante à 1000°C puis au refroidissement à 100°C/h jusqu'au retour à la température ambiante. A partir de cette mesure dimensionnelle, il est possible de calculer le coefficient d'expansion thermique du matériau.

- Pycnométrie à hélium

Equipement : AccuPyc II 1340, micromeritics

Cette méthode permet de mesurer le volume d'un matériau pulvérulent ou massif, de masse connue pour en déduire sa masse volumique.

- Tests électrochimiques

Le banc d'essai utilisé pour les caractérisations électrochimiques des cellules est produit par l'entreprise Fiaxell. Le dispositif est un système ouvert, donc sans étanchéité entre les compartiments cathodiques et anodiques. Il offre la possibilité d'utiliser des cellules de dimensions allant de 8 à 80mm sans les détruire, avec un montage rapide à mettre en place (environ 20 minutes)

La cellule SOFC est positionnée entre une grille d'or côté cathode et une mousse de nickel côté anode. Le serrage entre les terminaux d'entrée de gaz est assuré par des ressorts externes au four qui compriment les feutres aluminosilicatés positionnés sur la cellule. L'ensemble est ensuite placé dans un four Kittec et les débits de gaz d'air côté cathode et d'azote ou hydrogène côté anode sont contrôlés en entrée du four.

Les courbes iV sont tracées en mode potentiostatique, avec une rampe de tension de 50mV/s et un pas de 10mV.

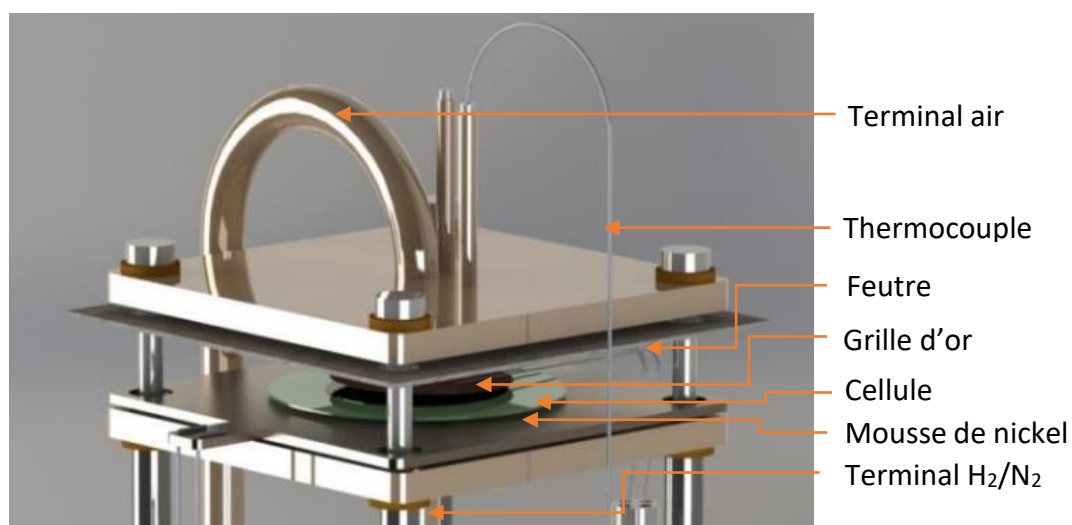


Figure 152 : Schéma du système du banc Fiaxell pour tester une cellule SOFC dans le banc ouvert [Fiaxell]

Résumé

La commercialisation des systèmes de piles à combustible à oxyde solide (SOFC) repose sur un équilibre entre leur coût de production, leurs performances et leur durabilité. Dans cette étude, le couplage des techniques de mise en forme par coulage en bande séquentiel et par sérigraphie, peu coûteux et adaptés à la production de masse, a été optimisé pour produire des cellules élémentaires SOFC en un minimum de traitements thermiques. Toujours dans l'optique de baisser le coût de production, faciliter le traitement des déchets et de respecter les préoccupations environnementales et de santé, des barbotines en base aqueuse formulées avec des additifs non toxiques sont choisies. Afin de focaliser les travaux sur le procédé, des matériaux modèles pour des températures de fonctionnement entre 700 et 850°C tels que le nickelate de lanthane $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (LNO, cathode), la cérine gadolinée (GDC, couche barrière de diffusion), la zircone yttrée (YSZ, électrolyte) et le cermet Ni-8YSZ (anode) ont été sélectionnés. En ajustant la température de cofrittage et la composition de la barbotine, notamment en contrôlant la nature, la dispersion et la quantité de la poudre céramique, et en ajoutant des agents porogènes si nécessaire, il est possible de maîtriser la microstructure de chaque couche. Le coulage séquentiel associé au cofrittage permet d'effectuer en une seule étape le contrôle des épaisseurs pour assembler les couches d'anode fonctionnelle et structurale, l'électrolyte et la couche barrière de diffusion. Pour assurer une compatibilité thermomécanique entre GDC et YSZ, un gradient de composition est introduit par l'ajout d'une barbotine contenant une poudre composite, ce qui garantit une interface robuste. Des caractérisations électrochimiques, structurales et microstructurales permettent de valider le procédé avec l'obtention de cellules complètes par sérigraphie de l'électrode à air. Des premières études sur la gestion du séchage de la bande confirment la possibilité d'étendre le procédé à des échelles et formes différentes. Enfin, la flexibilité inhérente au procédé ouvre la porte à la production de demi-cellules SOFC métal support en utilisant la voie tout oxyde.

Abstract

The commercialization of solid oxide fuel cell (SOFC) systems relies on a balance between their production cost, performance, and durability. In this study, the coupling of cost-effective shaping techniques such as sequential tape casting and screen printing, suitable for mass production, has been optimized to produce elementary SOFC cells with a minimal number of

thermal treatments and steps. Still in order to reduce production costs, simplify waste treatment and adhere to environmental and health concerns, water based slurries containing non-toxic additives are developed. To focus the work on the process, model materials for operating temperatures between 700 and 850°C, such as lanthanum nickelate $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (LNO, cathode), ceria doped gadolinium (GDC, diffusion barrier layer), yttria-stabilized zirconia (YSZ, electrolyte), and Ni-YSZ cermet (anode), are selected. By adjusting the cosintering temperature and slurries composition, especially controlling the nature, dispersion, and quantity of ceramic powder and adding pore formers, the microstructure of each layer is controlled. Sequential casting combined with cosintering enables the one-step assembly of a multilayer anodic half-cell including the functional and structural anode layers, electrolyte, and diffusion barrier layer. To ensure thermomechanical compatibility between GDC and YSZ, a composition gradient is introduced by adding a composite powder slurry, ensuring robust interfaces. After fabrication of complete cells through air electrode screen printing, electrochemical, structural, and microstructural characterizations validate the process. First studies on band drying management confirm the potential to extend the process to different cells scales and shapes. Ultimately, the inherent flexibility of the process paves the way for the production of metal-supported half-cell SOFCs using the all-oxide route.