
Configurations de cellule et procédés d'élaboration utilisés possibles

Sommaire

II.1	Différentes configurations	21
II.2	Procédés d'élaboration utilisés	24
II.2.1	Méthodes chimiques	24
II.2.2	Méthodes physiques	26
II.2.3	Méthodes céramiques	27

II.1 Différentes configurations

A ce jour, plusieurs configurations de SOFC existent et peuvent être classées en deux catégories : les configurations tubulaires et les configurations planaires. Les premières SOFC à avoir été développées présentent une configuration tubulaire (figure II.1).

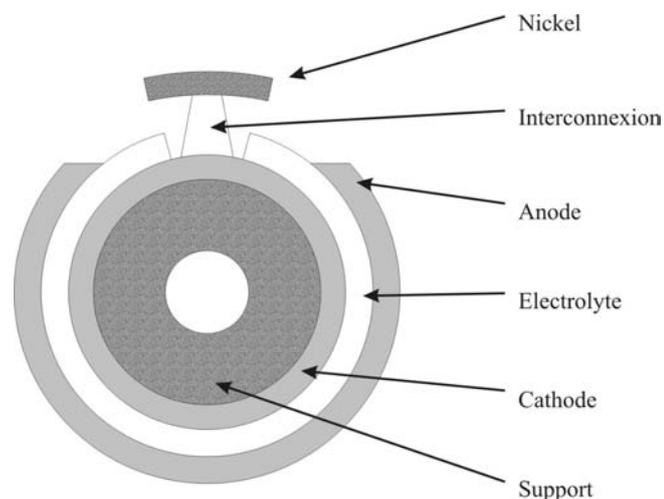


FIG. II.1 – Vue d'un tube en coupe

Les trois couches constituant une cellule sont déposées sur un substrat cylindrique poreux. La couche en contact avec le support est la cathode, viennent ensuite l'électrolyte et l'anode. Pour relier ces cellules cylindriques entre elles, il est nécessaire d'introduire un interconnecteur à travers l'électrolyte afin de relier la cathode d'une cellule avec l'anode de la cellule voisine. En superposant ainsi les cellules via les interconnecteurs, un assemblage en série est obtenu. Pour augmenter l'intensité globale produite, il suffit de placer en parallèle plusieurs assemblages en série. En observant la géométrie de l'assemblage (figure II.2), il apparaît évident que la compacité du système n'est pas élevée.

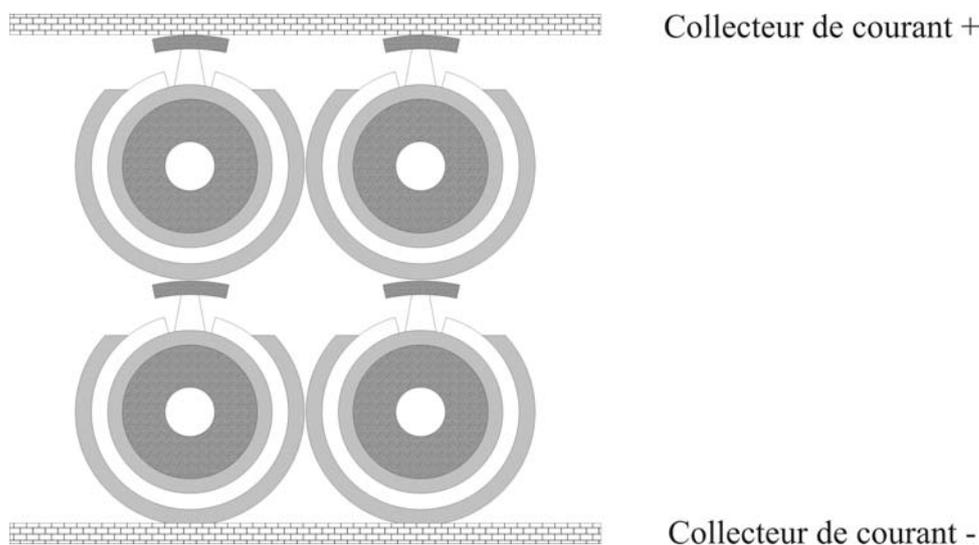


FIG. II.2 – Assemblage de plusieurs tubes

L'alimentation en gaz du système se fait par l'intérieur des tubes pour le comburant (l'air) et par l'extérieur des tubes pour le carburant (gaz naturel ou hydrogène). Pour assurer une densité de courant uniforme et limiter ainsi l'apparition d'un trop fort gradient thermique le long du tube, il est nécessaire d'assurer un fort débit gazeux en air et en carburant. De cette façon les pressions partielles en composés actifs sont suffisantes dans tout le volume des électrodes. Cette suralimentation est cependant la cause d'une baisse de rendement de la pile puisqu'une partie du gaz introduit n'est pas consommée. Il est alors nécessaire de recycler le gaz en sortie, ce qui introduit une nouvelle étape dans le cycle de fonctionnement de ce type de pile. De par la dimension des cellules (longueur et diamètre), une perte ohmique est introduite par le chemin de collection des électrons ; l'efficacité de la pile se trouve alors affectée. En outre, les techniques d'élaboration utilisées, et notamment les dépôts thermiques, sont coûteuses. En contrepartie de ces inconvénients, l'intérêt de cette géométrie réside dans la facilité à assurer une bonne étanchéité entre les compartiments d'électrode et dans la tenue mécanique assurée par le substrat. La société Siemens-Westinghouse est celle qui possède le plus d'expérience dans ce domaine.

La seconde configuration la plus étudiée et la plus récente est la configuration planaire. Elle a été développée pour pallier aux principaux défauts évoqués précédemment. Les avantages majeurs de la configuration planaire se situent au niveau de la compacité de l'empilement (figure II.3) et des fortes densités de courant potentielles.

En effet, les électrons empruntent un trajet plus court pour aller d'une cellule à une autre (épaisseur de l'interconnecteur), ce qui réduit considérablement les pertes ohmiques dues à la résistance des matériaux traversés. Il est à noter qu'il est possible d'utiliser des techniques d'élaboration moins chères que celles utilisées pour les cellules présentant une configuration tubulaire. En contrepartie, l'élaboration des cellules est plus délicate en raison de la différence de comportement des matériaux au frittage et à la dilatation. De plus le scellement des cellules est pour des raisons de résistance mécanique difficile à assurer. En effet, gêner la dilatation des cellules lors de l'utilisation sous température peut entraîner

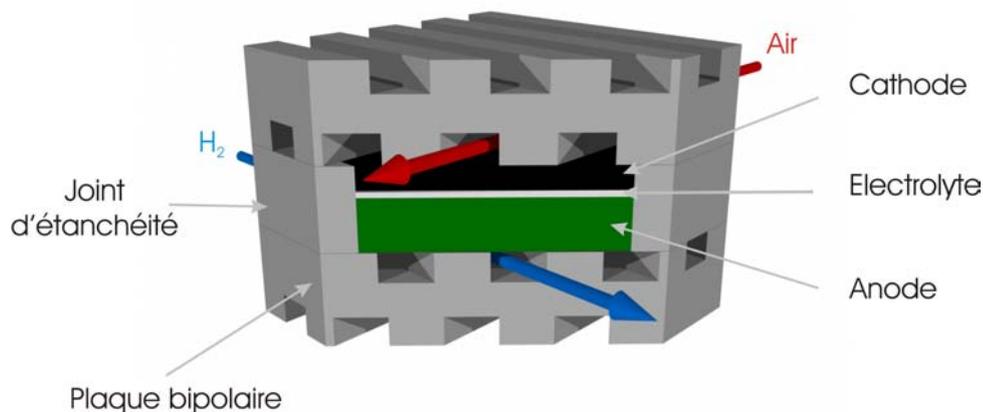


FIG. II.3 – Technologie planaire

des fissurations, ou même des ruptures totales pouvant conduire à la mise hors service d'un empilement complet. Par conséquent, les réactions chimiques, à l'origine du courant, seraient arrêtées dans toutes les électrodes.

Il existe également des configurations hybrides ou proches de la planaire ou de la tubulaire. La société Sulzer-Hexis fabrique des SOFC constituées d'assemblages de cellules planaires présentant la particularité d'être percées en leur centre pour permettre le passage du gaz carburant (figure II.4).

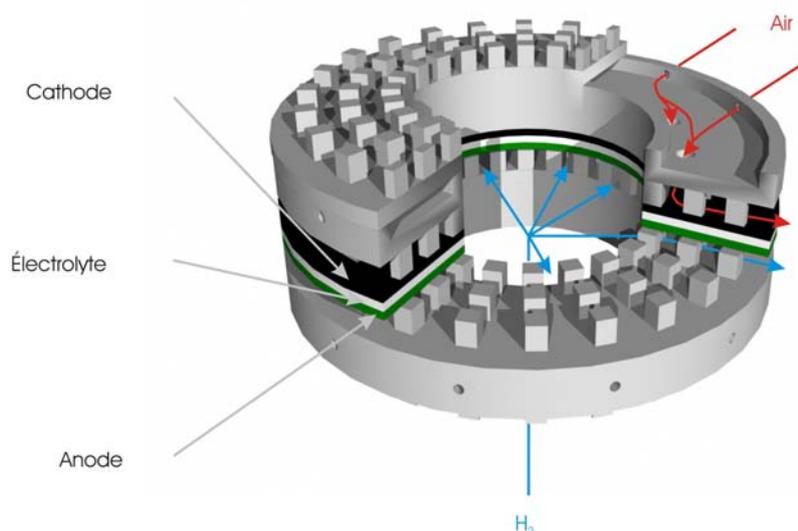


FIG. II.4 – Technologie Sulzer Hexis

Le groupe Rolls-Royce a lui aussi développé un système hybride ¹. Un support tubulaire poreux assure l'intégrité de l'ensemble. Des cellules annulaires de petites dimensions sont déposées dessus et reliées

¹[GARDNER et al., 2000]

entre elles par l'intermédiaire d'un interconnecteur. Cette configuration améliore les systèmes tubulaires classiques du type Siemens-Westinghouse en diminuant la résistance électrique totale due aux longs parcours des électrons dans les électrodes le long des tubes, et d'un tube à l'autre, mais en conservant toutefois la robustesse d'une telle géométrie (figure II.5).

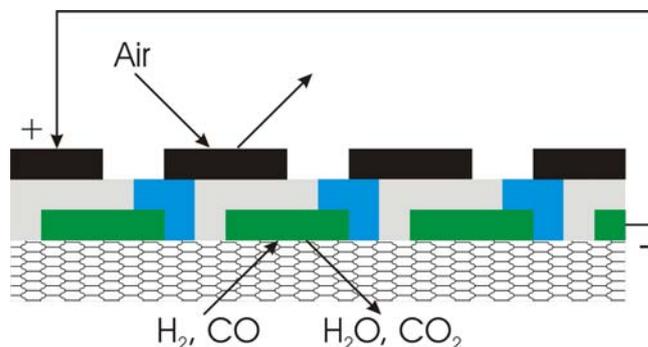


FIG. II.5 – Technologie Rolls Royce [GARDNER et al., 2000]

II.2 Procédés d'élaboration utilisés

Il existe un grand nombre de procédés d'élaboration permettant de réaliser des dépôts de matériaux comme les métaux et les céramiques. Ils ne sont toutefois pas tous adaptés à la réalisation de couches, épaisses ou minces, présentant une géométrie tubulaire ou planaire.

Les différents procédés d'élaboration peuvent être classés dans trois grandes familles :

- méthodes chimiques,
- méthodes physiques,
- méthodes céramiques.

Ces techniques peuvent être utilisées pour fabriquer l'électrolyte d'une SOFC à température intermédiaire, mais aussi pour certaines les électrodes.

II.2.1 Méthodes chimiques

a) Dépôt chimique en phase vapeur : CVD (chemical vapor deposition)

Cette méthode utilise un ou plusieurs précurseurs qui viennent, après avoir été vaporisés, réagir à la surface du substrat pour former le dépôt du matériau souhaité. Plusieurs précurseurs sont utilisables : des halogénures comme $ZrCl_4$ et YCl_3 ², des alkoxydes métalliques^{3 4} ou des β – dicétones. La figure II.6 représente un montage permettant de réaliser un dépôt à partir de deux précurseurs. Il est possible d'ajuster la vitesse de dépôt en agissant sur la température du substrat et la vitesse d'évaporation des précurseurs.

²[YAMANE et HIRAI, 1989]

³[JONES, 1998]

⁴[TAKAHASHI et al., 1986]

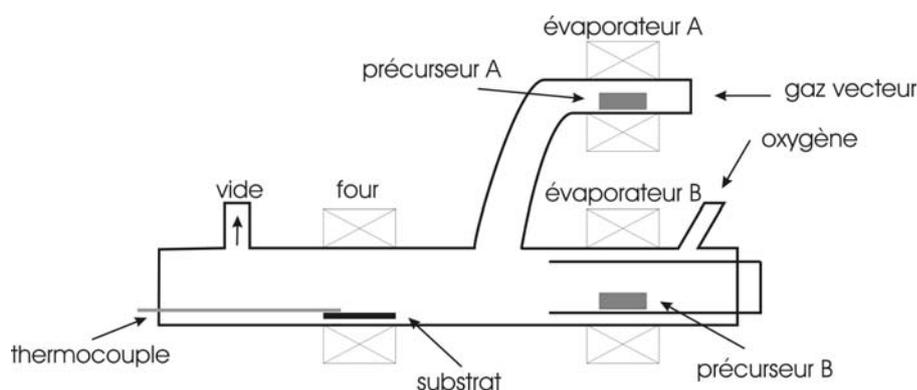


FIG. II.6 – Schéma de principe d'une installation permettant le dépôt par la méthode CVD.

Cette technique présente plusieurs avantages : tout d'abord, elle permet d'obtenir des couches uniformes, de composition parfaitement contrôlée, avec une bonne reproductibilité ; en outre, l'adhésion entre le substrat et la couche est très bonne. Par contre, le dépôt ne peut se produire qu'à de fortes températures. Pour le dépôt de zircone yttrée, il est nécessaire de placer le substrat à une température de $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ ⁵. Il est à noter que l'emploi de composés corrosifs comme les halogénures peut se montrer gênante. Enfin, la vitesse de dépôt est relativement faible, entre 1 et $10\text{ }\mu\text{m.h}^{-1}$.

Une technique dérivée de la CVD a été développée par Westinghouse⁶ : il s'agit de l'EVD (Electrochemical Vapor Deposition). Elle permet de réaliser des dépôts sur des substrats poreux en deux étapes. Le substrat, dans cette technique, divise la chambre de réaction en deux compartiments (voir figure II.7.a)).

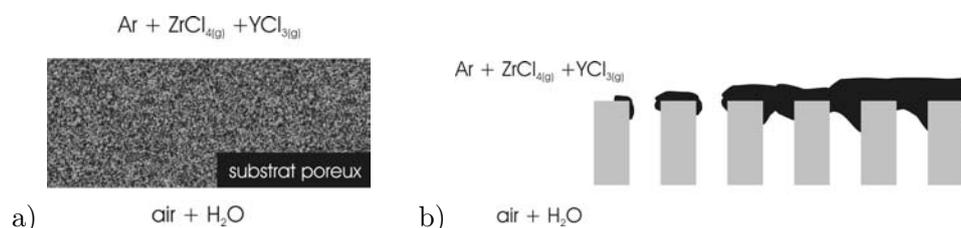


FIG. II.7 – a) Circulation des gaz autour du substrat, b) Evolution de la morphologie du dépôt

D'un côté circule un mélange contenant les précurseurs et un gaz vecteur, et de l'autre circule de l'air humidifié. La première étape consiste en un dépôt classique réalisé en CVD, qui permet d'obstruer les porosités en surface du côté de la circulation des précurseurs. Ensuite, le gradient de potentiel électrochimique en oxygène présent dans l'épaisseur du dépôt est à l'origine de la diffusion des ions oxygène créés du côté où l'air circule. Ces ions réagissent avec les précurseurs à la surface du dépôt pour le faire croître (voir figure II.7.b)). Outre les avantages liés à la présence d'un potentiel électrique, cette technique présente les mêmes avantages et inconvénients que la technique CVD.

b) Dépôt chimique en phase liquide : utilisation d'un précurseur sous sa forme liquide

Il existe deux techniques permettant de réaliser des dépôts à partir d'un ou plusieurs précurseurs en solution. La première est la voie sol-gel. Les précurseurs utilisés sont des alkoxydes métalliques $\text{M}(\text{OR})_n$. Il est possible d'hydrolyser ces composés pour former un intermédiaire permettant la polymérisation des alkoxydes par polycondensation (voir figures II.8 et II.9).

⁵[CHOUR et al., 1997]

⁶[PAL et SINGHAL, 1990]

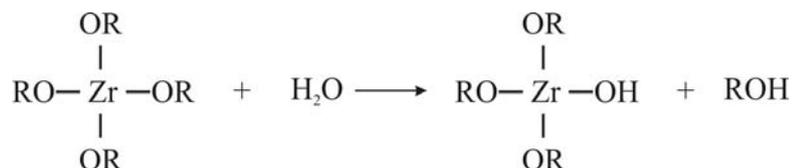


FIG. II.8 – Hydrolyse de l'alkoxyde de zirconium

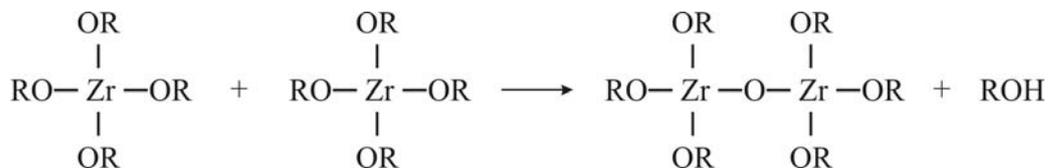


FIG. II.9 – Condensation du précurseur avec sa forme hydrolysée

Cette polymérisation a lieu lors du départ du solvant. Ainsi pour obtenir une couche à la surface d'un substrat, il est nécessaire de réaliser plusieurs dépôt de sol. Leur nombre est relié à l'épaisseur du dépôt souhaité. Les dépôts sont réalisés par deux techniques : le spin-coating ou le dip-coating. La première consiste à verser le sol sur le substrat en rotation ; ce mouvement a pour but de laisser à la surface une fine couche homogène. La seconde permet par immersion du substrat dans le sol et retrait d'obtenir le même résultat. Entre chaque dépôt, il est nécessaire de sécher la couche. Lorsque le nombre d'opérations est suffisant, le polymère se dégrade lors du traitement thermique et une couche frittée est obtenue. L'introduction d'un nitrate d'yttrium dans le sol permet d'obtenir après traitement thermique une couche de zircone yttriée. L'avantage d'un tel procédé réside dans la faible température de frittage nécessaire pour obtenir une couche dense, ceci étant dû à la faible taille des particules de céramique obtenues après décomposition du gel. Il est aussi possible d'obtenir des couches très fines. Cependant, de par le nombre important de dépôt de sol à réaliser, cette technique est très lente. De plus, l'étape de séchage est critique puisque, mal contrôlée, elle entraîne l'apparition de fissures.

La seconde technique permettant de réaliser des dépôts via une solution de précurseur est la pyrolyse de spray (*Spray Pyrolysis*). Pour celle-ci, des solutions contenant des sels métalliques sont pulvérisées sous forme de gouttes sur le substrat à recouvrir. Ce dernier étant chauffé, il fournit l'énergie nécessaire à la décomposition des sels en céramiques. Un atomiseur est utilisé pour créer les gouttelettes. Il en existe trois familles :

- la première utilise un jet de gaz à haute vitesse,
- la deuxième produit les gouttelettes avec un générateur d'ultrasons,
- pour la dernière une forte différence de potentiel électrique permet de créer les gouttelettes.

Cette technique présente l'avantage d'être robuste. Le contrôle des différents paramètres est en outre simple. Cependant, de la même façon que précédemment, les solutions utilisées sont corrosives. Comme pour la voie sol-gel, un traitement thermique est nécessaire après le dépôt pour obtenir une couche frittée.

II.2.2 Méthodes physiques

a) Ablation laser

Cette technique, appelée *Pulsed Laser Deposition* en anglais, utilise l'énergie fournie par le faisceau pour sublimer un matériau cible. Se retrouvant sous forme gazeuse, le matériau va pouvoir se déposer à la surface du substrat, créant ainsi une couche homogène. Pour assurer une bonne cristallisation du dépôt, il est nécessaire de chauffer le substrat à une température comprise entre 500 °C et 700

°C. Les vitesses de dépôt sont de l'ordre du $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ dans le cas de la zircone yttrée. Ce procédé présente l'avantage de réaliser un dépôt dense et homogène. De plus, il n'y a aucun changement de la stoechiométrie du matériau. En contrepartie, il y a de nombreux paramètres à maîtriser :

- la longueur d'onde du laser,
- la densité de puissance,
- le gaz utilisé dans l'enceinte,
- la pression,
- la composition de la cible,
- la distance substrat-cible,
- la température du substrat,
- l'inclinaison du substrat,
- et les interactions gaz-surface.

Le coût d'une telle installation reste encore élevé pour industrialiser le procédé.

b) Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Le terme PVD regroupe différentes techniques, parmi celles-ci on peut noter la pulvérisation radio fréquence (*RF sputtering*), la pulvérisation réactive assistée par magnétron (*reactive DC current magnetron sputtering*) et la déposition assistée par faisceau d'ions. Ces techniques permettent d'obtenir des couches déposées de grande qualité. Les épaisseurs accessibles sont très faibles car les vitesses de dépôts sont faibles. Les équipements employés sont onéreux.

II.2.3 Méthodes céramiques

a) Tape casting

Le coulage en bande est une technique employée pour la réalisation d'objet plan en céramique depuis de nombreuses années. Cette technique présente l'avantages d'être donc bien connue, de plus les installations requises ne sont pas chères. Son principe est relativement simple, une barbotine est déposée sur un support par le passage d'un sabot ; le réglage de l'épaisseur du dépôt est assuré par un système constitué de deux lames. Cette méthode étant utilisée dans le présent travail, sera détaillée ultérieurement. Elle permet d'obtenir des couches d'une épaisseur comprise entre 25 et 200 μm . Ces couches sont rapides à produire par contre, une étape délicate de séchage est requise avant celle de frittage. Il est donc nécessaire de maîtriser parfaitement et à tout moment les différents paramètres de ce procédé. Cette technique est déjà couramment utilisée pour la fabrication des anodes supports.

b) Sérigraphie

La sérigraphie est elle aussi une technique d'élaboration bien connue dans l'industrie. Tout comme le coulage en bande, elle utilise une barbotine ; cette dernière, beaucoup plus chargée en solide que celle utilisée pour la précédente technique, est déposée au travers d'un masque dont le rôle est de donner la géométrie finale au dépôt. Là encore, ce procédé requiert une étape de séchage et une autre de frittage. La qualité des couches obtenues dépend essentiellement du contrôle de l'étape de séchage. Il est possible de réaliser des couches fines, le dépôt d'un électrolyte de 8 μm a été rapporté dans la littérature ^{7 8}.

c) Slurry coating

Cette technique permet d'obtenir, par répétition d'un dépôt de barbotine faiblement chargée (< 5 % massique), des couches très fines. Il est toutefois possible, avec un grand nombre d'opérations, d'atteindre des épaisseurs de l'ordre de 20-30 μm .

⁷[CASSIDY et al., 1994]

⁸[CASSIDY et al., 1996]

d) Calendrage de bandes

En partant du mélange d'une poudre céramique et d'un polymère thermoplastique, il est possible de réaliser des feuilles de céramiques crues. Pour cela, ce mélange est calendré entre deux rouleaux ; le réglage de l'espacement entre les rouleaux donne à la feuille l'épaisseur souhaitée. Il est possible de calendrer ensuite plusieurs feuilles entre elles afin d'obtenir une cellule complète à l'état crue. Une étape de frittage est nécessaire pour solidifier et densifier les couches.