
Modification de la microstructure des cellules et utilisation de nouveaux matériaux

Sommaire

VI.1	Amélioration de la tenue mécanique	87
VI.1.1	Influence de l'épaisseur des électrodes	88
VI.1.2	Réalisation d'une anode bi-couches	89
VI.1.3	Amélioration de l'interface électrolyte-anode	91
VI.2	Vieillessement de l'anode	94
VI.2.1	Cinétique de vieillissement	94
VI.2.2	Modification de la microstructure de l'anode	97
VI.3	Diminution de la température de frittage	99
VI.3.1	Utilisation d'agents de frittage	100
VI.3.2	Utilisation de nano poudre de zircone	103
VI.4	Utilisation de la cérine dopée gadolinium	110
VI.4.1	Introduction de GDC dans la cathode	110
VI.4.2	Introduction dans l'électrolyte	111
VI.4.3	Conclusion sur l'utilisation de la cérine	114
VI.5	Conclusion sur les diverses modifications apportées au procédé	114

VI.1 Amélioration de la tenue mécanique

Les matériaux utilisés pour élaborer les cellules présentent des propriétés mécaniques et des comportements différents vis à vis de l'évolution de la température. De plus, les microstructures souhaitées pour les trois couches sont elles aussi différentes ; à titre de rappel : dense pour l'électrolyte et poreux pour les électrodes. Par conséquent il n'est pas aisé de réaliser un co-frittage de l'ensemble de ces trois couches afin d'obtenir un objet monolithique après le traitement thermique. Jusqu'à présent, une modification de la morphologie a été apportée aux cellules pour réussir le co-frittage. Comme il a été précisé dans le chapitre V, la cellule présente une cathode plus épaisse que l'anode : 400 μm contre 150 μm .

L'utilisation d'une telle cathode est pénalisante pour les propriétés électriques puisque l'importante surtension cathodique, directement liée à son épaisseur ¹, diminue les performances de la cellule.

Afin d'améliorer la tenue mécanique au frittage des cellules, il est nécessaire de baisser les contraintes mécaniques appliquées par l'anode sur le couple électrolyte - cathode et d'augmenter la résistance mécanique de ce couple (figure VI.1).

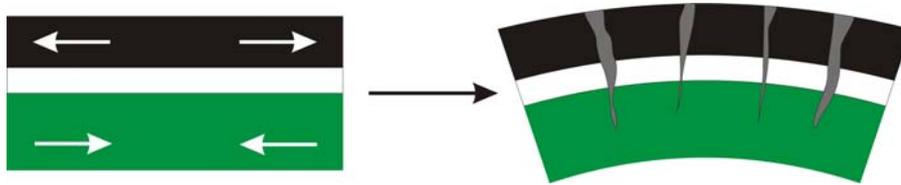


FIG. VI.1 – Fissuration transverse d'une cellule suite à de trop fortes contraintes appliquées

Une étude systématique a été réalisée afin de déterminer les épaisseurs d'électrodes compatibles, qui permettent le co-frittage des trois couches. Une modification de la microstructure de l'anode a aussi été explorée.

VI.1.1 Influence de l'épaisseur des électrodes

Afin de déterminer les épaisseurs d'électrodes permettant d'obtenir une cellule intacte après traitement thermique, plusieurs lots ont été élaborés en faisant varier ce paramètre géométrique pour une électrode tout en gardant l'autre fixe. Ainsi, l'anode a été coulée avec une épaisseur comprise entre 100 μm et 500 μm par pas de 50 μm . La cathode, quant à elle, a été élaborée avec une épaisseur allant de 100 μm à 400 μm par pas de 50 μm . Les différentes configurations étudiées sont résumés dans le tableau VI.1. Chaque lot est constitué de dix cellules, le chiffre indiqué par les intersections de ce tableau représente le nombre de cellules ayant tenu mécaniquement lors du traitement thermique.

Anode \ Cathode	Cathode						
	100	150	200	250	300	350	400
500	0	0	0	0	0	0	0
450	0	0	0	0	0	0	0
400	0	0	0	0	0	0	1
350	0	0	0	0	0	0	2
300	0	0	0	0	0	2	3
250	0	0	0	0	2	3	4
200	0	0	0	1	2	4	5
150	0	0	1	1	3	5	5
100	0	1	1	1	3	5	6

TAB. VI.1 – Différents couples d'épaisseurs utilisés pour la réalisation de cellules

Les résultats mettent en évidence la grande fragilité des cellules au cours de la fabrication. Le taux de réussite est nul pour la majorité des cas et notamment pour ceux représentant les épaisseurs attendues pour une cellule donnant de bonnes performances. Pour qu'une cellule résiste lors du traitement thermique il est nécessaire que l'épaisseur de la cathode soit plus élevée que celle de l'anode, ceci avec les compositions d'électrode présentées dans le tableau VI.2.

¹[CHAN et al., 2001]

Couche	YSZ	NiO	LSM	porogène	liant	dispersant
Electrolyte	58,59	-	-	-	39,06	2,35
Anode	12,66	17,73	-	2,53	65,86	1,23
Cathode	14,30	-	14,30	4,29	65,79	1,32

TAB. VI.2 – Composition des barbotines utilisées pour réaliser les cellules (% massique)

Plus l'épaisseur de la cathode est supérieure à celle de l'anode et plus le taux de réussite est élevé. Cette solution n'est donc pas bonne puisqu'elle produit des cellules aux performances amoindries. Il faudrait donc modifier la composition des barbotines pour augmenter la tenue mécanique.

VI.1.2 Réalisation d'une anode bi-couches

L'introduction d'une macroporosité dans l'anode a été précédemment évoquée dans le but de limiter les contraintes mécaniques appliquées par l'anode lors du traitement thermique. Ce choix a été réalisé en s'appuyant sur le modèle des barres de Timoshenko ² ³. Il permet de prédire le rayon de courbure d'un objet constitué de deux couches présentant des propriétés mécaniques différentes. Pour minimiser les contraintes il faut augmenter au maximum le rayon de courbure. Pour cela étant donné les limitations du procédé, seul le module d'Young apparent de l'anode peut être modifié de façon favorable en augmentant la porosité.

Comme le montrent les expériences réalisées, une anode présentant une porosité bi-modale dans son ensemble ne permet pas l'élaboration de cellules supportée par l'anode. Par conséquent il a été décidé de réaliser des anodes constituées de deux couches de composition et de morphologie différentes. La première constituée d'un mélange YSZ - oxyde de nickel assurant une percolation des deux sous-réseaux se trouve en contact avec l'électrolyte. Et la seconde, contenant plus de porosité et par conséquent plus d'oxyde de nickel pour assurer la percolation du nickel, constitue la partie extérieure de l'anode (figure VI.2).

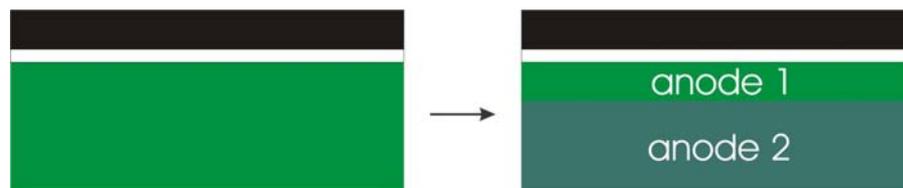


FIG. VI.2 – Cellule constituée de trois couches (à gauche) et cellule constituée d'une anode bi-couche (droite)

Cette configuration présente plusieurs avantages :

- les contraintes appliquées par cet assemblage d'anodes devraient être plus faibles puisque la couche extérieure est très poreuse,
- ce type d'anode est préconisé pour améliorer le reformage du gaz dans sa couche supérieure et assurer la réaction électrochimique à proximité de l'électrolyte,
- une couche riche en nickel permet une meilleure collection du courant vers les interconnecteurs ou dans notre cas les grilles collectrices de courant.

²[TIMOSHENKO et GERE, 1991]

³[SANSÉAU, 2002]

Deux familles de cellules, présentant des différences au niveau de la composition des deux anodes, ont été réalisées. Dans la première, l'anode 1 (en contact avec l'électrolyte) ne contient pas de porosité bi-modale, seule l'anode 2 est fabriquée en utilisant la résine acrylique comme porogène. Les compositions des barbotines sont exposées dans le tableau VI.3 (anode 1 et anode 2).

Couche	YSZ	NiO	porogène	liant	dispersant
Anode 1	12,66	17,73	2,53	65,86	1,23
Anode 1 bis	13,00	18,19	-	67,56	1,25
Anode 2	7,62	22,90	7,62	60,98	0,88

TAB. VI.3 – Composition des barbotines d'anode

Là encore, comme précédemment, plusieurs épaisseurs ont été couplées ; les différentes combinaisons sont représentées dans le tableau VI.4.

Anode 2 \ Anode 1	Anode 1		
	50	100	150
200	(2)	(1)	0
300	(1)	(1)	0
400	0	0	0

TAB. VI.4 – Epaisseur des deux couches d'anode, l'une présentant une macroporosité (anode 2) et l'autre non (anode 1)

D'un point de vue de l'élaboration, l'anode 1 est co-coulée avec l'électrolyte alors que l'anode 2 est coulée seule. Le chiffre indique encore une fois le nombre de cellules qui ont résisté au traitement thermique sur un total de 6. Les cellules obtenues comportent une cathode de 200 μm .

Il n'a pas été possible d'obtenir des cellules intactes après frittage. En effet, lorsque l'épaisseur de l'anode 1 est trop élevée ($>$ à 100 μm), les cellules ne résistent pas mécaniquement. Dans le cas des cellules constituée d'une anode 1 plus fine, un autre problème est apparu : il n'y a pas eu d'adhésion entre l'anode 1 et l'anode 2, ceci conduisant après frittage à des cellules pourvues uniquement de l'anode 1.

Une modification de la microstructure a été apportée à l'anode 1 pour les cellules constituant la deuxième famille : une porosité bi-modale y est aussi présente. L'épaisseur de coulée de l'anode 1 a été fixée à 150 μm pour éviter de perturber l'interface électrolyte - anode. C'est la présence de la résine acrylique dans la barbotine qui empêche de couler avec une épaisseur plus faible : la granulométrie de cette poudre étant de l'ordre de 30 μm , une pénétration de ces grains dans la couche d'électrolyte pourrait survenir. Il faut éviter ce phénomène afin de conserver l'étanchéité entre les deux compartiments d'électrodes. Les épaisseurs utilisées pour l'élaboration des différentes cellules sont rassemblées dans le tableau VI.5.

Le même résultat a été obtenu avec cette seconde famille : le délaminage entre l'anode 1 et l'anode 2. L'origine de cette difficulté à assurer une bonne adhésion entre les deux anodes a été imputée à la densité de zones de contact entre les deux couches. En effet, les deux couches étant poreuses, la fraction surfacique permettant le co-frittage est égale au produit des fractions surfaciques de matière des deux couches. Celle de l'anode 1 est égale à 0,6 et celle de l'anode 2 à 0,5 ; donc la fraction surfacique qui permet l'adhésion est de 0,3. Les deux couches ne présentent pas les mêmes propriétés mécaniques et les mêmes coefficients de dilatation ; par conséquent la surface de jonction entre les deux anodes n'est

Anode 2 \ Anode 1	150
200	(1)
300	0
400	0

TAB. VI.5 – Epaisseur des deux couches d’anode : les deux présentent une macroporosité

pas suffisante pour assurer une bonne tenue pendant le cycle thermique de frittage, la force de cohésion entre les deux couches obtenue par un co-frittage n’est pas suffisante pour compenser les contraintes liées à la dilatation différentielle.

Afin de renforcer l’interface entre les deux couches constituant l’anode, l’électrolyte, l’anode 1 et l’anode 2 sont co-coulées. Les mêmes cellules que décrites précédemment ont été à nouveau réalisées. Une amélioration de l’interface entre les deux anodes est à noter ; cependant une fissuration transverse est survenue lors du traitement thermique. Là encore, les fissurations transverses sont dues à des tensions locales résultant des contraintes de traction. Plusieurs observations en microscopie électronique à balayage ont mis en évidence la pénétration de l’anode dans l’électrolyte (figure VI.3).

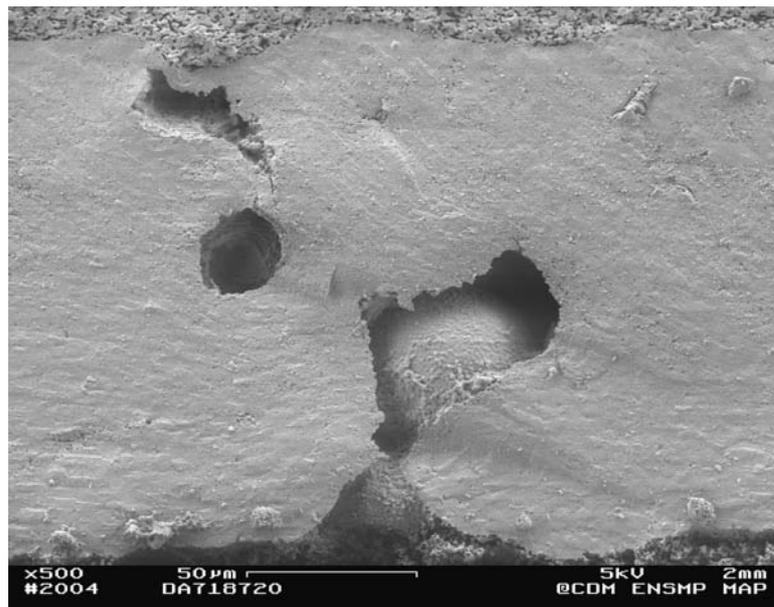


FIG. VI.3 – Pénétration de la barbotine d’anode dans la couche d’électrolyte lors du co-coulage

Ces défauts augmentent localement les contraintes que subissent les matériaux et fragilisent ainsi la cellule. Il est donc nécessaire de s’assurer que le co-coulage, origine de ces défauts, ne perturbe pas l’interface électrolyte-anode.

VI.1.3 Amélioration de l’interface électrolyte-anode

Afin de limiter les perturbations à l’interface des deux couches lors du co-coulage, deux voies ont été explorées. La modification du procédé en vue d’obtenir une bande d’électrolyte gélifiée avant le coulage de l’anode a été traitée. L’ajustement des paramètres de co-coulage et principalement la vitesse de déplacement du sabot est aussi une possibilité.

a) **Modification de l'étape de coulage de l'électrolyte**

Réaliser le coulage de l'anode sur une bande d'électrolyte déjà gélifiée semble une solution évidente pour limiter les perturbations d'interface. Cependant, notre procédé ne le permet pas. Lors de l'étape de gélification, le support de coulage est plongé dans un bain chlorure de calcium, par conséquent en sortant la plaque pour réaliser le dépôt de l'anode, il reste des traces de calcium à la surface, même après un rinçage à l'eau distillée comme on a pu le vérifier. Cette présence de calcium entraîne une gélification instantanée de l'anode lors du coulage. La présence d'anode gélifiée en amont de la lame perturbe fortement le coulage. Le dépôt réalisé n'est donc pas plan et homogène. Il est donc nécessaire de trouver un moyen pour gélifier la bande sans toutefois laisser de traces de calcium à la surface de la bande d'électrolyte.

Au début des années 90, un nouveau procédé permettant l'élaboration de pièces en céramique par coulage en moule a vu le jour. Il s'agit du gelcasting, cette technique s'inspire aussi bien des techniques classiques utilisées pour fabriquer des pièces en céramiques, que des procédés utilisés dans la chimie des polymères ⁴. La base de ce procédé est une solution de monomère fluide qui permet de créer un polymère emprisonnant le solvant. En introduisant de la poudre céramique dans une telle solution, une barbotine gélifiante est obtenue. L'utilisation de ce type de barbotine permet de réaliser des pièces en céramique qui peuvent être usinées, la formation du gel conférant à la pièce une fois séchée une tenue mécanique suffisante.

Plusieurs similitudes avec notre procédé de coulage en bande existent, principalement la formation d'un gel chimique à partir d'un monomère et l'intérêt découlant de pouvoir manipuler l'objet élaboré avant le cycle de frittage. L'alginate de sodium, utilisé ici comme agent gélifiant, peut aussi être utilisé dans un procédé de type gelcasting ⁵. La principale différence se situe au niveau de l'étape de gélification ; elle n'est pas obtenue par immersion dans un bain de chlorure de sodium mais par l'introduction d'un complexe de calcium dans la barbotine qui est décomposé à l'aide d'un composé mélangé à celle-ci juste avant la mise en forme.

Dans le cas présent, le complexe de calcium est introduit dans la barbotine au travers d'un mélange d'une solution de phosphate de calcium ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) et d'une solution d'hexa métaphosphate de sodium ($(\text{NaPO}_4)_6$). Ces solutions sont introduites dans la barbotine. L'acide hexan-1,6-dioïque permet de détruire le complexe en un temps qui dépend de sa concentration et de celle du complexe de calcium (tableau VI.6) ⁶.

Echantillon	1	2	3	4	5
Alginate de sodium (ml)	20	20	20	20	20
$(\text{NaPO}_4)_6$ (μl)	120	240	440	120	120
Acide hexan-1,6-dioïque (g)	0,15	0,15	0,15	0,08	0,08
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (g)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,1
Temps de gélification (min)	<1	3	18	3	4,5

TAB. VI.6 – Influence des concentrations en composés sur le temps de gélification

Avec : une solution d'alginate 1% massique
 et une solution d'hexa métaphosphate de sodium à 20 % massique

⁴[OMATETE et al., 1991]

⁵[JIA et al., 2002]

⁶[JIA et al., 2002]

Plus la concentration en complexe est élevée et plus le temps nécessaire pour gélifier est long, de même, plus la quantité d'acide hexan-1,6-dioïque est faible et plus le temps de gélification est long.

Cette technique a donc été transposée à notre procédé pour l'élaboration de l'électrolyte. Dans un premier temps, un électrolyte seul a été élaboré. Pour cela, les conditions donnant le plus long temps de gélification ont été suivies, et cela pour éviter toute gélification avant le coulage de la barbotine. Une bande présentant une épaisseur de $300\ \mu\text{m}$ et un bon état de surface a été obtenue ; trente-cinq minutes ont été nécessaires pour gélifier la bande. Après séchage et frittage à $1350\ ^\circ\text{C}$, la densité obtenue est identique à celle d'un électrolyte obtenu grâce au procédé classique de coulage en bande (figure VI.4).

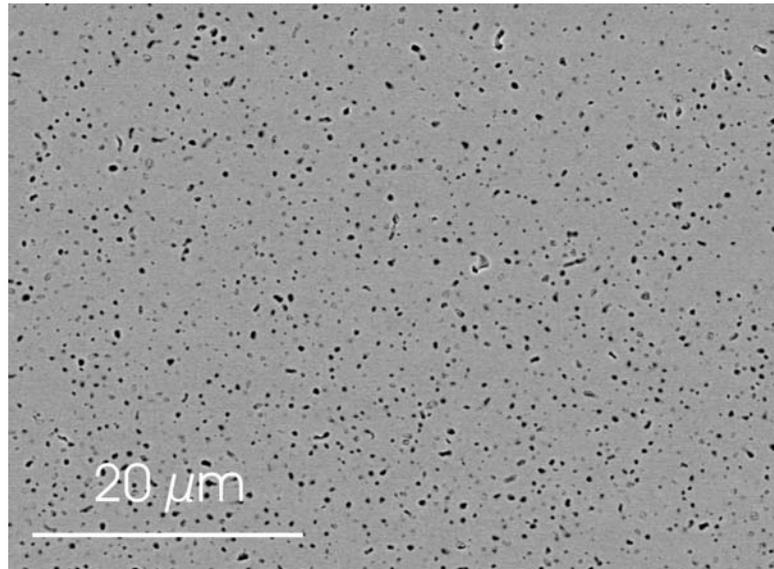


FIG. VI.4 – Electrolyte obtenu par la méthode dérivée du gelcasting

Cette technique peut donc être utilisée pour fabriquer des bandes de cette épaisseur ; toutefois, la taille des grains d'acide hexan-1,6-dioïque (environ $100\ \mu\text{m}$) est trop importante pour réaliser des bandes présentant l'épaisseur requise pour une utilisation comme électrolyte d'une cellule ($50\ \mu\text{m}$ pour notre étude). Pour tenter de résoudre ce problème, l'élaboration d'une bande d'une épaisseur de $75\ \mu\text{m}$ a été réalisée en utilisant la forme basique de l'acide hexan-1,6-dioïque, obtenue en additionnant la quantité requise de soude en solution. Cette modification n'a pas permis d'obtenir la gélification de la bande même après plusieurs jours d'attente. L'utilisation de cette variante du gelcasting n'a pas été poursuivie. Les efforts ont été portés sur l'établissement de paramètres de co-coulage fiables.

b) Identification des paramètres de co-coulage

Deux facteurs peuvent être modifiés dans l'étape de co-coulage : la vitesse de déplacement du sabot et la rhéologie de la barbotine d'anode. Pour quantifier l'influence de la modification de ces deux paramètres sur la qualité de l'interface électrolyte-anode, un contrôle visuel est réalisé sur la bande co-coulée. Il est en effet possible de dénombrer le nombre de zones où la barbotine d'anode a traversé celle d'électrolyte présente sur le support de coulage. Pour réaliser ce comptage, une surface de $400\ \text{cm}^2$ est délimitée au début de la bande co-coulée, obtenue à l'issue de l'étape de gélification. A chaque fois que l'électrolyte est traversé, une trace verte est alors visible ; ce sont toutes ces traces qui sont comptabilisées.

Différentes vitesses de déplacement du sabot ont été sélectionnées : 1, 2, 3, 4 et $5\ \text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$. De la même façon, cinq concentrations de liant ont été fixées : 1, 1,25, 1,50, 1,75 et $2\ \text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Dans le tableau VI.7, le nombre de zones affectées est précisé pour chaque couple de paramètres.

[NaAlg] (g.l ⁻¹)	Vitesse (cm.s ⁻¹)				
	1	2	3	4	5
1	5	3	2	2	3
1,25	5	4	2	3	3
1,50	7	5	3	3	4
1,75	7	6	4	4	5
2	8	7	5	4	5

TAB. VI.7 – Influence des paramètres de co-coulage sur la qualité de l’interface électrolyte-anode

Plusieurs tendances peuvent être tirées de ces résultats. Tout d’abord, l’augmentation de la concentration en alginate de sodium de la solution de liant augmente le nombre de zones affectées quelle que soit la vitesse de déplacement du sabot. Ceci s’explique par la plus grande pression exercée par une barbotine moins fluide au passage de la lame. De la même façon, plus la vitesse est élevée et plus la pression exercée est importante. Cependant, étant donné que la barbotine d’anode non déposée se déplace sur la bande d’électrolyte lors du co-coulage, un mélange des deux barbotines est possible. Donc plus la viscosité de la barbotine d’anode est faible et plus le mélange sera possible. Un temps de séjour de cette barbotine le plus court possible sur la bande d’électrolyte est donc souhaitable. En conclusion et comme le montre le tableau précédent, la meilleure vitesse de déplacement du sabot est 3 cm.s⁻¹ et la meilleure concentration en alginate est 1 g.l⁻¹. C’est donc en utilisant ces deux paramètres de co-coulage que les meilleurs résultats seront obtenus.

VI.2 Vieillessement de l’anode

VI.2.1 Cinétique de vieillissement

Comme l’ont montré les premières déterminations de densité de puissance de nos cellules, une dégradation rapide des performances est observable (figure VI.5).

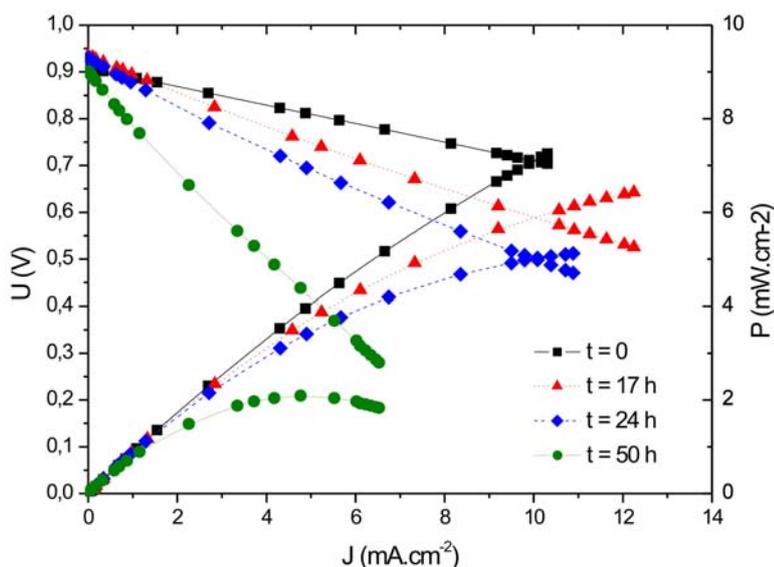


FIG. VI.5 – Evolution des performances d’une cellule en fonction du temps de fonctionnement

La densité de puissance chute de 83,3 % en cinquante heures de fonctionnement de la cellule à 850 °C (tableau VI.8).

Temps (heure)	Densité de puissance (mW.cm^{-2})	Perte (%)
0	7,20	-
17	4,50	36,0
24	3,25	54,9
50	1,20	83,3

TAB. VI.8 – Evolution de la densité de puissance

Cette chute est due à la croissance de la taille des grains de nickel dans l'anode comme on l'a précisé plus haut (figure VI.6). L'augmentation de taille provient du mauvais mouillage de la zircone par le nickel ; les grains de nickel ont donc tendance à s'agglomérer afin de diminuer l'énergie du système ; en effet $\gamma_{\text{Ni-gaz}} > \gamma_{\text{Ni-Ni}}$ ^{7 8}. Initialement, la taille des grains de nickel est de l'ordre de $1 \mu\text{m}$; mais après cinquante heures de fonctionnement, les amas de grains formés peuvent atteindre $10 \mu\text{m}$ de diamètre. La fraction volumique de nickel de l'anode n'a pas évoluée mais la formation d'amas de grains diminue la densité de points triples dans l'anode, ce phénomène explique en partie la chute des performances.

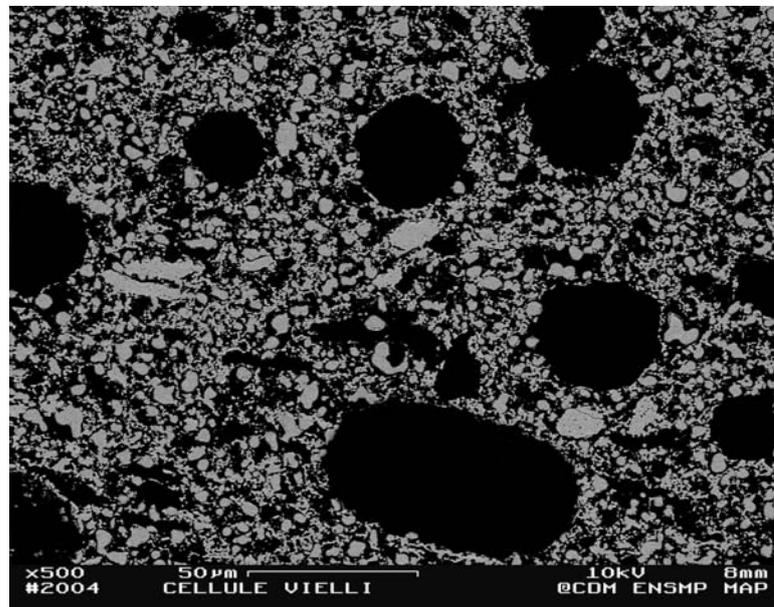


FIG. VI.6 – Evolution de la taille des grains de nickel

La modélisation morphologique de l'anode effectuée par Olivier Sanséau durant sa thèse⁹ permet de fixer le seuil de percolation du réseau de nickel à 29 %. Pour arriver à ce résultat, qui correspond à celui déterminé par expérience, une hypothèse a été émise : la dimension du système étudié doit être infinie, ce qui se traduit par le fait que la taille des grains de nickel doit être négligeable devant l'épaisseur de l'anode. Lorsque les grains font $1 \mu\text{m}$ de diamètre, cette hypothèse est vérifiée puisque cette taille représente 0,3 % de l'épaisseur de l'anode. Lorsque les amas se forment, il n'est plus possible de considérer l'anode comme un système infini ; par conséquent, une transition apparaît entre la percolation et la perte de percolation (figure VI.7).

⁷[MINH, 1993]

⁸[SIMWONIS et al., 2000]

⁹[SANSÉAU, 2002]

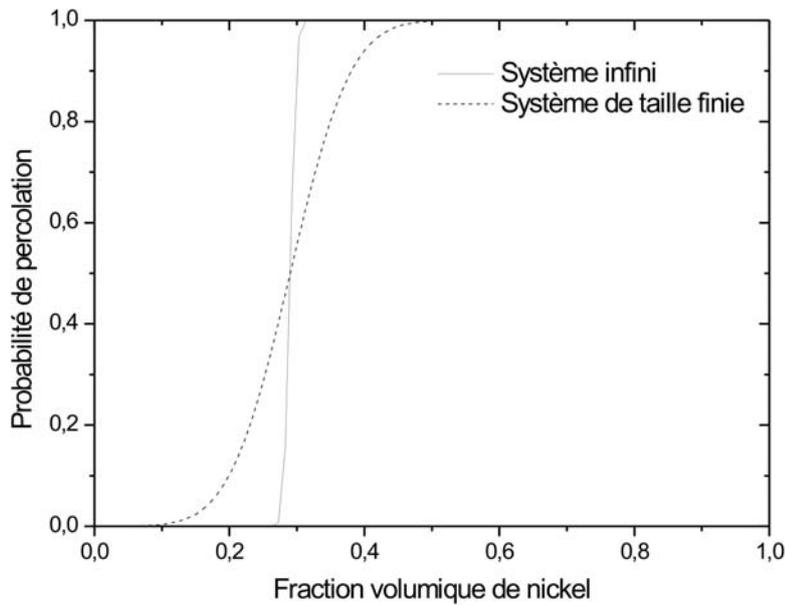


FIG. VI.7 – Transition entre un état non percolant et un état percolant

Lors de l'évolution de la microstructure de l'anode, il y a une perte locale de percolation du réseau de nickel, ce qui augmente la résistance électronique. Pour vérifier ce point, une anode seule est préparée pour permettre le suivi de la cinétique de l'augmentation de sa résistance électronique. Pour cela, quatre fils de platine sont disposés dans l'anode afin de pouvoir mesurer à tout instant la résistance à chaud sous une atmosphère d'hydrogène (figure VI.8) ; la technique utilisée est décrite dans le chapitre IV.

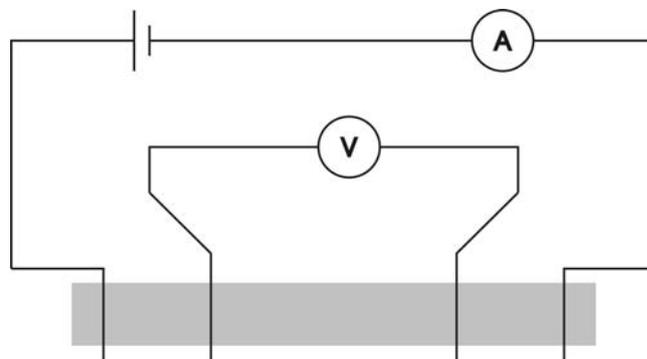


FIG. VI.8 – Instrumentation d'une anode pour le suivi cinétique de l'évolution de sa résistance électrique

La perte de conductibilité de l'anode est très rapide (figure VI.9), en cinquante heures, elle s'élève à près de 100 %.

Il est donc nécessaire de modifier la microstructure des anodes afin d'éviter la dégradation des performances dues à l'augmentation importante de leurs résistances.

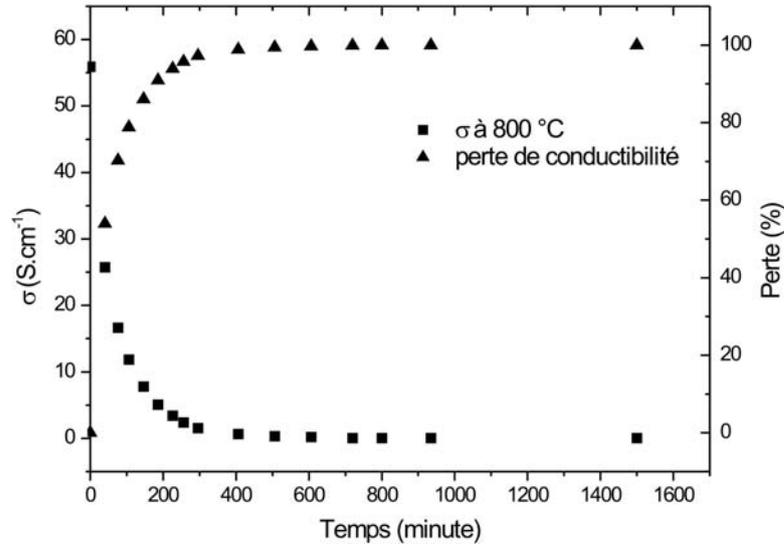


FIG. VI.9 – Evolution de la conductibilité d’une anode en atmosphère réductrice à 800 °C

VI.2.2 Modification de la microstructure de l’anode

Plusieurs solutions à ce phénomène d’agglomération des grains de nickel sont décrites dans diverses études. La première préconise l’utilisation d’une poudre de zircone présentant deux granulométries différentes^{10 11}. L’intérêt d’une telle microstructure se situe dans le fait que les petites particules de zircone vont épingler les joints de grains des particules de nickel, limitant ainsi leur déplacement. Une agglomération très localisée résulte de cette modification ; la percolation du réseau de nickel est ainsi conservée et la densité de points triples n’est pas significativement affectée¹².

Pour obtenir une telle microstructure, la poudre de zircone yttriée Tosoh a subi un traitement thermique à 1000 °C ; de cette façon, les amas constituant cette poudre ont fritté pour former des grains présentant une granulométrie supérieure à 10 μm. Cette poudre remplace en partie la poudre Tosoh brute dans l’élaboration de la barbotine d’anode ; les compositions utilisées sont les suivantes (tableau VI.9).

Composé	masse (g)
YSZ Tosoh	1
YSZ fritté	4
NiO	7
résine	1
liant 1%	46
dispersant	1

TAB. VI.9 – Nouvelle composition de la barbotine d’anode constituée en partie de zircone de granulométrie élevée

Les cellules obtenues avec ce changement de poudre ont été caractérisées électriquement. Aucune amélioration du vieillissement de l’anode n’a pu être observée, et la dégradation des performances est toujours aussi rapide (figure VI.10).

¹⁰[Itoh et al., 1997]

¹¹[van Berkel F.P.F. et al., 1998]

¹²[de Boer et al., 2000]

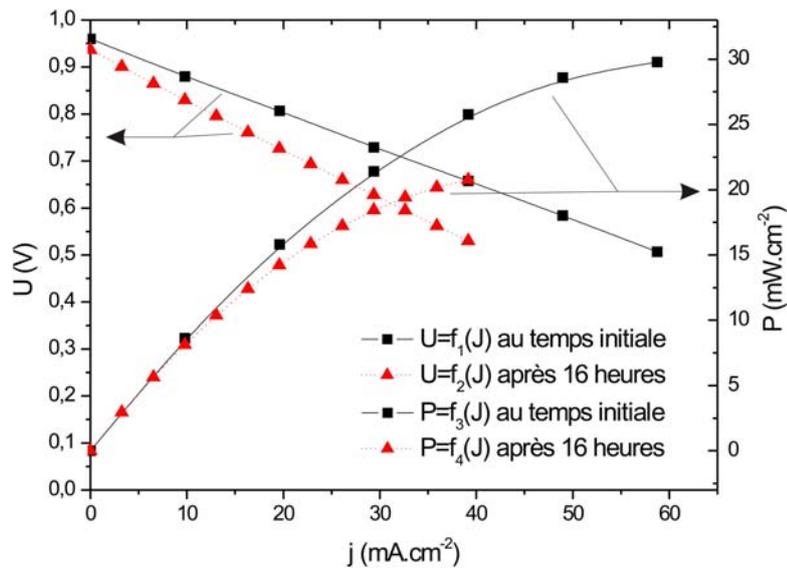


FIG. VI.10 – Evolution des performances d’une cellule contenant de la zircone de forte granulométrie dans l’anode en fonction du temps de fonctionnement

La baisse de performance est de 32,6 % en seize heures ; un résultat très proche avait été trouvé avec une cellule présentant une microstructure classique, la chute étant alors de 36 % en dix sept heures. L’utilisation d’une poudre présentant deux granulométries différentes n’a donc pas permis d’améliorer la tenue au vieillissement de l’anode. On peut d’ailleurs voir sur la figure VI.11 que les grains de nickel qui correspondent aux points les plus brillants, présentent une taille voisine de 10 μm .

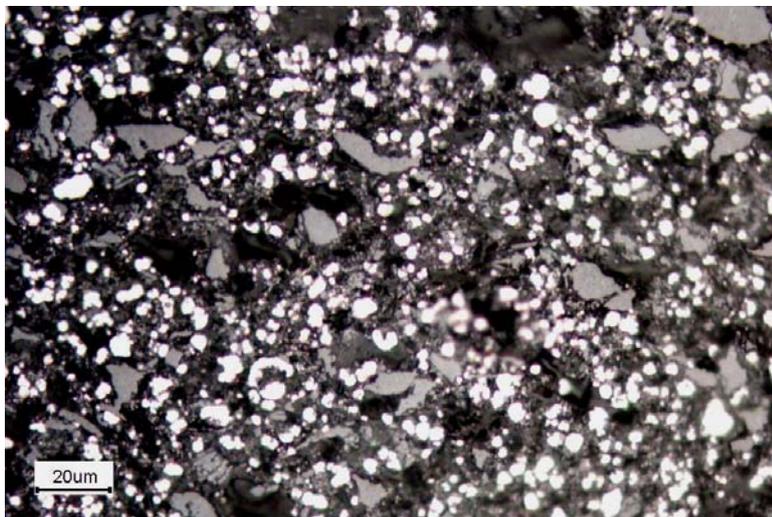


FIG. VI.11 – Taille des grains de nickel après caractérisation électrique de la cellule

La deuxième solution envisageable pour limiter l’agglomération des grains de nickel est l’utilisation d’une poudre présentant une granulométrie plus élevée que celle de la poudre PCF (100-200 nm). La poudre utilisée pour réaliser de nouvelles anodes provient de la société NOVAMET. La granulométrie choisie est 3 μm . Une fois la réduction des grains d’oxyde de nickel réalisée, la taille des grains de nickel sera d’environ 1,93 μm . Elle représente encore moins de 1 % de la taille caractéristique de l’anode (épaisseur = 300 μm) ; il est donc toujours possible de considérer le milieu comme infini, et il n’est pas nécessaire de modifier la composition de la barbotine d’anode. Seul le changement de poudre sera opéré.

Dans un premier temps, une anode seule a été coulée puis frittée afin de réaliser un suivi cinétique de la résistance de l'anode. La même démarche que précédemment a été employée. Il est possible de voir sur la figure suivante (figure VI.12) que la résistance de l'anode est stable dans le temps.

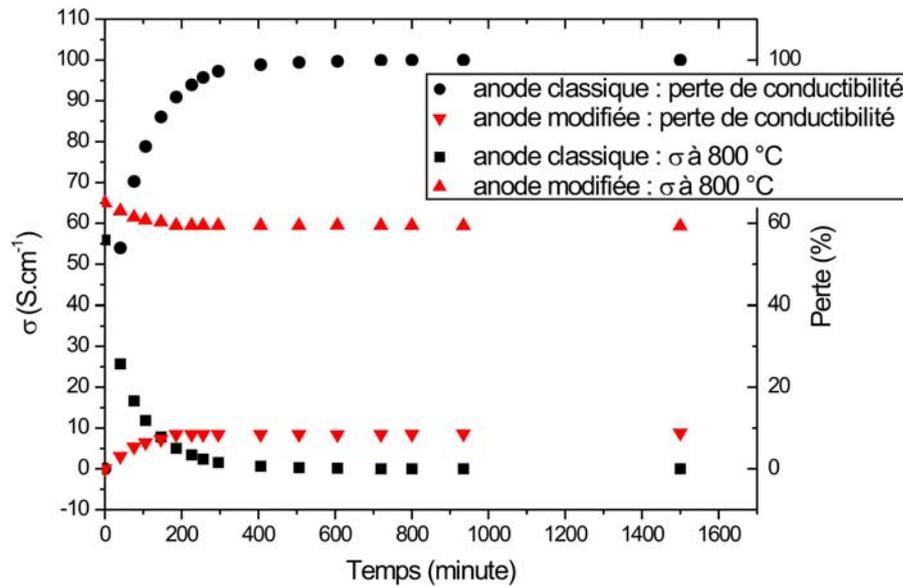


FIG. VI.12 – Comparaison de l'évolution de la conductivité d'une anode classique et d'une anode modifiée en atmosphère réductrice à $800\text{ }^{\circ}C$

VI.3 Diminution de la température de frittage

Pour palier aux problèmes de tenue mécanique et de réactivité entre les matériaux constituant la cathode, il a été décidé d'abaisser la température de frittage. Cette diminution de la température est une modification essentielle pour la pérennité du procédé.

Pour des raisons de stabilité et d'approvisionnement, on souhaite garder si possible dans le cadre de cette étude le même matériau d'électrolyte; pour abaisser la température de frittage, il est donc nécessaire d'activer les mécanismes de diffusion, en particulier des interfaces solide/vapeur convexes vers les interfaces solide/vapeur concaves, autrement que par un effet thermique. On peut répondre à ces contraintes soit en soumettant le système à une pression -ce qui est incompatible avec notre procédé-, soit en accélérant la diffusion des atomes de surface (figure VI.13).

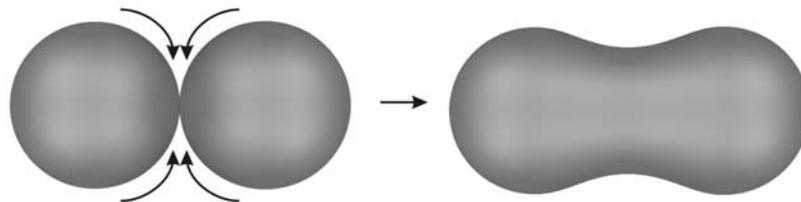


FIG. VI.13 – Mécanisme de frittage

Deux techniques ont été employées :

- l'utilisation d'un agent de frittage,
- l'introduction d'une poudre de taille nanométrique.

VI.3.1 Utilisation d'agents de frittage

La diffusion de matière étant en générale plus rapide en milieu liquide qu'en milieu solide, le frittage est facilité par l'ajout d'un agent fondant provoquant l'apparition d'un film liquide autour des grains.

L'oxyde de bismuth et l'oxyde de manganèse font partie de cette famille d'agents de frittage quand ils sont ajoutés à la zircone. Il a été montré ¹³ qu'un ajout de 2,20 % molaire de Bi_2O_3 dans l'électrolyte permettait d'abaisser la température de frittage de 320 K, qui passe alors de 1520 K à 1200 K (figure VI.14).

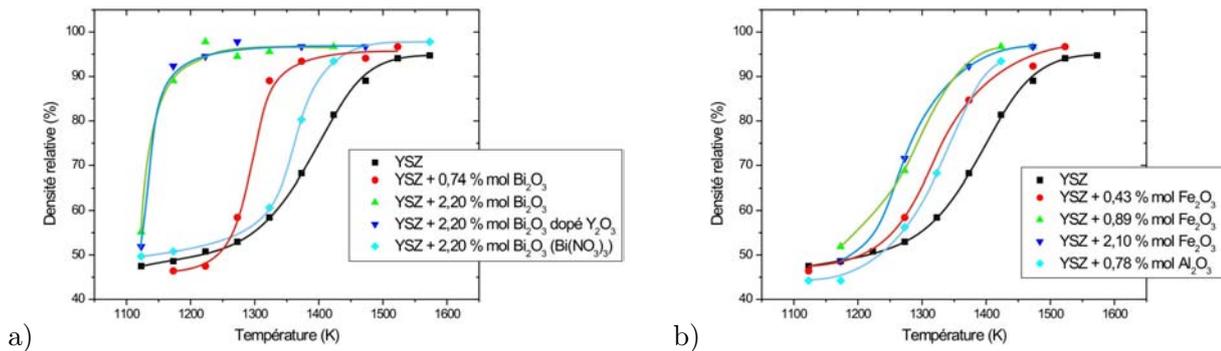


FIG. VI.14 – a) Influence de l'oxyde de bismuth et b) de l'alumine et de l'oxyde de fer III

Cependant, l'ajout de ce composé nuit à la conductibilité de l'électrolyte ; il y a à la fois augmentation de la résistivité des grains et des joints de grains d'un facteur compris entre 4 et 9. L'utilisation de cet oxyde n'a donc pas été retenue ici.

L'oxyde de manganèse fonctionne sur le même principe, mais son influence n'a pas été encore mise en évidence avec l'ajout de faibles quantités comprises entre 1 et 5 %. La figure VI.15 ne montre pas une amélioration de la densification de l'électrolyte, la taille des grains de zircone étant de l'ordre du micron comme dans les électrodes où la densification n'est pas recherchée.

L'addition d'une quantité plus importante d'oxyde de manganèse, 15 % molaire, a considérablement influencé le frittage : la taille des grains de zircone a augmenté d'un facteur 10 (figure VI.16).

Cependant, on peut noter la présence d'une phase constituée en grande partie par l'oxyde de manganèse qui enrobe la totalité des grains de l'électrolyte. Cette phase modifie les propriétés de conductibilité de l'électrolyte et en particulier diminue ses caractéristiques d'isolant électronique.

En conclusion, l'oxyde de manganèse ne peut pas être utilisé comme agent de frittage dans le cas présent.

Le second type d'agent de frittage inhibe la mobilité des joints de grains situés à l'interface YSZ/additif. Il y a alors une modification locale des rayons de courbure qui force la diffusion de la matière vers les surfaces mobiles des grains.

¹³[VERKERK et al., 1982]

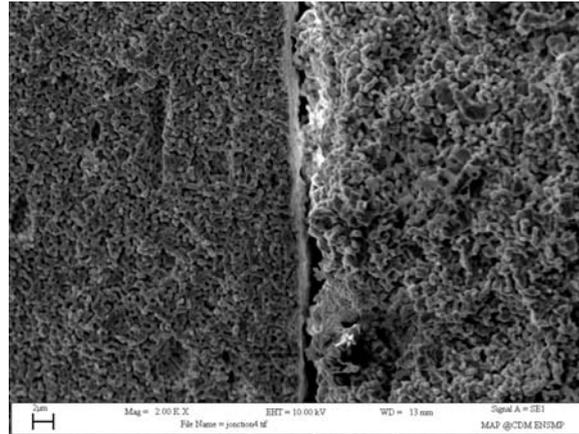


FIG. VI.15 – Electrolyte obtenu avec une barbotine contenant une faible quantité d'oxyde de manganèse

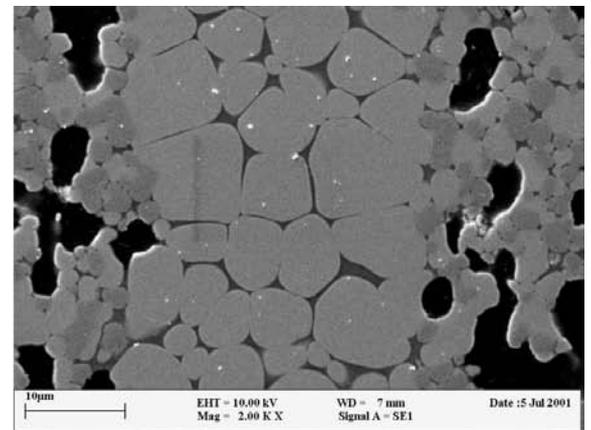
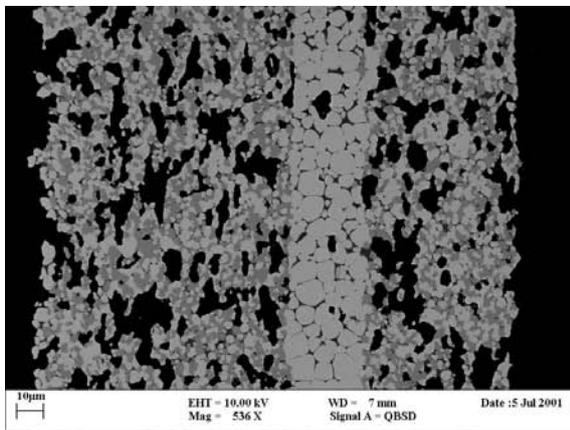


FIG. VI.16 – Cellule obtenue avec un ajout de 15 % molaire d'oxyde de manganèse

La croissance des grains est dans ce cas favorisée dans certaines directions. Pour qu'un composé fasse partie de cette famille d'agents, il ne doit pas être soluble dans YSZ et ne doit pas fritter à la température utilisée ; c'est le cas de Fe_2O_3 et Al_2O_3 (figure VI.14.b)).

Différentes cellules ont été réalisées avec un électrolyte contenant de l'alumine à une teneur massique de 4 %. Les cellules ont été frittées à trois températures différentes et la porosité a été estimée par analyse d'image. Dans le cas de la cellule frittée à 1250 °C (figure VI.17), le pourcentage de porosité est de 10,0 %, alors que pour la cellule frittée à 1300 °C (figure VI.18), il est de 4,4 %. Cependant, on peut voir sur la figure VI.18 des zones plus sombres dans l'électrolyte, suggérant la présence d'hétérophases. La quantité d'alumine utilisée est inférieure à la limite de solubilité dans la zircone ; cependant il est possible que le temps nécessaire à une dissolution totale de l'alumine dans la zircone n'ait pas été suffisant, ce qui expliquerait la présence de phases très riches en alumine.

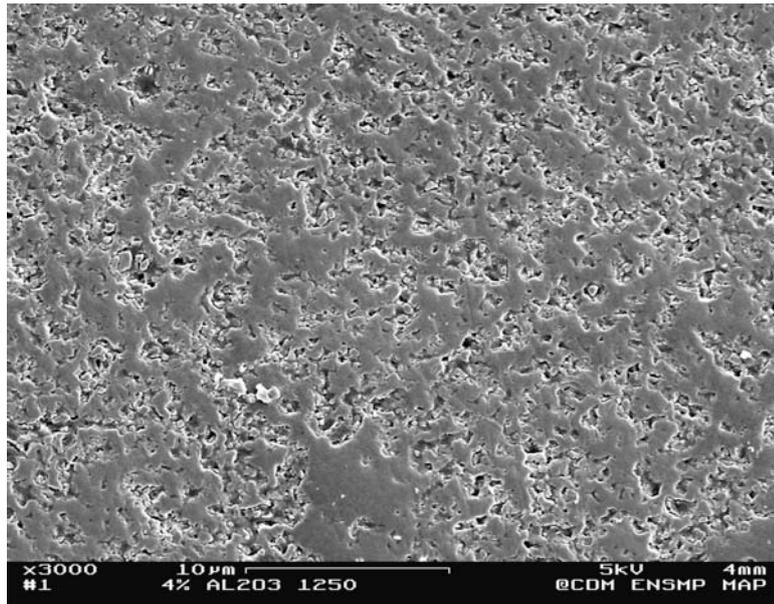


FIG. VI.17 – Cellule obtenue avec un ajout de 4 % molaire d'alumine et une température de frittage de 1250 °C

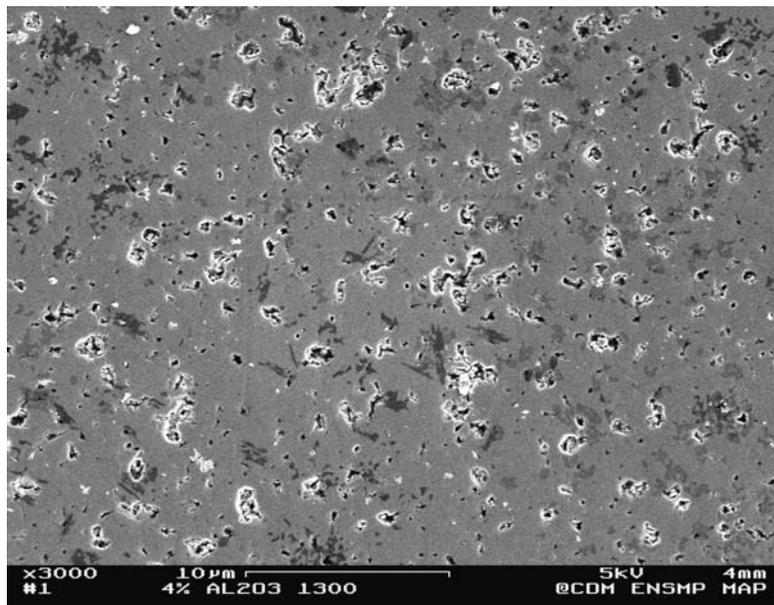


FIG. VI.18 – Cellule obtenue avec un ajout de 4 % molaire d'alunime et une température de frittage de 1300 °C

Les essais d'activation du frittage de l'électrolyte par ajout d'espèces chimique n'a pas conduit jusqu'à présent à un résultat probant ; c'est pourquoi l'on envisage aujourd'hui une nouvelle orientation dans la recherche de la diminution de la température de frittage. L'utilisation de poudres de zircone nanométriques, par la présence de surfaces à très fortes courbures, affichant donc une aptitude au frittage exacerbée, répond élégamment au problème posé.

VI.3.2 Utilisation de nano poudre de zircon

Il s'agit donc ici d'introduire une nano poudre de zircon dans la barbotine d'électrolyte. Ce type de poudre permet, grâce à la grande énergie de surface des grains, de baisser la température de frittage. C'est la diminution de l'enthalpie libre totale d'un système qui est à l'origine de la force motrice des mécanismes mis en jeu lors du frittage. Cette enthalpie est la somme des enthalpies libres associées au volume et à la surface des grains, ainsi qu'aux joints de grains :

$$\Delta G_T = \Delta G_v + \Delta G_s + \Delta G_{jdg} \quad (\text{VI.1})$$

Il n'y a pas de variation de volume puisque dans le cas présent, les matériaux conservent leur structure cristalline. Donc la variation d'enthalpie libre de volume est nulle.

$$\Delta G_v = 0 \quad (\text{VI.2})$$

Seules les variations d'enthalpies libres liées à la surface des grains et aux joints de grains sont donc à prendre en compte.

a) Caractéristiques des poudres utilisées

Deux types de poudre nanométrique de zircon yttrée ont été utilisés. La première a été fabriquée par l'équipe de recherche travaillant au four solaire d'Odeillo (CNRS - IMP). La seconde, quant à elle, est réalisée par une équipe spécialisée dans la synthèse de poudre micro-onde du Laboratoire de Recherche sur la Réactivité des Solides de la faculté de Dijon. Avant d'utiliser ces poudres, une caractérisation en microscopie électronique en transmission a été réalisée, ceci pour vérifier le caractère nanométrique des poudres, mais surtout pour estimer plus précisément la taille des grains.

Poudre fournie par le laboratoire du Four Solaire (CNRS - IMP)

Trois lots de nano zircon ont été fournis. Le premier, dénommé "YSZ-3,9", correspond à de la zircon dopée contenant 3,9 % molaire d'oxyde d'yttrium. Cette poudre a été élaborée par synthèse hydrothermale à l'IMNR - Bucarest (Roumanie). Des observations à différents grossissements ont été réalisées. Comme il est possible de le voir sur la figure VI.19-a), la poudre se présente, même après dispersion, sous forme d'agglomérats d'environ 1 μm de diamètre. Lorsqu'on regarde en détail un agglomérat, il est alors possible de voir qu'il s'agit plutôt d'un gros grain présentant des nano domaines (figure VI.19-b) et -c)). Nous ne sommes donc pas en présence d'un amas de grains de taille inférieure, comme il est possible de voir avec la poudre Tosoh. Cette poudre se présente sous forme d'amas de 20 μm qui sont constitués de petits grains de 100 nm.

Les mêmes observations ont été réalisées sur le deuxième et le troisième lot de poudre, dénommés respectivement "YSZ-4AL" et "YSZ-3,9n" (figures VI.19 et VI.20). La poudre "YSZ-4Al" correspond à de la zircon yttrée à 3,9 % molaire contenant 4 % molaire d'alumine. La poudre "YSZ-3,9n" correspond à de la zircon yttrée à 3,9 % molaire. Ce lot a toutefois été pollué lors de l'étape de mécanobroyage, ce qui explique la couleur de cette poudre. Les images obtenues amènent à la même conclusion : la poudre est constituée d'amas présentant des nano domaines.

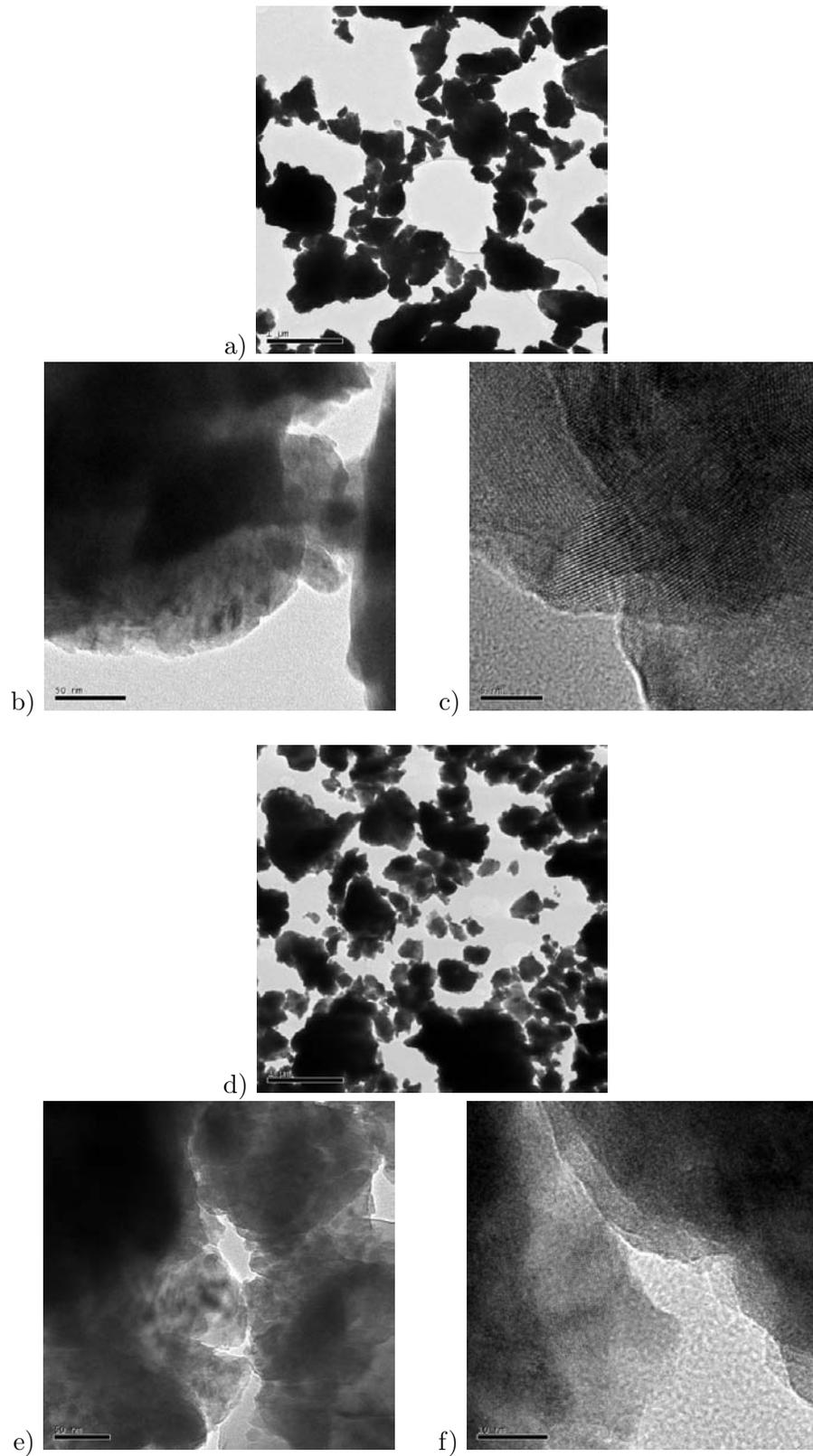


FIG. VI.19 – Observation de la poudre YSZ-3,9 à faible grossissement (a), à grossissement moyen (b) et à fort grossissement (c) et de la poudre YSZ-34Al à faible grossissement (d), à grossissement moyen (e) et à fort grossissement (f)

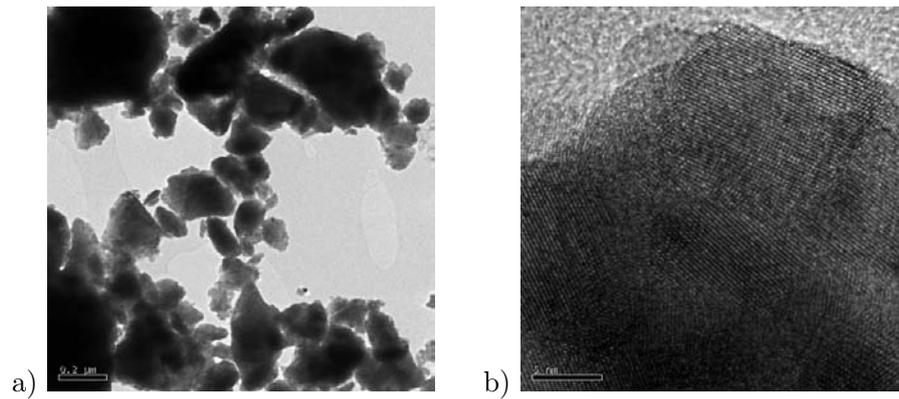


FIG. VI.20 – Observation de la poudre YSZ-3,9n à faible grossissement (a) et à fort grossissement (b)

Poudre fournie par le Laboratoire de Recherche sur la Réactivité des Solides de Dijon

Ce laboratoire nous a fourni plusieurs lots de poudres ne présentant qu'une seule composition : la même que la poudre de zircon Tosoh présentée au chapitre III ($(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08}$). Chaque lot a été observé ; ils présentent tous les mêmes propriétés morphologiques. Après dispersion de la poudre dans l'éthanol aux ultra-sons, des agglomérats de grains et des grains seuls sont visibles. Sur la figure VI.21-a), il est possible de voir plusieurs agglomérats contenant moins de quelques dizaines de grains.

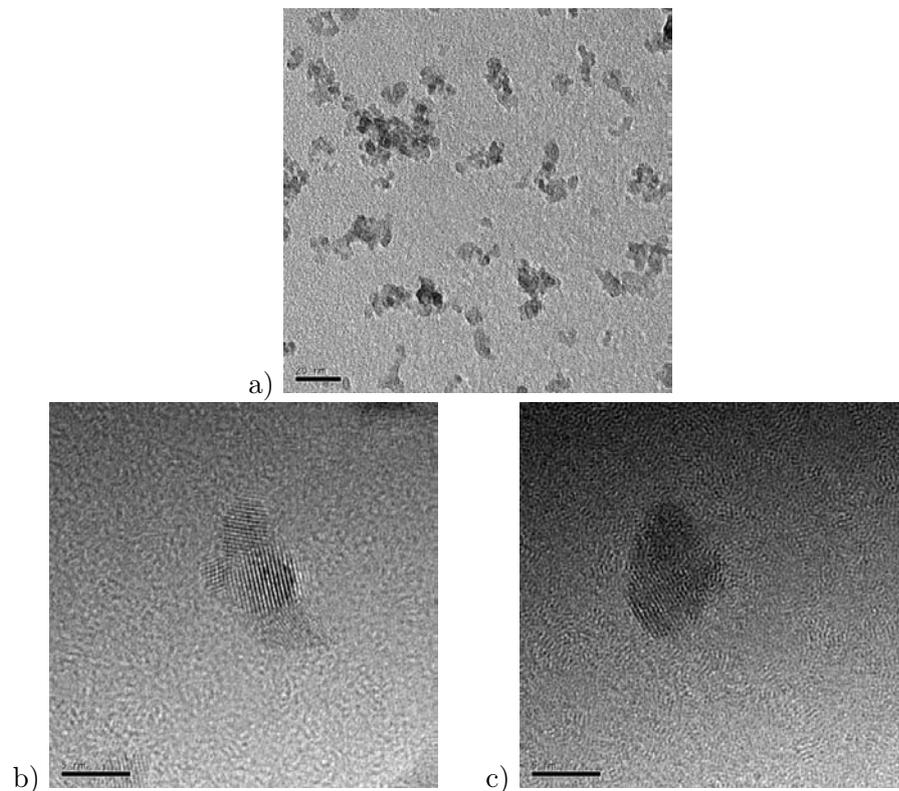


FIG. VI.21 – Observation de la poudre fournie à faible grossissement (a), à grossissement moyen (b) et à fort grossissement (c)

Sur les figures VI.21-b) et -c), un grain isolé est présent au centre de l'image. La taille de ce grain est de 6 nm de diamètre environ. Plusieurs observations de grains seuls ont été réalisées et à chaque fois,

les grains présentaient la même taille. Par conséquent, on peut dire que, parmi la sélection effectuée lors de la préparation de l'échantillon, cette poudre est constituée de grains de 6 nm de diamètre plus ou moins agglomérés.

b) Réalisation d'électrolyte à l'aide de ces poudres

Utilisation des poudres du Four Solaire d'Odeillo

On a remplacé la poudre Tosoh par la poudre de l'IMP d'Odeillo sans en changer les paramètres. La composition des barbotines effectuées avec chacun des trois lots de poudre est donc la même que celle de la barbotine classique d'électrolyte (tableau VI.10).

Couche	YSZ	liant	dispersant
Electrolyte	58,59	39,06	2,35

TAB. VI.10 – Composition des barbotines utilisées pour réaliser les électrolytes à partir des poudres du Four Solaire(% massique)

Le comportement de ces poudres ne s'est pas montré différent de celui de la poudre Tosoh lorsqu'il s'agit de la réalisation de barbotines. Elles présentent toutes trois une rhéologie proche de celle d'une barbotine obtenue avec la poudre Tosoh. Il a alors été facile de réaliser des bandes d'électrolytes. Ces bandes ont ensuite été gélifiées puis découpées. Les disques d'électrolytes ont été séchés et frittés. Différentes température de frittage ont été retenue afin de quantifier l'influence de cette nouvelle poudre sur la température nécessaire à la densification de l'électrolyte. Pour chacune de ces températures, la densité obtenue est présentée dans le tableau VI.11.

Température (°C)	1200	1250	1300	1350
Densité relative	0,71	0,73	0,75	0,80

TAB. VI.11 – Température de frittage utilisée et densification résultante pour les électrolytes obtenus avec les poudres du Four Solaire

Il est clair que, quelle que soit la température utilisée pour le frittage, la densification nécessaire à une non percolation des pores (6 %) ¹⁴ n'est pas atteinte. Ceci est dû à la morphologie de la poudre ; il ne s'agit pas en effet d'une nano-poudre mais d'une poudre micrométrique présentant des nano-domaines. Or, ces derniers ne favorisent pas le frittage puisque chaque domaine possède peu de surface en contact avec l'air ; de plus la géométrie des agglomérats de grains étant fortement irrégulière, ils introduisent une porosité supplémentaire qui ne peut pas être éliminée lors du traitement thermique. Ceci explique que la densité des électrolytes obtenus avec cette poudre est inférieure à celle observée avec l'utilisation de la poudre Tosoh. Il n'est donc pas possible d'utiliser cette poudre pour abaisser la température de frittage.

Utilisation des poudres du LRRS

Les observations réalisées sur cette poudre mettent en évidence qu'il s'agit bien là d'une poudre constituée de grains nanométriques. Par comparaison à la poudre précédente, une amélioration de la température de frittage est donc envisageable. Dans un premier temps, cette poudre a été utilisée directement en remplacement de la poudre Tosoh. La composition des barbotines est la même que celle évoquée précédemment (tableau VI.10). Après avoir réalisé les mélanges pour obtenir les barbotines, un premier problème est apparu : une gélification a été observée après quelques secondes de mélange, interdisant

¹⁴[SANSÉAU, 2002]

toute réalisation de barbotine avec cette poudre. L'origine de ce problème a été identifiée en se penchant sur le procédé d'élaboration. Les solutions utilisées pour fabriquer la poudre contiennent de l'acide acétique ; or, une solution d'alginate de sodium n'est pas stable en milieu acide ; l'alginate capte les ions H^+ pour donner sa forme acide et une gélification apparaît.

Pour résoudre ce problème, la poudre a été portée à une température de $300\text{ }^\circ\text{C}$ afin de détruire les traces d'acide acétique. La poudre résultante a été caractérisée par microscopie électronique en transmission (figure VI.22), ce qui permet de constater qu'un traitement à $300\text{ }^\circ\text{C}$ pendant une heure n'a pas modifié la granulométrie de la poudre. En effet, la taille des grains isolés et des grains dans les agglomérats reste proche de 6 nm , comme pour la poudre non-traitée.

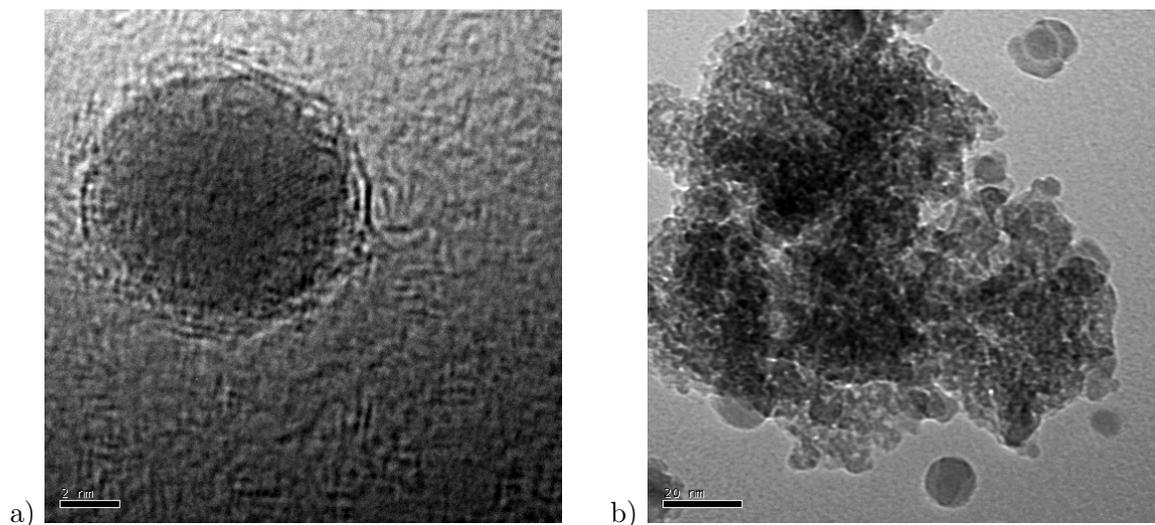


FIG. VI.22 – Observation de la poudre après un traitement à $300\text{ }^\circ\text{C}$ à faible grossissement (a) et à fort grossissement (b)

La poudre ainsi traitée a été utilisée pour réaliser une barbotine d'électrolyte ; là encore avec la composition classique. Cette fois-ci, le mélange des trois constituants n'a pas entraîné de réaction ; l'élimination de l'acide acétique est donc bien assurée par le traitement thermique. A l'issue de l'étape d'homogénéisation de cinq heures, une barbotine ne permettant pas le coulage a été obtenue. Elle présentait une grande fluidité et le fait qu'il ait été impossible de gélifier la barbotine en la versant dans une solution de chlorure de calcium, montre que l'alginate n'était plus libre en solution pour former le gel, mais avait dû être adsorbé à la surface de la nanopoudre. Si l'alginate s'est adsorbé, c'est que la quantité de dispersant utilisée n'est pas suffisante pour recouvrir la totalité de la surface des grains nanométriques. La densité du matériau utilisé ne changeant pas, le volume de poudre nanométrique utilisé est équivalent au volume de la poudre Tosoh. Le nombre de grains est donc plus important dans le cas de la poudre nanométrique ; il y a donc une augmentation importante de la surface de grains à recouvrir par le dispersant.

$$m_{grain} = V_{grain}\rho_{YSZ} \quad (VI.3)$$

$$S_{grain} = 4\pi R^2 \quad (VI.4)$$

$$\begin{aligned} S_{spécifique} &= \frac{S_{grain}}{m_{grain}} \\ &= \frac{3}{R\rho_{YSZ}} \end{aligned} \quad (VI.5)$$

En utilisant cette poudre nanométrique, le rayon des grains de zirconite yttrée passe de 100 nm à 6 nm . L'augmentation de surface spécifique est donc de 1566% . Si on considère qu'on peut appliquer le

même ratio $\frac{m_{\text{liant}}}{S_{\text{poudre}}}$, il faudrait alors utiliser une quantité trop importante de dispersant pour recouvrir toute la surface des grains ; elle serait équivalente à celle de liant (tableau VI.12), modifiant ainsi le comportement rhéologique de la barbotine.

Type de poudre	Surface de poudre (m ²)	Masse de dispersant (g)	Rapport $\frac{m}{S}$
Poudre Tosoh	305,1	1,2	$3,9 \cdot 10^{-3}$
Poudre LRRS	5084,8	20	$3,9 \cdot 10^{-3}$

TAB. VI.12 – Masse de dispersant à utiliser avec la poudre LRRS

L'utilisation de cette poudre seule pour la réalisation d'une barbotine d'électrolyte n'étant pas possible, on l'a additionné à la poudre Tosoh. Pour savoir si un tel mélange permet d'abaisser la température de frittage, plusieurs électrolytes de compositions différentes ont été frittés à différentes températures. Les figures VI.23 et VI.24 présentent les résultats obtenus.

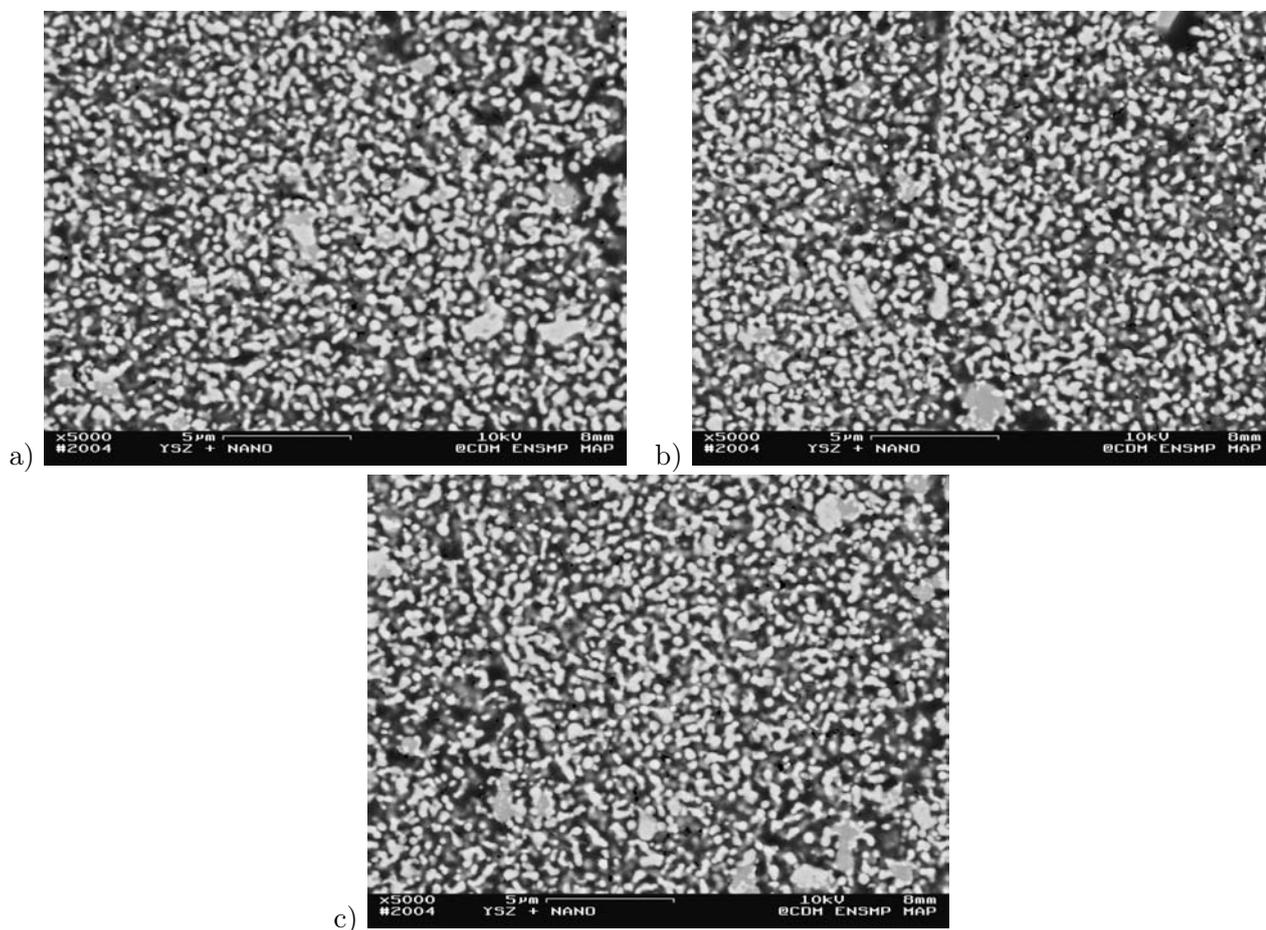


FIG. VI.23 – Electrolytes obtenus à partir d'une barbotine constituée d'un mélange de poudre nanométrique et microscopique frittée à 1250 °C

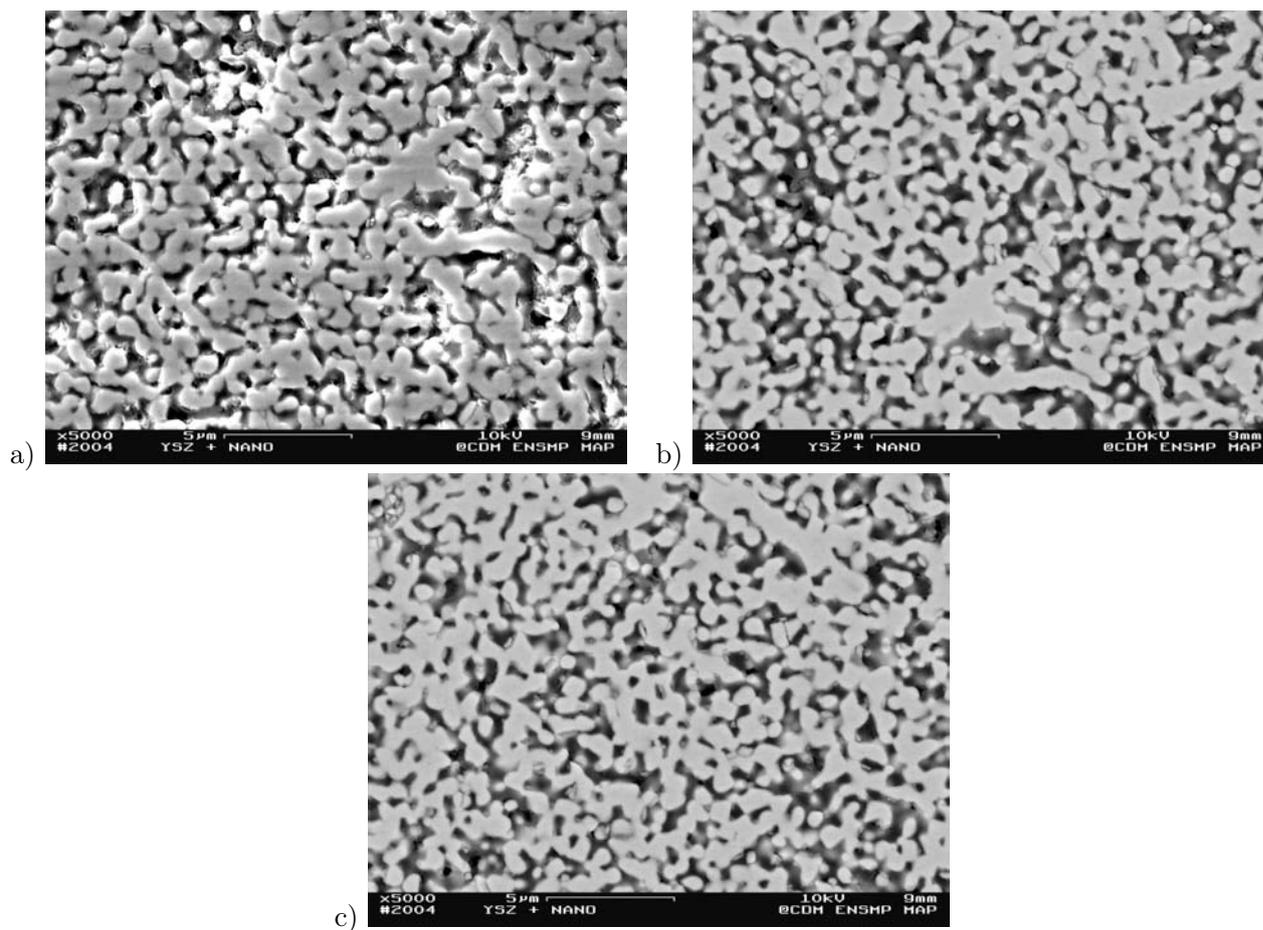


FIG. VI.24 – Electrolytes obtenus à partir d’une barbotine, constituée d’un mélange de poudre nanométrique et microscopique, frittée à 1350 °C

Les densités résultantes ont été estimées par analyse d’image et sont rassemblées dans le tableau VI.13.

Température	$\frac{m_{\text{nano}}}{m_{\text{Tosoh}}}$	0,05	0,10	0,20
	1200		0,50	0,49
1350		0,68	0,88	0,85

TAB. VI.13 – Densité des électrolytes fabriqués à partir d’un mélange nanopoudre-Tosoh

Là encore les densités obtenues sont trop faibles pour pouvoir utiliser de telles couches comme électrolyte. Cependant ces mauvais résultats peuvent être expliqués par l’étape d’homogénéisation qui a été réalisée manuellement étant donné la faible quantité de poudre restante. Comme il est possible de le voir sur la figure VI.23.b), les agglomérats de grains de la poudre Tosoh n’ont pas été tous dispersés. Il est donc difficile de densifier un électrolyte dans ces conditions.

c) Conclusion sur l'utilisation des poudres de zircon nanométriques

Parmi les deux types de poudre obtenus auprès de deux laboratoires, une seule présentait un caractère nanométrique réel du point de vue de la taille des grains. Cependant, des difficultés ont été rencontrées pour réaliser des barbotines stables uniquement constituée de poudre nanométrique, précisément à cause de leur grande surface spécifique. Les tentatives menées pour réaliser une barbotine constituées à partir d'un mélange de poudre nanométrique et de poudre Tosoh n'ont pas non plus permis d'abaisser la température de frittage des électrolytes. Il est cependant à souligner que la faible quantité de poudre en notre possession, 80 grammes, ne nous a pas permis de réaliser toutes les expériences souhaitées. Dès lors que des quantités plus importantes de poudre nanométrique seraient disponibles, nous pourrions reproduire la composition des barbotines dans les conditions réelles - avec entre autre une phase de broyage mécanique suffisamment longue ; puis de réaliser une série d'essais d'optimisation de formulation, par exemple en modifiant fondamentalement le type de dispersant ou le rapport de quantité de poudres nanométrique et micrométrique.

VI.4 Utilisation de la cérine dopée gadolinium

Plutôt que d'abaisser la température de frittage par l'ajout de nanopoudre, l'autre solution de contournement de la réactivité entre LSM et YSZ consiste à changer de matériau d'électrolyte ou de matériau de cathode. Il faut cependant noter que, d'une part, les compositions alternatives ne sont disponibles que dans les laboratoires de synthèse minérale, et que, d'autre part, nous étions tenus contractuellement au moins au début de ce travail aux compositions classiques : YSZ/Ni - YSZ - YSZ/LSM. En fin de thèse, nous avons pu approvisionner cent grammes de cérine dopée au gadolinium (GDC) provenant du Centre de Recherche d'Aubervilliers de Rhodia (CRA). Cette poudre se présente sous forme de grains d'un diamètre moyen de 200 nm. Ils sont rassemblés pour former des grappes d'une taille de 1 à 2 μm . Le taux de dopage en oxyde de gadolinium de cette poudre est de 10 % molaire.

VI.4.1 Introduction de GDC dans la cathode

En remplaçant la zircon contenue dans la cathode par de la cérine, le problème de réactivité est à priori résolu pour cette couche, puisqu'aucune réactivité n'est à noter entre la cérine et la manganite de lanthane. La composition de la nouvelle barbotine de cathode est exposée dans le tableau VI.14.

Composé	masse (g)
LSM	10
GDC	10
graphite	3
liant 1%	46
dispersant	1

TAB. VI.14 – Nouvelle composition de la barbotine de cathode

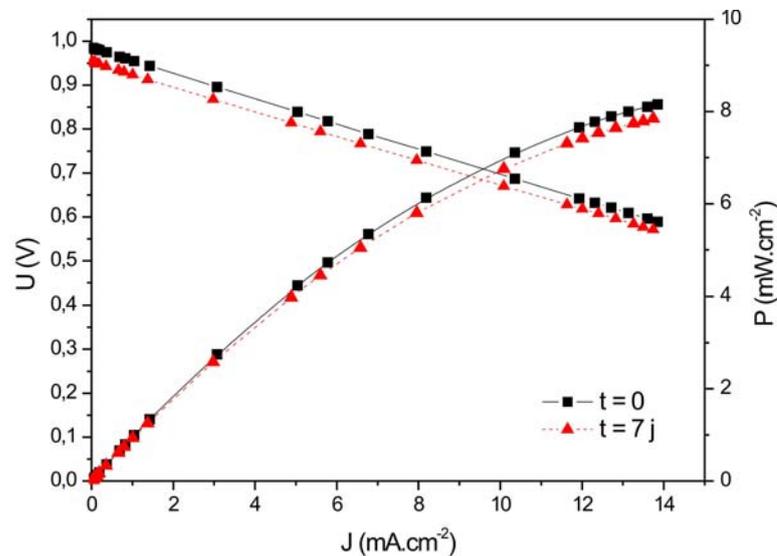
Les cathodes de ce type ont été associées aux bicouches anode-électrolyte classique pour obtenir des cellules. L'épaisseur de ces cathodes a été fixée à 200 μm . Plusieurs lots de cellules ont été cofrittés et le pourcentage de tenue au frittage est très faible. La cathode a tendance à se délaminer totalement ou partiellement ; la différence de coefficient de dilatation thermique en étant la raison (tableau VI.15¹⁵).

¹⁵[ATKINSON et SELÇUK, 1999]

Composé	Coefficient de dilatation thermique (10^{-6}K^{-1})
YSZ	11,19
GDC	13,38

TAB. VI.15 – Coefficients de dilatation thermique

Les techniques employées pour améliorer le co-frittage entre l'anode et l'électrolyte ne sont pas toutes utilisables. Seule l'introduction d'un porogène de granulométrie élevée a été appliquée pour des raisons pratiques ; il en est en effet impossible de co-couler la cathode avec la bicouche anode-électrolyte. Cependant, même l'utilisation d'une résine pour augmenter la porosité n'a pas apporté une amélioration systématique du co-frittage. Une cellule intacte a été obtenue ; elle nous a permis de déterminer la densité de puissance pouvant être délivrée avec ce nouveau type de cellule. Le protocole de caractérisation électrique suivi est celui décrit dans le paragraphe IV.3.2.b). Les courbes $U=f(I)$ et $P=g(I)$ obtenues au temps initial et après une semaine de fonctionnement sont présentées sur la figure VI.25.

FIG. VI.25 – Courbes $U=f(I)$ et $P=g(I)$ d'une cellule contenant de la cérite dans la cathode

À 0,7 V, la densité de puissance obtenue initialement est de l'ordre de 6,9 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Après une semaine de fonctionnement, cette densité de puissance est passée à 6,3 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, soit une perte de 8,6 %. Les performances de ce nouveau type de cellule ne sont donc pas supérieures à celles obtenues avec une cellule classique constituée uniquement de zircon et de manganite de lanthane à la cathode. Le facteur limitant, qui affecte le plus les propriétés électriques, n'est donc pas la réactivité au sein de la cathode.

Le fait d'avoir remplacé la zircon de la cathode n'empêche pas la réaction entre le LSM de la cathode et la zircon de l'électrolyte. C'est pourquoi on a décidé de modifier le matériau d'électrolyte.

VI.4.2 Introduction dans l'électrolyte

L'utilisation d'un électrolyte en cérite dopée au gadolinium peut être envisagée mais il existe une contre-indication ; ce matériau présente la propriété de se réduire partiellement en atmosphère réductrice. Cette modification du degré d'oxydation du cérium entraîne une modification de la valence des sites de cérium et augmente la conductibilité électronique du matériau. À 800 °C, la limite basse du domaine d'ionocité est 10^{-12} atmosphère en oxygène. La pression partielle en oxygène dans le compartiment

anodique est plus faible, par conséquent la part de conduction électronique de l'électrolyte augmente, ce qui entraîne une chute du potentiel aux bornes de la cellule, qui est estimée à 30-40 %¹⁶.

Malgré cette limitation, plusieurs cellules constituées d'un électrolyte en cérine ont été réalisées. La composition de la barbotine d'électrolyte est donnée dans le tableau VI.16.

Composé	masse (g)
GDC	30,0
liant 1%	20,0
dispersant	1,3

TAB. VI.16 – Nouvelle composition de la barbotine d'électrolyte

Malgré la faible taille de grains (≈ 200 nm), les températures de frittage sélectionnées (entre 1200 et 1450 °C) n'ont pas suffi pour densifier l'électrolyte (figure VI.26) : de ce fait, le manganèse contenu dans la cathode a pu très facilement diffuser en phase gazeuse au travers de l'électrolyte pour complètement polluer l'anode, ce qui avait d'ailleurs déjà été observé dans des observations précédentes¹⁷.

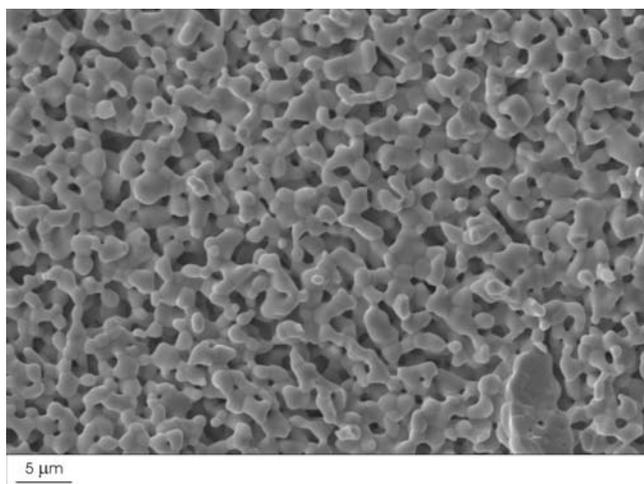


FIG. VI.26 – Electrolyte en GDC mal densifié après un frittage à 1450 °C

Cette pollution est mise en évidence par analyse EDS sur un grain d'oxyde de nickel de l'anode (tableau VI.17 et figure VI.27).

Elément	% massique	Erreure	% molaire
O	21,29	0,39	55,86
Ca	3,32	0,08	3,47
Mn	1,63	0,31	1,24
Ni	21,08	0,70	15,08
Y	8,64	0,53	4,08
Zr	44,04	0,63	20,27
Totale	100	—	100

TAB. VI.17 – Analyse EDS réalisée sur une anode polluée

¹⁶[BADWAL S.P.S., 1994]

¹⁷[SANSÉAU, 2002]

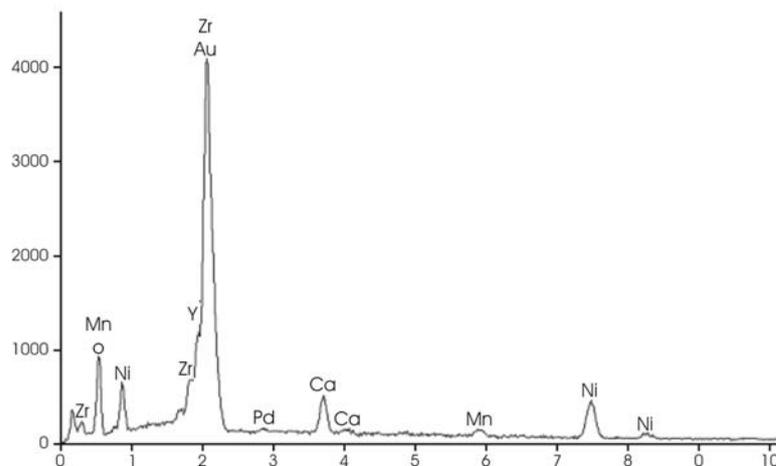


FIG. VI.27 – Analyse EDS réalisée sur une anode polluée

Le même type d'analyse sur un grain de cérine de l'électrolyte ne permet pas de mettre en évidence la présence de manganèse à ce niveau de la cellule (tableau VI.18 et figure VI.28). Cependant étant données les valeurs très proches d'énergie entre les pics du manganèse et ceux du cérium et de l'oxygène, respectivement 6 keV et 0,5 keV, une faible quantité ne peut pas être détectée.

Element	% massique	Erreure	% molaire
O	13,7	0,20	58,43
Ca	0,1	0,05	0,17
Mn	0	—	0
Ce	74,84	0,75	36,45
Sm	0,88	0,52	0,4
Gd	10,47	1,05	4,54
Total	100	—	100

TAB. VI.18 – Analyse EDS réalisée sur un électrolyte en cérine

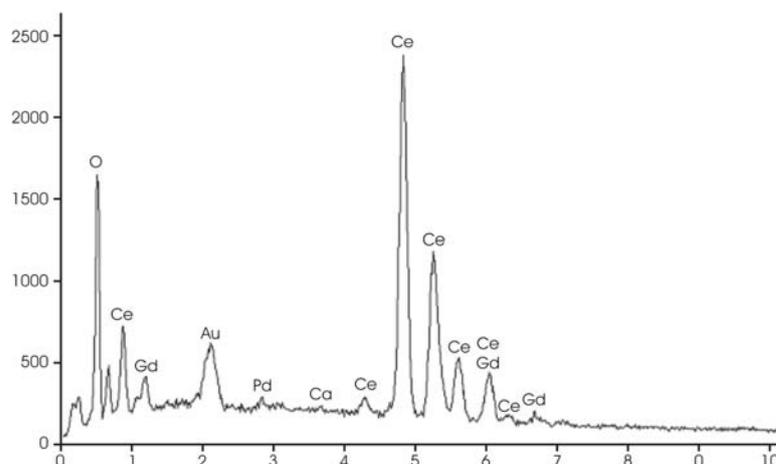


FIG. VI.28 – Analyse EDS réalisée sur l'électrolyte d'une cellule où l'anode est polluée par le manganèse

Suite aux tentatives infructueuses d'obtenir une cellule avec un électrolyte dense en cérine, l'utilisation conjointe de zircone et de cérine fut envisagée. L'association de ces deux matériaux se traduit par deux couches successives, une en zircone du côté anodique et l'autre en cérine du côté cathodique, qui forment ainsi un électrolyte protégé de toute réaction avec la cathode¹⁸. Cependant l'utilisation d'un tel électrolyte semble compromise par la différence de coefficients de dilatation entre YSZ et GDC qui entraîne une fissuration de la couche de zircone¹⁹. De plus il n'est pas envisageable de réaliser une telle bi-couche avec notre procédé puisqu'il faudrait couler des épaisseurs de l'ordre de 40 μm , ce qui est en dessous de la limite de notre procédé pour laquelle la surface des bandes devient mauvaise. Par conséquent, la poudre de cérine a été ajoutée à celle de zircone pour réaliser un électrolyte "composite". Ce mélange nous expose toutefois au risque de voir apparaître au sein de l'électrolyte une phase provenant de l'interdiffusion des éléments de chacun des matériaux. Cette phase présente une mauvaise propriété de conductibilité ionique (tableau VI.19²⁰).

Composé	$\sigma(\text{S.cm}^{-1})$ à 800 °C
GDC	0,087
YSZ	0,054
phase parasite ($\text{Ce}_{0,37}\text{Zr}_{0,38}\text{Gd}_{0,18}\text{Y}_{0,07}\text{O}_{1,87}$)	0,00125

TAB. VI.19 – Conductibilité ionique des différentes phases présentes

Afin d'éviter un réseau percolant de cérine, pour empêcher ainsi toute dégradation des propriétés de conductibilité ionique, la cérine a été introduite de façon à ne pas dépasser 33 % en volume. La barbotine utilisée pour l'électrolyte présente la composition du tableau VI.20.

Constituant	masse (g)
YSZ	20,0
GDC	10,0
liant 1 %	20,0
dispersant	1,3

TAB. VI.20 – Composition de la barbotine utilisée pour l'élaboration d'un électrolyte mixte YSZ-GDC

La différence de coefficient de dilatation thermique évoquée précédemment n'a pas permis d'obtenir des cellules intactes après frittage ; une fissuration transverse de la cellule est systématiquement apparue.

VI.4.3 Conclusion sur l'utilisation de la cérine

Les différentes tentatives d'introduction de la cérine dans les cellules afin de limiter la réactivité à l'interface électrolyte-cathode et au sein de la cathode, n'auront pas été suffisantes pour améliorer les performances des cellules obtenues ; malgré l'élimination de la phase parasite de la cathode.

VI.5 Conclusion sur les diverses modifications apportées au procédé

A cette étape de l'étude, le problème de vieillissement de l'anode a été résolu. Cependant, dans le but d'améliorer la tenue mécanique au frittage des cellules, plusieurs tentatives de modification ont été apportées au procédé et à la microstructure :

¹⁸[TOMPSETT et SAMMES, 1997]

¹⁹[METHA et XU, 1998]

²⁰[TSOGA et al., 2000]

- introduction d'une macroporosité dans l'anode pour abaisser le module d'Young apparent,
- introduction de nanopoudre de zirconium pour abaisser la température de frittage,
- introduction de cériine dopée gadolinium dans l'électrolyte et la cathode.

Les tentatives n'ont pas conduit aux résultats escomptés ; cependant, il nous semble, que la voie d'introduction de nanopoudres, dont il conviendrait d'étudier plus longuement le conditionnement initial et la taille, est une solution prometteuse. Le temps et la quantité de matériau nous ont manqué lors de notre tentative d'introduction de cériine, mais là aussi cette voie apparaît d'avenir pour un procédé comme celui qui fait l'objet de ce travail.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

