
Elaboration d'une cellule élémentaire

Sommaire

III.1	Composition des barbotines	31
III.1.1	Stabilité	32
III.1.2	Constituant	32
III.1.3	Homogénéisation	37
III.2	Coulage en bande	37
III.2.1	Banc et supports de coulage	38
III.2.2	Paramètres de coulage	39
III.2.3	Gélification des bandes	39
III.3	Mise en forme et séchage	40
III.3.1	Technique de séchage	40
III.3.2	Mécanisme de séchage	41
III.4	Co-frittage	42
III.5	Conclusion	43

III.1 Composition des barbotines

L'étape de réalisation des barbotines est déterminante pour le coulage et la microstructure des bandes obtenues à la fin du procédé. Pour être utilisée dans de bonnes conditions de coulage, la barbotine ne doit pas afficher une viscosité trop élevée, mais doit cependant présenter une teneur en poudre suffisante pour conduire, en fin de frittage, à une pièce monolithique. Allier ces deux paramètres n'est pas chose aisée puisqu'ils sont anti-corrélés.

Une barbotine de coulage en bande est généralement constituée de quatre composés :

- le solvant,
- les poudres céramiques,
- le liant,
- le dispersant.

Viennent s'ajouter à cette liste, suivant les besoins rencontrés, des composés favorisant la porosité ou l'aptitude au frittage.

III.1.1 Stabilité

Des particules solides introduites dans un milieu liquide sont soumises à différentes forces, certaines ayant tendance à déstabiliser la suspension en favorisant la floculation, alors que d'autres, par les répulsions qu'elles induisent entre les particules, à être bénéfiques en limitant la floculation. Il existe deux forces néfastes, la gravité, qui provoque la sédimentation et qui est liée à la taille et à la masse des particules, et les forces attractives de Van Der Waals causées par les interactions dipolaires. L'existence naturelle de l'agitation thermique, qui tend à éloigner les particules les unes des autres, secondée par les forces répulsives de type électrostatique et stérique, tendent à contrer les forces précédentes.

La stabilité des barbotines peut être améliorée en ajustant les compositions et les caractéristiques des poudres. Ainsi, la sédimentation est limitée par l'utilisation de poudres très fines. Les forces répulsives électrostatiques dépendent de la constante diélectrique du solvant et les forces répulsives stériques sont favorisées par l'utilisation d'un dispersant.

III.1.2 Constituant

a) Le solvant

Pour les raisons de coût et d'environnement précédemment évoquées, le solvant choisi est l'eau. L'eau se caractérise certes par une tension de surface bien supérieure à celle des solvants organiques, mais elle présente cependant un avantage pour la stabilisation de la barbotine : il s'agit de sa constante diélectrique élevée, qui augmente les forces de répulsion électrostatique entre particules. Ce choix de solvant se répercute en cascade sur les autres constituants de la barbotine que sont le liant et le dispersant. Ces derniers doivent être solubles dans l'eau et inertes en sa présence.

b) Le liant

C'est généralement un polymère ; il est dissout dans le solvant et, après évaporation de celui-ci, forme un nouveau réseau tridimensionnel conférant à la bande la résistance mécanique recherchée. L'utilisation de tels liants avec une barbotine aqueuse pose cependant des problèmes liés à la lenteur d'évaporation de l'eau. Si les bandes coulées restent sur le support pour l'étape de séchage, l'évaporation de l'eau n'est pas homogène : elle est plus rapide sur les bords libres, donc sur les côtés et le dessus qu'au milieu de la bande ; il y a alors une adhérence des bords secs avec le support, entraînant une fissuration et une mise en rouleau. Il faut donc utiliser des supports permettant de réaliser un séchage uniforme. Pour cela, on doit pouvoir décoller les bandes du support de coulage afin de les placer sur ceux de séchage. Le liant qui a été choisi provient des techniques de mise en forme qui reposent sur la gélification chimique d'une barbotine : il s'agit de l'alginate de sodium. Ce produit est extrait d'algues brunes marines ; c'est en fait une famille de copolymères binaires d'acide 1,4- β -D-mannuronique (M) et d'acide 1,4- α -L-guluronique (G) (figure III.1).

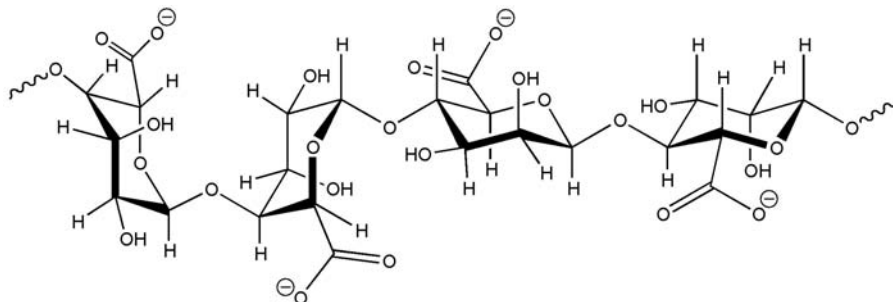


FIG. III.1 – Alginate de sodium

Ces polymères sont solubles dans l'eau dont ils augmentent considérablement la viscosité. La quantité pouvant être introduite dans la barbotine est donc limitée ; on a vérifié qu'une solution qui contient plus de 3% en masse d'alginate de sodium ne permet plus le coulage.

L'alginate de sodium présente la propriété intéressante de complexer les cations calcium. Ce faisant, des ponts sont créés entre deux macromolécules (figure III.2).

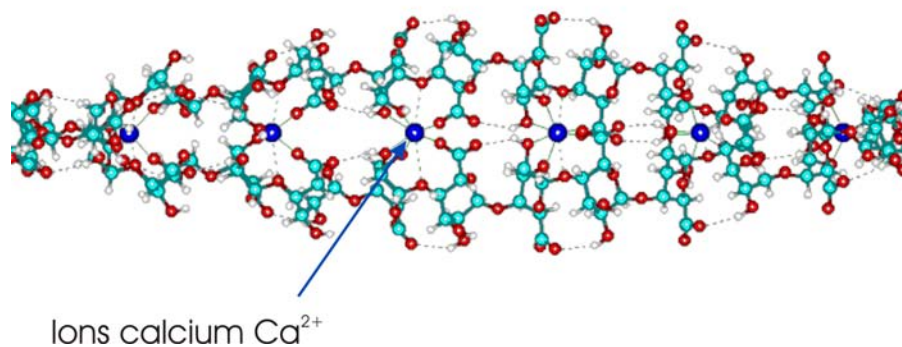


FIG. III.2 – Complexation des ions calcium

Il est alors possible de créer de nombreuses connexions entre un grand nombre de macromolécules, ce qui donne naissance à une structure tridimensionnelle très stable. C'est cette structure qui est mise à contribution dans le présent procédé pour créer un gel chimique conférant à la bande coulée sa résistance mécanique.

Par la suite, les quantités de liant utilisés dans l'élaboration des barbotines correspondront systématiquement à la masse d'une solution d'alginate de sodium à 1 % massique dans l'eau.

c) Le dispersant

Afin d'en assurer la stabilité, un dispersant est introduit dans la barbotine. Son action se localise au niveau des forces de répulsion stérique. Les molécules de dispersant se greffent à la surface des particules en créant ainsi, autour de celles-ci, un nuage de longues chaînes organiques assurant les répulsions stériques. Le dispersant utilisé est un sel d'acide polycarboxylique de haut poids moléculaire : le DOLAPIX ET 85 fourni par Zschimmer et Schwarz. Symboliquement, il peut être décrit comme une longue chaîne carbonée sur laquelle est fixé un grand nombre de têtes polaires (fonctions carboxylates) (voir figure III.3).

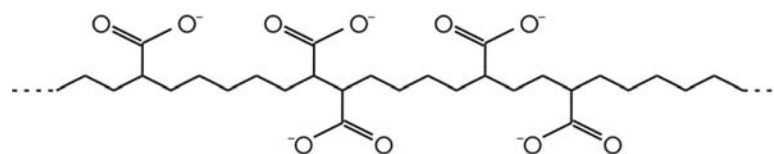


FIG. III.3 – Représentation symbolique d'un sel d'acide polycarboxylique

Celles-ci permettent à la molécule de se localiser à la surface d'une particule en assurant la répulsion entre les différentes chaînes fixées, augmentant ainsi le volume du nuage. Il est nécessaire d'introduire une quantité suffisante de dispersant afin de recouvrir la totalité de la surface de chaque grain. De cette manière, l'effet répulseur dû à l'encombrement stérique est optimisé (figure III.4).

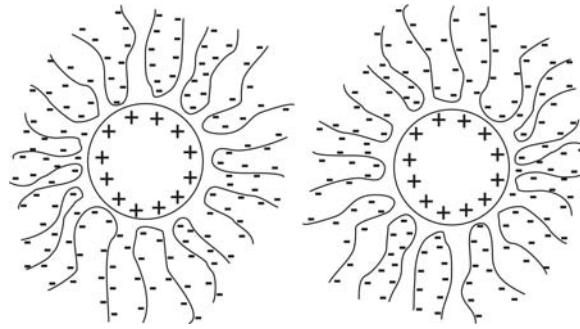


FIG. III.4 – Particules entourées du nuage de longues chaînes

Si la quantité est insuffisante, des ponts se créent entre différentes particules (figure III.5) : l'agglomérat résultant présente un volume plus élevé et la sédimentation est alors plus rapide ¹.

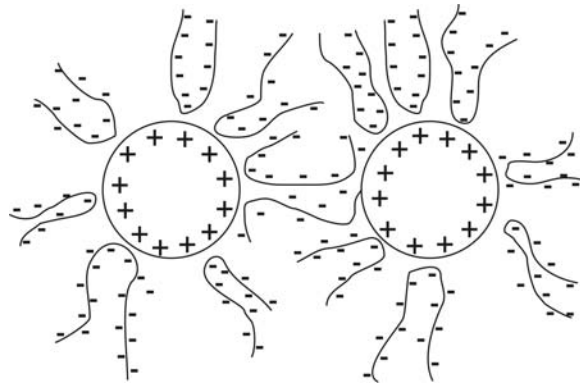


FIG. III.5 – Pontage entre particules

Par l'intermédiaire de mesures de viscosité de barbotine, on a déterminé la quantité minimale de dispersant à utiliser : 4% de la masse totale de poudre (figure III.6).

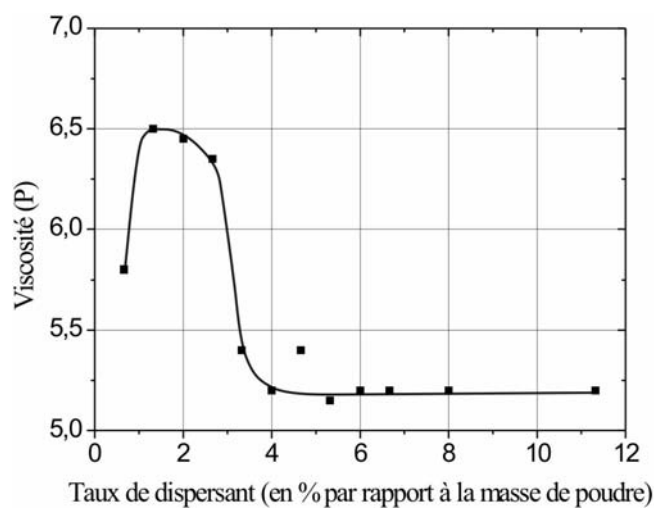


FIG. III.6 – Influence du taux de dispersant sur la viscosité de la barbotine

¹[VASCONCELOS et LABRINCHA, 1998]

d) Les poudres utilisées

Electrolyte

Le matériau utilisé pour l'électrolyte est la zircone dopée à 8% molaire avec de l'oxyde d'yttrium. Cette poudre est fabriquée par la société japonaise TOSOH. Une analyse par diffraction X révèle que la zircone est 100% cubique ; ce résultat met en évidence l'efficacité du dopage (figure ??).

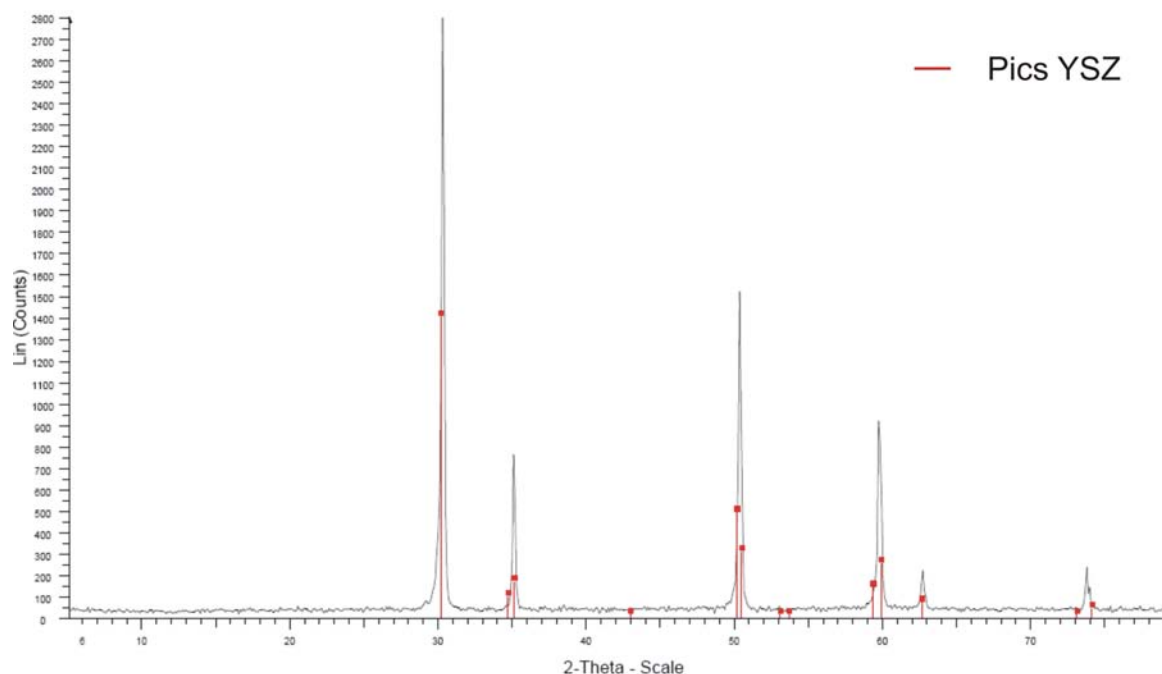


FIG. III.7 – Diffractogramme obtenu par analyse de la poudre Tosoh

Le fournisseur donne, pour chaque lot, l'analyse chimique des impuretés, et vérifie l'exactitude du dopage (tableau III.1). La granulométrie a été estimée à l'aide d'un MEB. On observe qu'à l'état brut les particules ayant un diamètre moyen de 100 nm sont regroupées en amas de quelques dizaines de microns de diamètre. Ces mesures ont été réalisées sur différentes zones de l'échantillon de poudre afin de s'affranchir des biais possibles liés à une observation MEB.

Composé	Y_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	Na_2O
% massique	13,98	0,005	0,004	0,006	0,078

TAB. III.1 – Composition d'un lot de poudre Tosoh

Anode

Comme déjà indiqué, l'anode est un cermet Ni/YSZ, la zircone utilisée étant la même que pour l'électrolyte. En raison du procédé d'élaboration, l'utilisation d'une poudre de nickel métallique n'est pas envisageable : la stabilisation d'une barbotine constituée en partie d'une poudre métallique n'est pas aisée, de plus les températures atteintes durant le traitement thermique de co-frittage, proches du point de fusion du nickel (1453 °C), sont trop élevées et entraîneraient une oxydation rapide des grains de nickel. On préfère donc utiliser une poudre fine d'oxyde de nickel (fournie par Pharmacie Centrale de France) dont on assurera la réduction ultérieurement au frittage.

L'analyse chimique, ainsi que la distribution en tailles des particules, est donnée pour chaque lot de poudre. La composition moyenne est donnée dans le tableau III.2. Quant à lui, le diamètre moyen est

de 4,3 μm .

Composé	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Na	Pb
ppm	<5	4	21	78	<2	<2	12	10

TAB. III.2 – Composition d'un lot de poudre d'oxyde de nickel de Pharmacie Centrale de France

La pureté de la poudre a été vérifiée par diffraction des rayons X (voir tableau III.3). Elle ne présente pas de polluant en quantité suffisante pour perturber le reste du procédé et modifier les propriétés du matériau d'anode

indice de plan	poudre NiO (PCF)	fiche JCPDS
d_{111}	2,409	2,412
d_{200}	2,086	2,089
d_{220}	1,4756	1,4768
d_{311}	1,2592	1,2594
d_{222}	1,2055	1,2058

TAB. III.3 – Résultats obtenus sur un diffractogramme de poudre NiO

Cathode

La cathode est aussi un composite, constitué de YSZ et de LSM. La poudre de zircon est toujours celle qui est utilisée pour l'électrolyte. La poudre de LSM est fournie par Rhodia ; sa composition est $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$. Son analyse par diffraction des rayons X révèle sa structure rhomboédrique (voir figure III.8).

Compositions standards des différentes barbotines

Les compositions des barbotines pour chaque couche sont présentées dans les tableaux III.4, III.5 et III.6.

Constituant	Masse (g)
YSZ	30,0
Liant 1 %	20,0
Dispersant	1,3

TAB. III.4 – Composition d'une barbotine standard d'électrolyte

Constituant	Masse (g)
NiO	7,0
YSZ	5,0
Résine	1,0
Liant 1 %	26,0
Dispersant	0,7

TAB. III.5 – Composition d'une barbotine standard d'anode

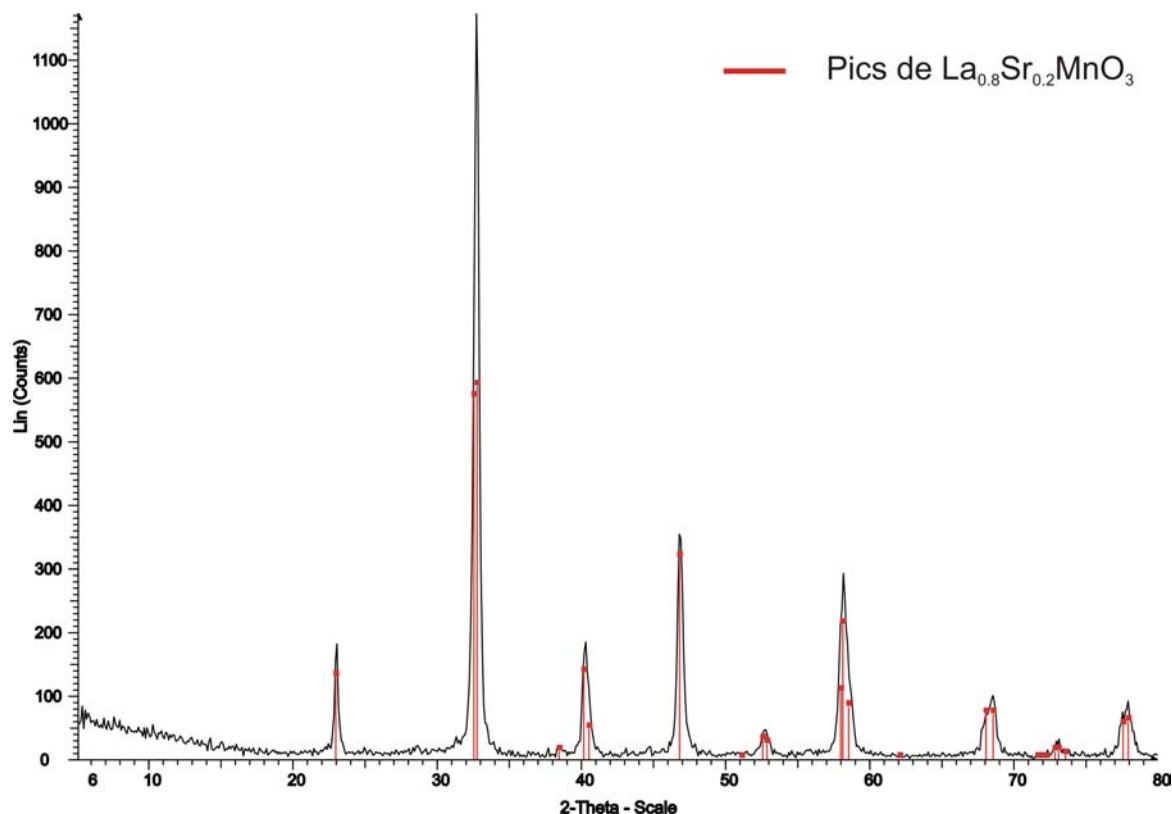


FIG. III.8 – Diffractogramme obtenu par analyse de la poudre LSM

Constituant	Masse (g)
LSM	10,0
YSZ	10,0
Graphite	3,0
Liant 1 %	46,0
Dispersant	1,0

TAB. III.6 – Composition d'une barbotine standard de cathode

III.1.3 Homogénéisation

Lorsque tous les constituants de la barbotine sont réunis, on homogénéise et on stabilise la suspension. Un broyage mécanique à l'aide de billes de zircon est réalisé dans un premier temps afin de désagréger la poudre ; les particules obtenues sont ensuite mouillées par la solution et enrobées par les molécules de dispersant. La suspension est alors stabilisée. Après étude rhéologique, on a déterminé qu'un temps de broyage de 5 heures était nécessaire pour obtenir une suspension stable et homogène (figure III.9).

III.2 Coulage en bande

Il existe deux types de bancs de coulage en bande :

- le banc de coulage continu : dans ce système, un sabot contenant la barbotine est fixé sur un banc où se déplace un support plan ; un système de lame avec vis micrométrique monté sur le sabot permet de contrôler l'épaisseur de la bande coulée sur le support ;

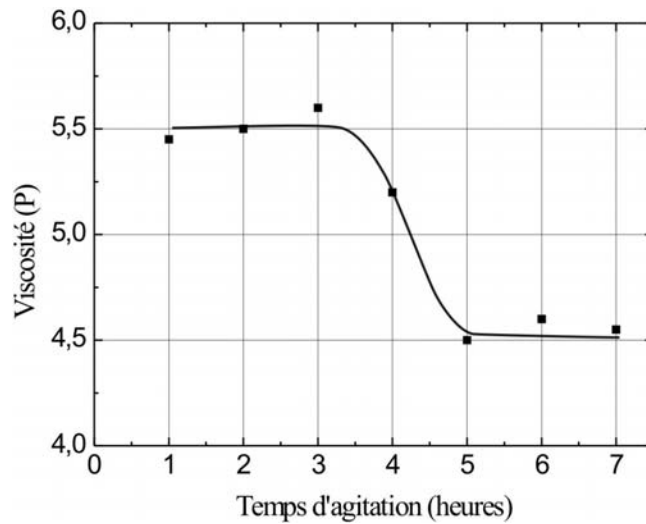


FIG. III.9 – Influence du temps d'agitation sur la viscosité de la barbotine

- le banc de coulage intermittent : avec cette configuration, c'est le sabot qui se déplace sur un support plan.

Dans la présente étude, le choix s'est porté sur le banc de coulage intermittent, plus simple de conception et plus souple d'utilisation dans le cadre d'un laboratoire.

III.2.1 Banc et supports de coulage

Le banc de coulage utilisé est composé de quatre éléments (voir figure III.10) :

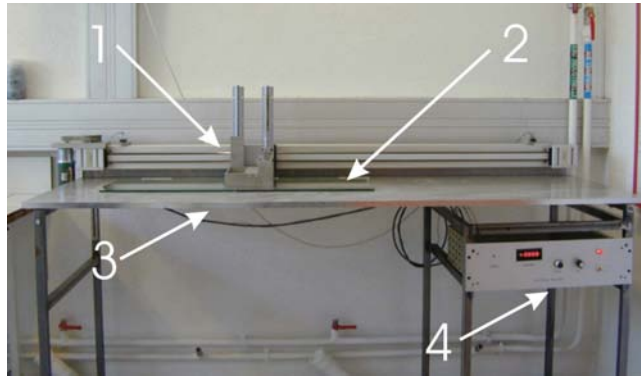


FIG. III.10 – Banc de coulage

- un sabot de coulage (1),
- une crémaillère motorisée, sur laquelle se fixe le sabot (2),
- un plan incliné (7° par rapport à l'horizontale) sur lequel sont déposés les supports de coulage (3),
- une baie de contrôle qui régule la vitesse et le sens de déplacement du sabot (4).

Sur ce banc, deux sabots de largeur différente (20 et 30 cm) peuvent être utilisés. La longueur utile de coulage du banc est 1,50 m.

III.2.2 Paramètres de coulage

Lors du coulage, la bande subit un cisaillement qui est fonction du gradient de vitesse de déplacement des particules dans l'épaisseur. Ce gradient dépend donc de la vitesse de déplacement du sabot et de l'épaisseur de la bande :

$$\frac{dv}{dh} = k \quad (\text{III.1})$$

Généralement, dans ce type de coulage, la valeur du gradient est comprise entre 10 et 100 s⁻¹ : il faut donc adapter la vitesse de coulage à la hauteur de bande désirée (figure III.11).

$$10 < \frac{dv}{dh} < 100 \Leftrightarrow 10.h < v < 100.h \quad (\text{III.2})$$

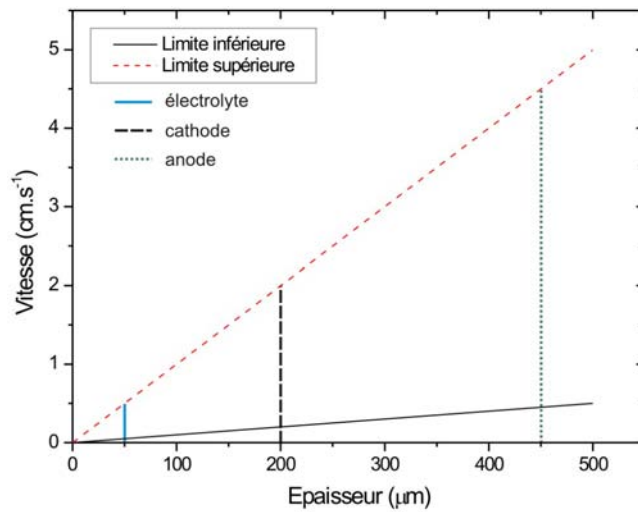


FIG. III.11 – Vitesse de déplacement du sabot en fonction de la hauteur de coulage

III.2.3 Gélification des bandes

Avant d'être mises en forme et manipulées, les bandes coulées doivent subir une étape de gélification qui leur confère la résistance mécanique nécessaire. Durant cette étape, la suspension se transforme en gel grâce à la formation de macromolécules d'alginate de calcium qui vont piéger le solvant et les particules céramiques.

Cette transformation se produit lorsque les plaques de verre, sur lesquelles sont coulées les bandes, sont immergées dans une solution de chlorure de calcium. Le calcium diffuse dans les bandes pour venir réagir avec l'alginate. Tout le calcium qui aura diffusé n'est pas nécessaire à la formation du gel ; il faut donc ajuster la concentration du bain afin de ne pas introduire inutilement du calcium. En effet, l'oxyde de calcium est un dopant classique de la zircone, et peut donc diffuser dans celle-ci puisqu'il y est soluble ; la zircone que nous utilisons étant dopée avec l'oxyde d'yttrium pour une conductibilité ionique optimale, un apport supplémentaire de calcium aurait pour conséquence de détériorer les propriétés électriques.

Différents bains de gélification ont été utilisés sur une bande d'électrolyte seule afin d'évaluer la relation entre concentration en chlorure de calcium du bain, quantité de calcium introduit dans une bande et temps d'immersion (figure III.12 et III.13) : comme on pouvait s'en douter, les bandes coulées s'enrichissent en calcium lorsque le temps d'immersion et la concentration du bain en CaCl₂ augmentent. La quantité maximale de calcium dans les bandes est atteinte en 30 minutes. Ces essais montrent que

les bandes sont aisément manipulables pour un temps d'immersion de 5 minutes dans un bain avec 1% de CaCl_2 .

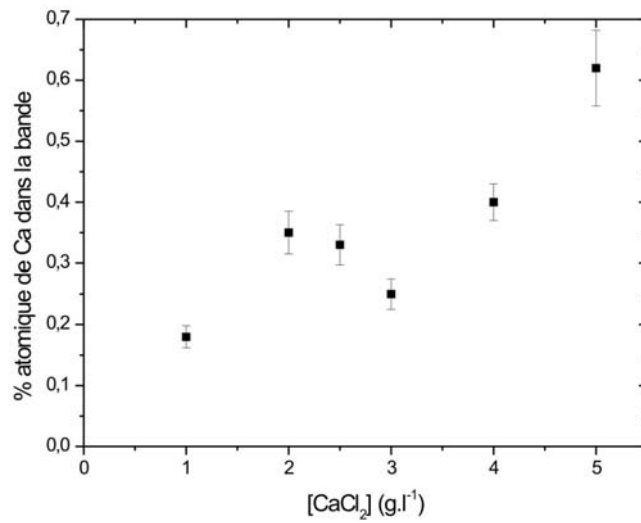


FIG. III.12 – Influence de la concentration du bain sur la teneur en calcium d'une bande

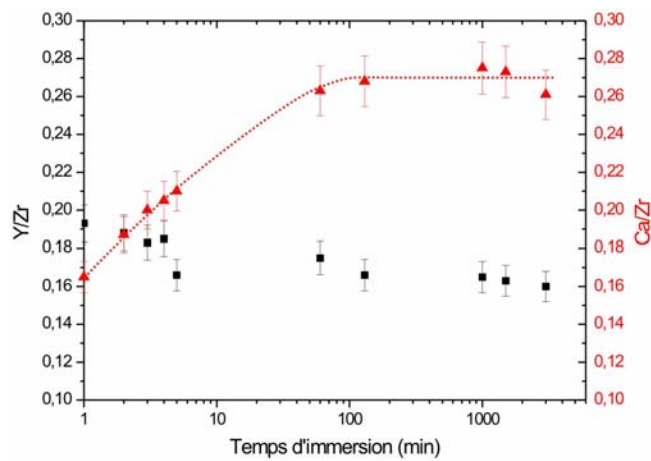


FIG. III.13 – Influence du temps d'immersion sur la concentration en Ca d'une bande

III.3 Mise en forme et séchage

Après l'étape de gélification, les bandes ont une tenue mécanique suffisante pour leur manipulation ; elles sont alors découpées à l'emporte-pièce afin d'obtenir des disques. Ceux-ci sont ensuite superposés pour donner naissance à l'empilement anode/électrolyte/cathode d'une cellule. Avant frittage, les cellules crues doivent être séchées.

III.3.1 Technique de séchage

L'élimination du liquide doit être conduite de façon isotrope et le plus lentement possible pour limiter les risques de déformation hors du plan de l'empilement. Pour obtenir un séchage homogène, le départ du solvant doit se faire de manière symétrique sur chacune des faces. Il ne peut donc pas être simplement réalisé en laissant les cellules à l'air libre sur un support car, dans ce cas, l'évaporation par la surface libre conduirait à un gradient de concentration en eau induisant un gradient de retrait, tendant à recourber les cellules, ce que nous avons vérifié (figure III.14).

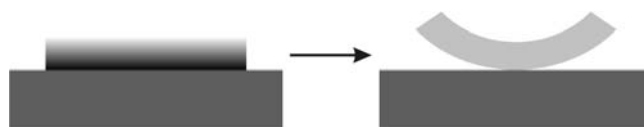


FIG. III.14 – Séchage d'une cellule par un face

La cellule doit donc être placée entre deux supports qui doivent permettre un départ symétrique du solvant par les différentes faces (figure III.14).

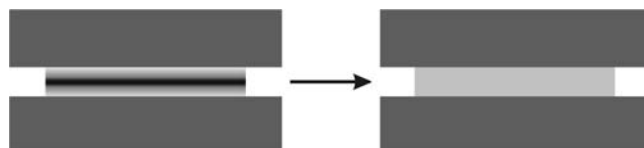


FIG. III.15 – Séchage d'une cellule par ses grandes faces

Les gradients de concentration en eau et de contraintes seront ainsi opposés par rapport au plan central de la cellule, et il y aura compensation des contraintes internes : la déformation hors du plan de l'empilement sera annulée. On a donc été amené à utiliser des supports possédant une structure alvéolaire adaptée à ce type de séchage. De plus, le matériau les constituant, la cordiérite, possède un caractère hydrophile qui facilite l'évacuation de l'eau par capillarité en générant une pression perpendiculaire à la cellule favorisant aussi la planéité. La surface des faces est cinquante à cent fois supérieure à celle de la face latérale, le drainage de l'eau se fera donc majoritairement par ces faces : les courbes d'iso concentration en eau sont donc parallèles aux faces inférieure et supérieure. Cette caractéristique favorise l'adhésion entre les différentes couches puisqu'elle permet d'obtenir un contact parfait en évitant la présence de bulles d'air entre deux couches. Un contact parfait est primordial pour ce frittage pour assurer un ancrage homogène entre deux couches ; des différences locales de contraintes sont ainsi évitées et la tenue mécanique lors du traitement thermique s'en trouve améliorée.

III.3.2 Mécanisme de séchage

Une étude de la cinétique de séchage a été menée : elle permet d'identifier le mécanisme limitant par la détermination de son énergie d'activation. Trois lots de cinq cellules identiques, provenant de la même bande, ont été utilisés. La technique de suivi de la vitesse de séchage est simple : elle consiste à mesurer la perte de masse de la cellule en fonction du temps de séchage, ceci pour différentes températures (25

°C, 40 °C, 50 °C, 60 °C et 70 °C). La température est contrôlée en plaçant la cellule et les supports de séchage dans une étuve où l'humidité de l'air est fixée (figure III.16)).

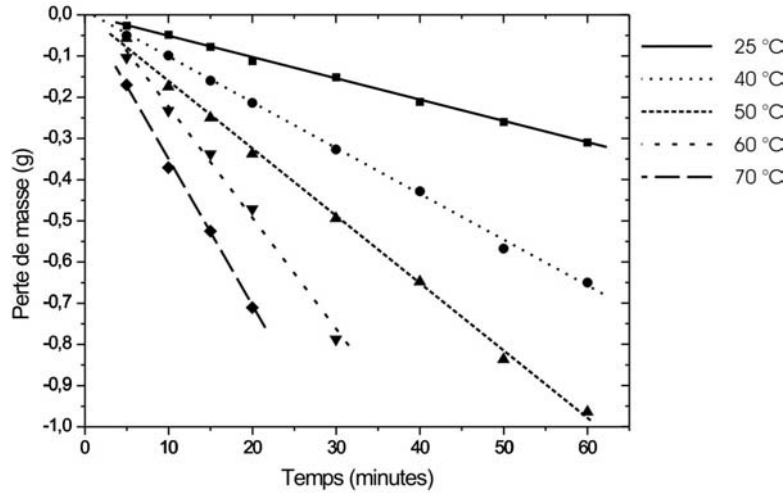


FIG. III.16 – Perte de masse de la cellule en fonction de la température et du temps

En supposant que le phénomène est thermiquement activé, la vitesse de perte de masse suit une loi de type Arrhenius (équation III.3).

$$\frac{dm}{dt} = K e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{III.3})$$

A partir de ces données, on évalue l'énergie d'activation du séchage à l'aide d'un diagramme d'Arrhenius (figure ??). On trouve une énergie d'activation de 35,5 kJ.mol⁻¹. Cette valeur ne correspond pas à celle de l'évaporation de l'eau qui est de 44 kJ.mol⁻¹ : par conséquent, le séchage des cellules n'est pas piloté par l'évaporation de l'eau. Il s'agit donc d'un phénomène physique moins exigeant en terme d'énergie que l'évaporation qui correspond à un changement de phase de l'eau. Le drainage de l'eau par capillarité apparaît donc être le mécanisme qui régit le séchage des cellules.

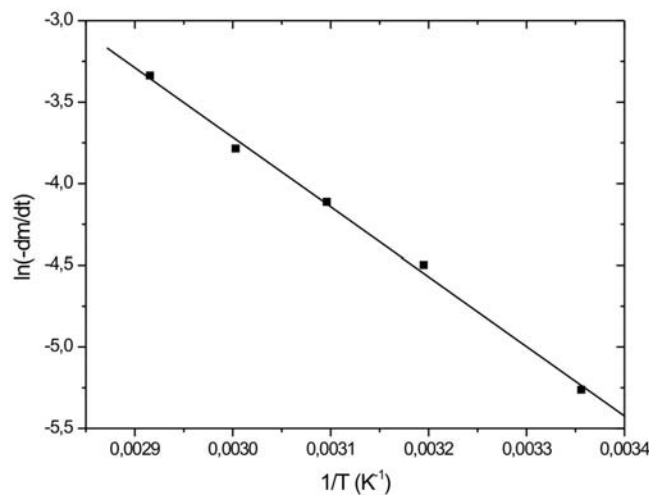


FIG. III.17 – Diagramme d'Arrhenius

III.4 Co-frittage

Les cellules séchées sont prêtes à subir le traitement thermique de frittage. Durant cette étape, elles sont placées entre deux supports alvéolaires en mullite. Cette géométrie facilite l'homogénéisation de la température par convection à tout instant dans la cellule. En outre, le poids modéré du support supérieur est suffisant pour empêcher la déformation non planaire de l'empilement tout en permettant qu'il se déforme latéralement lors de la densification. Ce traitement se déroule en trois étapes successives à des températures bien définies (figure III.18).

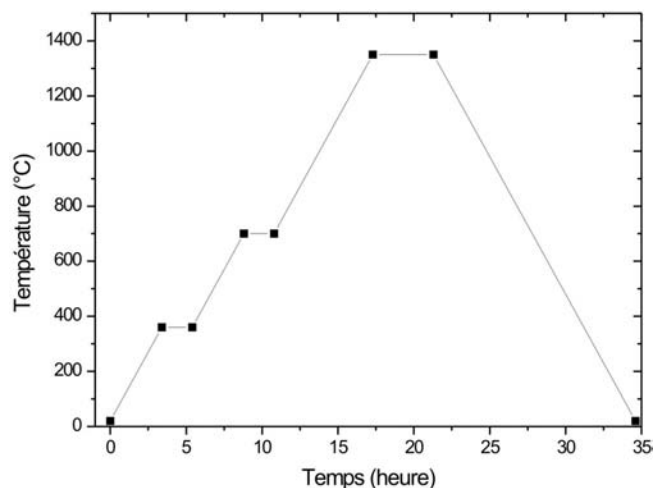
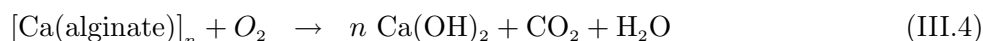


FIG. III.18 – Traitement thermique de co-frittage

La première étape, à 360 °C, correspond à l'élimination des divers produits organiques; il y a dégradation des macromolécules d'alginate de calcium, de la résine acrylique et du dispersant selon :



La deuxième étape, à 700 °C, correspond à l'élimination du graphite utilisé comme précurseur de porosité :



La température du palier de frittage est de 1350 °C. Cette température est le paramètre le plus délicat à gérer. Elle doit être suffisante pour permettre la densification complète de l'électrolyte.

Un autre problème est constaté lors du frittage; il s'agit de la diffusion de l'oxyde de nickel contenu dans l'anode de l'empilement vers les supports (figure III.19); elle est due à la présence d'alumine dans ceux-ci.

Cet appauvrissement en nickel est fortement néfaste aux performances des cellules puisqu'elle peut conduire à la perte de la percolation du réseau du conducteur électronique après réduction, la résistance de l'anode est alors susceptible d'augmenter considérablement, voir de présenter dans le cas extrême une couche isolante en surface. La solution apportée à ce problème réside dans l'utilisation d'un disque en zircone yttrée poreux, jouant le rôle de barrière de diffusion, qui vient prendre place entre le support de frittage et la cellule lors du traitement thermique (figure III.20).