



Développement d'un procédé « vert » pour la mise en forme de cœur de piles SOFC par coulage en bande séquentiel en voie aqueuse et cofrittage

Laura Parvaix

3^{ème} année de thèse de doctorat

Plénières FRH2 2023

24/05/2023

Directeurs de thèse : Patrick Rozier & Pascal Lenormand

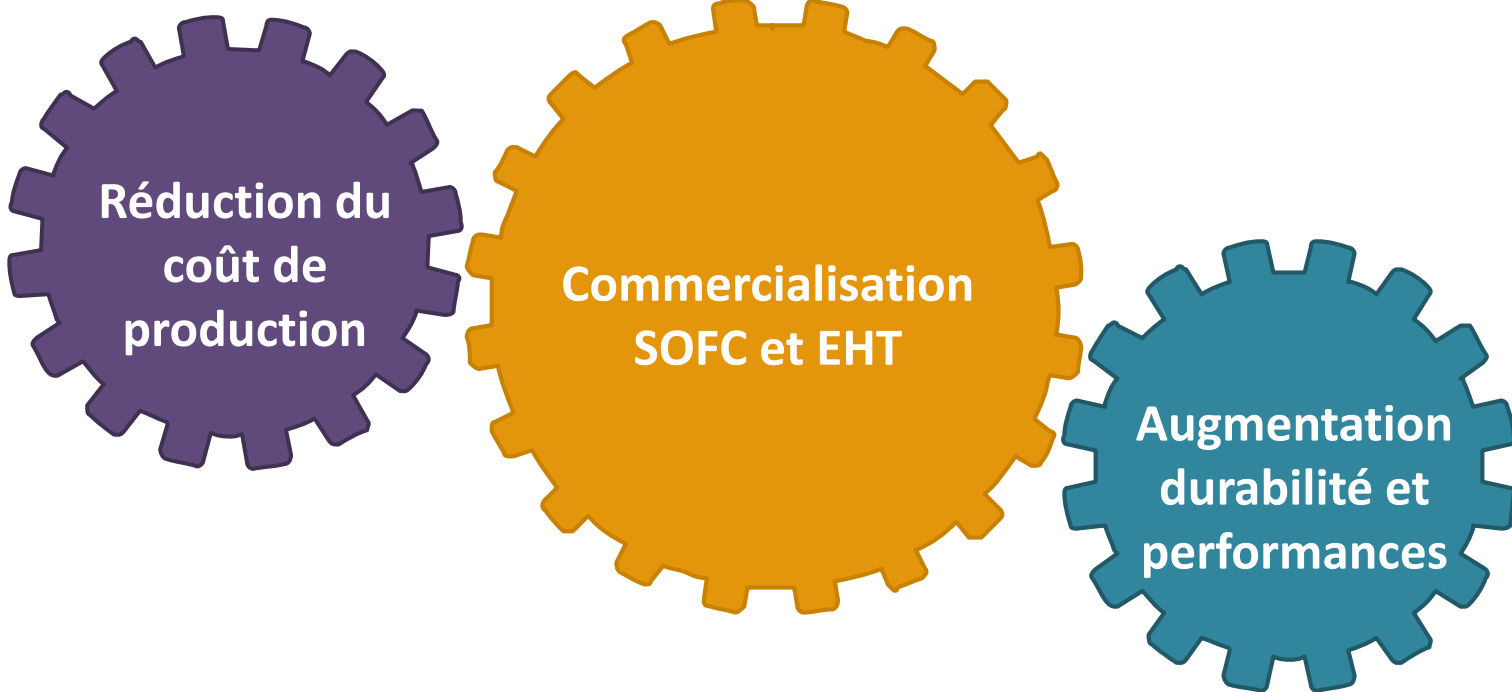


Plan de présentation

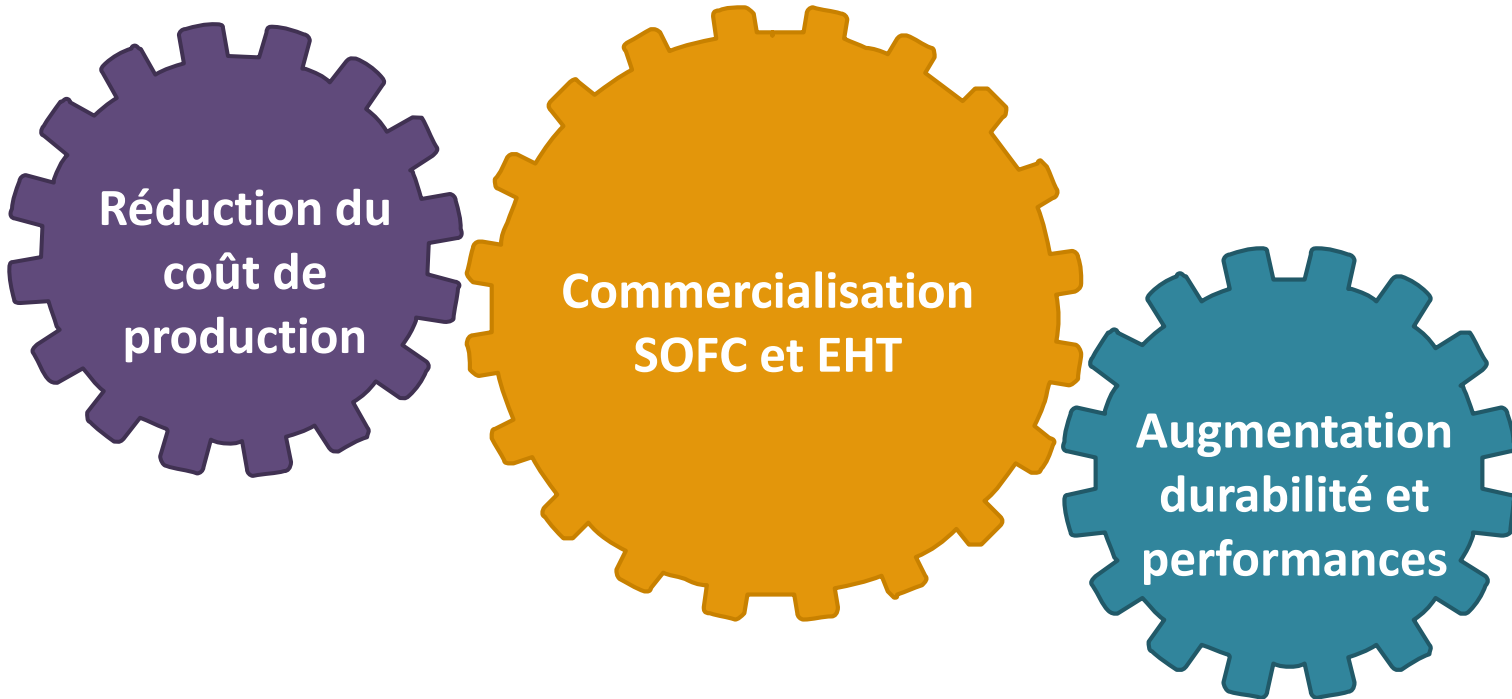
- **Contexte**
- **Bibliographie**
 - Procédé de coulage en bande
 - Formulation et préparation de barbotines
- **Résultats**
 - Formulation de barbotines aqueuses non toxiques
 - Coulage séquentiel bicouche
 - Ajout d'une couche barrière de diffusion
 - Ajout d'une anode structurale
- **Conclusion**



Contexte



Contexte



Matériaux

- Matériaux performants/durables
- Microstructures
- Configurations

Contexte



Matériaux

Matériaux performants/durables

Microstructures

Configurations

Procédés

Méthodes peu coûteuses

Polyvalence (changement forme, taille)

Production rapide et en masse

Bibliographie : Principe du coulage en bande

→ Mise en forme de monocouche ou multicouches céramiques

- ✓ Bas coût
- ✓ Procédé continu
- ✓ Mise à l'échelle industrielle possible

→ **Etapes du coulage en bande à maîtriser**

Bibliographie : Principe du coulage en bande

PRÉPARATION BARBOTINE

1

Suspension de poudre
d'oxyde avec une matrice
polymère

Bibliographie : Principe du coulage en bande

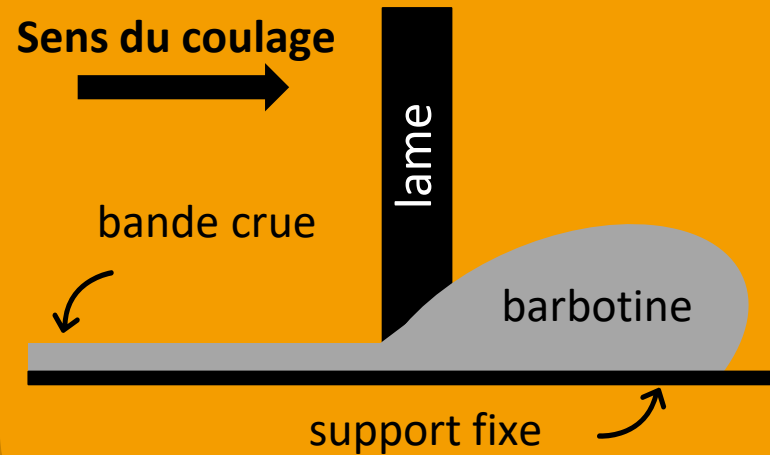
1 PRÉPARATION BARBOTINE

1

Suspension de poudre
d'oxyde avec une matrice
polymère

2 COULAGE

2



Bibliographie : Principe du coulage en bande

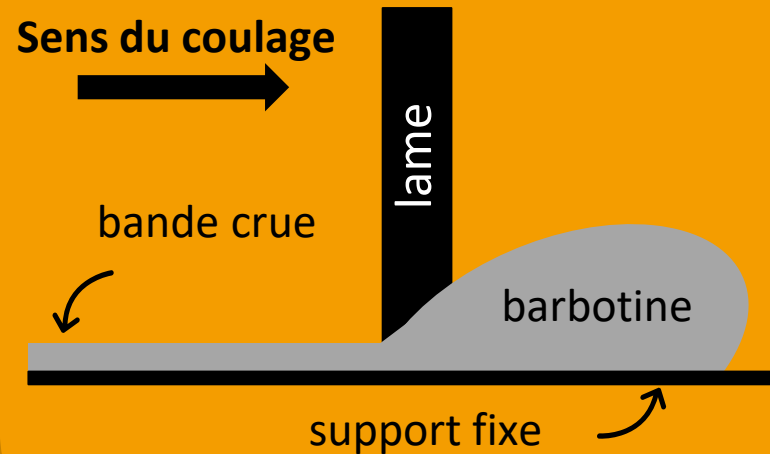
1 PRÉPARATION BARBOTINE

1

Suspension de poudre
d'oxyde avec une matrice
polymère

2 COULAGE

2



3 SÉCHAGE

3

Bande crue = poudre
enrobée d'un réseau
polymère

Bibliographie : Principe du coulage en bande

1 PRÉPARATION BARBOTINE

Suspension de poudre d'oxyde avec une matrice polymère

1

2 COULAGE

Sens du coulage



bande crue



lame

barbotine

support fixe



2

3 SÉCHAGE

Bande crue = poudre enrobée d'un réseau polymère

3

4 DÉLIANTAGE/FRITTAGE

Elimination composés organiques
+
Consolidation des grains entre eux

4

Bibliographie : Principe du coulage en bande

1 PRÉPARATION BARBOTINE

Suspension de poudre d'oxyde avec une matrice polymère

1

5 CÉRAMIQUE FINALE

Microstructure et épaisseur contrôlée

5

4 DÉLIANTAGE/FRITTAGE

Élimination composés organiques
+
Consolidation des grains entre eux

4

2 COULAGE

Sens du coulage



bande crue



lame

barbotine

support fixe



2

3 SÉCHAGE

Bande crue = poudre enrobée d'un réseau polymère

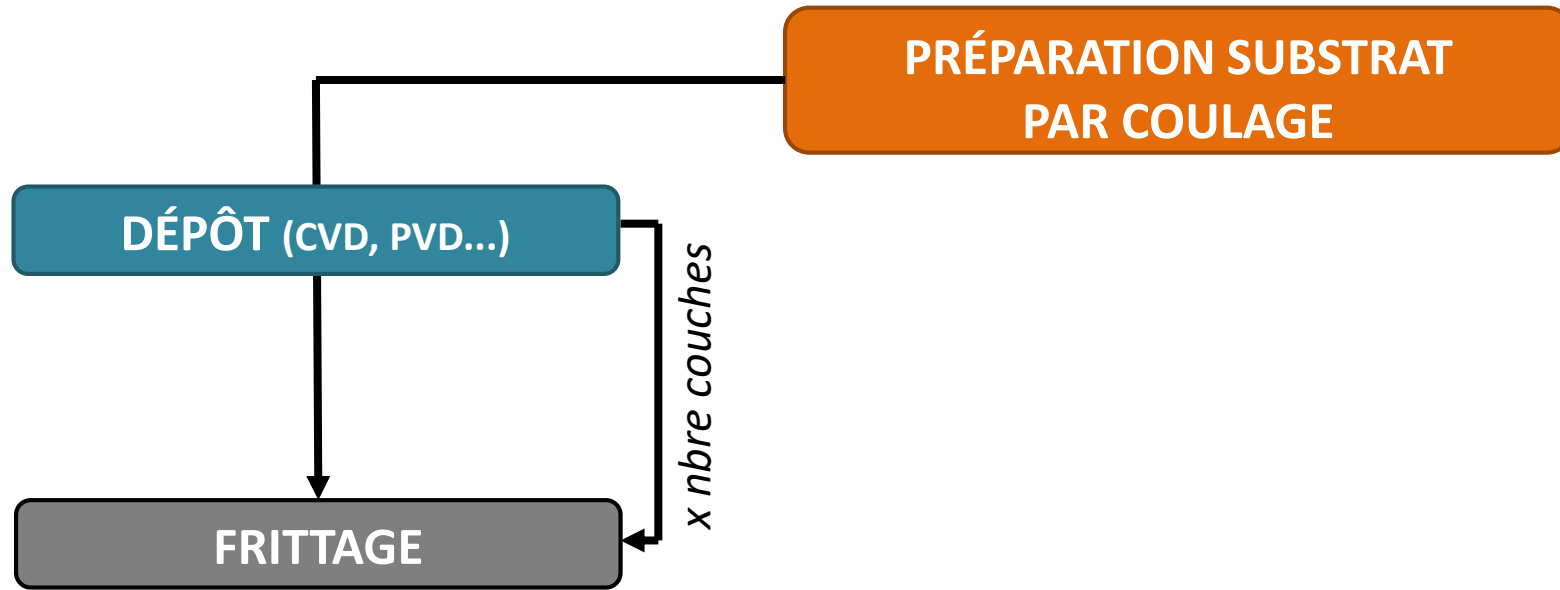
3

Etat de l'art : Différentes voies d'utilisation du coulage en bande (SO)

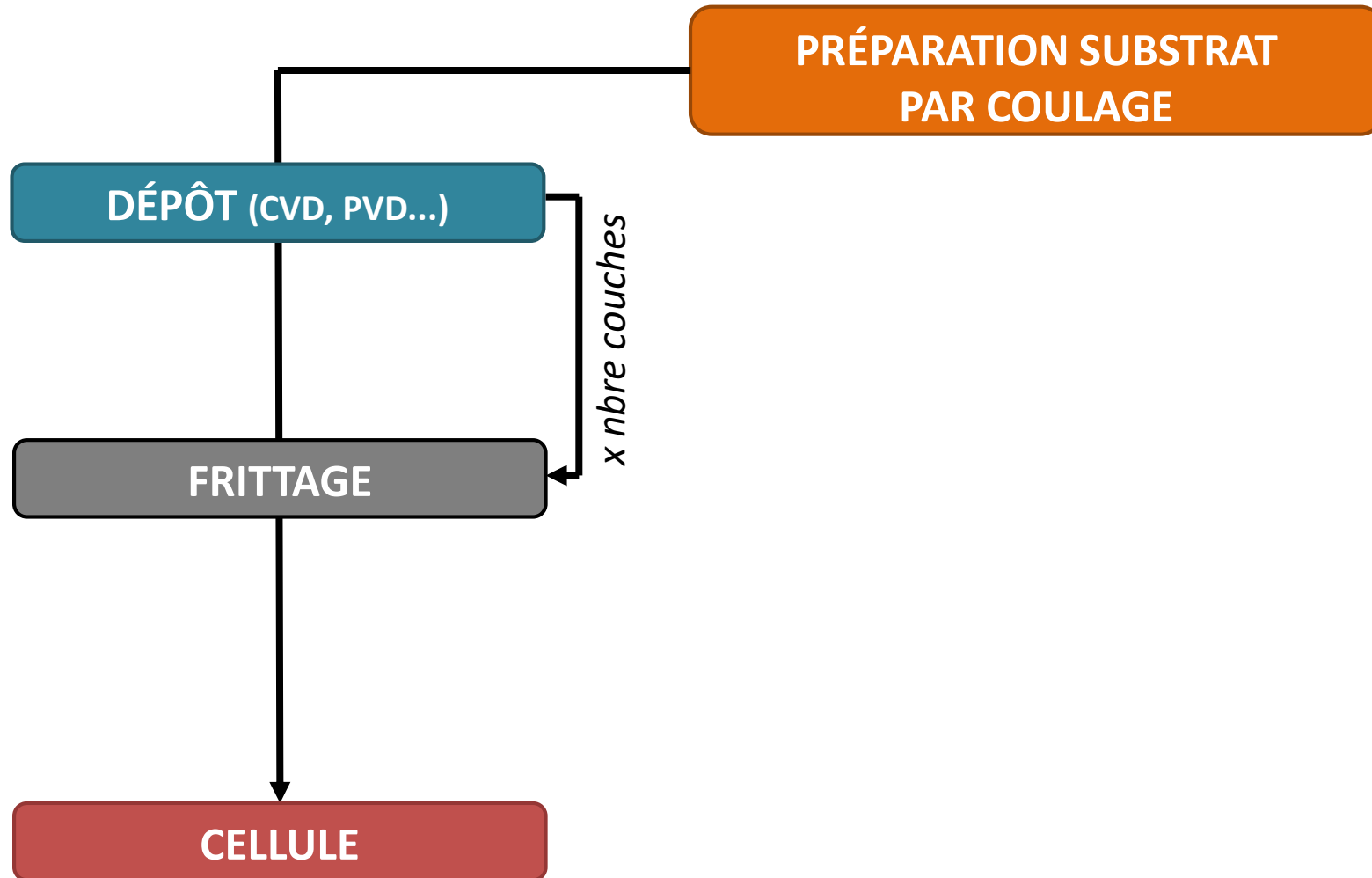
Etat de l'art : Différentes voies d'utilisation du coulage en bande (SO)

**PRÉPARATION SUBSTRAT
PAR COULAGE**

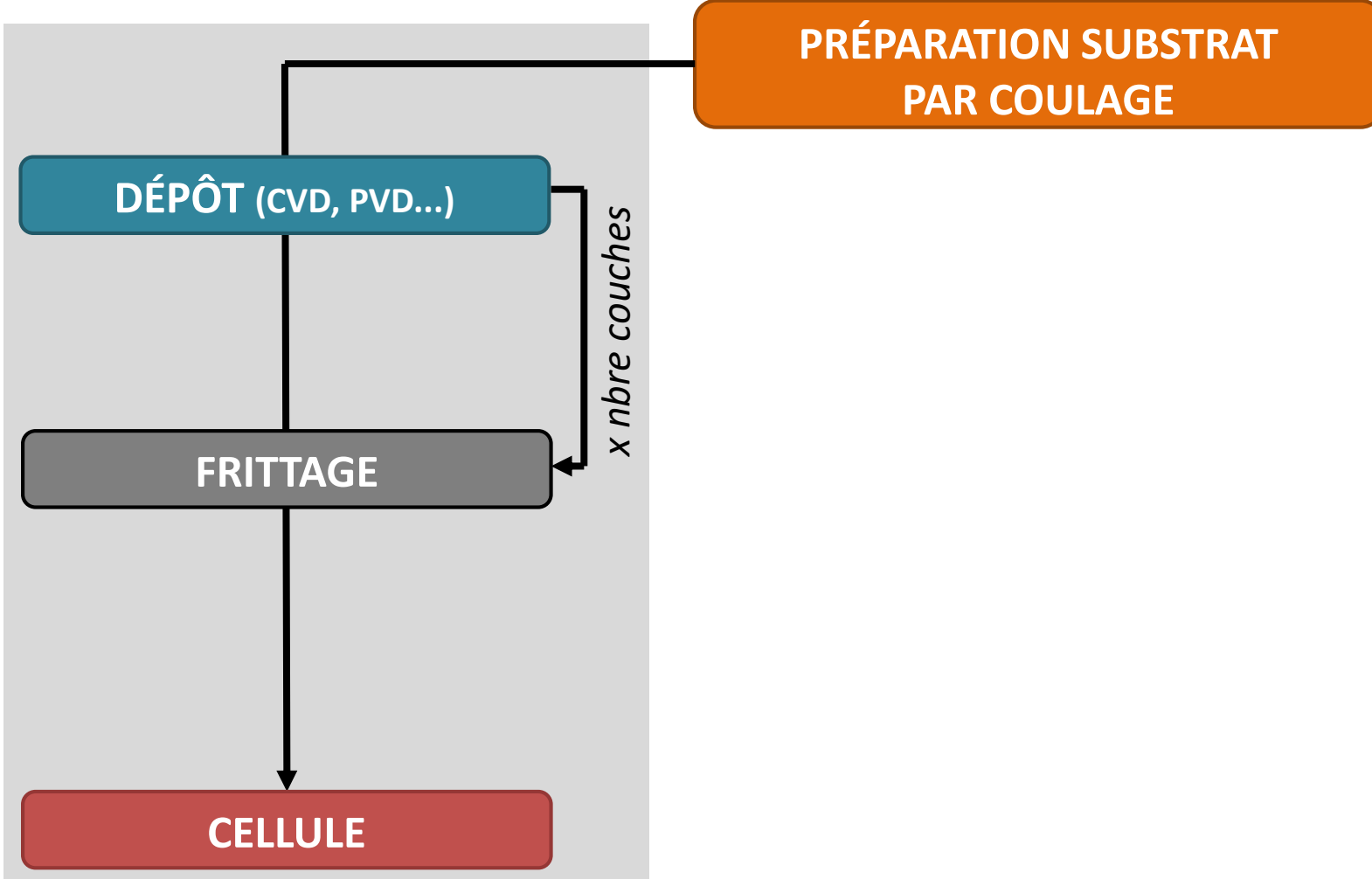
Etat de l'art : Différentes voies d'utilisation du coulage en bande (SO)



Etat de l'art : Différentes voies d'utilisation du coulage en bande (SO)

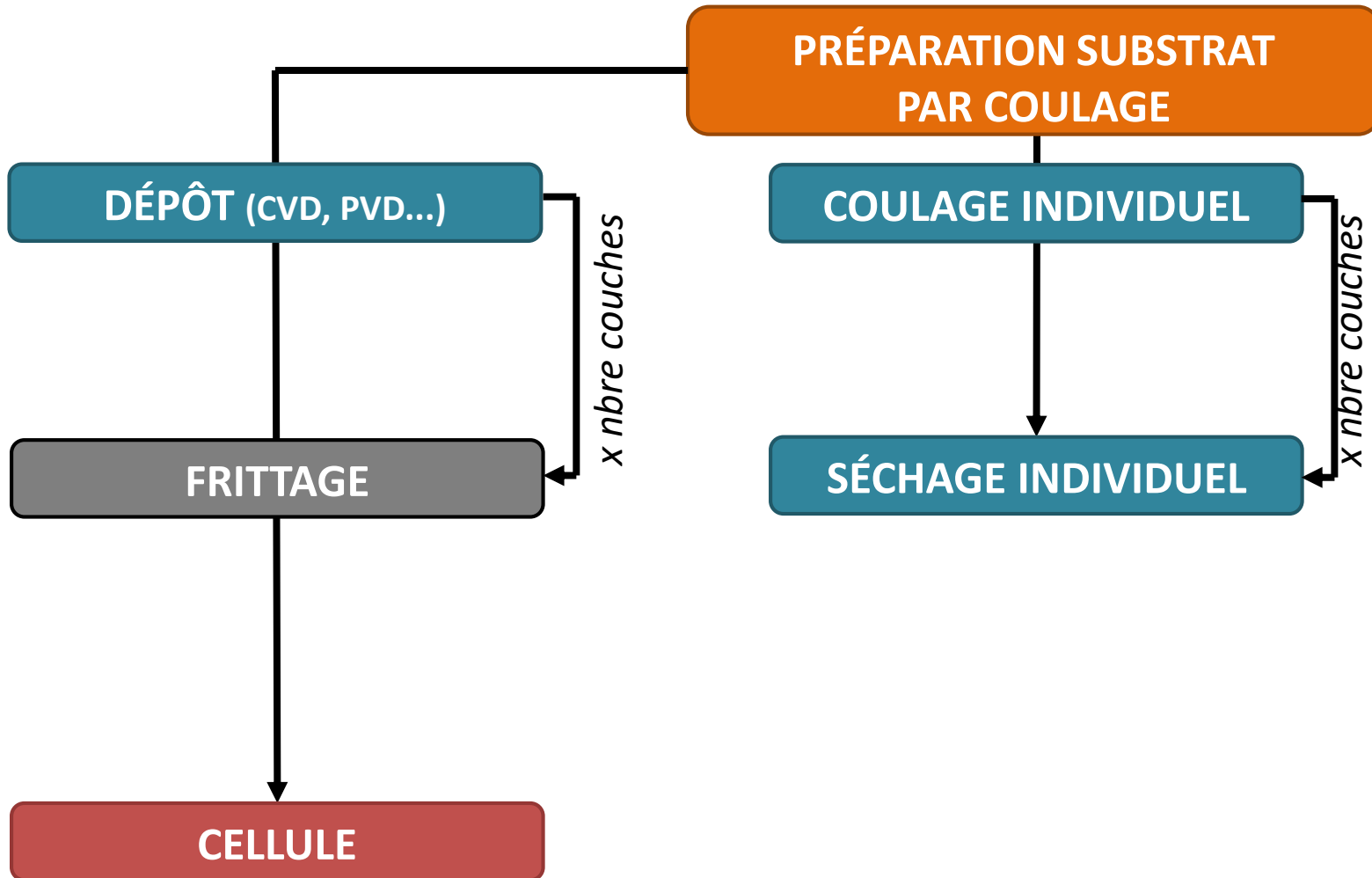


Etat de l'art : Différentes voies d'utilisation du coulage en bande (SO)

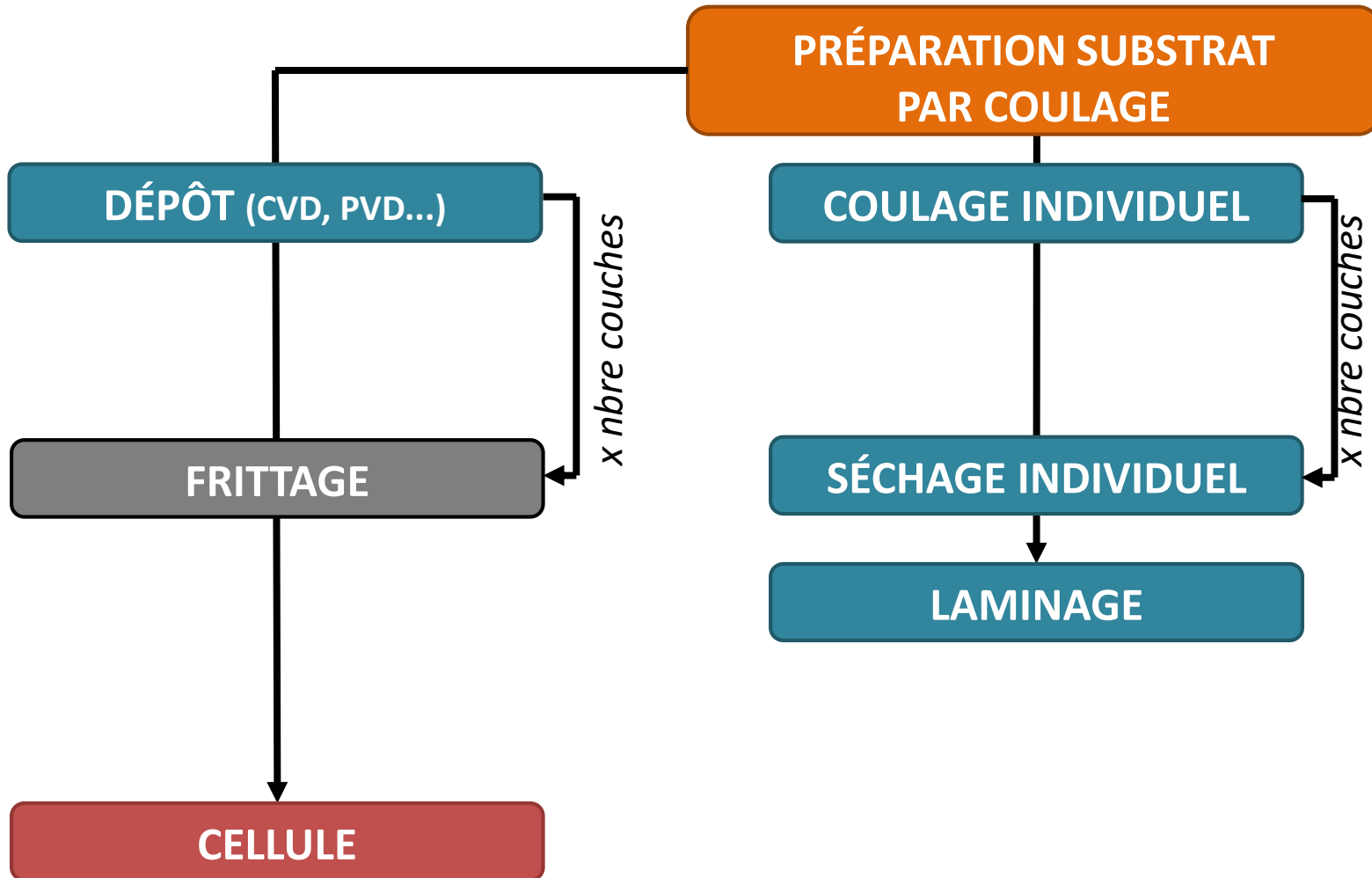


- Méthodes de dépôt **coûteuses** et/ou difficiles à industrialiser
- **Multiplication** des traitements thermiques

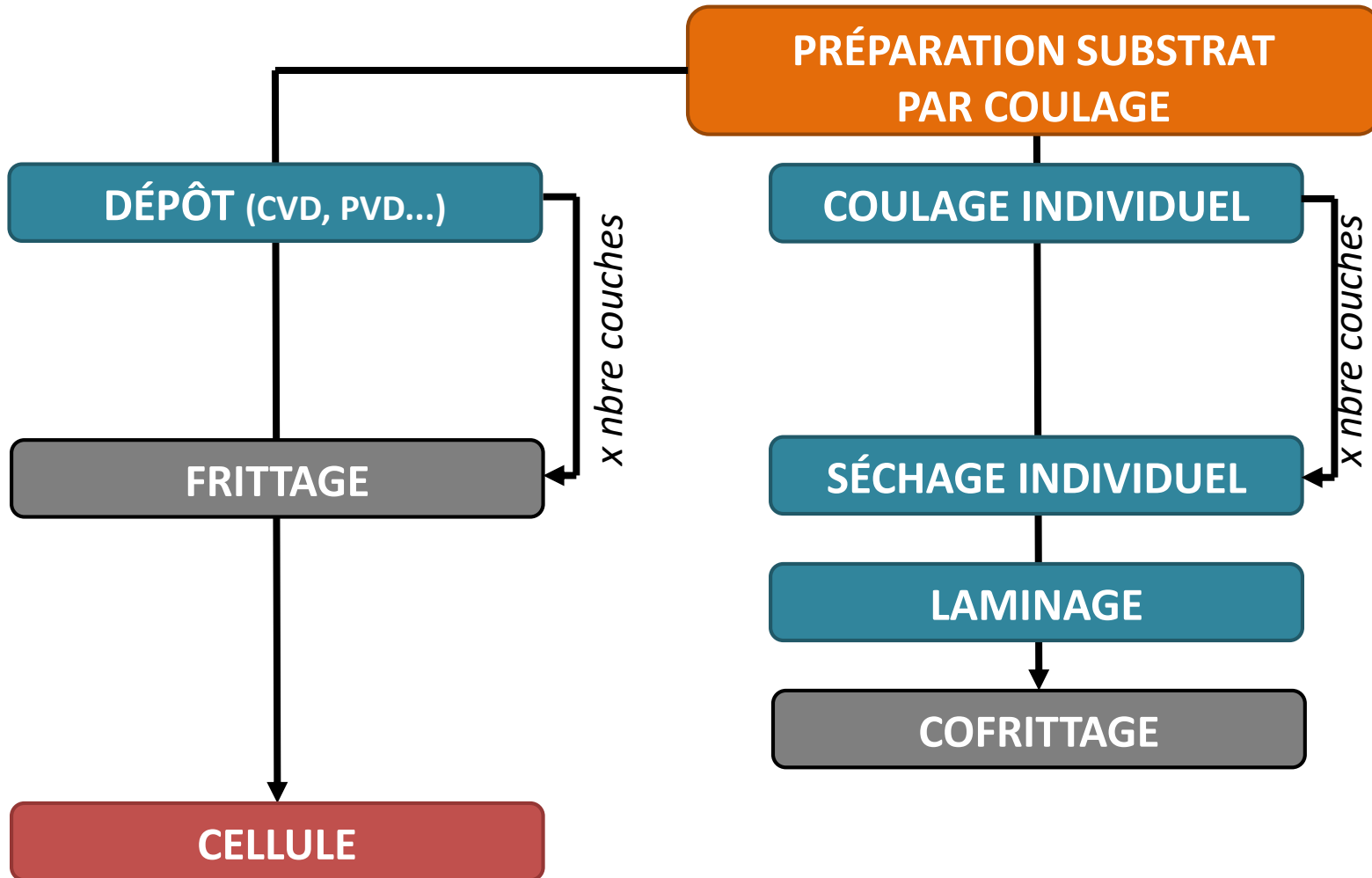
Etat de l'art : Différentes voies d'utilisation du coulage en bande (SO)



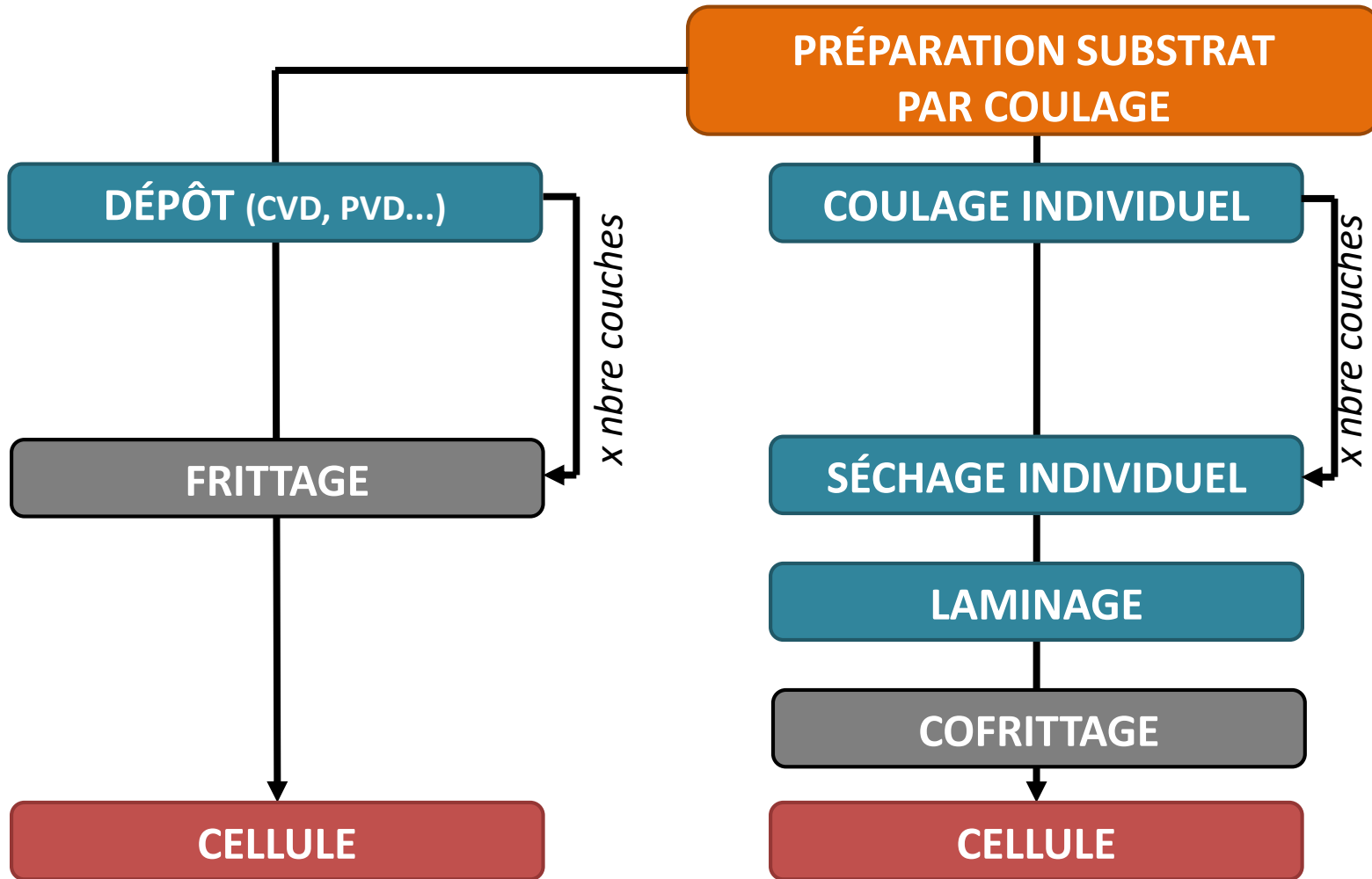
Etat de l'art : Différentes voies d'utilisation du coulage en bande (SO)



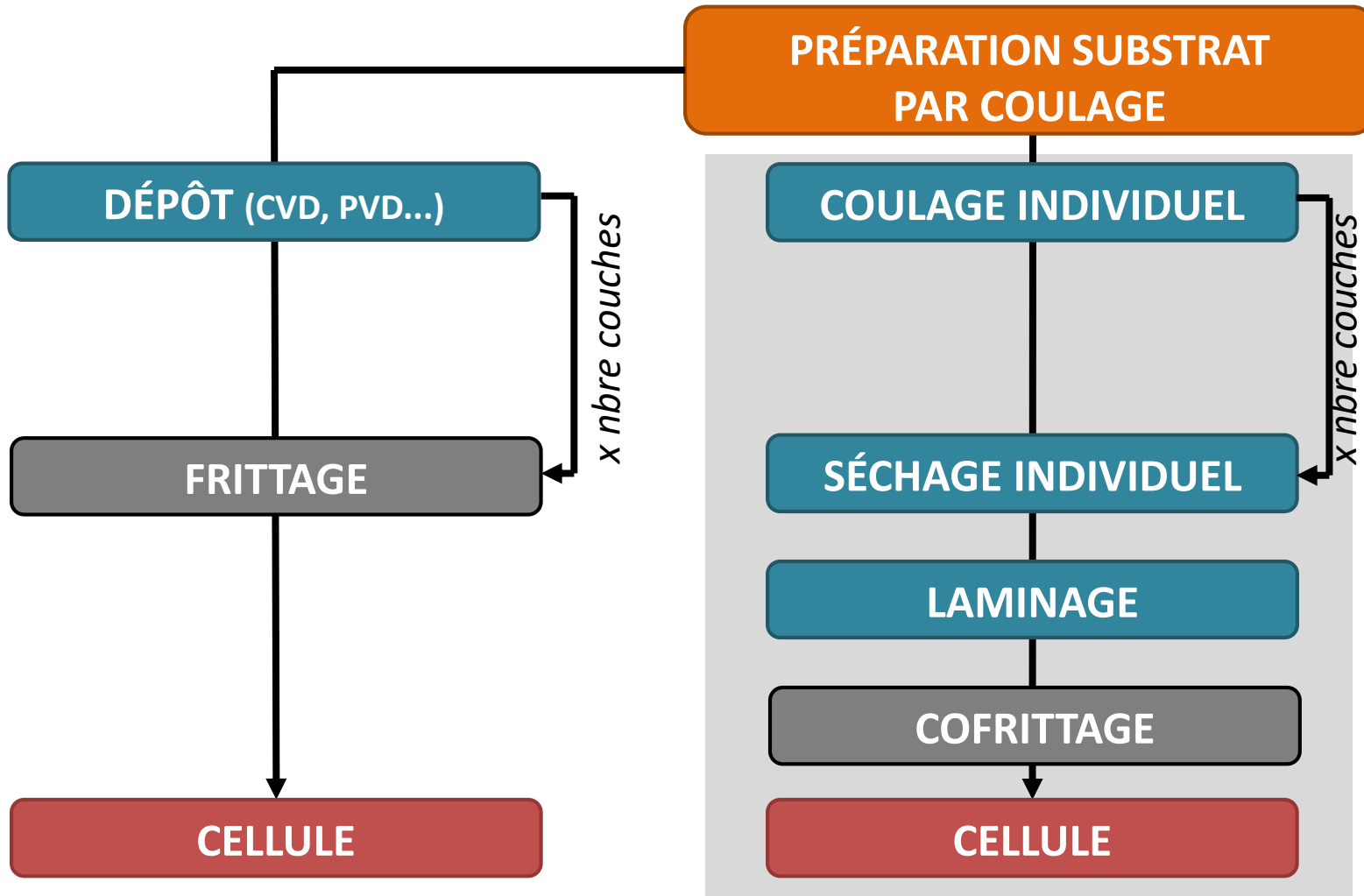
Etat de l'art : Différentes voies d'utilisation du coulage en bande (SO)



Etat de l'art : Différentes voies d'utilisation du coulage en bande (SO)

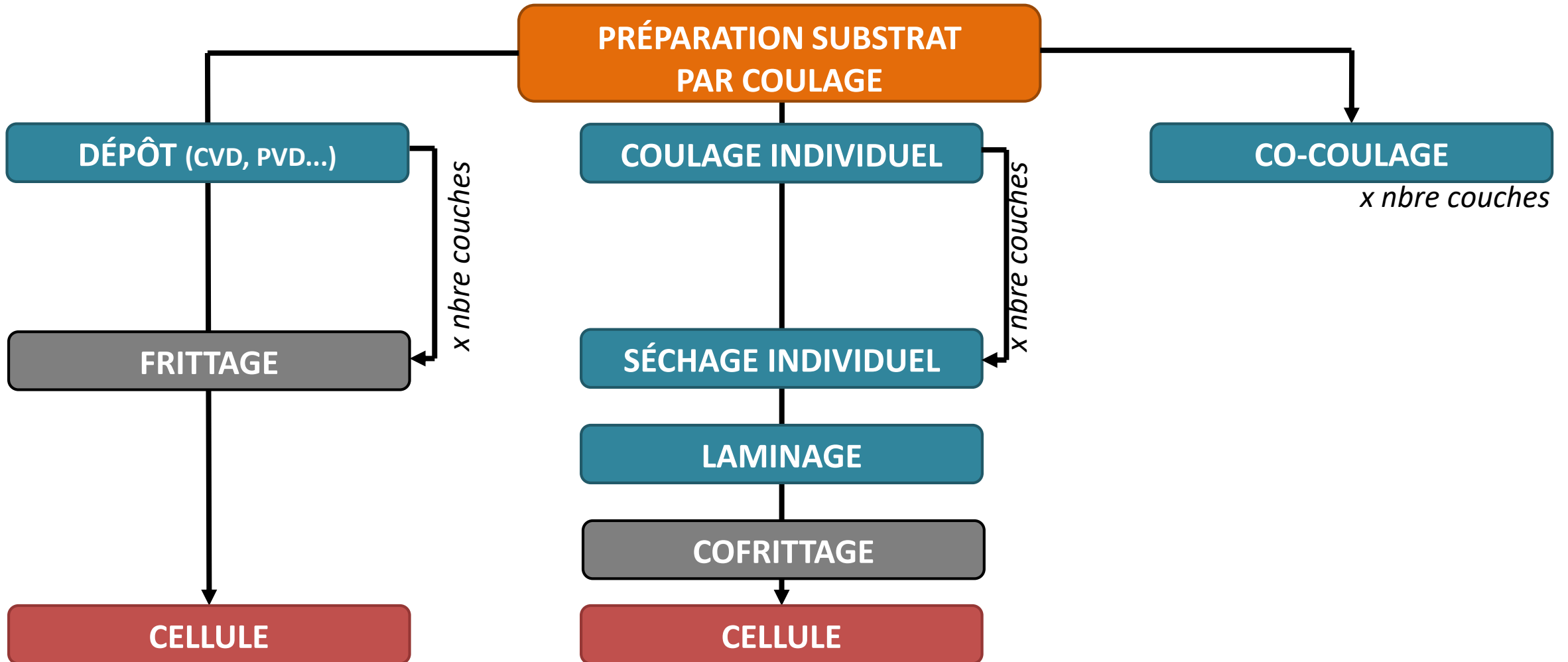


Etat de l'art : Différentes voies d'utilisation du coulage en bande (SO)

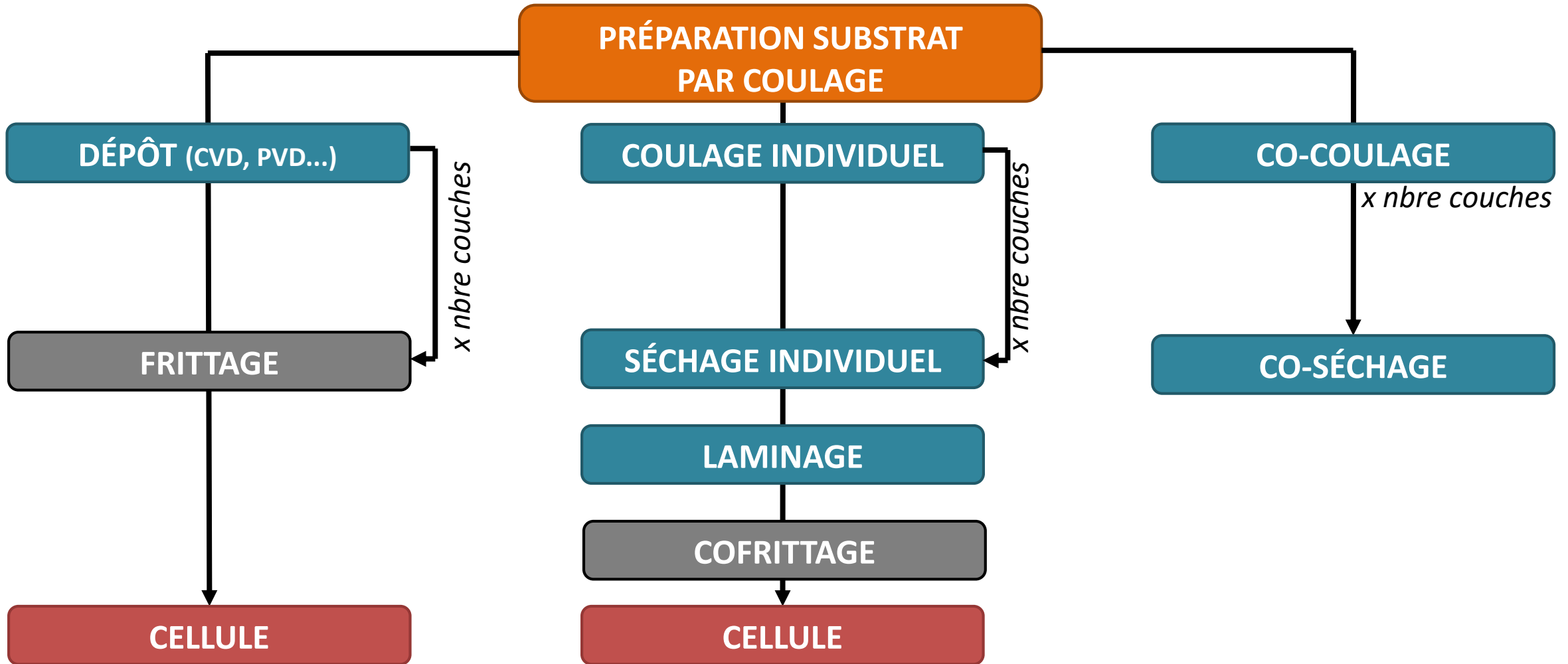


- **Limite en épaisseur** : couches individuelles autosupportées
- **Laminage critique** : interfaces à contrôler

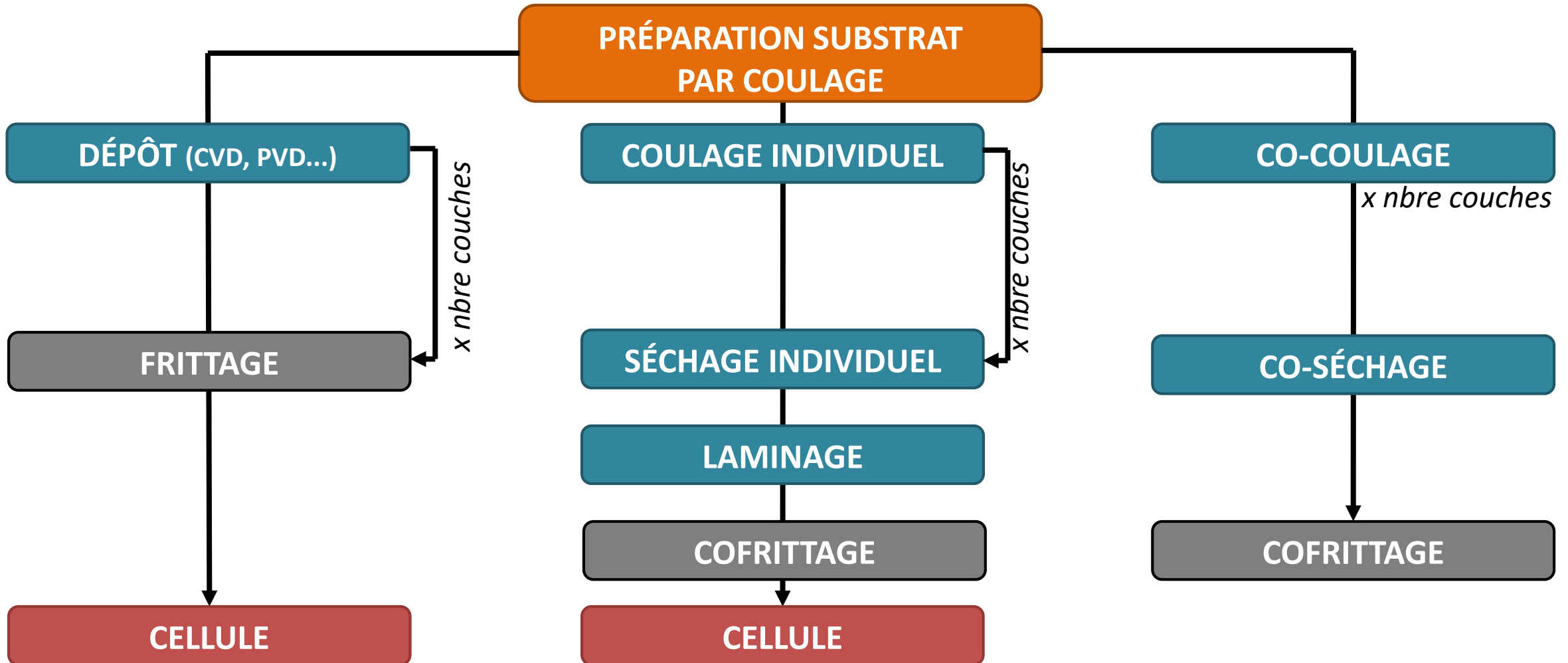
Etat de l'art : Différentes voies d'utilisation du coulage en bande (SO)



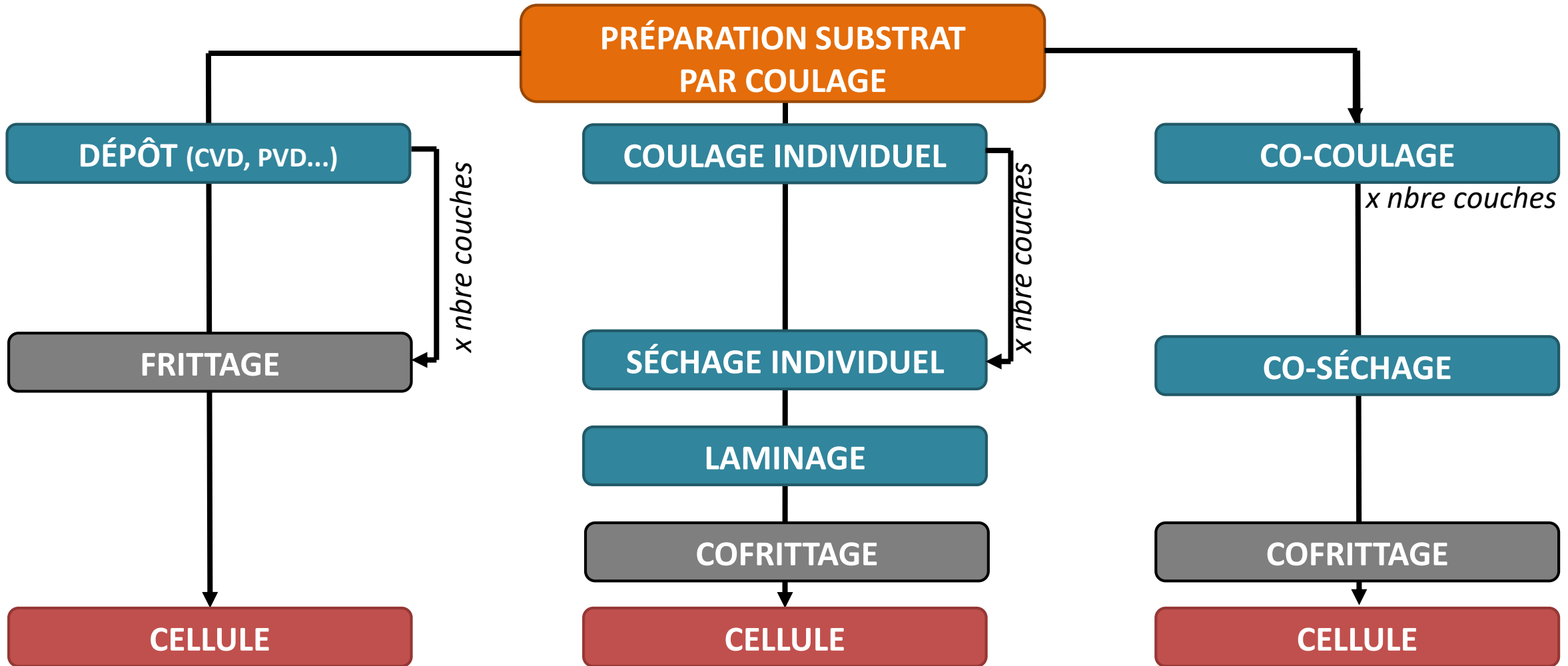
Etat de l'art : Différentes voies d'utilisation du coulage en bande (SO)



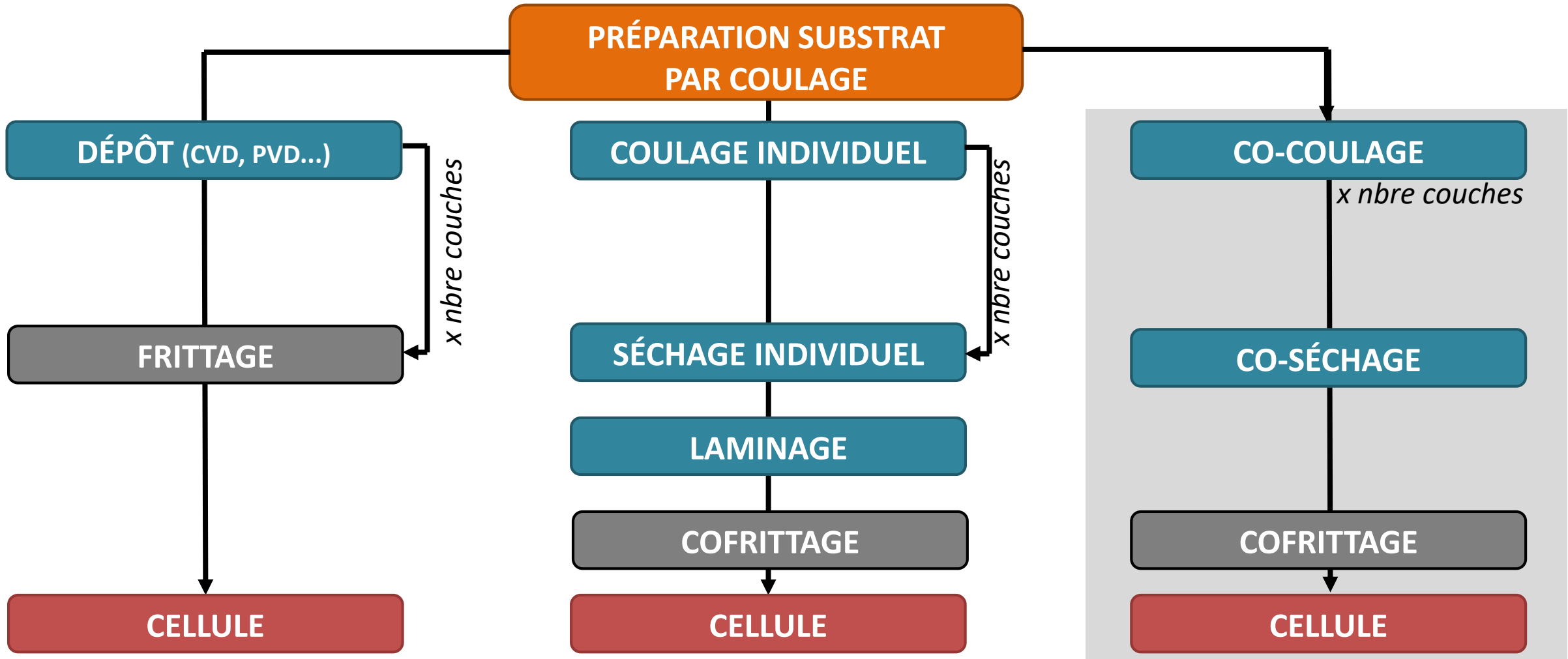
Etat de l'art : Différentes voies d'utilisation du coulage en bande (SO)



Etat de l'art : Différentes voies d'utilisation du coulage en bande (SO)

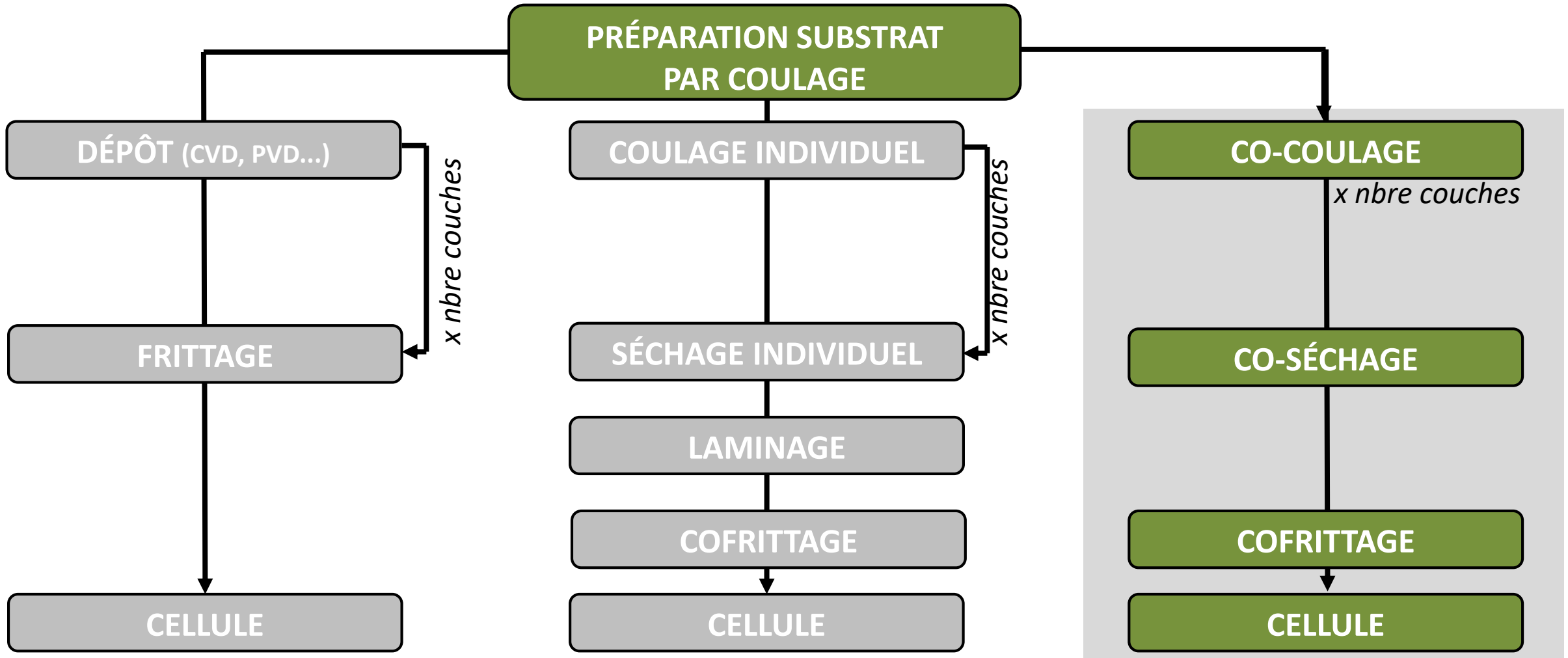


Etat de l'art : Différentes voies d'utilisation du coulage en bande (SO)



- Evite les multiples traitements thermiques
- Possibilité de couler couches de 20 à 3000µm (gap)

Etat de l'art : Différentes voies d'utilisation du coulage en bande (SO)



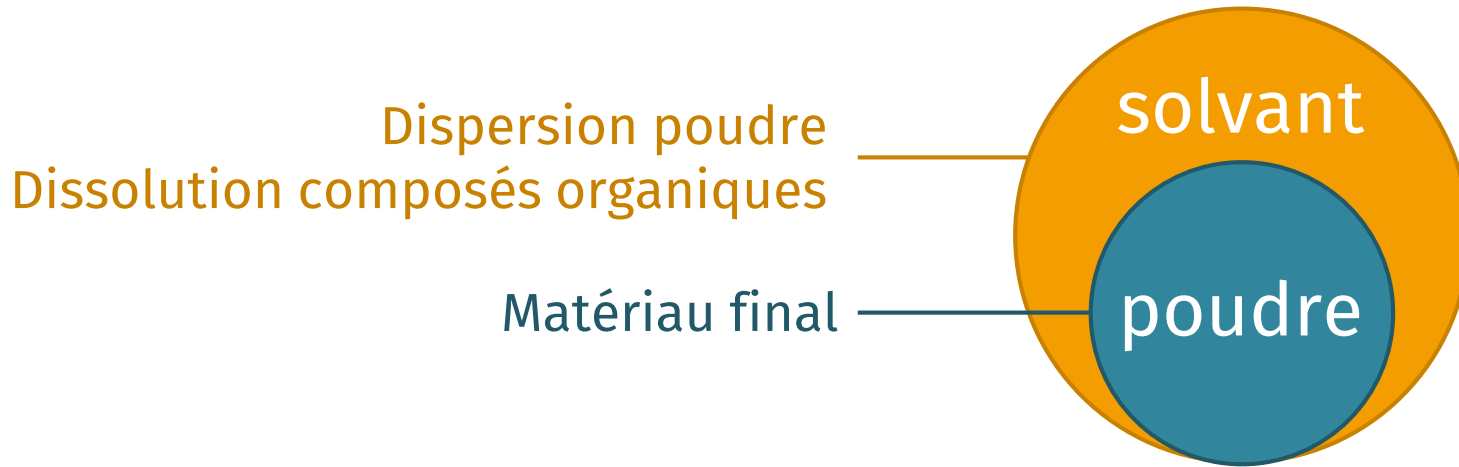
Procédé choisi pour la conception de cellules AS-SOFC

Etat de l'art : Composition des barbotines pour le coulage en bande

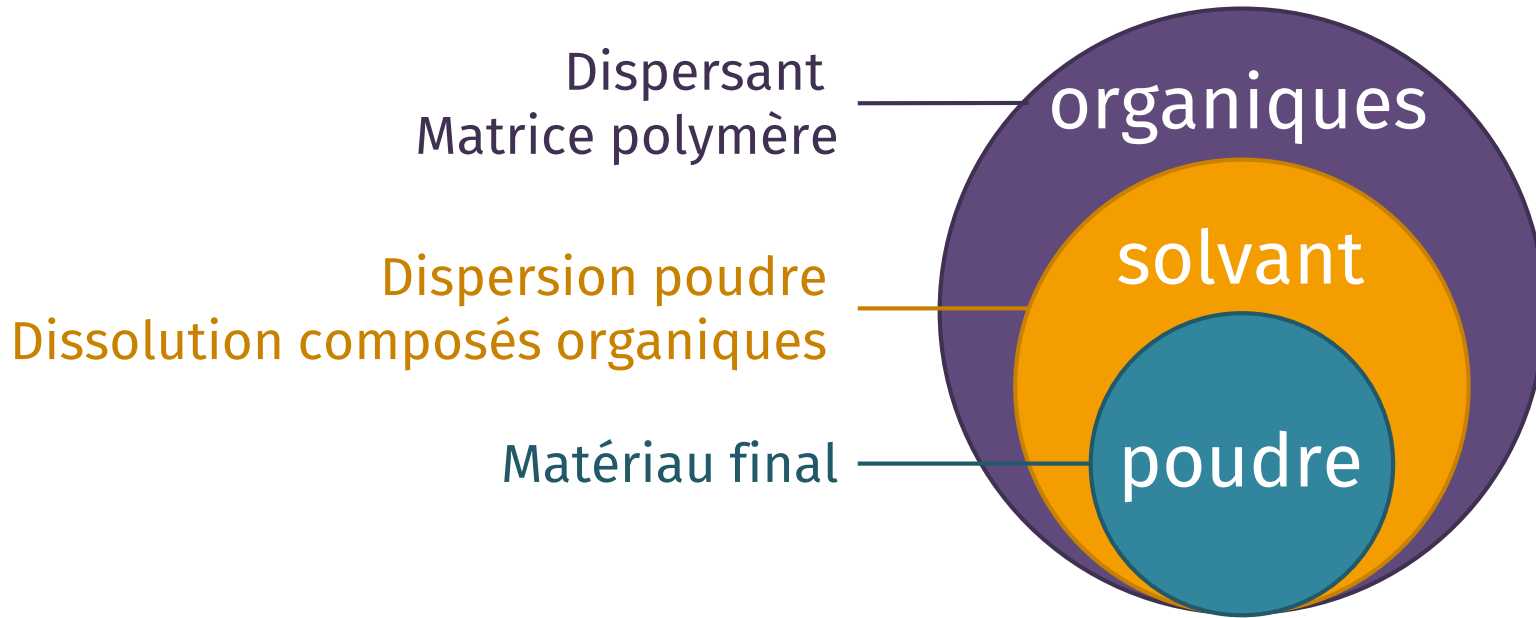
Etat de l'art : Composition des barbotines pour le coulage en bande



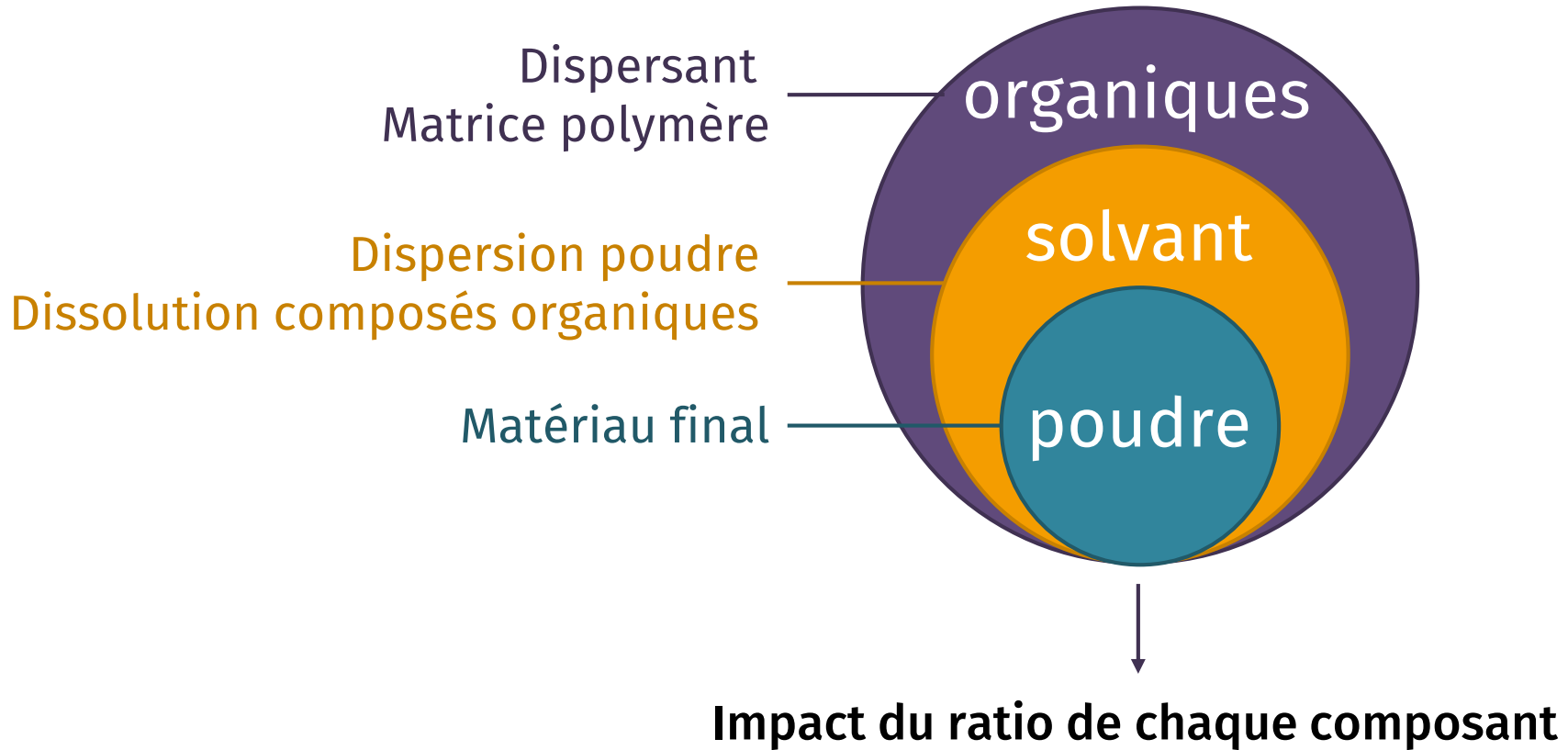
Etat de l'art : Composition des barbotines pour le coulage en bande



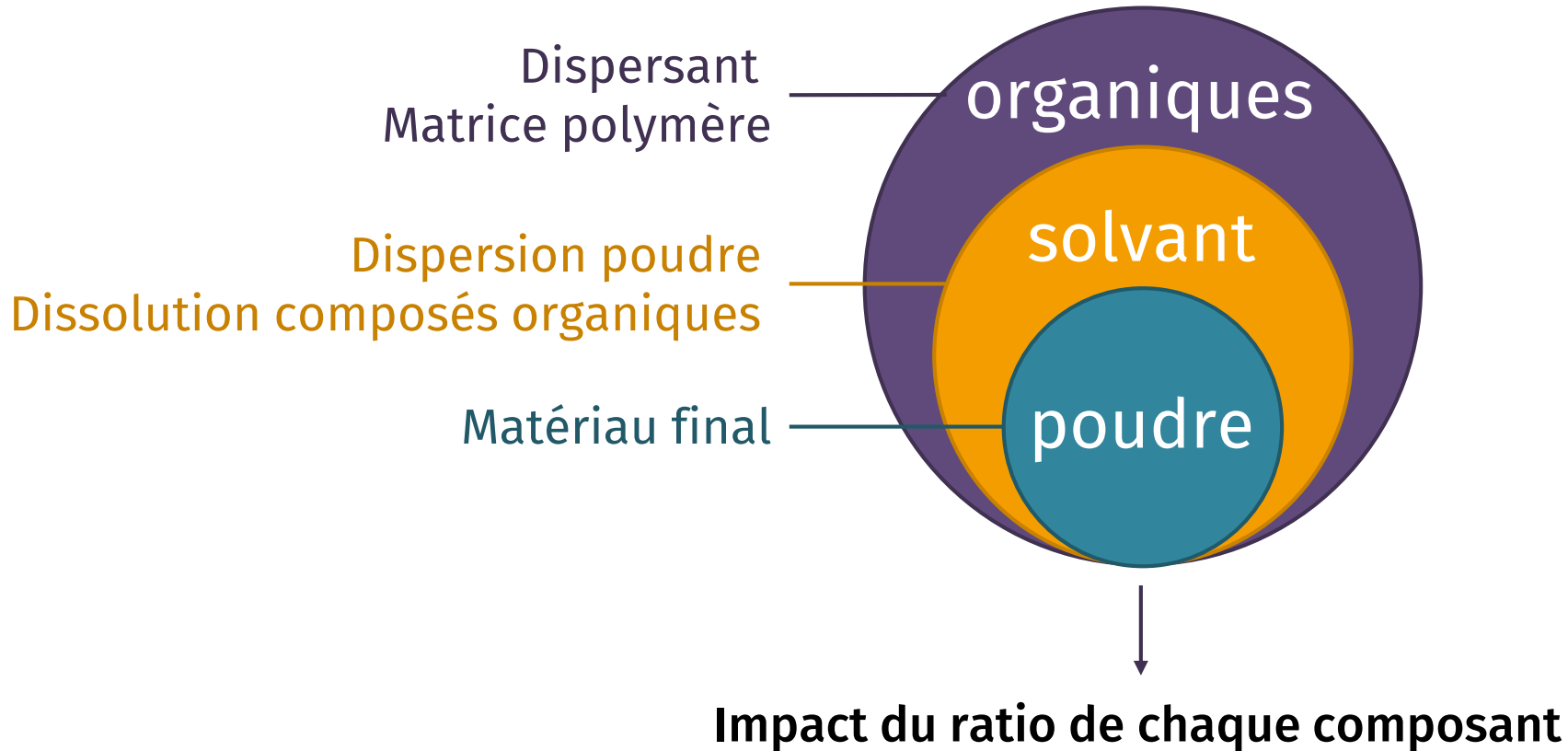
Etat de l'art : Composition des barbotines pour le coulage en bande



Etat de l'art : Composition des barbotines pour le coulage en bande



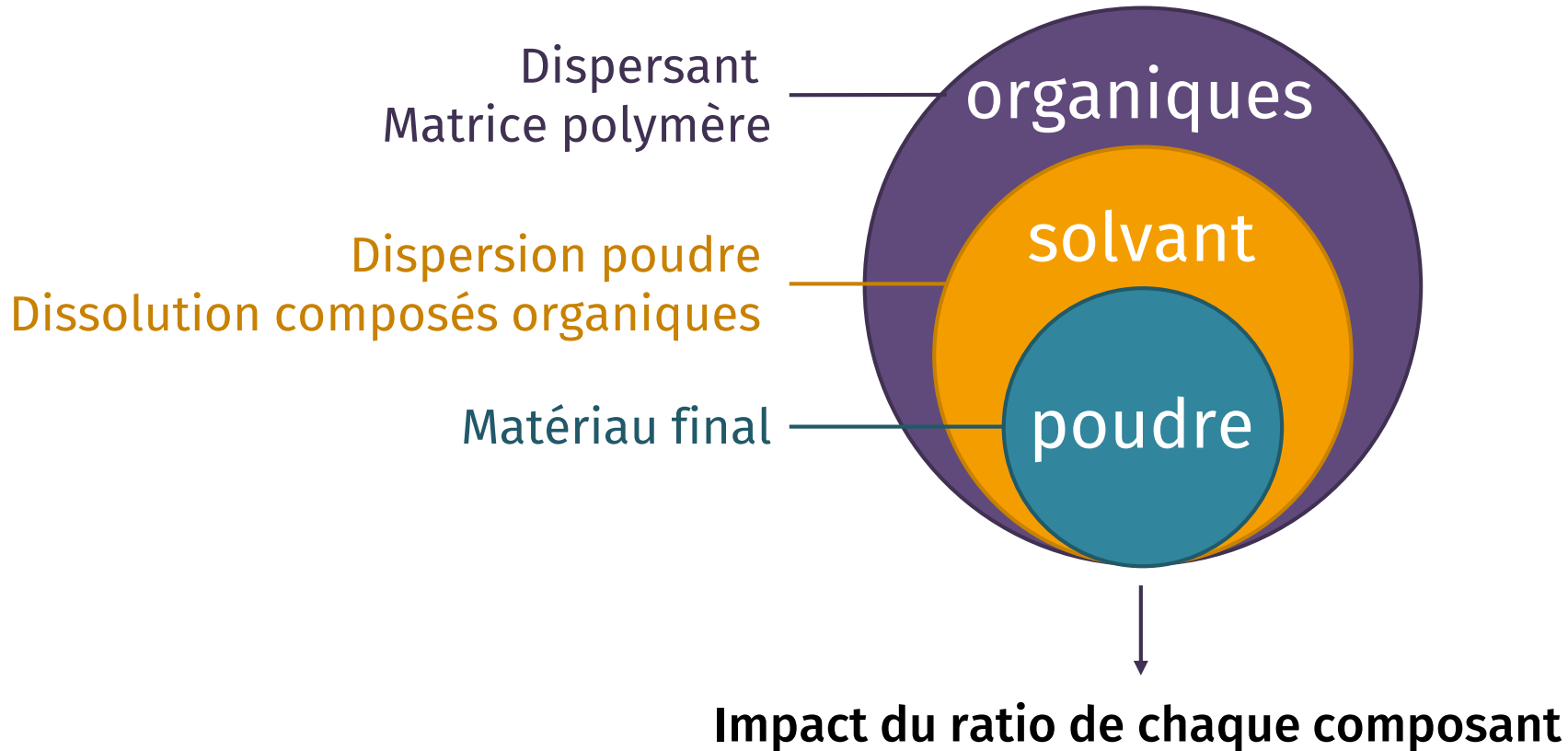
Etat de l'art : Composition des barbotines pour le coulage en bande



BARBOTINES

- Stabilité
- Comportement rhéologique

Etat de l'art : Composition des barbotines pour le coulage en bande



BARBOTINES

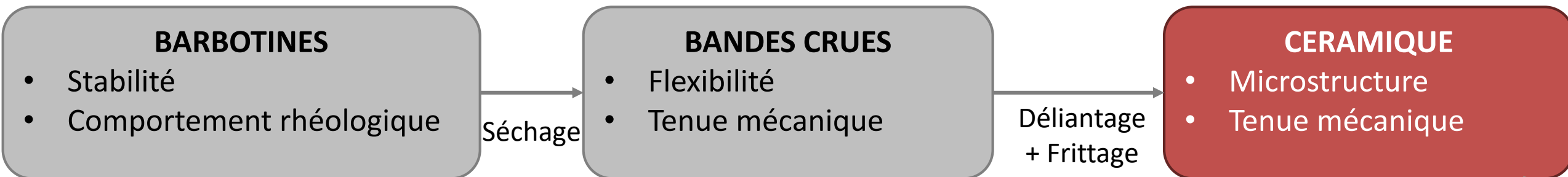
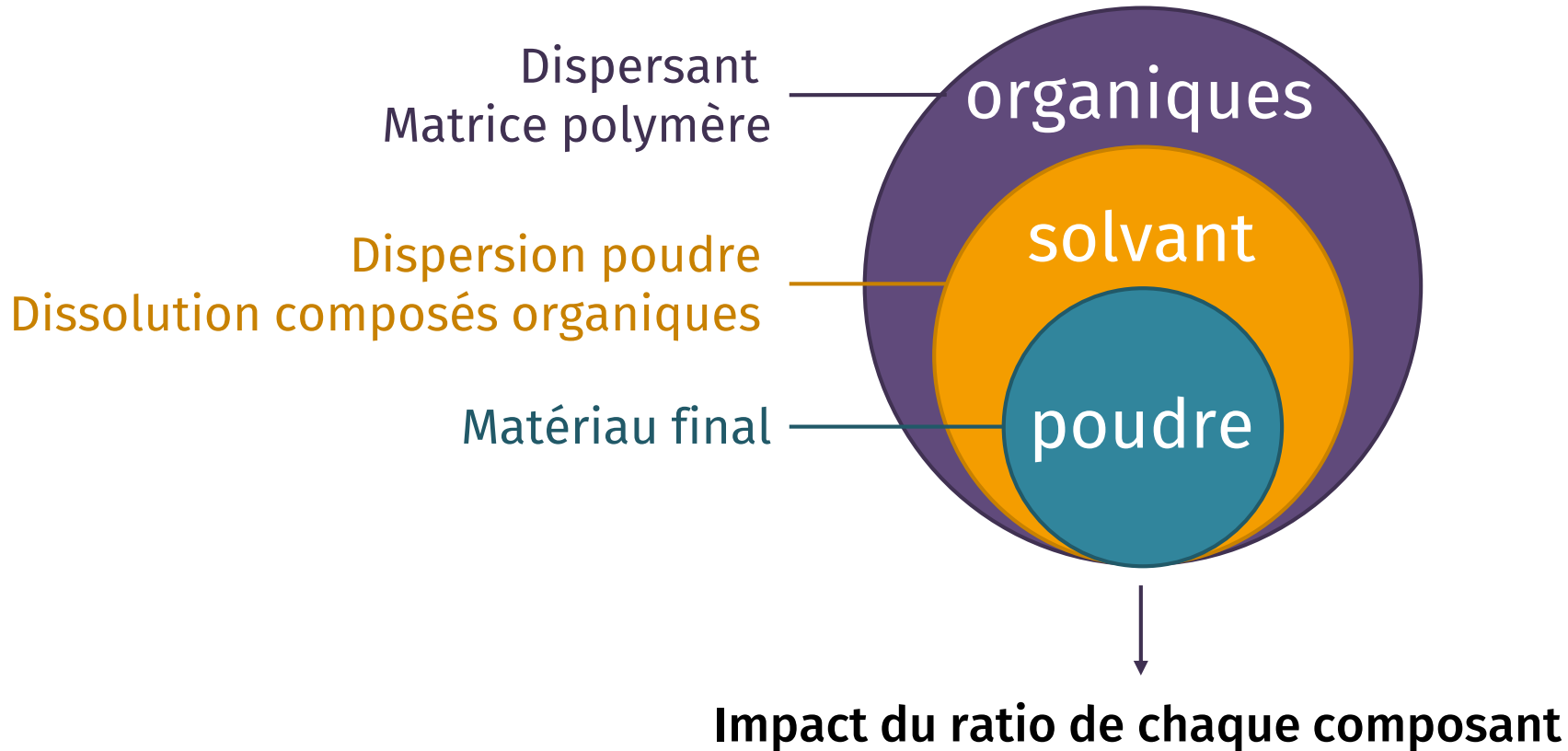
- Stabilité
- Comportement rhéologique

Séchage

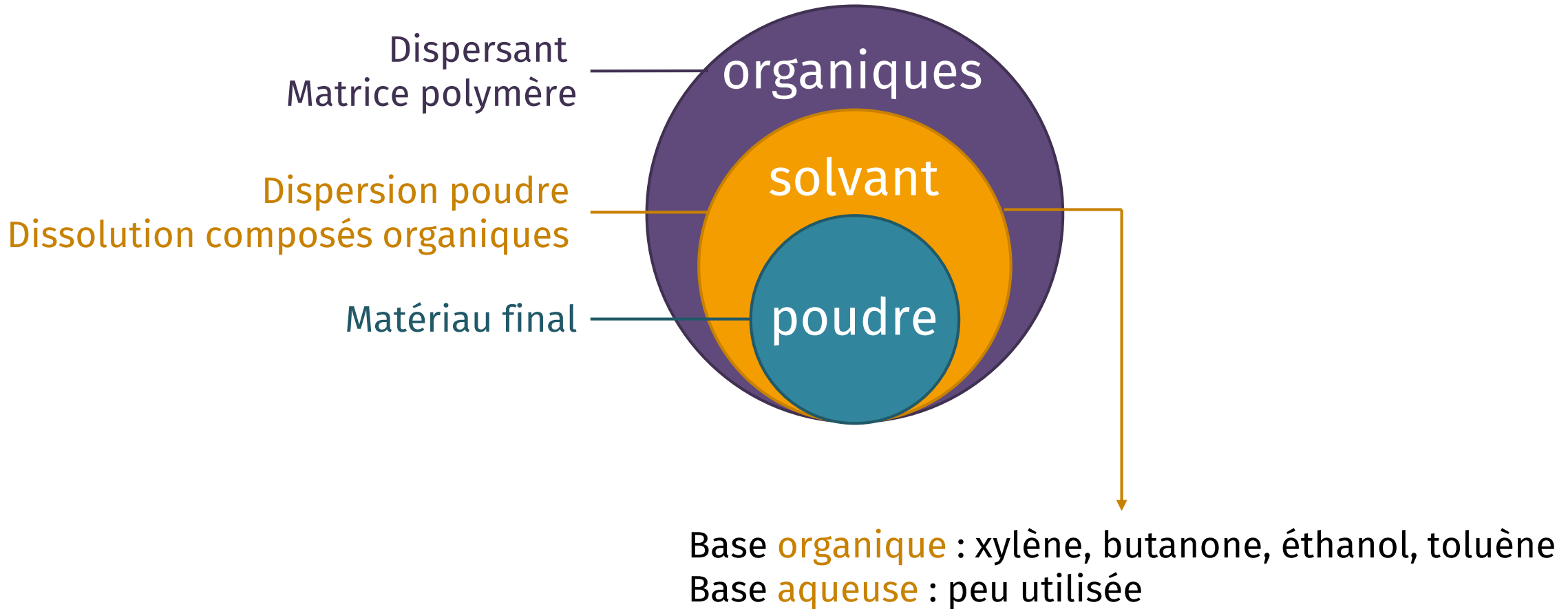
BANDES CRUES

- Flexibilité
- Tenue mécanique

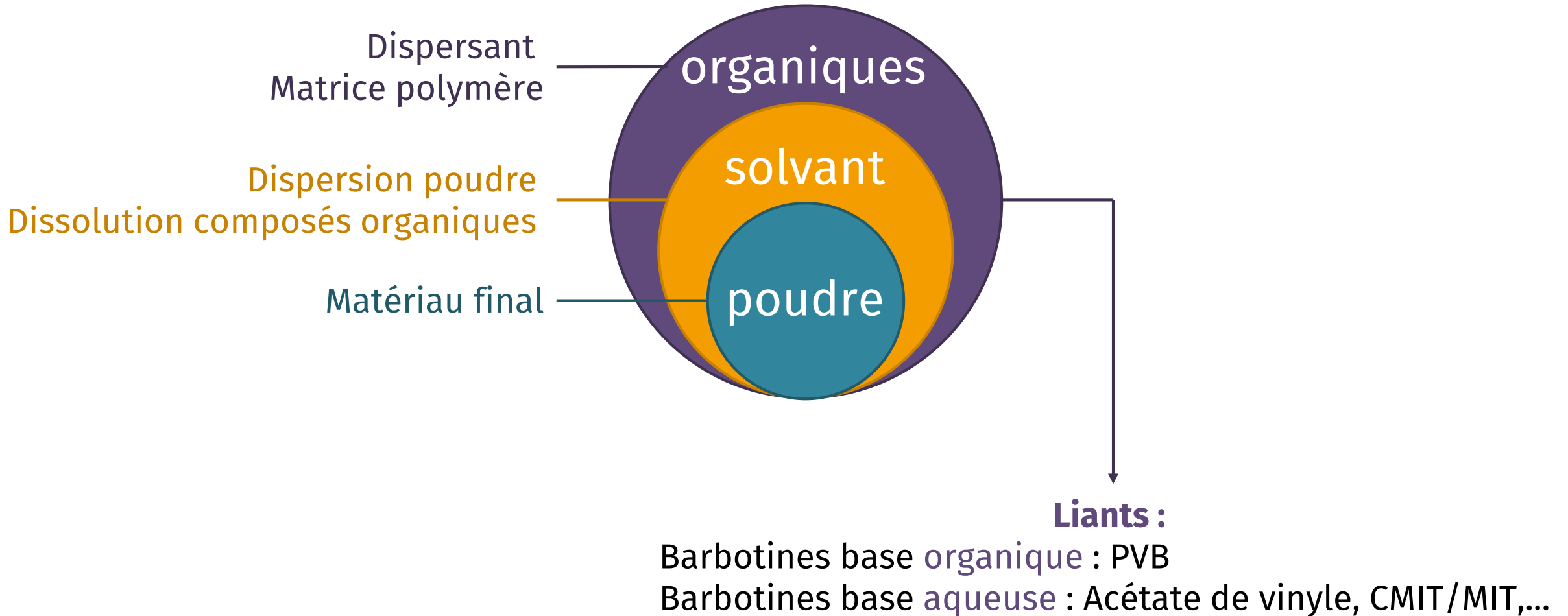
Etat de l'art : Composition des barbotines pour le coulage en bande



Etat de l'art : Barbotines pour applications SOFC/EHT



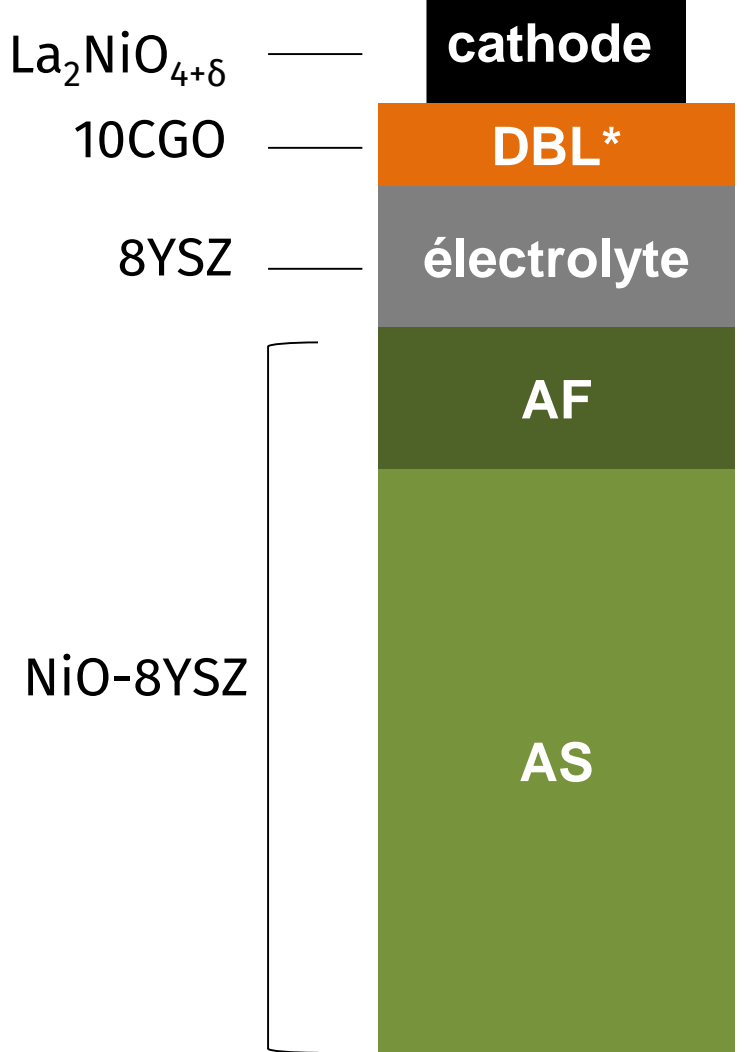
Etat de l'art : Barbotines pour applications SOFC/EHT



* 5-chloro-2-méthyl-2H-isothiazol-3-one et de 2-méthyl-2H-isothiazol-3-one

Objectifs

Configuration AS-SOFC

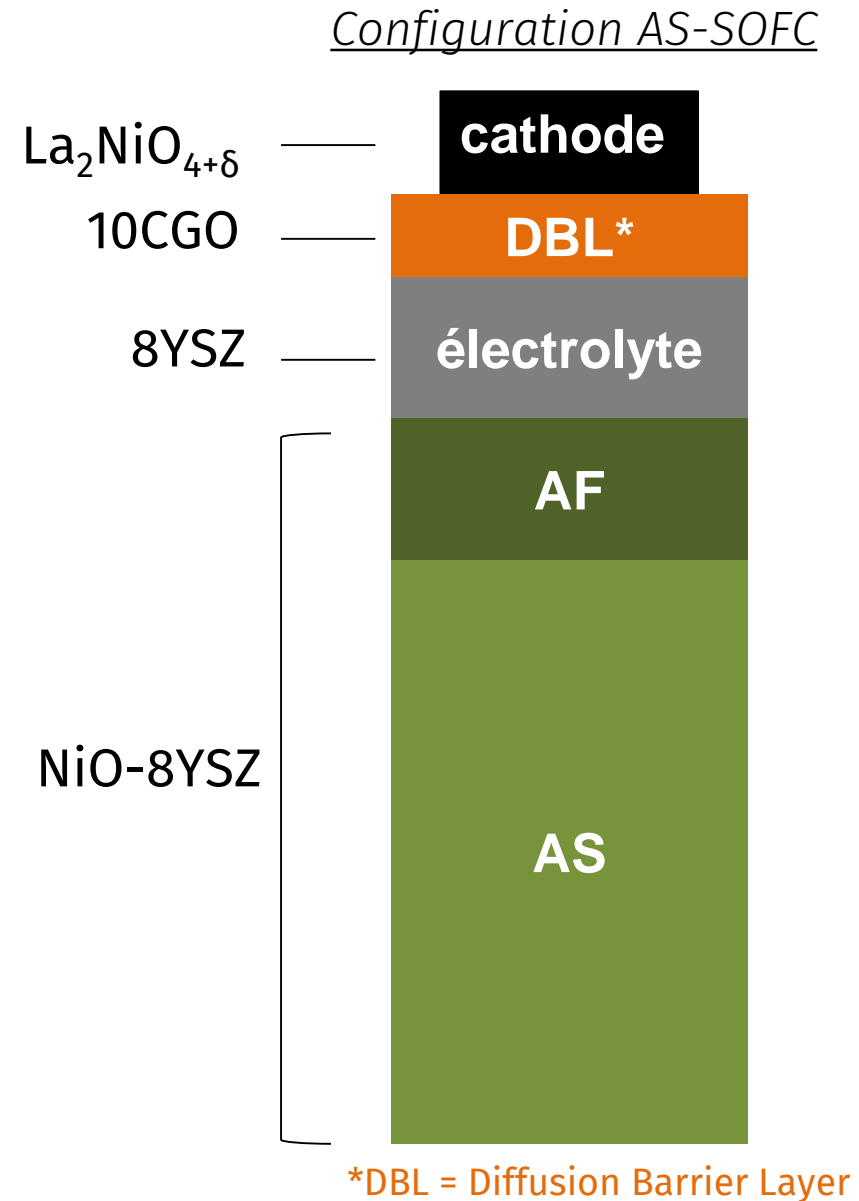


*DBL = Diffusion Barrier Layer

Objectifs

Procédé de fabrication SOFC doit :

- Être adapté pour matériaux usuels
- Être manufacturable à grande échelle
- Utiliser composés organiques non toxiques
- Être à bas coût :
 - Procédé polyvalent
 - Moins de traitements thermiques possibles



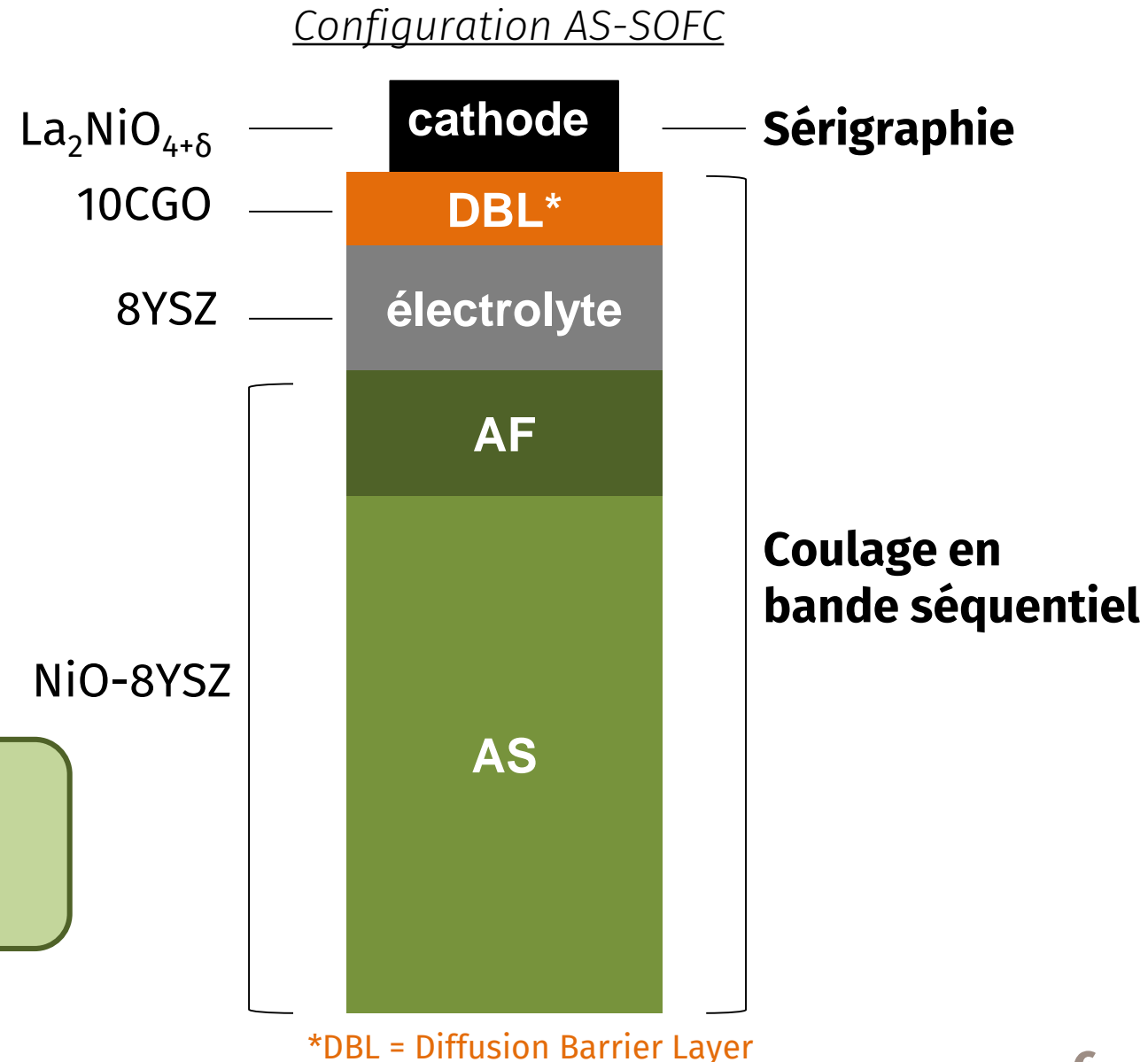
Objectifs

Procédé de fabrication SOFC doit :

- Être adapté pour matériaux usuels
- Être manufacturable à grande échelle
- Utiliser composés organiques non toxiques
- Être à bas coût :
 - Procédé polyvalent
 - Moins de traitements thermiques possibles

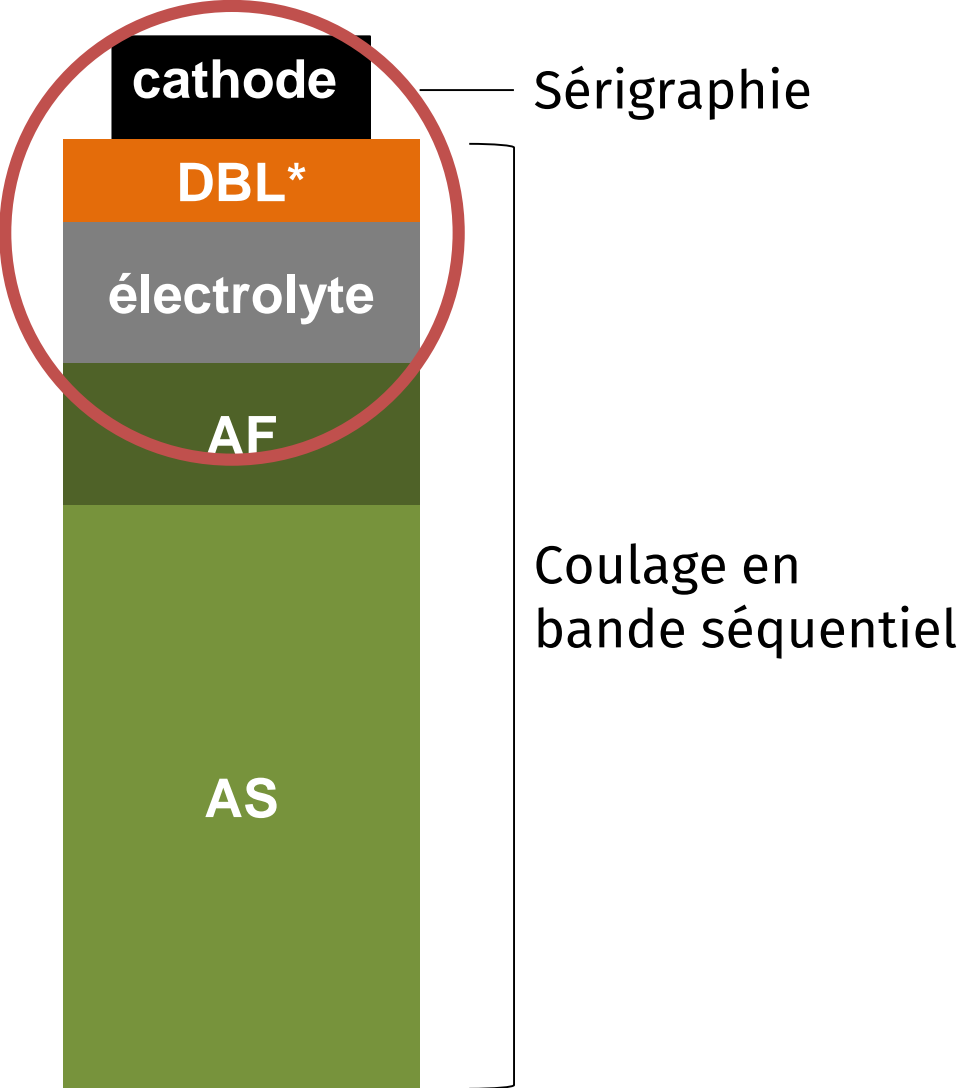
Procédé choisi :

- Voie tout oxyde (compatibilité $T_{\text{élaboration}}$)
- Coulage en bande séquentiel + sérigraphie



Objectifs

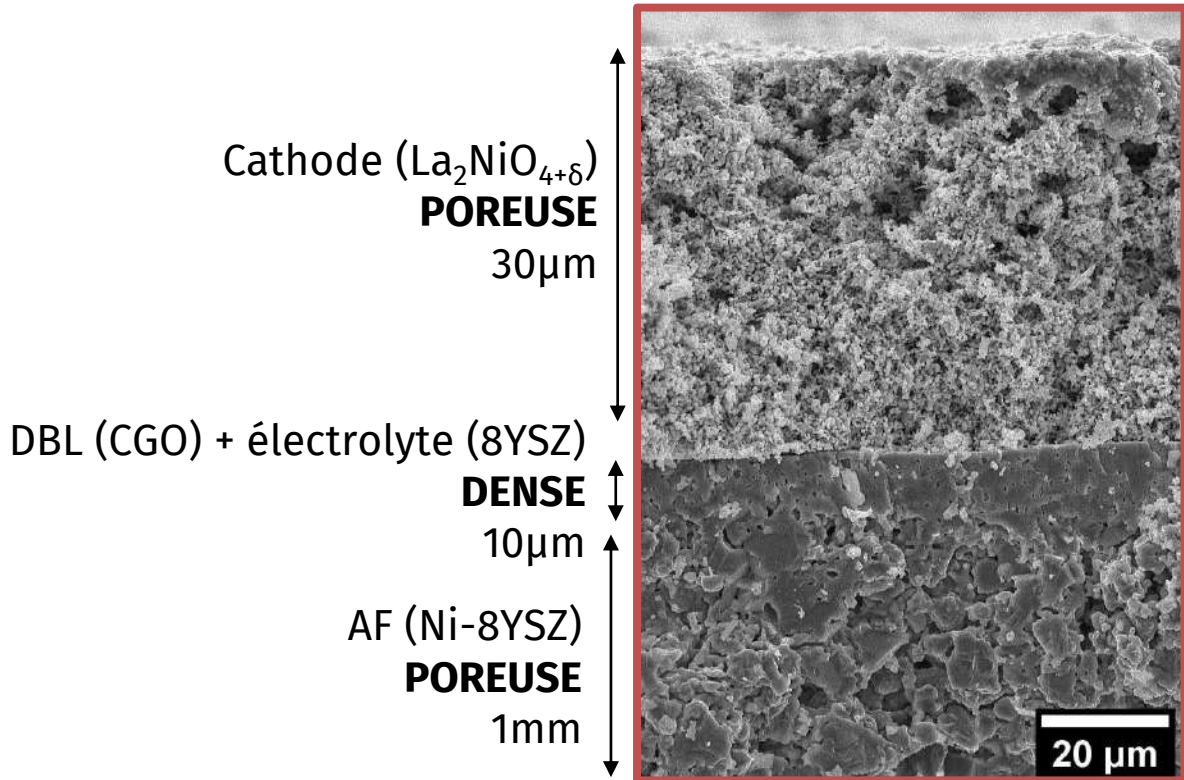
Configuration AS-SOFC



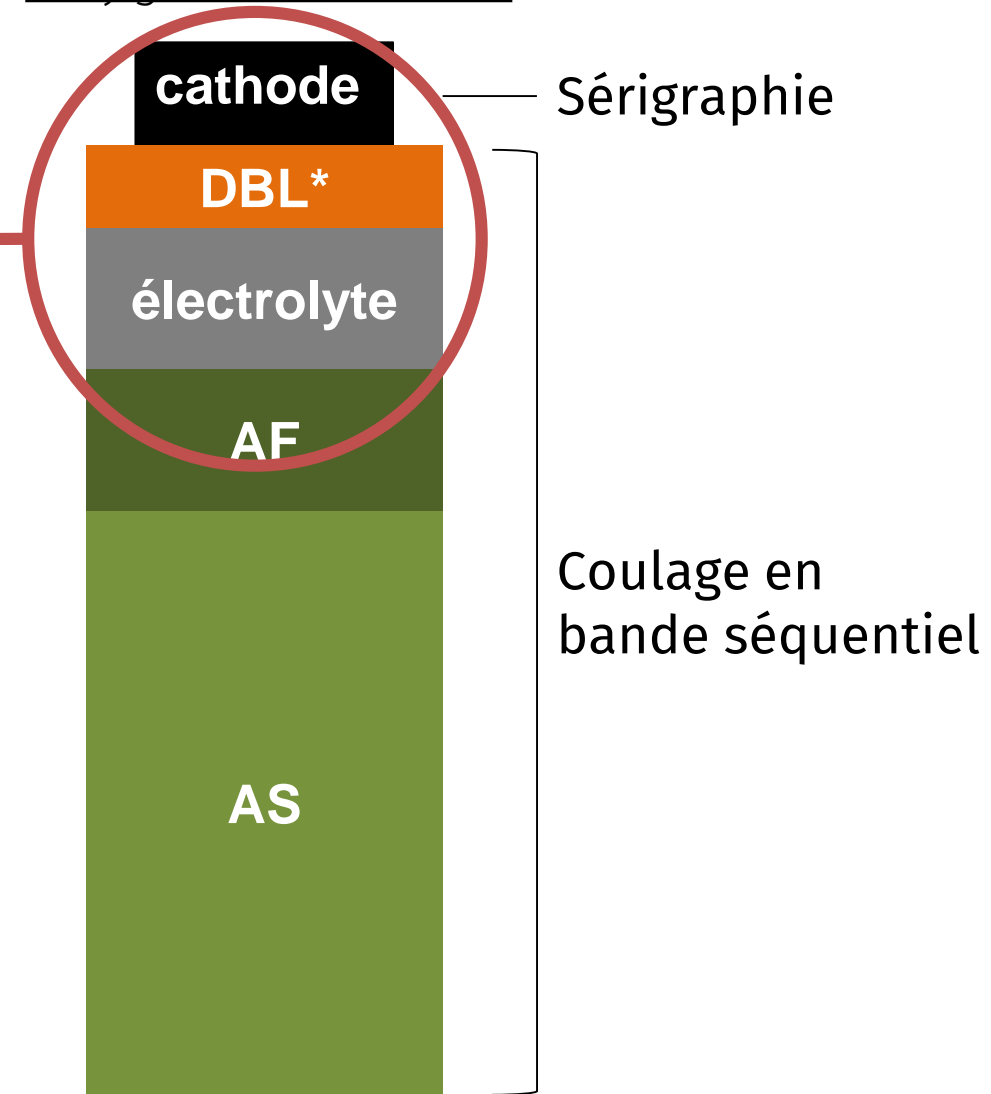
*DBL = Diffusion Barrier Layer

Objectifs

Configuration AS-SOFC



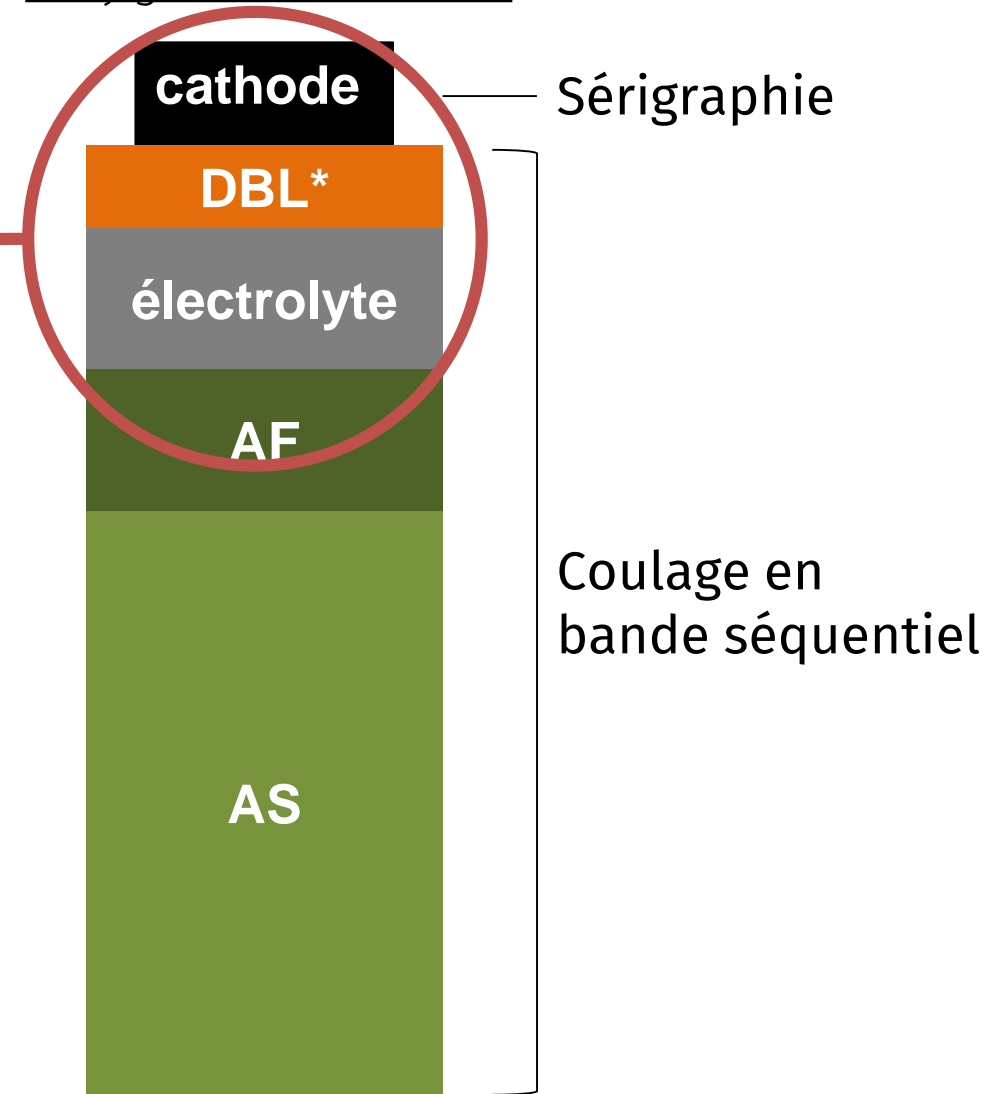
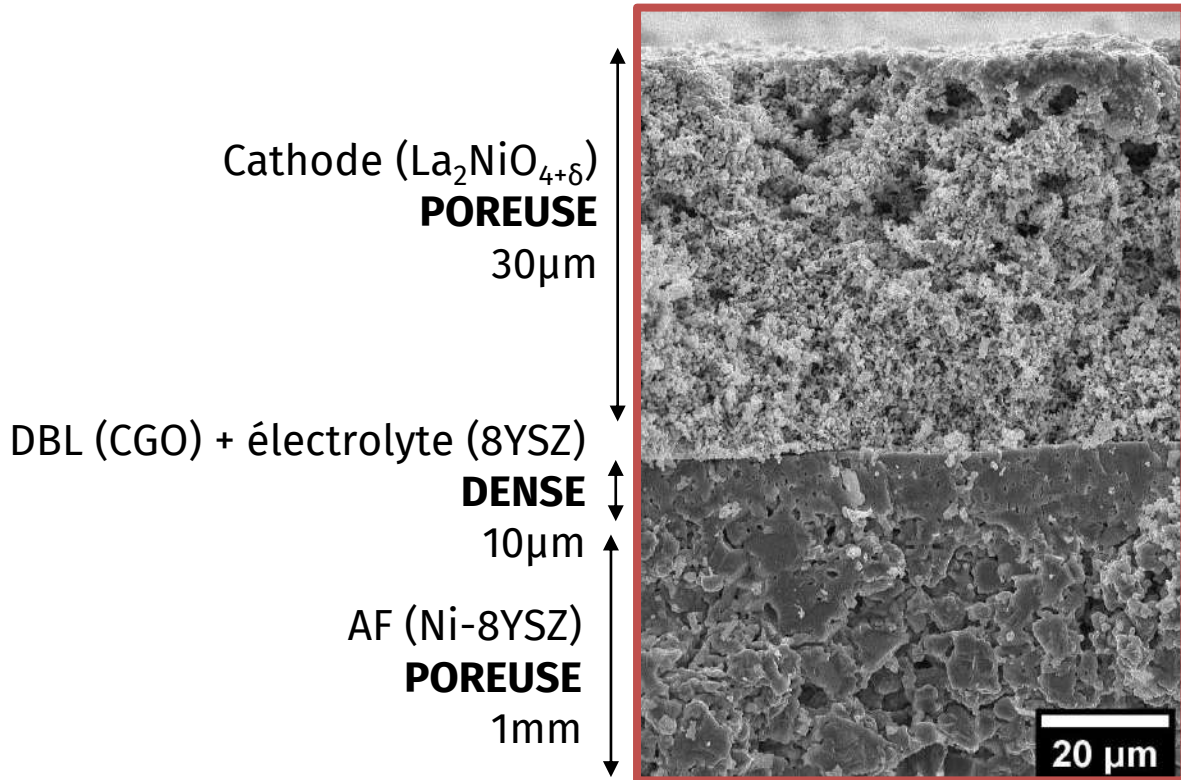
Images MEB échantillons d'une cellule produite par pastillage et dip-coating



*DBL = Diffusion Barrier Layer

Objectifs

Configuration AS-SOFC

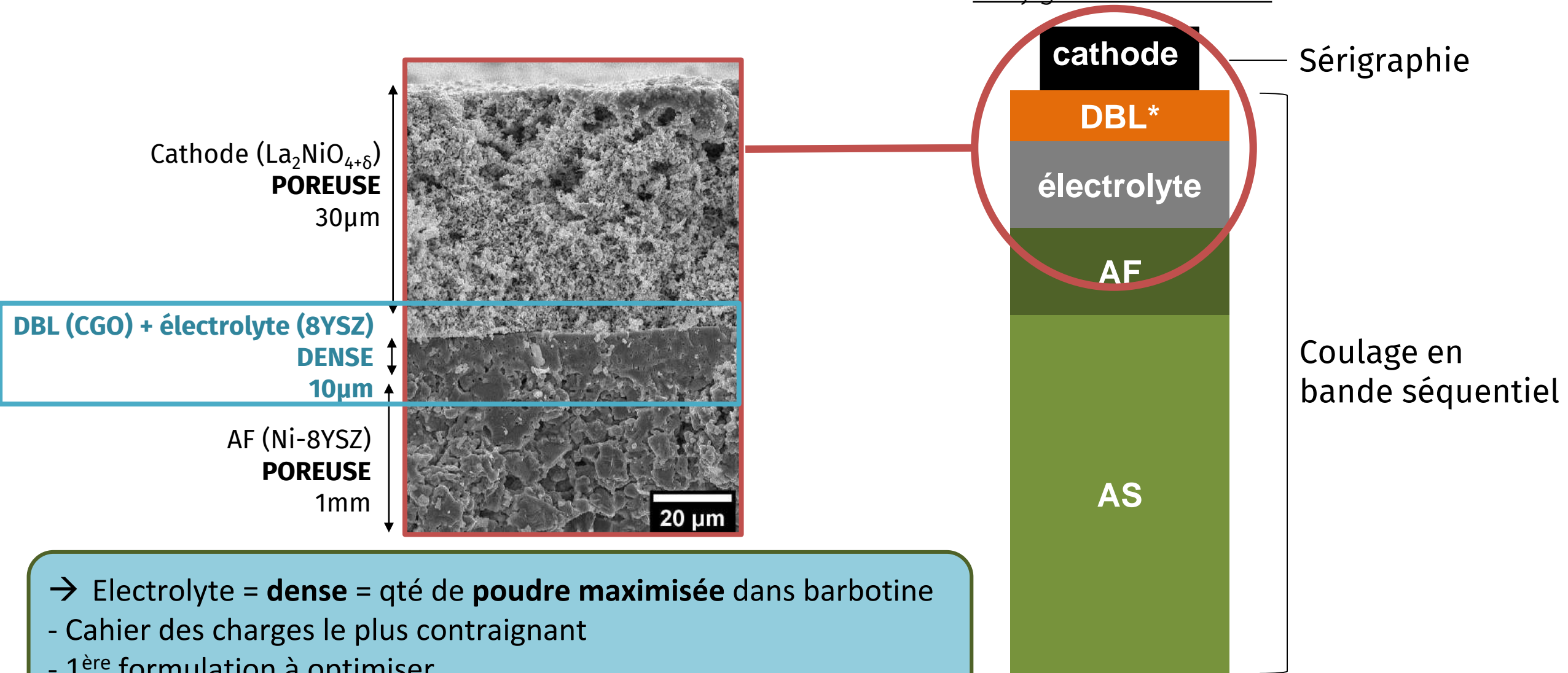


- Formulation des barbotines adaptée pour chaque couche :
- Nature de la poudre
 - Ratio poudre/solvant/organiques

*DBL = Diffusion Barrier Layer

Objectifs

Configuration AS-SOFC



- Electrolyte = **dense** = qté de **poudre maximisée** dans barbotine
- Cahier des charges le plus contraignant
 - 1^{ère} formulation à optimiser

*DBL = Diffusion Barrier Layer



RÉSULTATS

Optimisation de la formulation pour l'électrolyte

Optimisation de la formulation pour l'électrolyte

Composés	Nature
Poudre Solvant	8YSZ (TOSOH)

Solvants conventionnels :
Éthanol, xylène,...



Optimisation de la formulation pour l'électrolyte

Composés	Nature
Poudre	8YSZ (TOSOH)
Solvant	eau

Solvants conventionnels :
Éthanol, xylène,...



Optimisation de la formulation pour l'électrolyte

Composés	Nature
Poudre	8YSZ (TOSOH)
Solvant	eau
Dispersant	ammonium polyméthacrylate



Dispersant électrostérique

Optimisation de la formulation pour l'électrolyte

Composés	Nature
Poudre	8YSZ (TOSOH)
Solvant	eau
Dispersant	ammonium polyméthacrylate

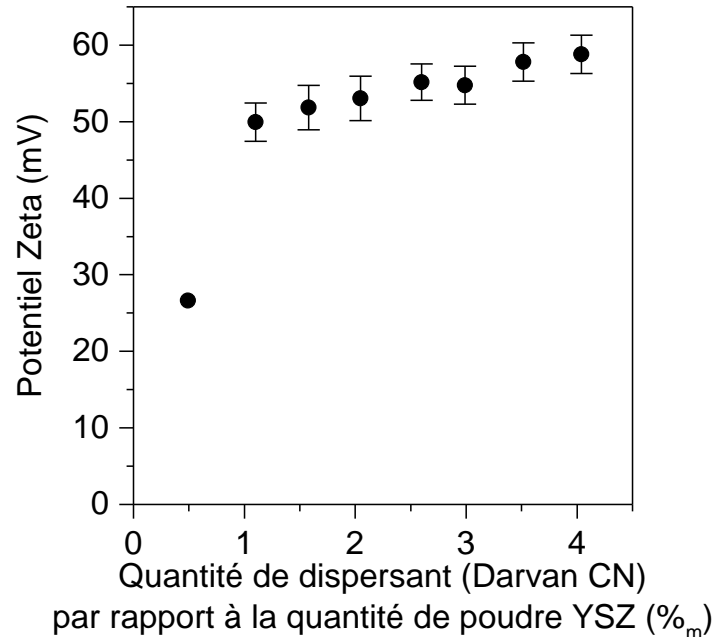
Mélangeur planétaire centrifugeur
Mélange + dégazage : 30min



Optimisation de la formulation pour l'électrolyte

Composés	Nature
Poudre	8YSZ (TOSOH)
Solvant	eau
Dispersant	ammonium polyméthacrylate

→ Quantification de la stabilité de la poudre

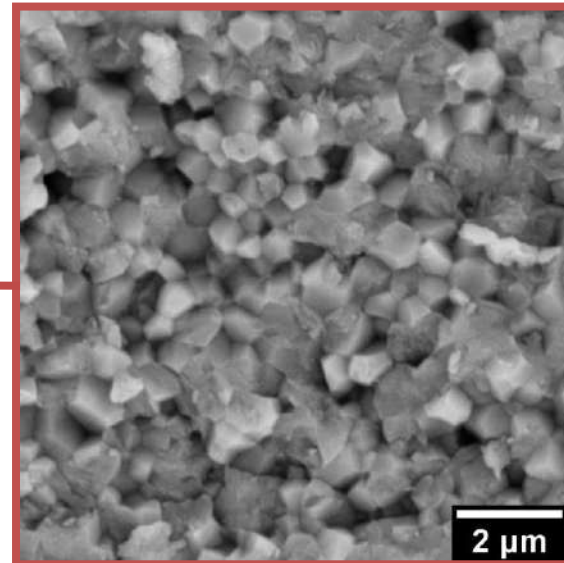
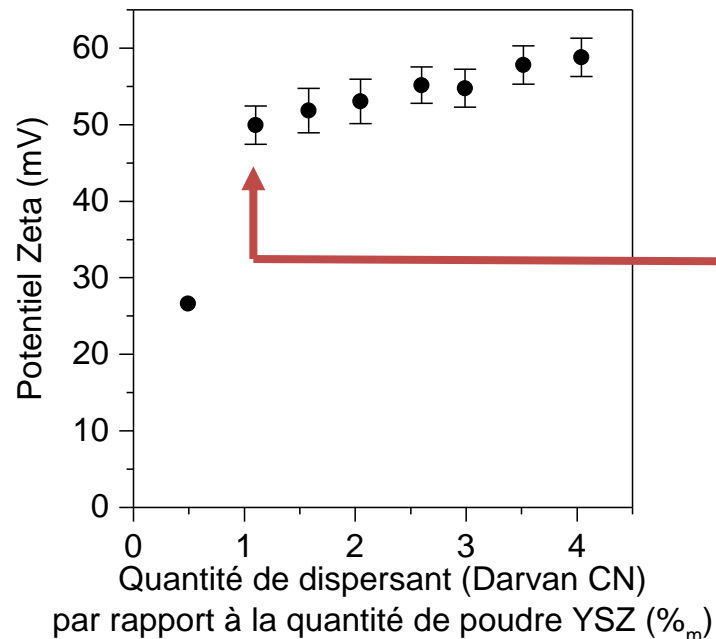


Optimisation de la formulation pour l'électrolyte

Composés	Nature
Poudre	8YSZ (TOSOH)
Solvant	eau
Dispersant	ammonium polyméthacrylate

→ Quantification de la stabilité de la poudre

→ Optimisation qté dispersant/poudre



Images MEB échantillons frittés 1600°C 2h

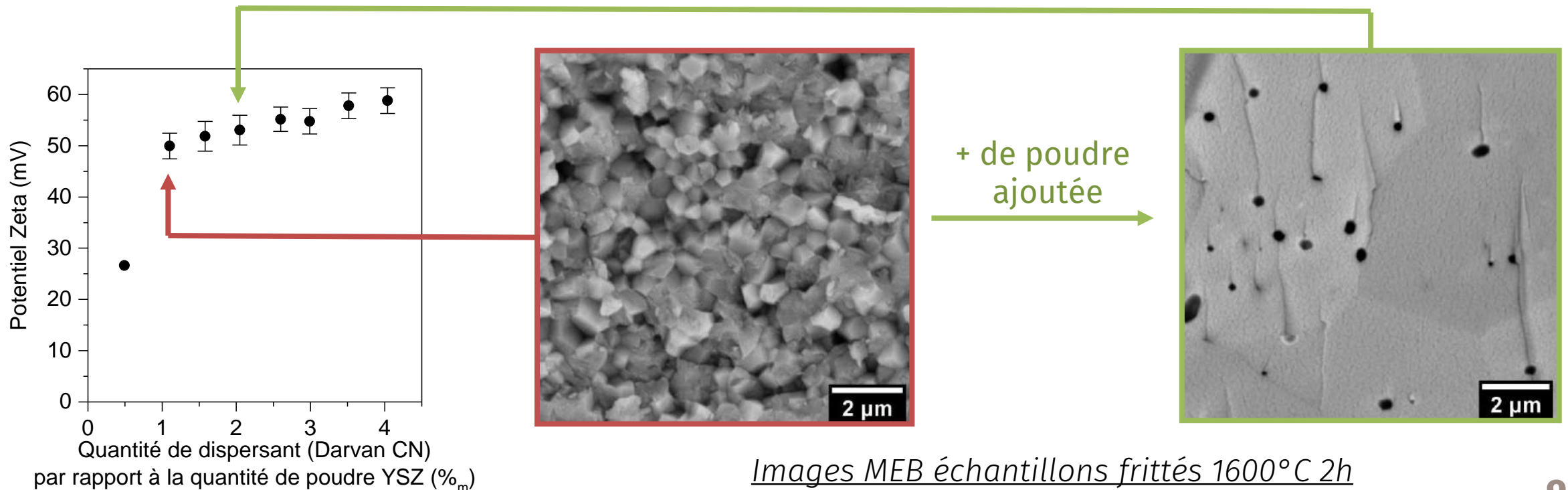
Optimisation de la formulation pour l'électrolyte

Composés	Nature
Poudre	8YSZ (TOSOH)
Solvant	eau
Dispersant	ammonium polyméthacrylate

Microstructure DENSE avec porosité fermée

→ Quantification de la stabilité de la poudre

→ Optimisation qté dispersant/poudre



Optimisation de la formulation pour l'électrolyte

Composés	Nature
Poudre	8YSZ (TOSOH)
Solvant	eau
Dispersant	ammonium polyméthacrylate
Liant	alcool polyvinylique

Liant base aqueuse conventionnel :
~~Mowilith~~



Optimisation de la formulation pour l'électrolyte

Composés	Nature
Poudre	8YSZ (TOSOH)
Solvant	eau
Dispersant	ammonium polyméthacrylate
Liant	alcool polyvinylique
Plastifiant	PEG400

← Plastifiant de faible masse moléculaire → Gain en flexibilité du polymère

Optimisation de la formulation pour l'électrolyte

Composés	Nature
Poudre	8YSZ (TOSOH)
Solvant	eau
Dispersant	ammonium polyméthacrylate
Liant	alcool polyvinylique
Plastifiant	PEG400

$$m_{\text{liant}}/m_{\text{poudre}} = 10\%$$



Bandes crues après séchage

Optimisation de la formulation pour l'électrolyte

Composés	Nature
Poudre	8YSZ (TOSOH)
Solvant	eau
Dispersant	ammonium polyméthacrylate
Liant	alcool polyvinylique
Plastifiant	PEG400

Minimiser quantité de liant tout en assurant un réseau polymère dans toute la bande
= flexibilité
= découpable à la forme souhaitée

$$m_{\text{liant}}/m_{\text{poudre}} = 10\%$$



$$m_{\text{liant}}/m_{\text{poudre}} = 18\%$$

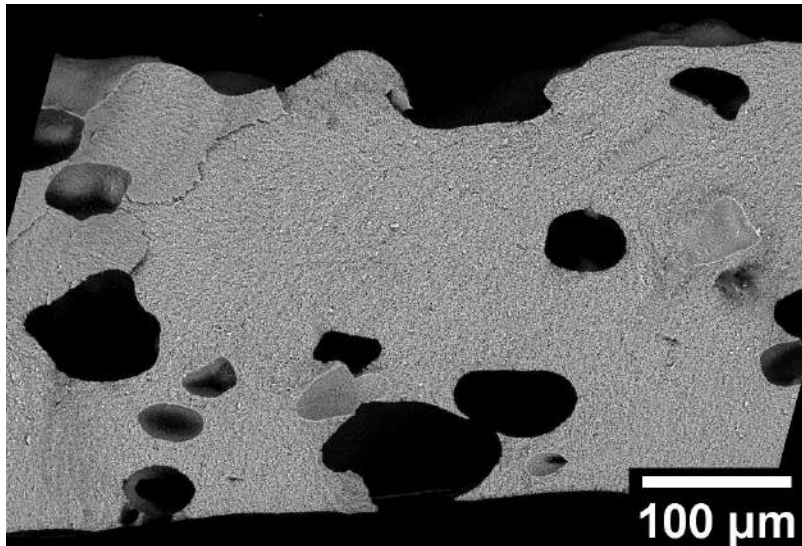


Bandes crues après séchage

Optimisation de la formulation pour l'électrolyte

Composés	Nature
Poudre	8YSZ (TOSOH)
Solvant	eau
Dispersant	ammonium polyméthacrylate
Liant	alcool polyvinylique
Plastifiant	PEG400
Tensio-actif	polysorbate20
Anti-mousse	octanol

Utilisation eau + PVA :
= ajout d'un tensio-actif et anti-mousse

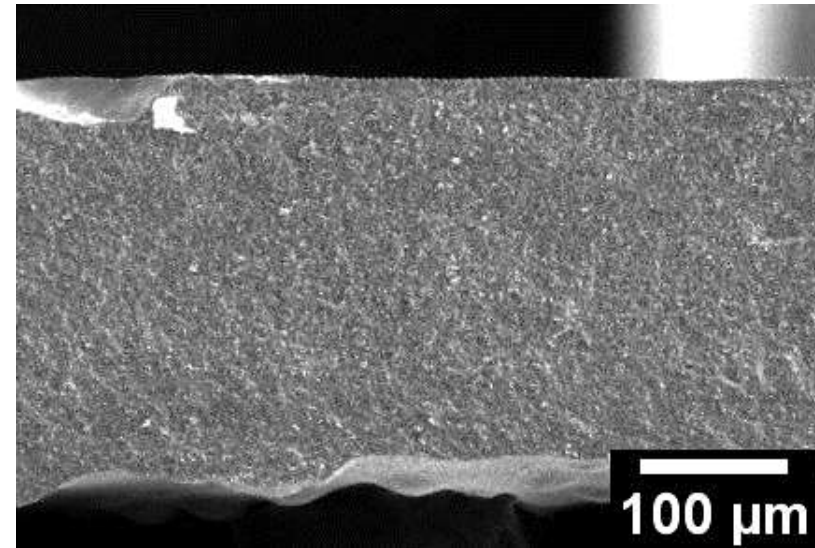
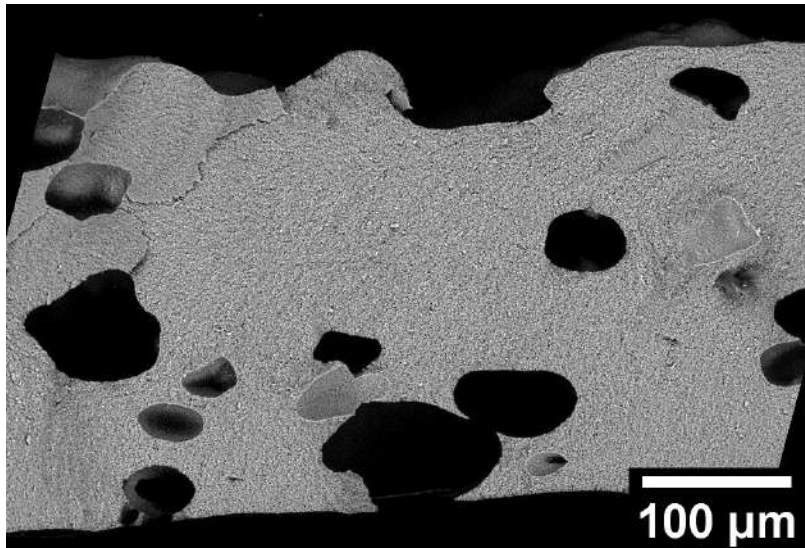


Images MEB échantillons frittés 1600°C 2h

Optimisation de la formulation pour l'électrolyte

Composés	Nature
Poudre	8YSZ (TOSOH)
Solvant	eau
Dispersant	ammonium polyméthacrylate
Liant	alcool polyvinylique
Plastifiant	PEG400
Tensio-actif	polysorbate20
Anti-mousse	octanol

Utilisation eau + PVA :
= ajout d'un tensio-actif et anti-mousse
= meilleure dispersion sans bulles



Images MEB échantillons frittés 1600°C 2h

Optimisation de la formulation pour l'électrolyte

PROPRIÉTÉS DE LA BARBOTINE

	Electrolyte
	[%m]
Poudre 8YSZ	47,3
Solvant	34,0
Dispersant	1,2
Liant	8,5
Plastifiant	8,5
Tensio-actif	0,3
Antimousse	0,2

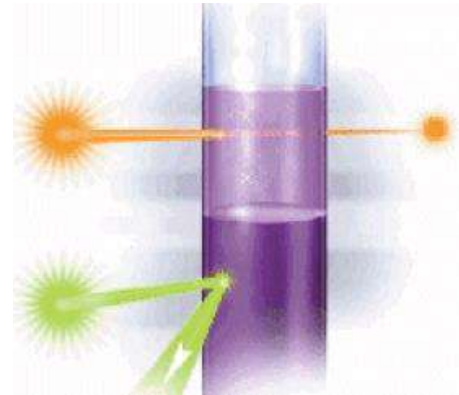
Barbotine **stable** et **rhéofluidifiante**
nécessaire pour coulage en bande

Optimisation de la formulation pour l'électrolyte

PROPRIÉTÉS DE LA BARBOTINE

Mesure de la stabilité au Turbiscan :

	Electrolyte
	[%m]
Poudre 8YSZ	47,3
Solvant	34,0
Dispersant	1,2
Liant	8,5
Plastifiant	8,5
Tensio-actif	0,3
Antimousse	0,2

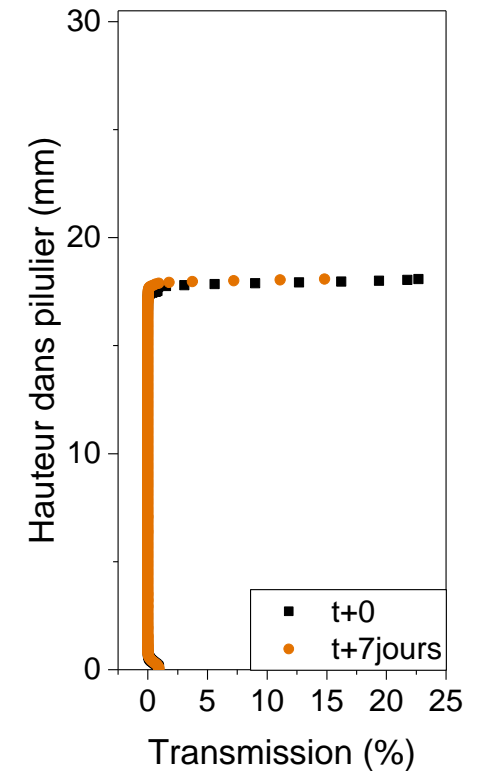
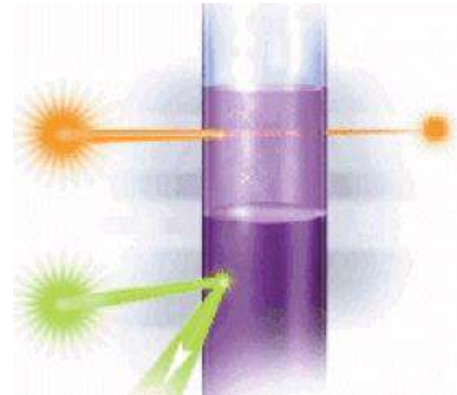


Optimisation de la formulation pour l'électrolyte

PROPRIÉTÉS DE LA BARBOTINE

	Electrolyte
	[%m]
Poudre 8YSZ	47,3
Solvant	34,0
Dispersant	1,2
Liant	8,5
Plastifiant	8,5
Tensio-actif	0,3
Antimousse	0,2

Mesure de la stabilité au Turbiscan :



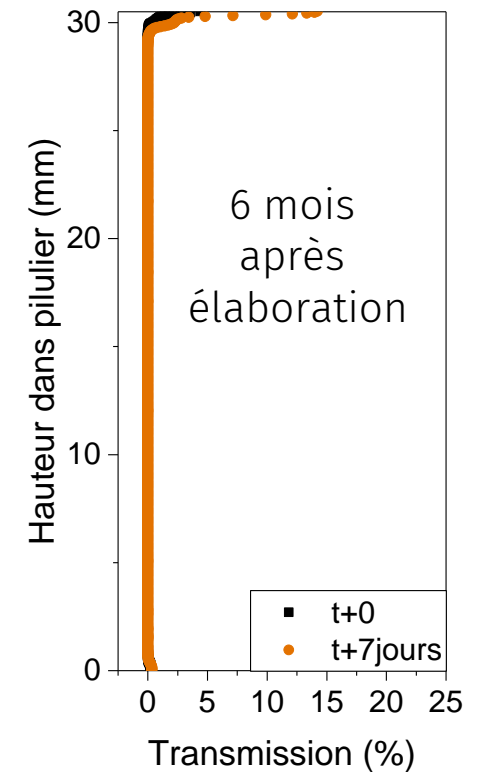
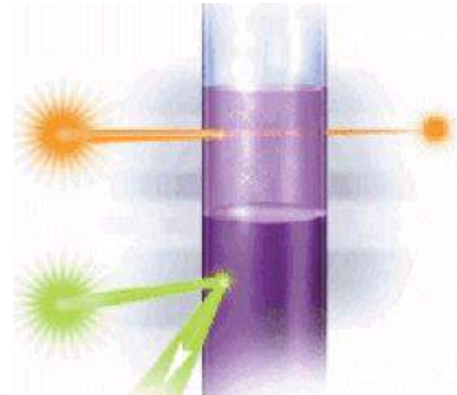
- **Stable** pendant 7 jours minimum

Optimisation de la formulation pour l'électrolyte

PROPRIÉTÉS DE LA BARBOTINE

	Electrolyte
	[%m]
Poudre 8YSZ	47,3
Solvant	34,0
Dispersant	1,2
Liant	8,5
Plastifiant	8,5
Tensio-actif	0,3
Antimousse	0,2

Mesure de la stabilité au Turbiscan :



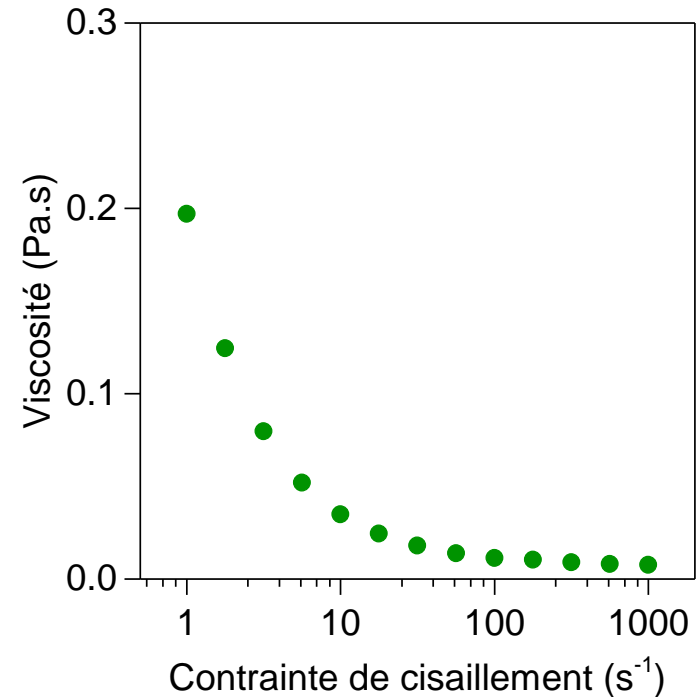
- **Stable** pendant 7 jours minimum
- **Réutilisable** plusieurs mois après sa préparation (après mélange)

Optimisation de la formulation pour l'électrolyte

PROPRIÉTÉS DE LA BARBOTINE

	Electrolyte
	[%m]
Poudre 8YSZ	47,3
Solvant	34,0
Dispersant	1,2
Liant	8,5
Plastifiant	8,5
Tensio-actif	0,3
Antimousse	0,2

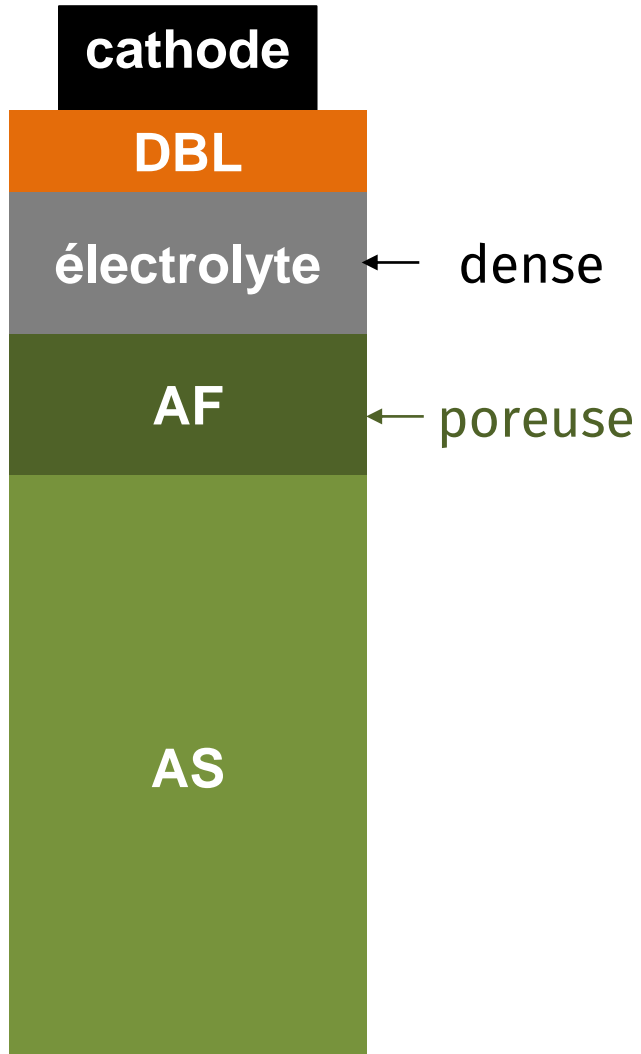
Analyse rhéologique :



- Barbotine **rhéofluidifiante**
- **Apte au coulage** : s'écoule sous la lame, conserve sa forme au séchage

Assemblage de la cellule AS-SOFC

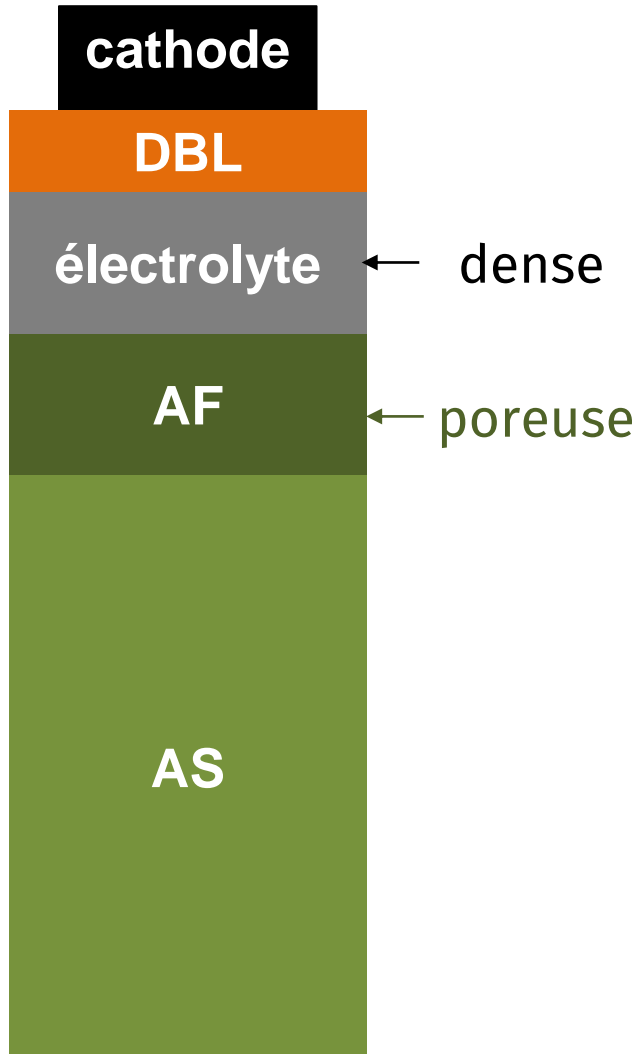
COULAGE SÉQUENTIEL BI-COUCHE



Configuration AS-SOFC

Assemblage de la cellule AS-SOFC

COULAGE SÉQUENTIEL BI-COUCHE

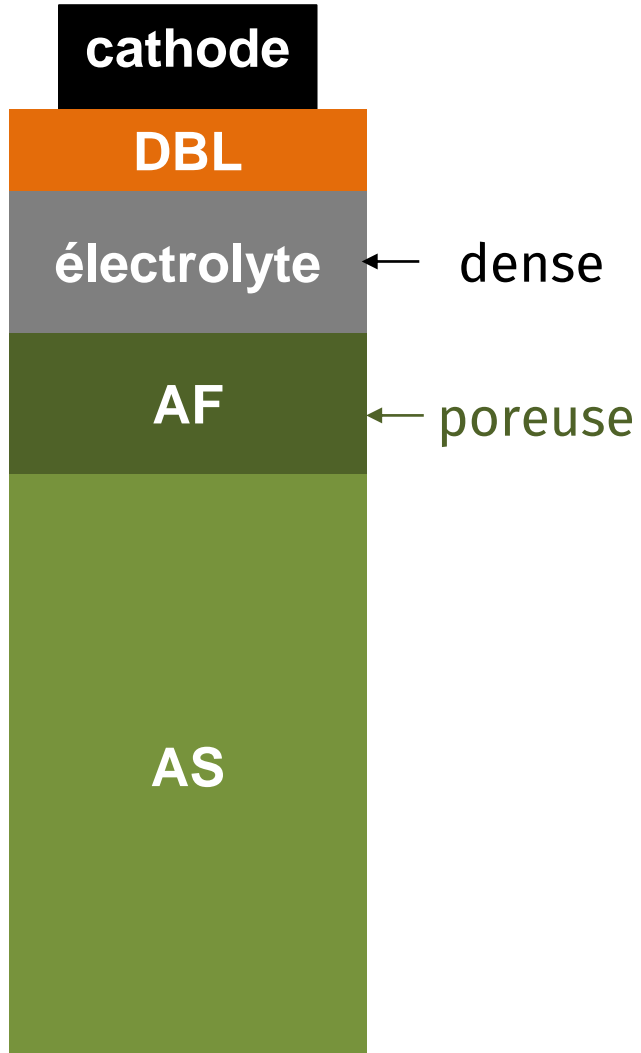


Configuration AS-SOFC

	Electrolyte [%m]	Anode fonctionnelle [%m]
Poudre 8YSZ	47,3	18,3
Poudre NiO	0	27,5
Solvant	34,0	35,6
Dispersant 1	1,2	1,4
Liant	8,5	8,3
Plastifiant	8,5	8,3
Tensio-actif	0,3	0,4
Antimousse	0,2	0,2

Assemblage de la cellule AS-SOFC

COULAGE SÉQUENTIEL BI-COUCHE



Configuration AS-SOFC

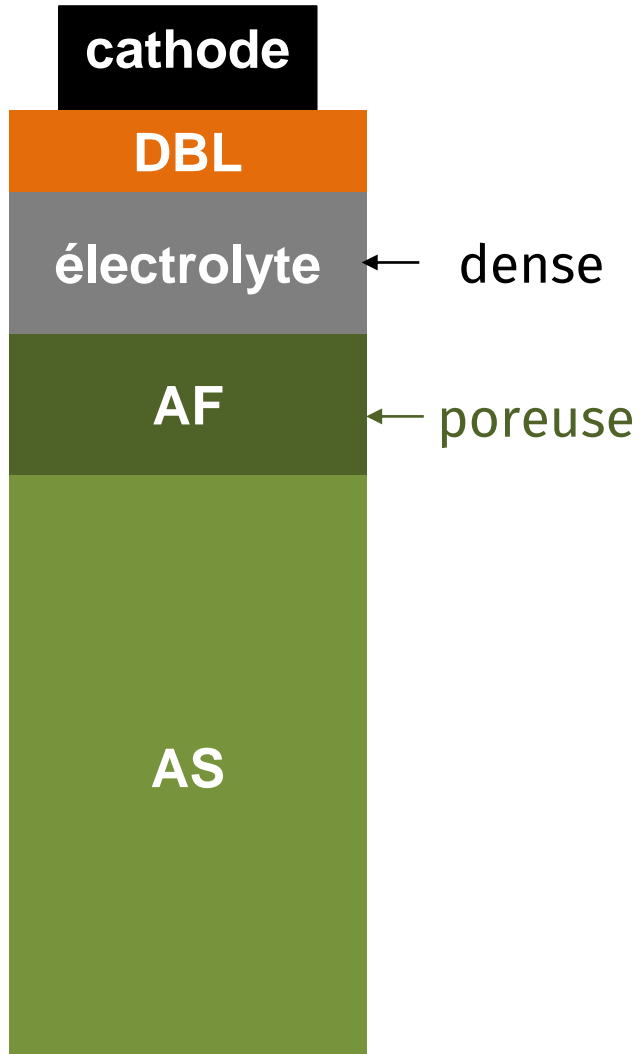
	Electrolyte [%m]	Anode fonctionnelle [%m]
Poudre 8YSZ	47,3	18,3
Poudre NiO	0	27,5
Solvant	34,0	35,6
Dispersant 1	1,2	1,4
Liant	8,5	8,3
Plastifiant	8,5	8,3
Tensio-actif	0,3	0,4
Antimousse	0,2	0,2

Barbotine pour l'anode :

- Ajout de NiO

Assemblage de la cellule AS-SOFC

COULAGE SÉQUENTIEL BI-COUCHE



Configuration AS-SOFC

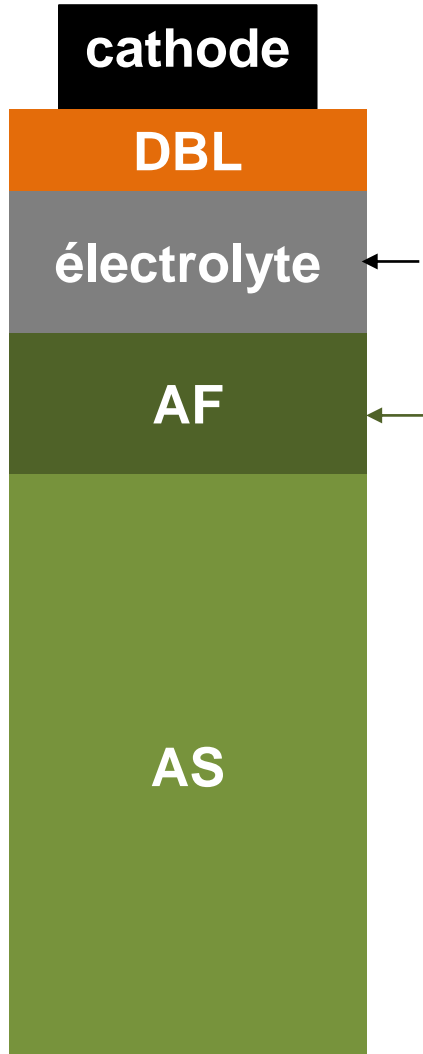
	Electrolyte [%m]	Anode fonctionnelle [%m]
Poudre 8YSZ	47,3	18,3
Poudre NiO	0	27,5
Solvant	34,0	35,6
Dispersant 1	1,2	1,4
Liant	8,5	8,3
Plastifiant	8,5	8,3
Tensio-actif	0,3	0,4
Antimousse	0,2	0,2

Barbotine pour l'anode :

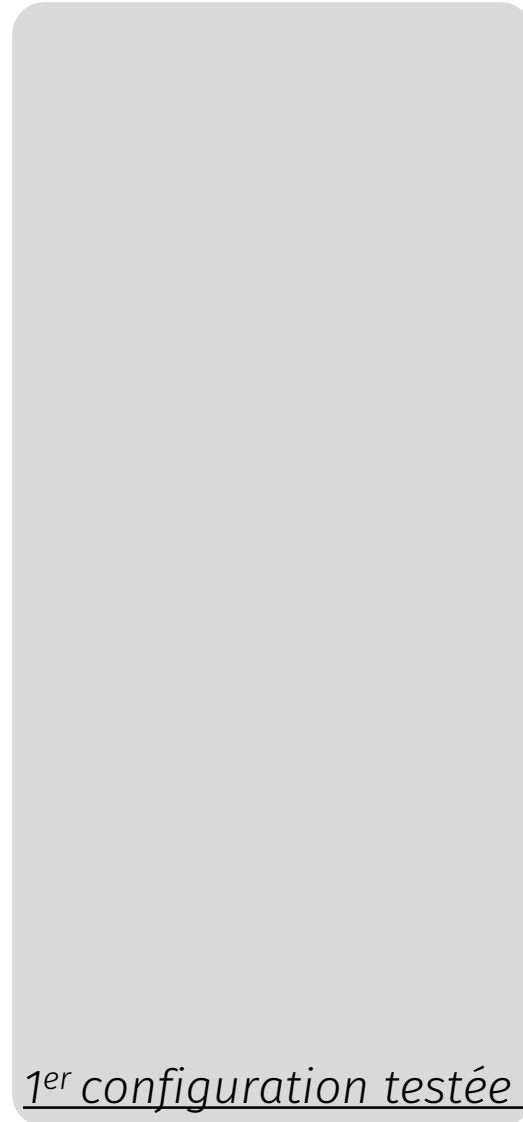
- Ajout de NiO
- Conservation ratio organiques/poudre/eau
- Quantité poudre diminuée = gain de porosité

Assemblage de la cellule AS-SOFC

COULAGE SÉQUENTIEL BI-COUCHE



Configuration AS-SOFC

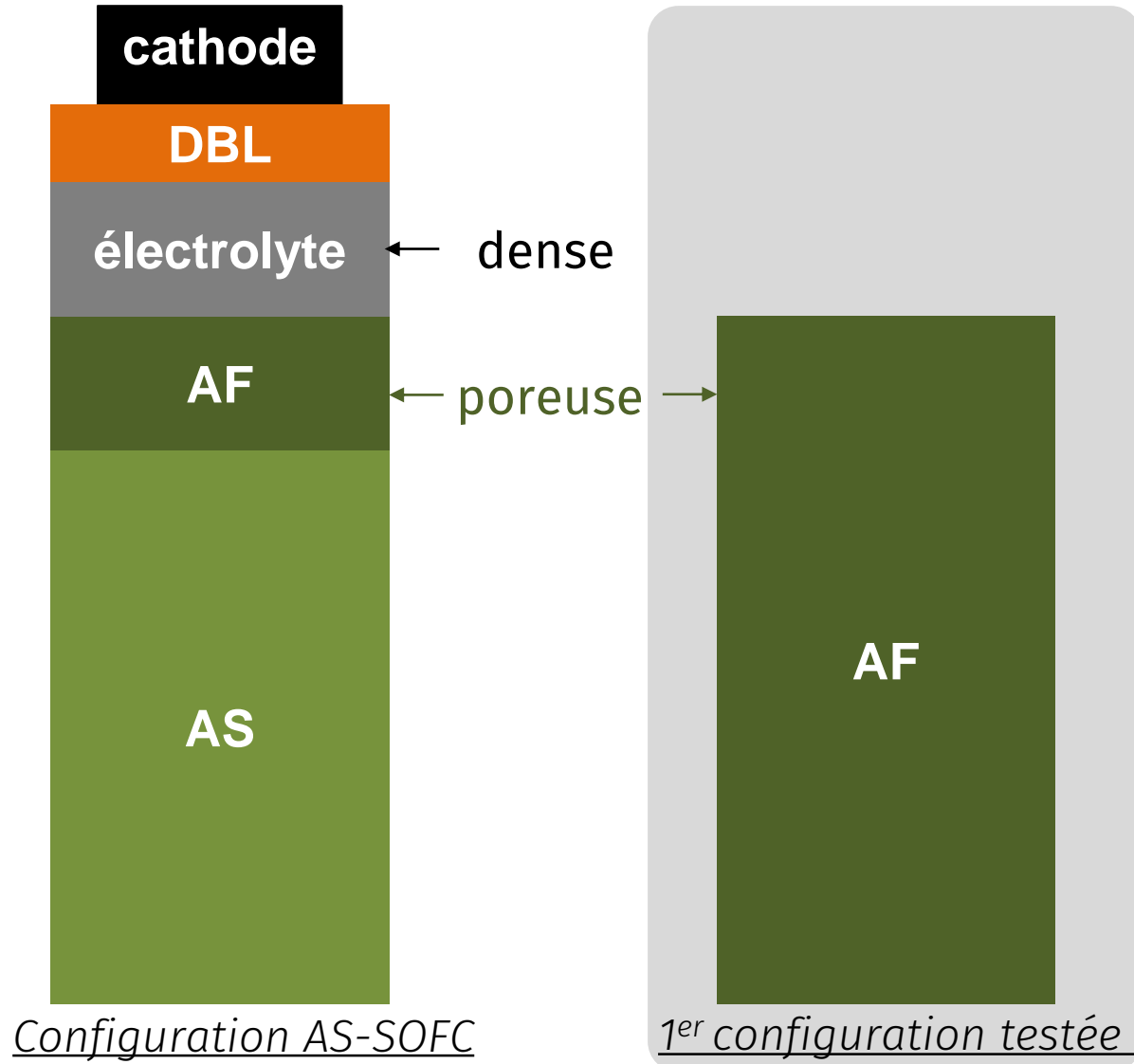


1^{er} configuration testée

1^{ère} configuration testée avec le **cocoulage** des barbotines d'anode fonctionnelle et d'électrolyte

Assemblage de la cellule AS-SOFC

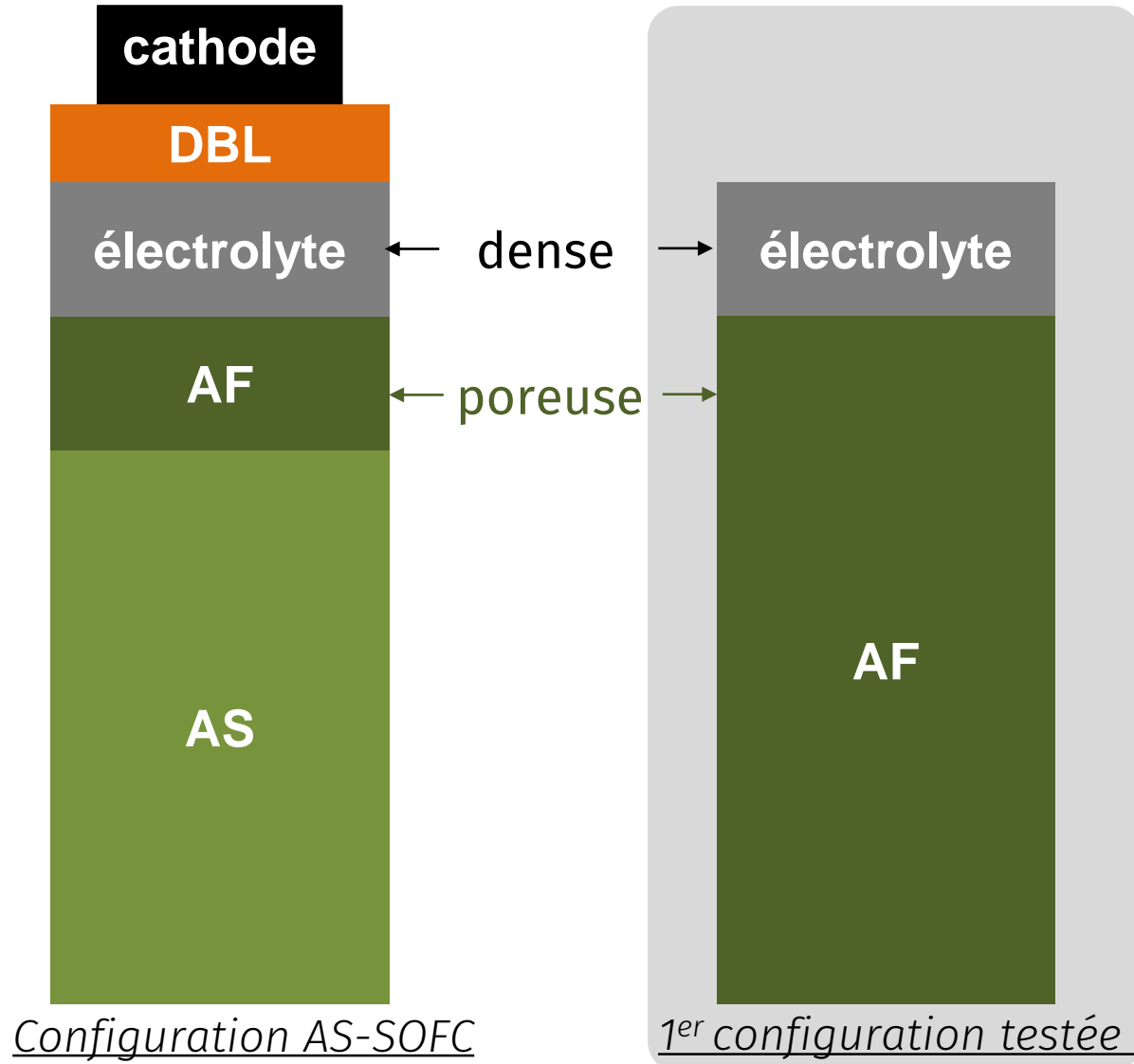
COULAGE SÉQUENTIEL BI-COUCHE



1^{ère} configuration testée avec le **cocoulage** des barbotines d'anode fonctionnelle et d'électrolyte

Assemblage de la cellule AS-SOFC

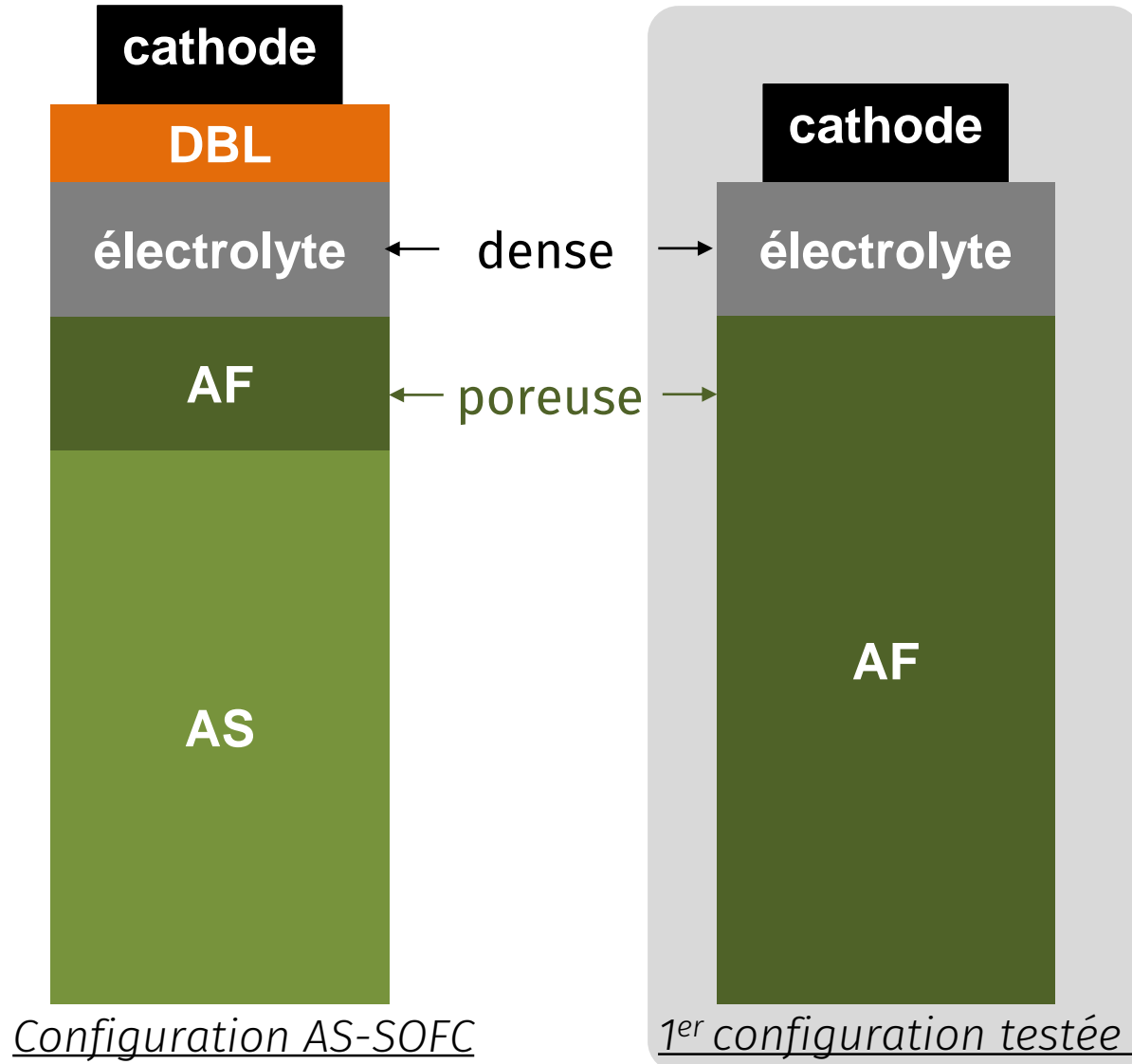
COULAGE SÉQUENTIEL BI-COUCHE



1^{ère} configuration testée avec le **cocoulage** des barbotines d'anode fonctionnelle et d'électrolyte

Assemblage de la cellule AS-SOFC

COULAGE SÉQUENTIEL BI-COUCHE

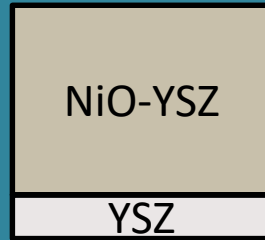


1^{ère} configuration testée avec le **cocoulage** des barbotines d'anode fonctionnelle et d'électrolyte

Assemblage de la cellule AS-SOFC

COULAGE SÉQUENTIEL BI-COUCHE

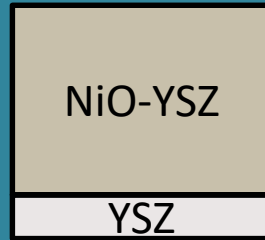
Coulage séquentiel (2 couches)



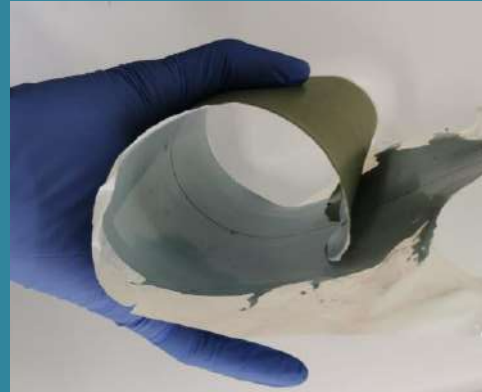
Assemblage de la cellule AS-SOFC

COULAGE SÉQUENTIEL BI-COUCHE

Coulage séquentiel (2 couches)



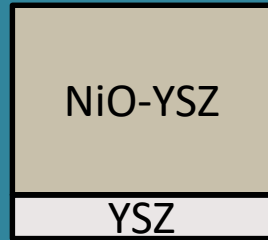
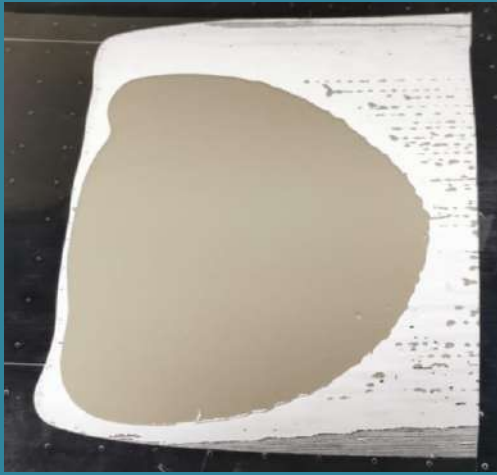
Séchage T_{amb}



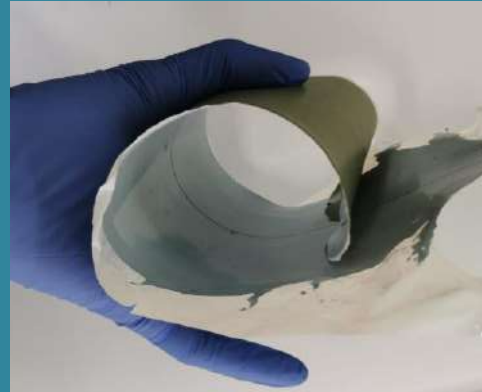
Assemblage de la cellule AS-SOFC

COULAGE SÉQUENTIEL BI-COUCHE

Coulage séquentiel (2 couches)



Séchage T_{amb}

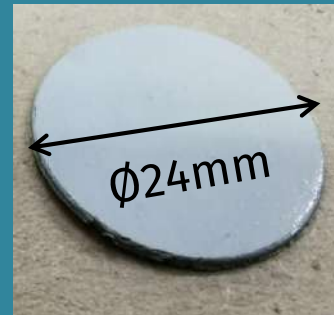


Découpage

Côté anode



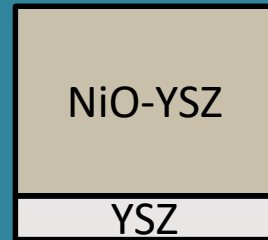
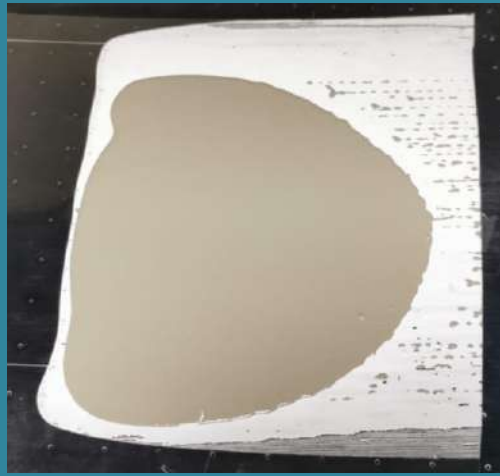
Côté 8YSZ



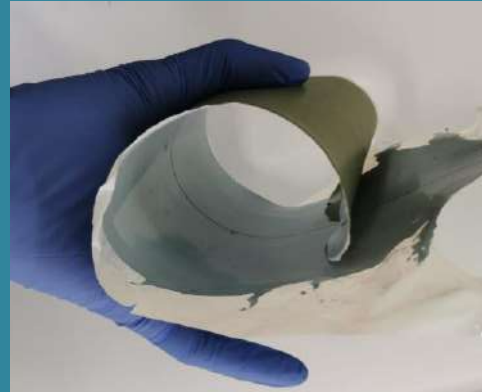
Assemblage de la cellule AS-SOFC

COULAGE SÉQUENTIEL BI-COUCHE

Coulage séquentiel (2 couches)



Séchage T_{amb}

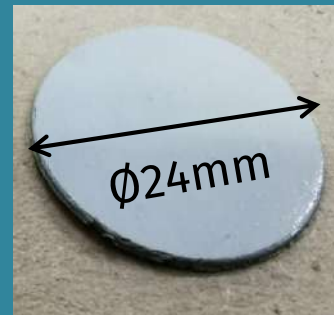


Découpage

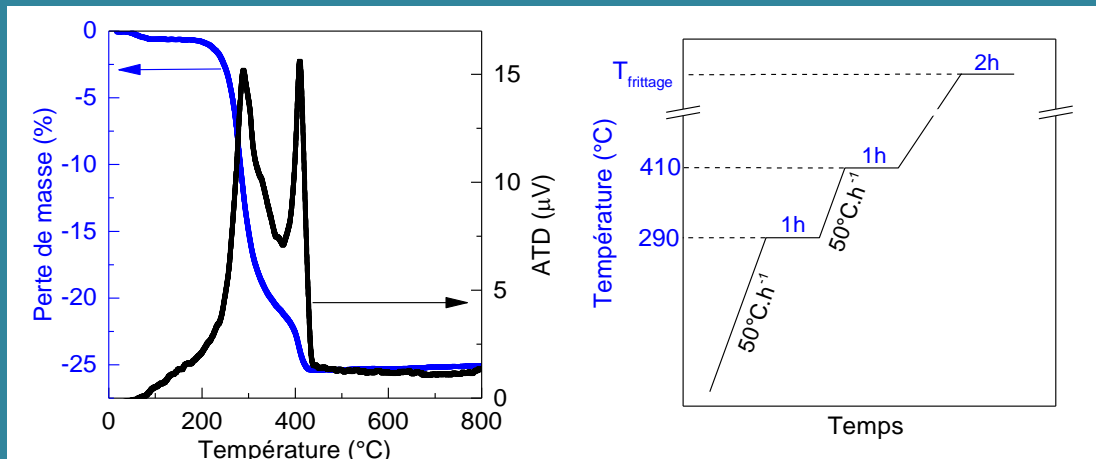
Côté anode



Côté 8YSZ



Déliantage et frittage sous charge poreuse (2 g/cm²)

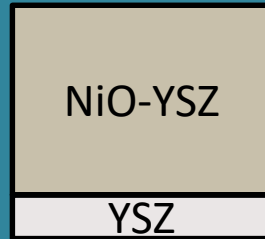


Définition du profil de déliantage par ATG de bandes sèches

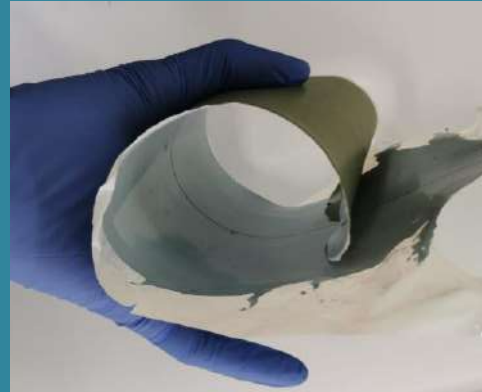
Assemblage de la cellule AS-SOFC

COULAGE SÉQUENTIEL BI-COUCHE

Coulage séquentiel (2 couches)



Séchage T_{amb}

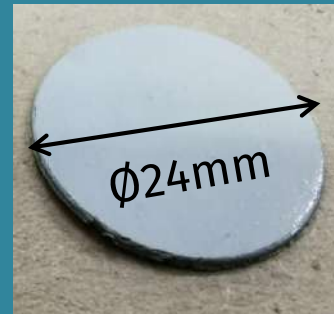


Découpage

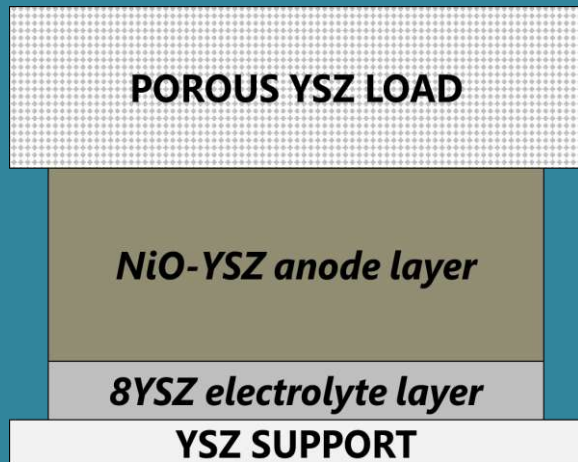
Côté anode



Côté 8YSZ



Déliantage et frittage sous charge poreuse (2 g/cm^2)



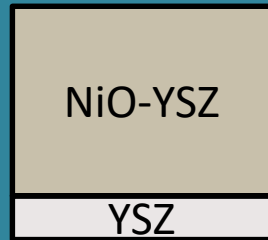
Utilisation charge poreuse

- Evite déformation verticale
- Permet le retrait = densification ($\Delta\phi=30\%$)
- Elimination gaz via porosité

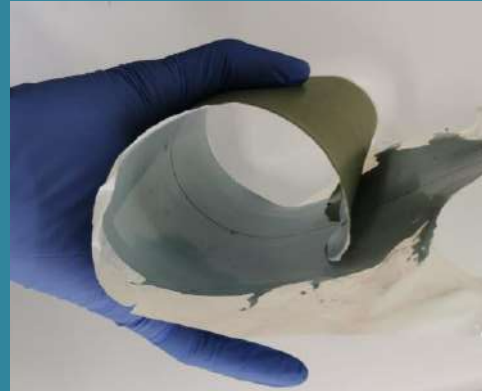
Assemblage de la cellule AS-SOFC

COULAGE SÉQUENTIEL BI-COUCHE

Coulage séquentiel (2 couches)



Séchage T_{amb}

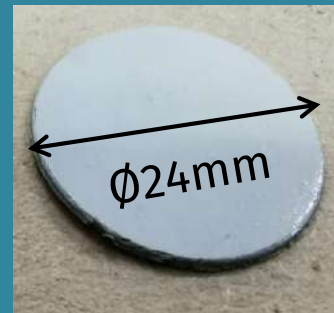


Découpage

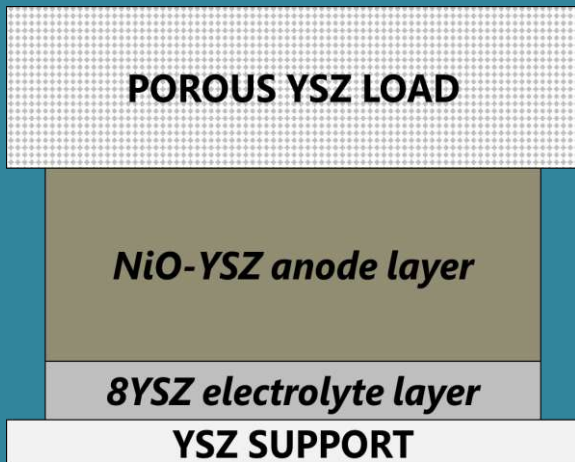
Côté anode



Côté 8YSZ



Déliantage et frittage sous charge poreuse (2 g/cm^2)



sans charge

avec charge

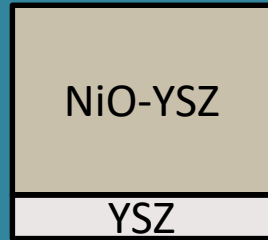
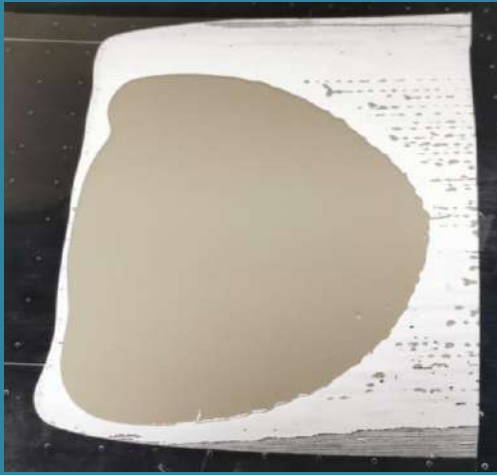
Utilisation charge poreuse

- Evite déformation verticale
- Permet le retrait = densification ($\Delta\phi=30\%$)
- Elimination gaz via porosité

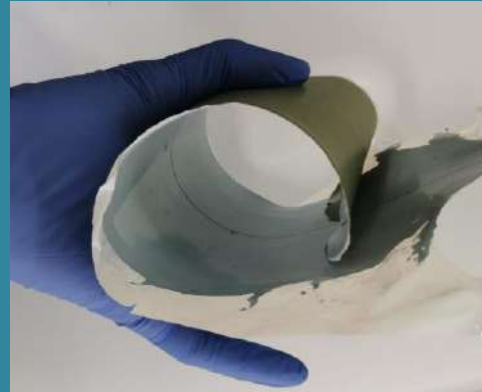
Assemblage de la cellule AS-SOFC

COULAGE SÉQUENTIEL BI-COUCHE

Coulage séquentiel (2 couches)



Séchage T_{amb}

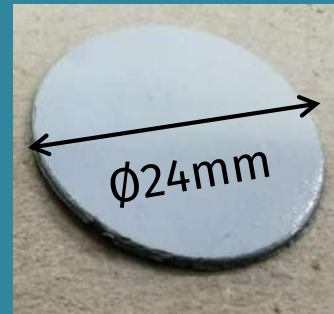


Découpage

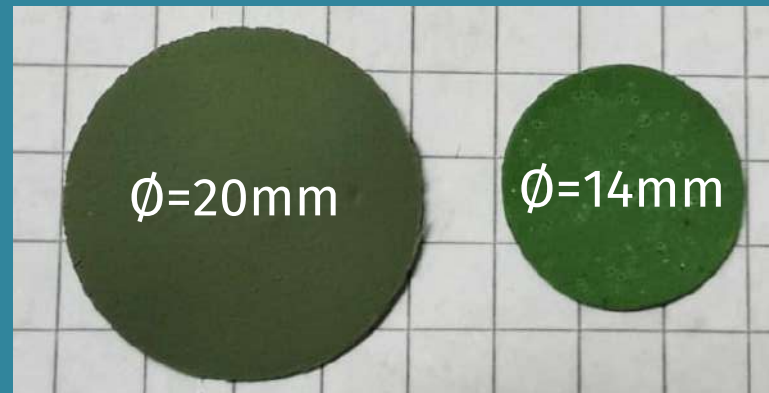
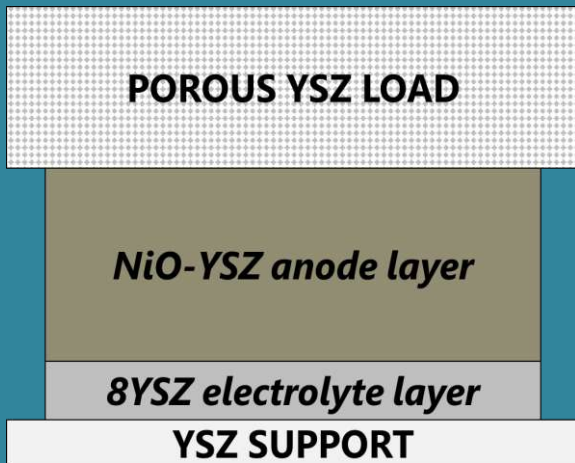
Côté anode



Côté 8YSZ



Déliantage et frittage sous charge poreuse (2 g/cm^2)



cru

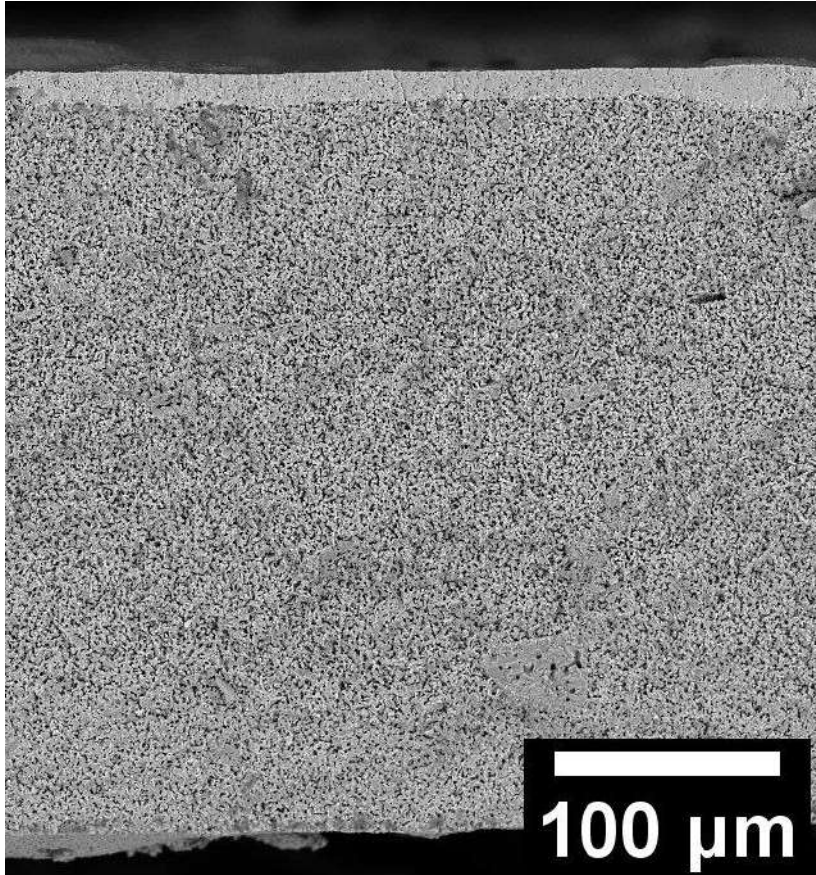
fritté

Utilisation charge poreuse

- Evite déformation verticale
- Permet le retrait = densification ($\Delta\phi=30\%$)
- Elimination gaz via porosité

Assemblage de la cellule AS-SOFC

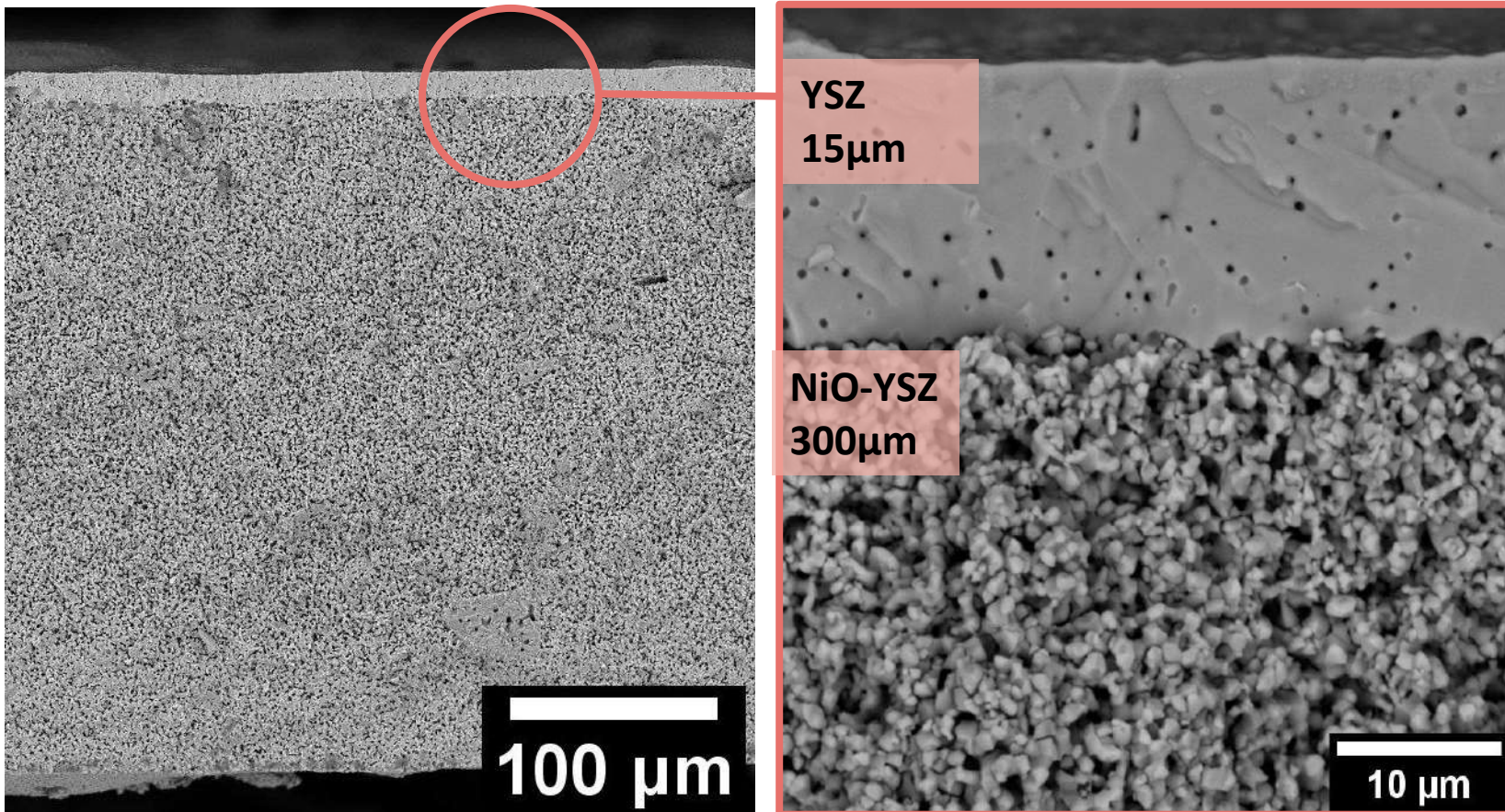
CARACTÉRISATIONS MICROSTRUCTURALES DU BI-COUCHE



Images MEB : Demi-cellule cofrittée à 1500°C
2h avec charge 2g/cm²

Assemblage de la cellule AS-SOFC

CARACTÉRISATIONS MICROSTRUCTURALES DU BI-COUCHE

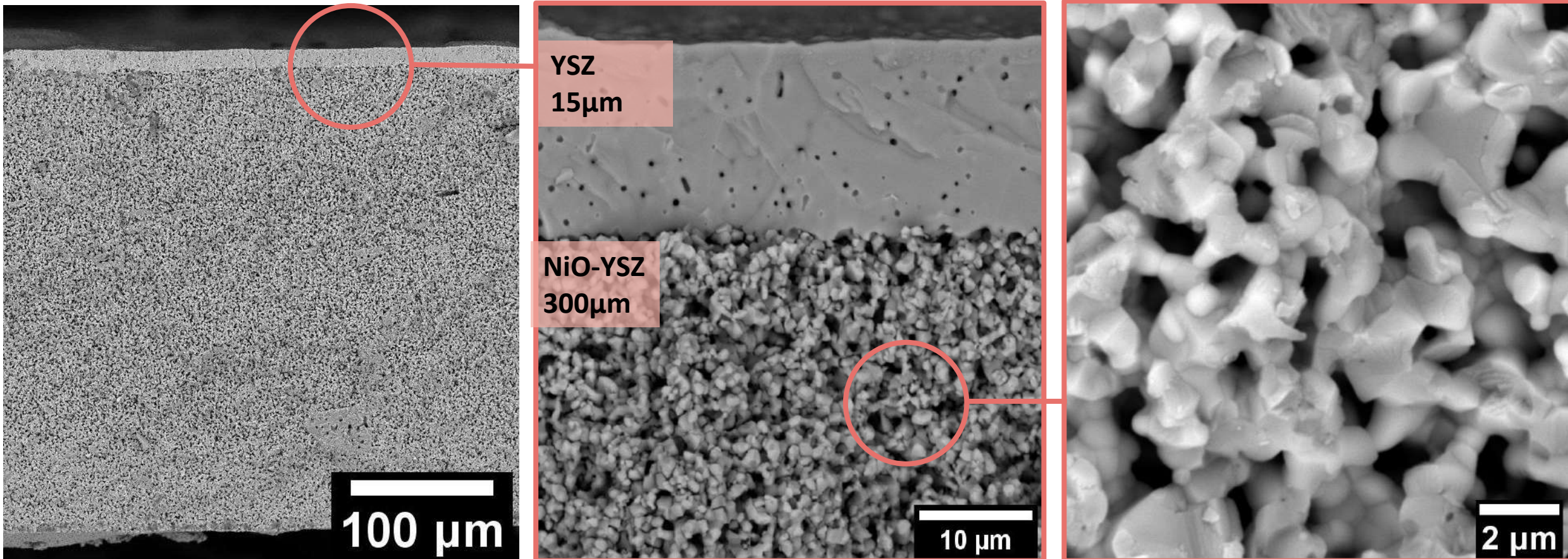


*Images MEB : Demi-cellule cofrittée à 1500°C
2h avec charge 2g/cm²*

- Electrolyte dense

Assemblage de la cellule AS-SOFC

CARACTÉRISATIONS MICROSTRUCTURALES DU BI-COUCHE



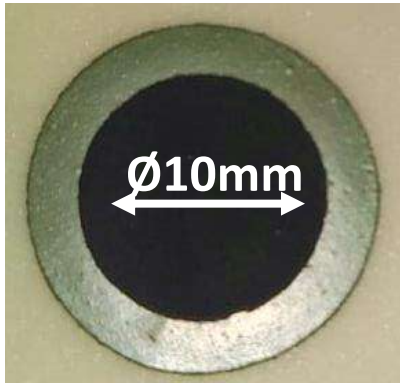
*Images MEB : Demi-cellule cofrittée à 1500°C
2h avec charge 2g/cm²*

- Electrolyte dense
- NiO-8YSZ poreux
- Interface bien délimitée et sans délamination

Assemblage de la cellule AS-SOFC

DÉPÔT D'UNE COUCHE CATHODIQUE PAR SÉRIGRAPHIE

- Sérigraphie encre chargée à 60%_m en poudre (94%_m terpinéol + 6%_m éthycellulose)
- Consolidation 1150°C 2h



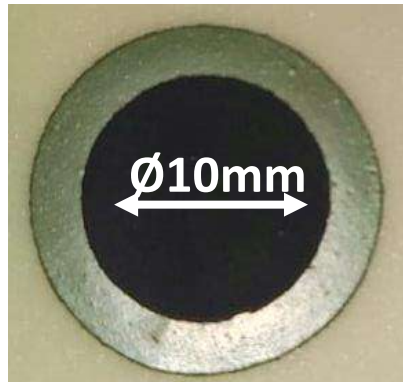
Anode \varnothing 20mm
Cathode \varnothing 10mm

Assemblage de la cellule AS-SOFC

DÉPÔT D'UNE COUCHE CATHODIQUE PAR SÉRIGRAPHIE

- Sérigraphie encre chargée à 60%_m en poudre
(94%_m terpinéol + 6%_m éthycellulose)

- Consolidation 1150°C 2h



Anode $\varnothing 20\text{mm}$
Cathode $\varnothing 10\text{mm}$

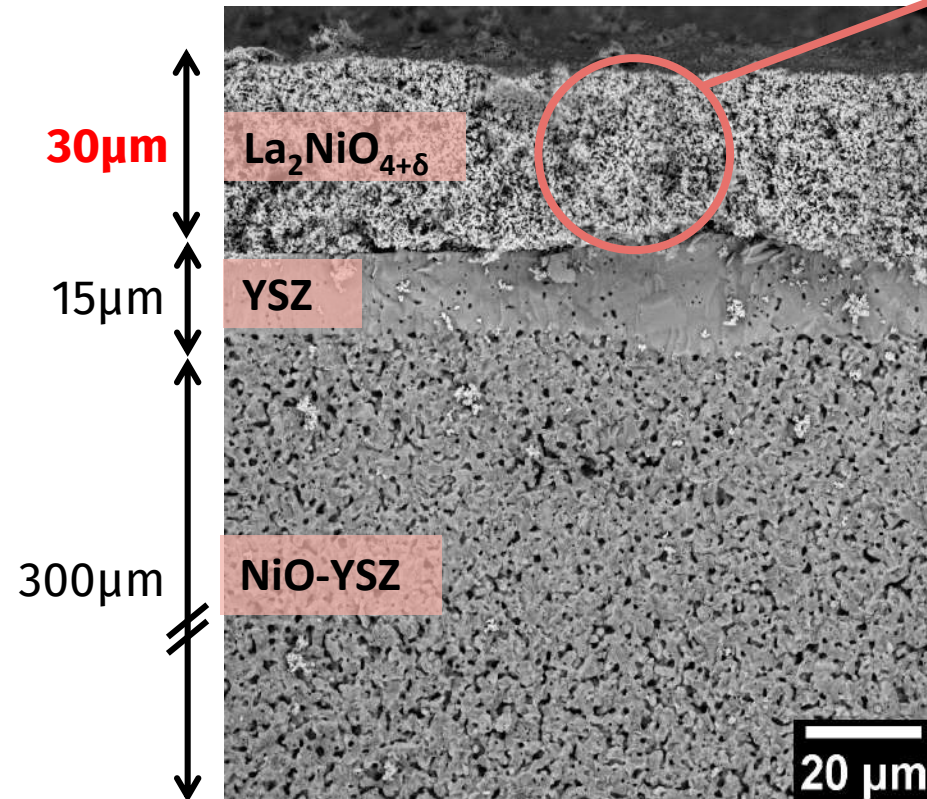
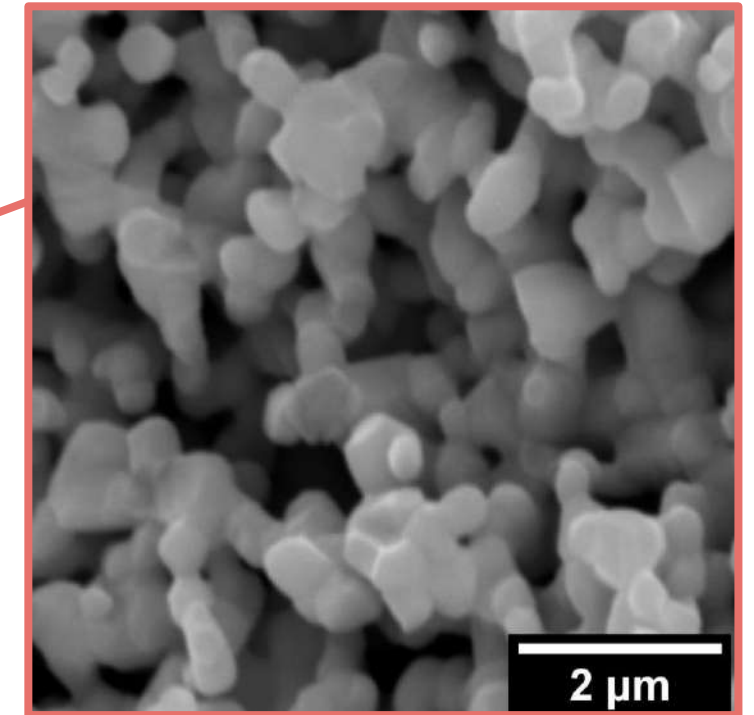


Image MEB : section de la cellule

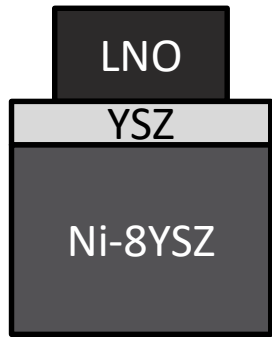


Couche **poreuse et continue**
de LNO

Assemblage de la cellule AS-SOFC

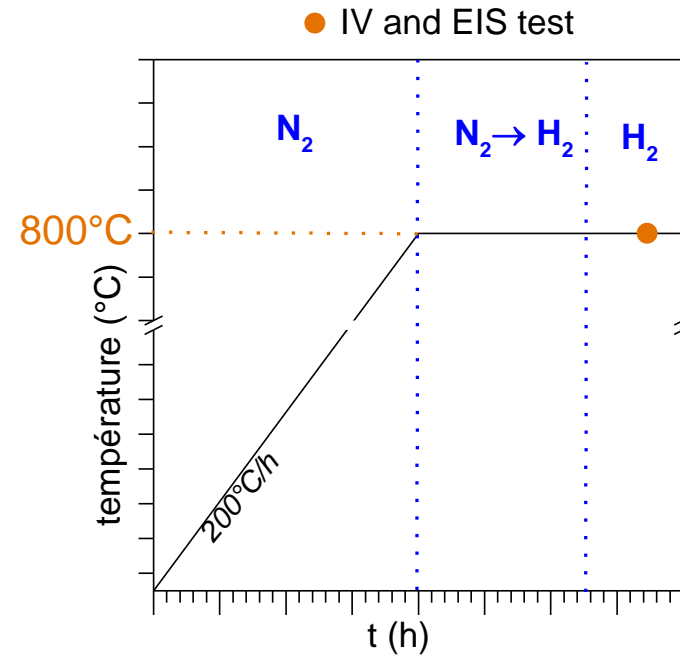
CARACTÉRISATIONS ÉLECTROCHIMIQUES

Fiaxell
SOFC Technologies™



Conditions :

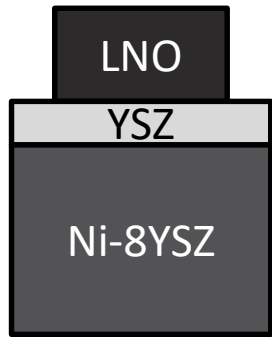
- Côté cathode : Air + grille d'or
- Côté anode : H₂ + mousse Ni



Assemblage de la cellule AS-SOFC

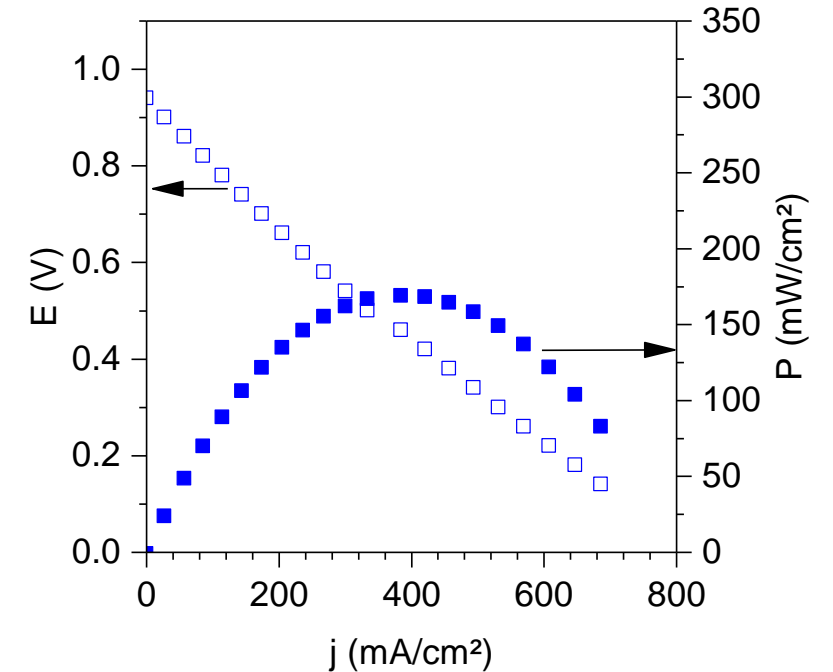
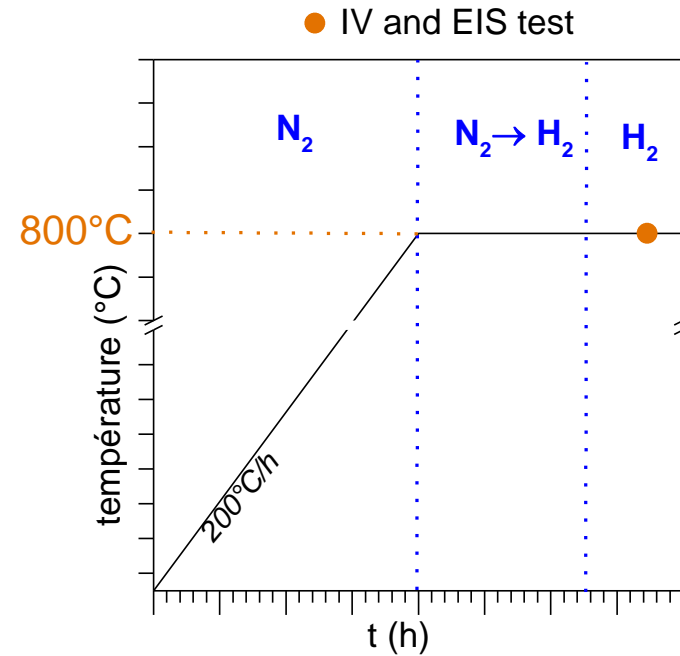
CARACTÉRISATIONS ÉLECTROCHIMIQUES

Fiaxell
SOFC Technologies™



Conditions :

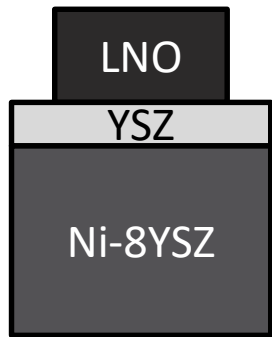
- Côté cathode : Air + grille d'or
- Côté anode : H₂ + mousse Ni



Assemblage de la cellule AS-SOFC

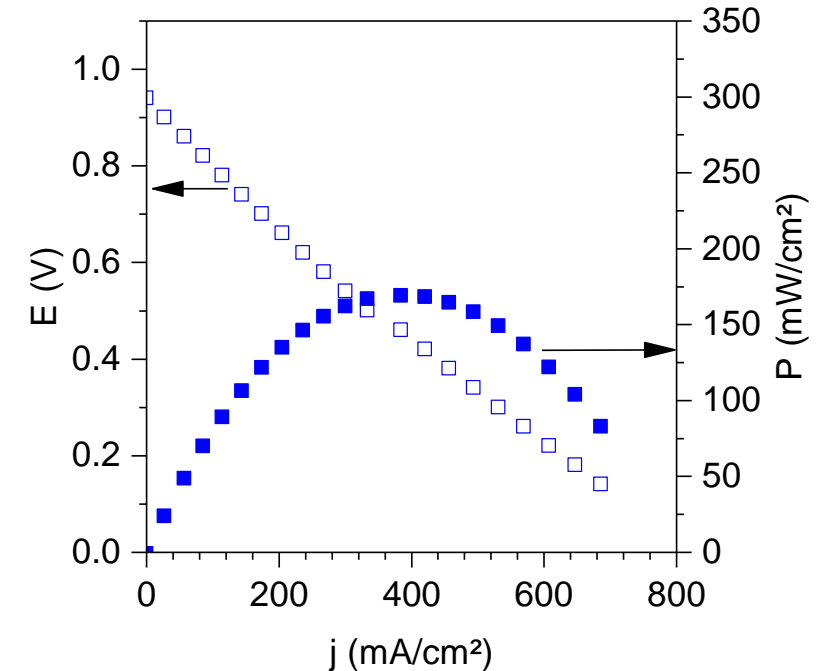
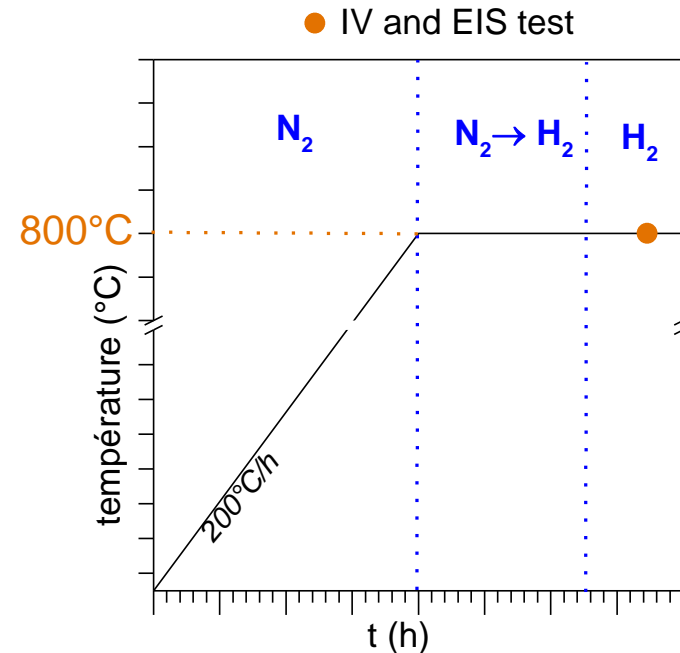
CARACTÉRISATIONS ÉLECTROCHIMIQUES

Fiaxell
SOFC Technologies™



Conditions :

- Côté cathode : Air + grille d'or
- Côté anode : H₂ + mousse Ni



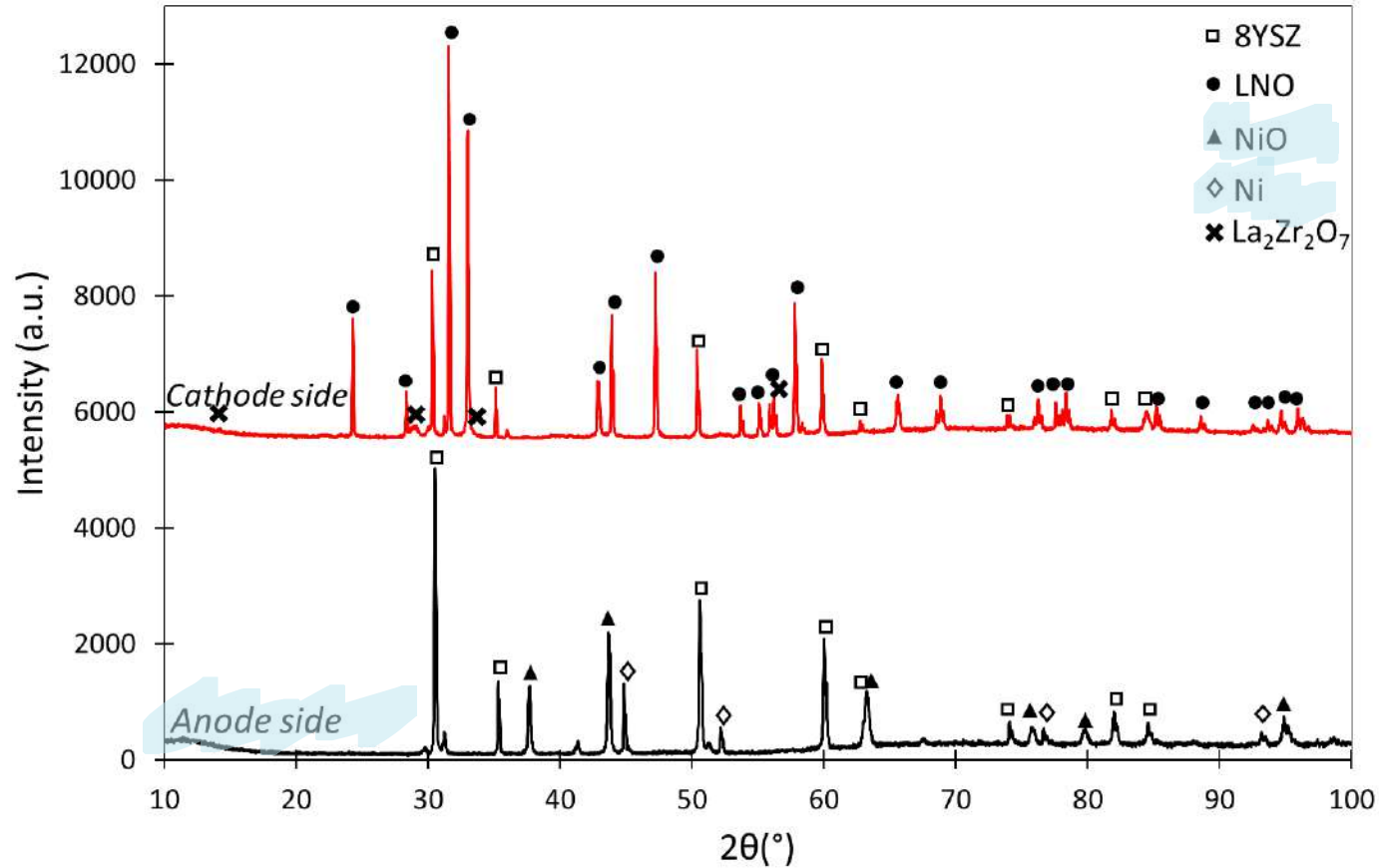
Densité de puissance max = 170mW/cm²

- Problèmes de scellement banc
- Mais protocole de co-coulage validé

→ Procédé à développer pour ajouter les couches de DBL et anode structurale

Assemblage de la cellule AS-SOFC

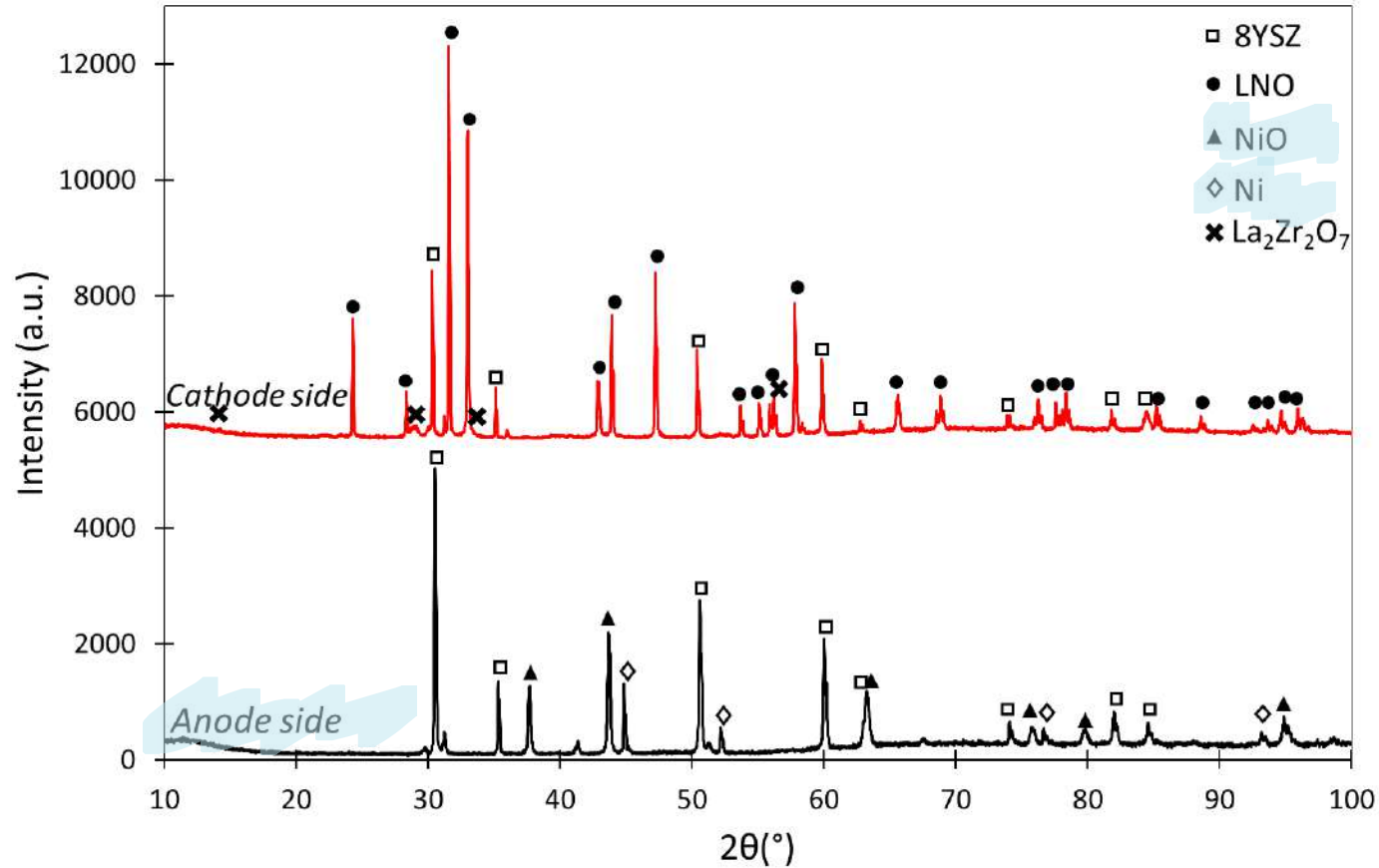
CARACTÉRISATIONS POST-MORTEM



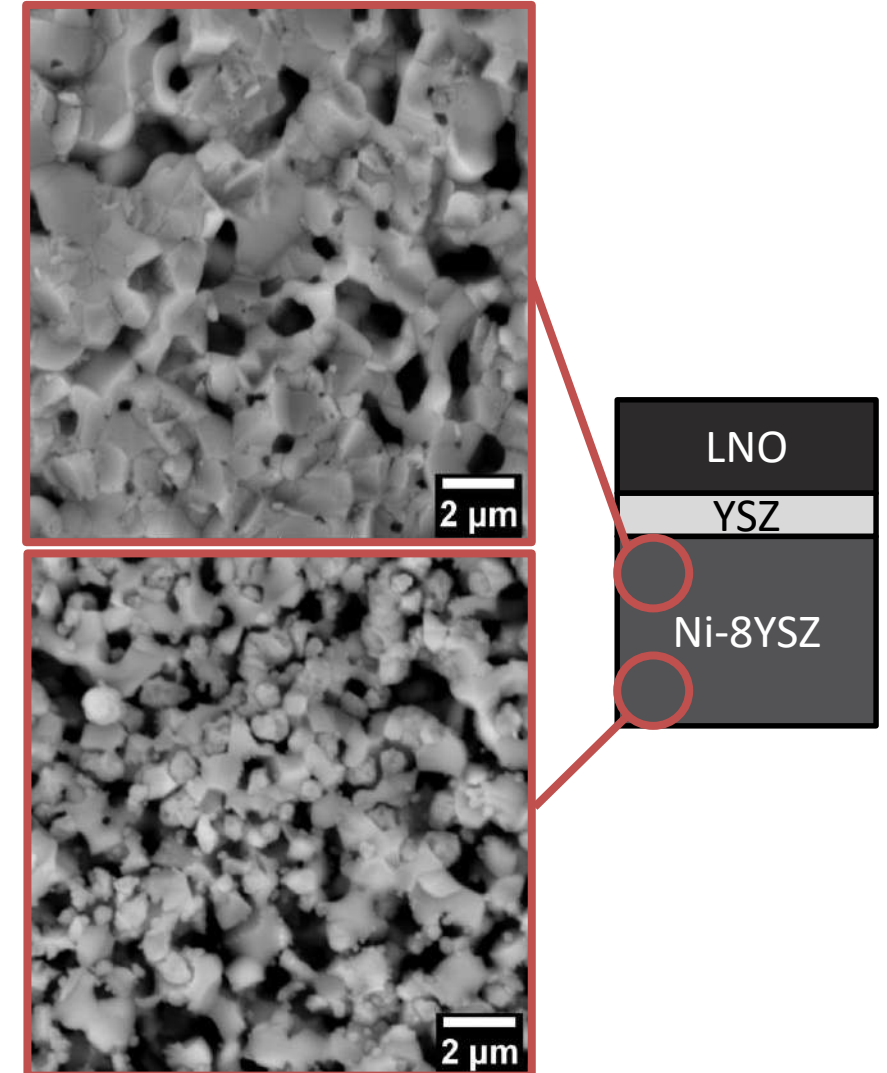
NiO résiduel

Assemblage de la cellule AS-SOFC

CARACTÉRISATIONS POST-MORTEM

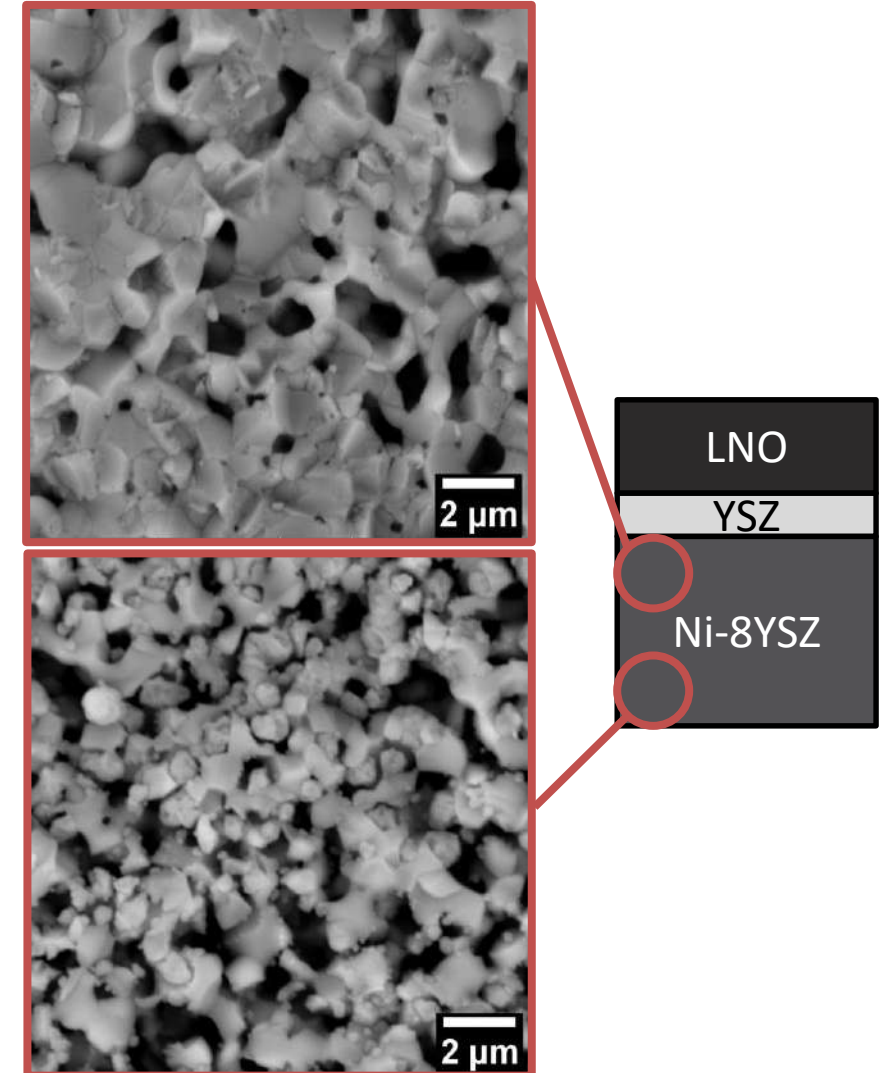
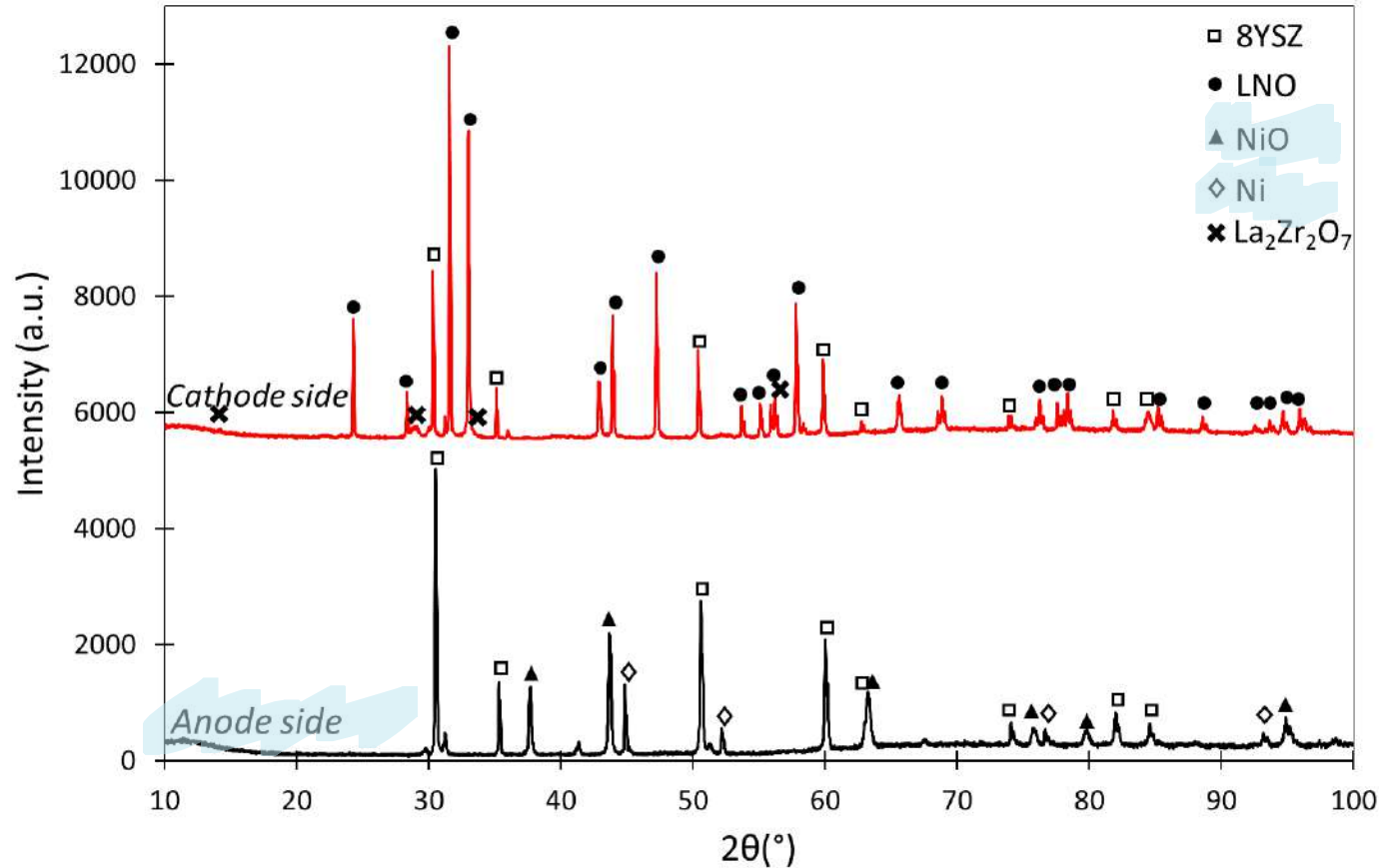


NiO résiduel + gradient de microstructure



Assemblage de la cellule AS-SOFC

CARACTÉRISATIONS POST-MORTEM

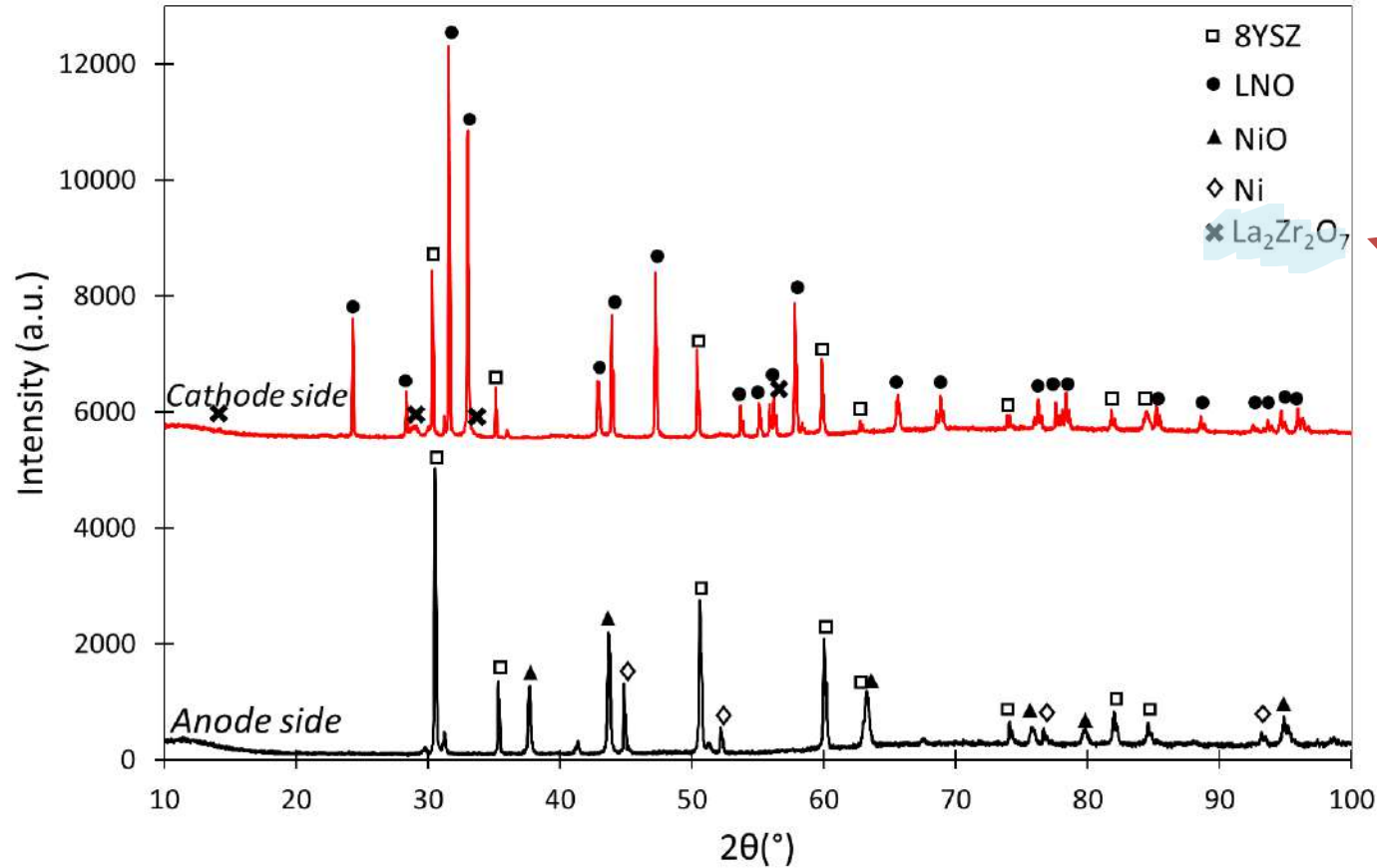


NiO résiduel + gradient de microstructure

- Scellement inefficace avec cellules boutons
- Anode structurale à ajouter

Assemblage de la cellule AS-SOFC

CARACTÉRISATIONS POST-MORTEM

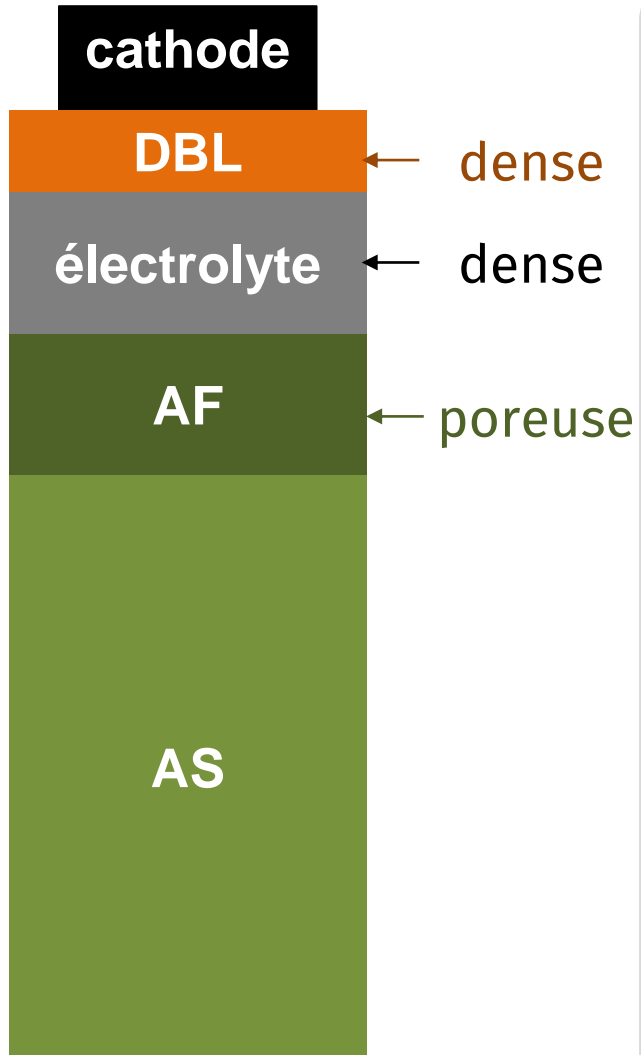


La₂Zr₂O₇ = phase isolante
= augmentation de la résistance

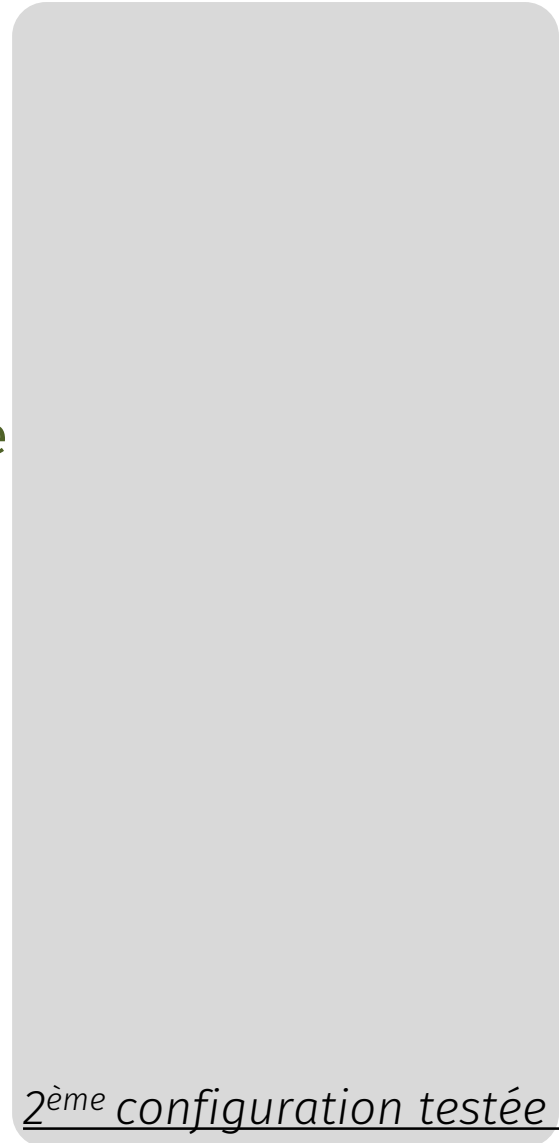
→ Ajout de la couche DBL nécessaire

Assemblage de la cellule AS-SOFC

AJOUT DE LA COUCHE BARRIÈRE DE DIFFUSION



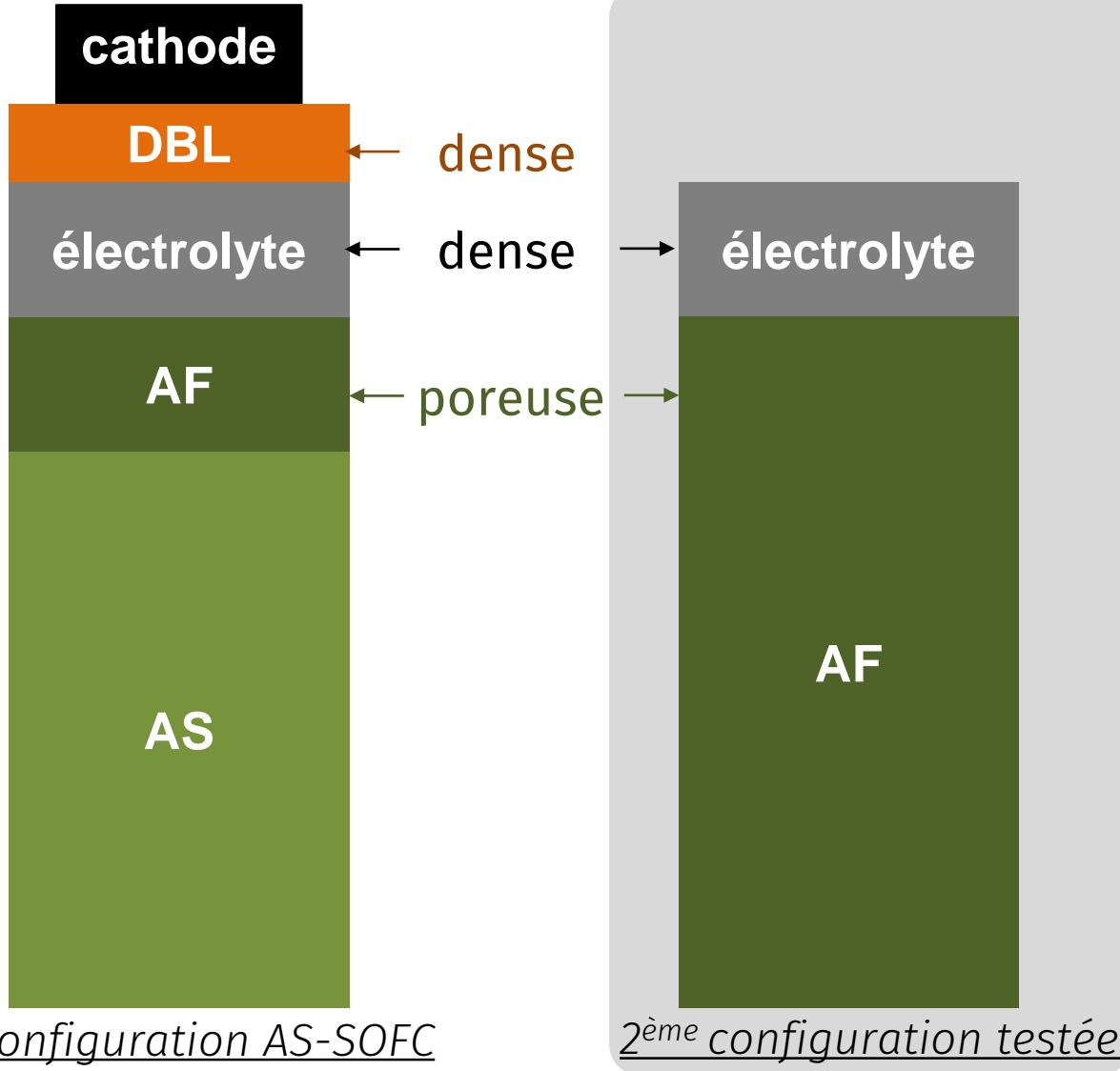
Configuration AS-SOFC



2^{ème} configuration testée

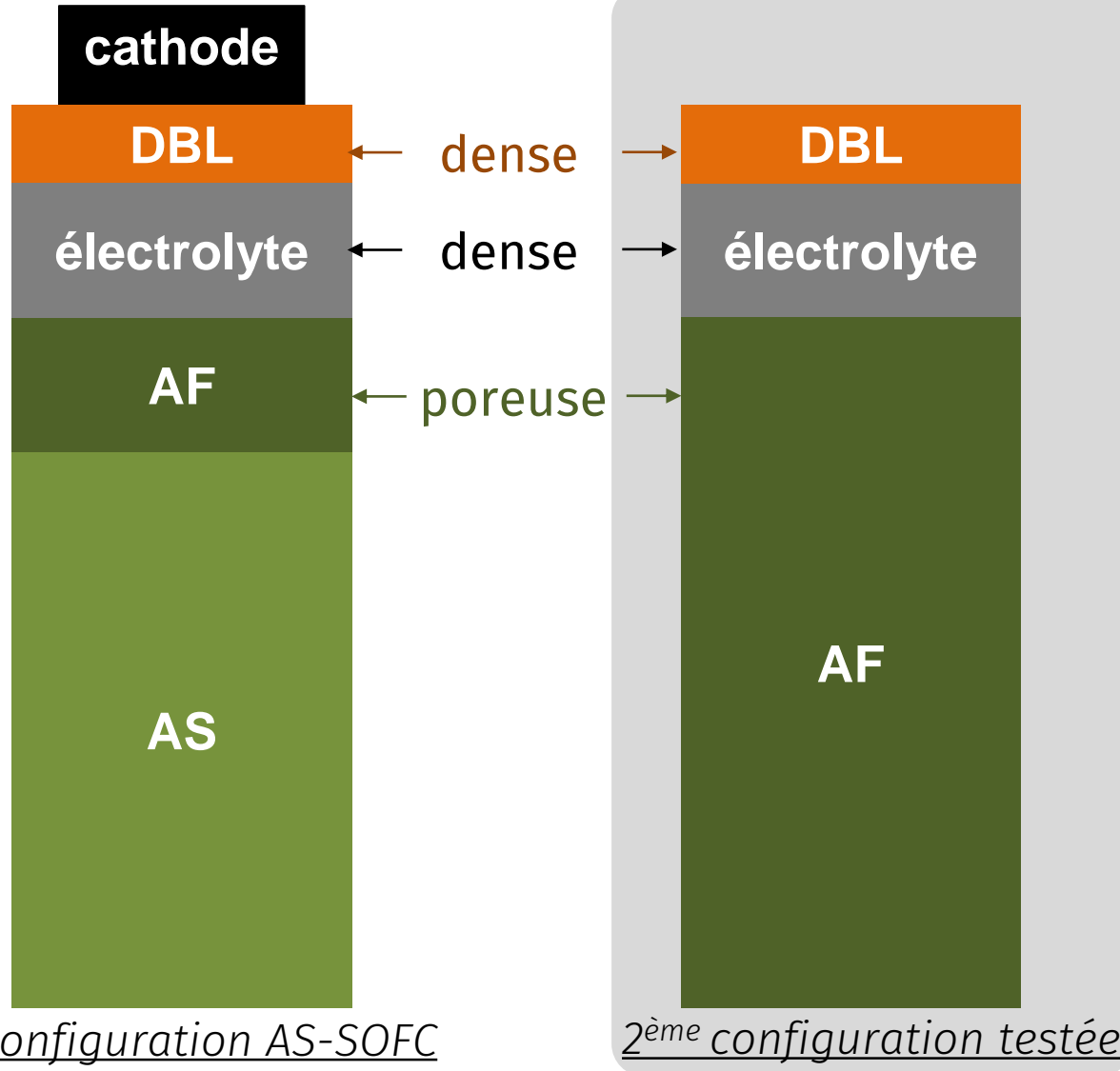
Assemblage de la cellule AS-SOFC

AJOUT DE LA COUCHE BARRIÈRE DE DIFFUSION



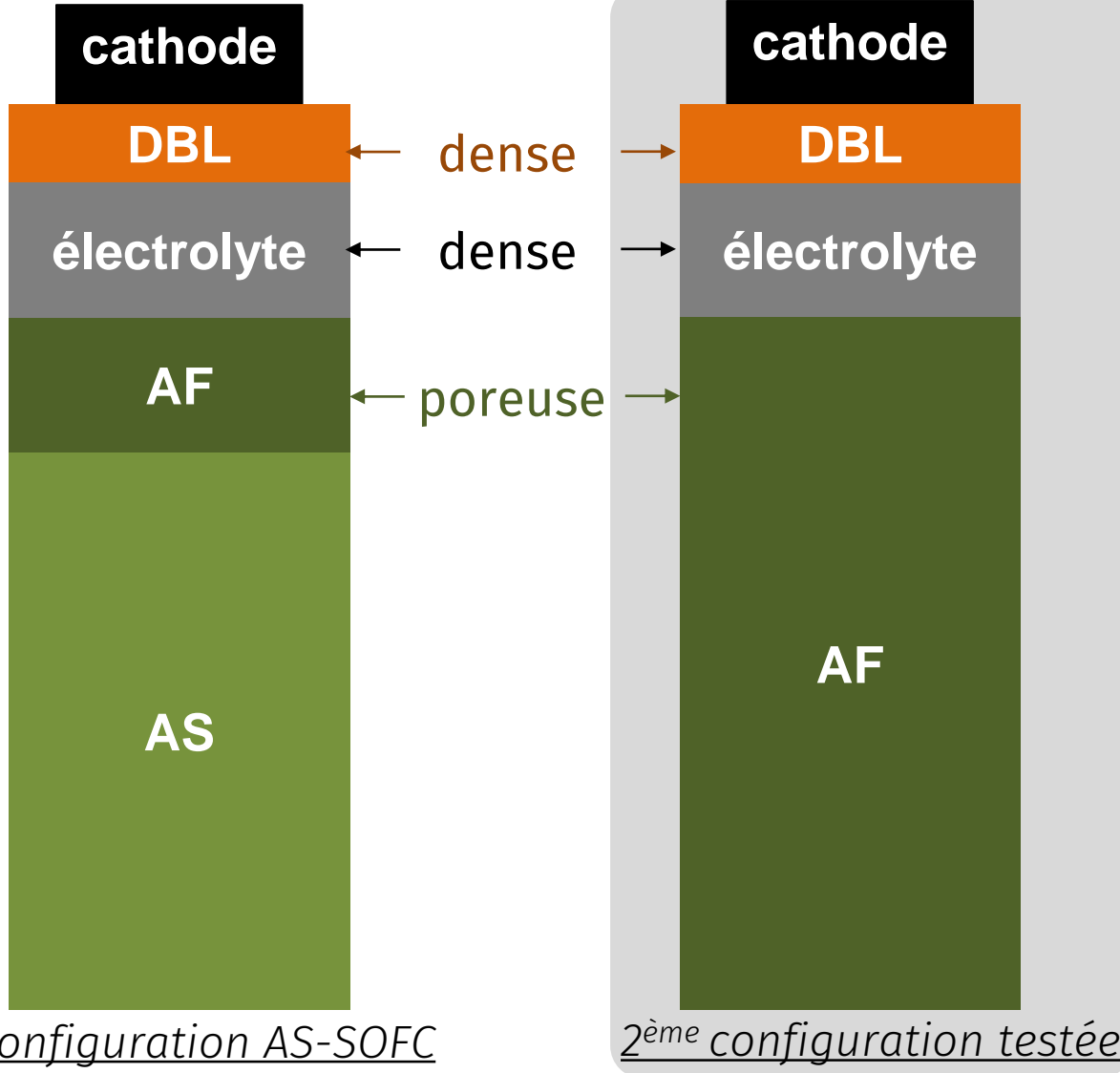
Assemblage de la cellule AS-SOFC

AJOUT DE LA COUCHE BARRIÈRE DE DIFFUSION



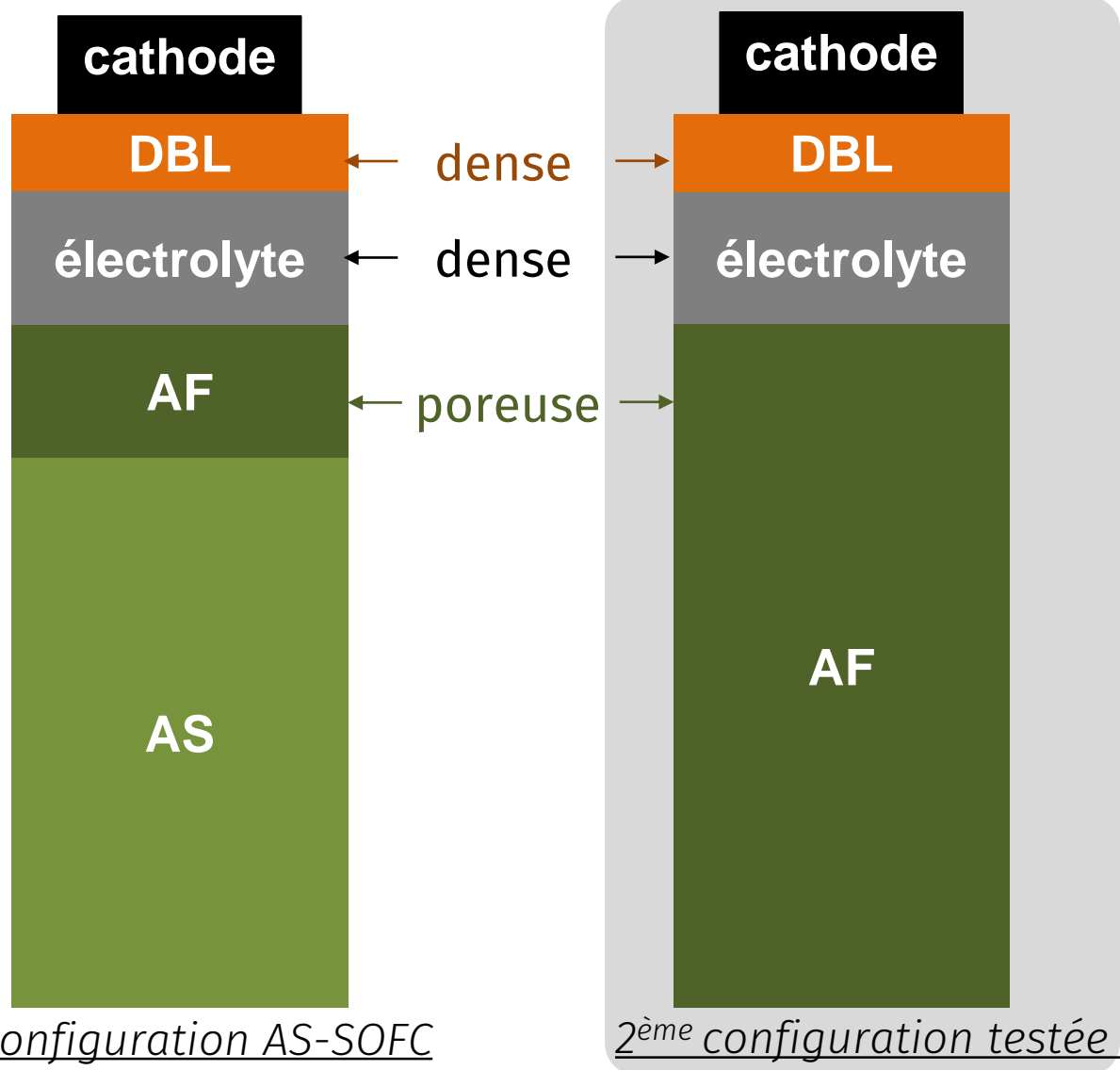
Assemblage de la cellule AS-SOFC

AJOUT DE LA COUCHE BARRIÈRE DE DIFFUSION



Assemblage de la cellule AS-SOFC

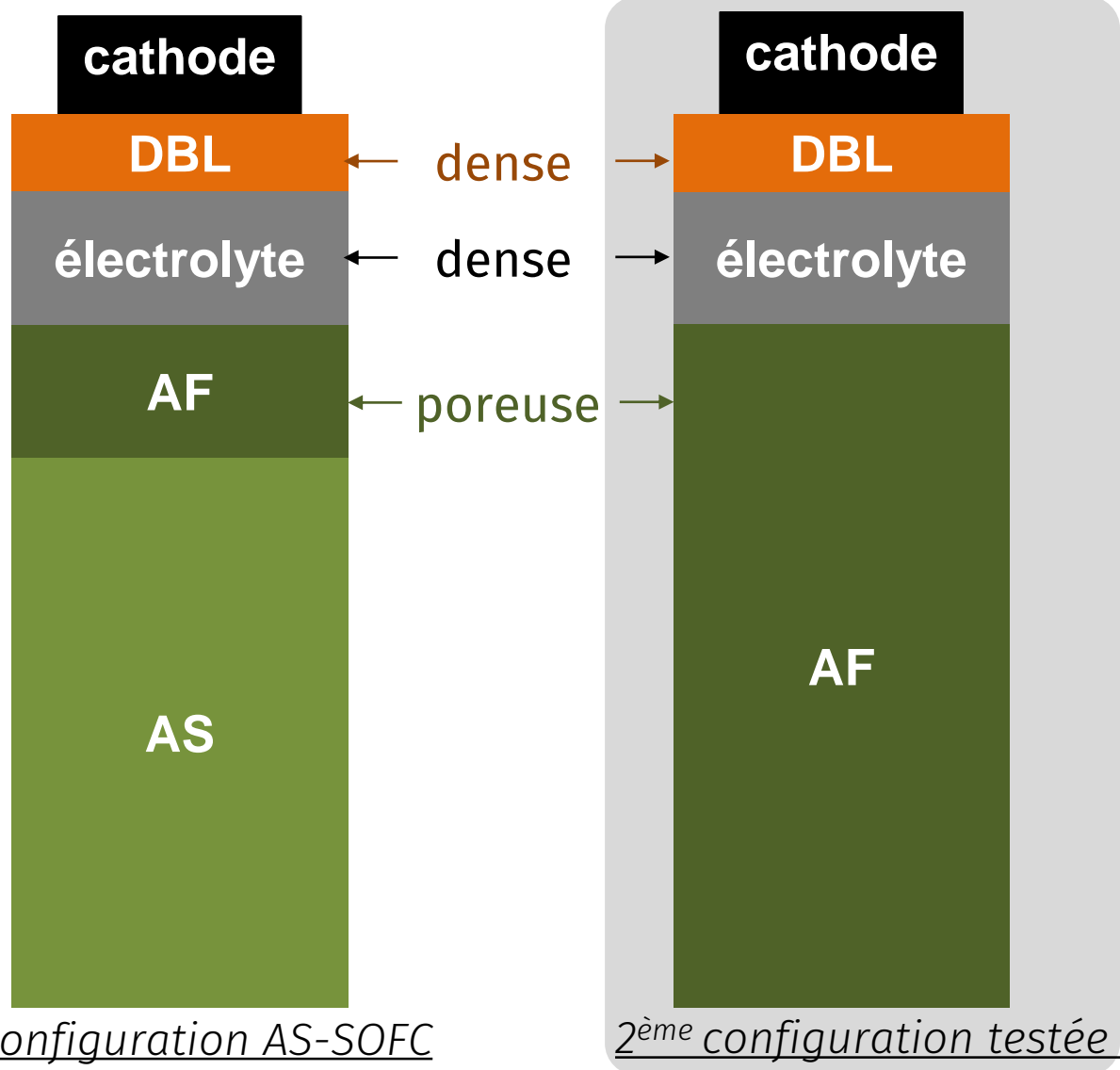
AJOUT DE LA COUCHE BARRIÈRE DE DIFFUSION



	Electrolyte [%m]	DBL [%m]
Poudre 8YSZ	47,3	0
Poudre 10CGO	0	49,0
Solvant	34,0	32,1
Dispersant 1	1,2	0,8
Liant	8,5	8,8
Plastifiant	8,5	8,8
Tensio-actif	0,3	0,2
Antimousse	0,2	0,2

Assemblage de la cellule AS-SOFC

AJOUT DE LA COUCHE BARRIÈRE DE DIFFUSION



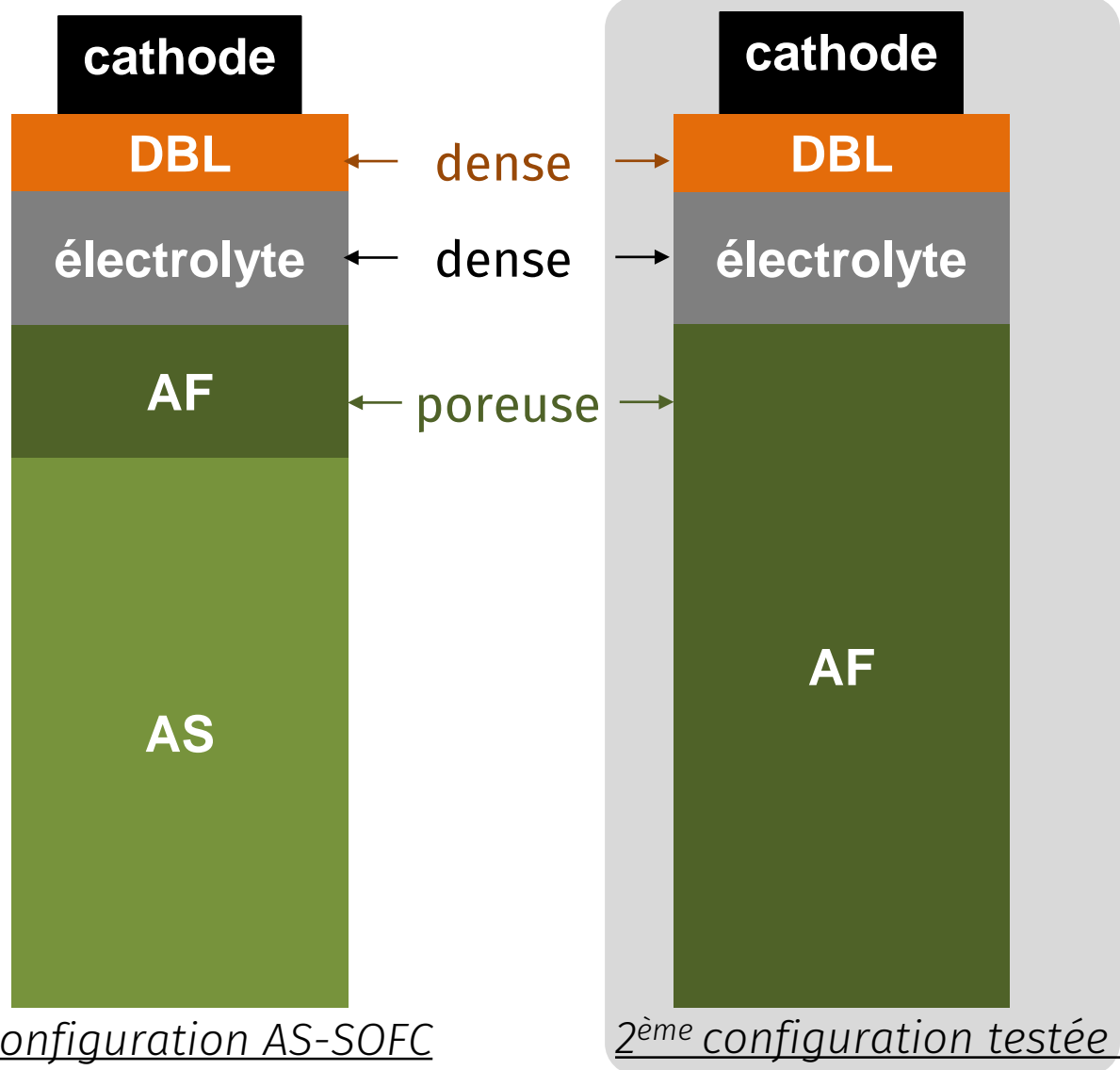
	Electrolyte [%m]	DBL [%m]
Poudre 8YSZ	47,3	0
Poudre 10CGO	0	49,0
Solvant	34,0	32,1
Dispersant 1	1,2	0,8
Liant	8,5	8,8
Plastifiant	8,5	8,8
Tensio-actif	0,3	0,2
Antimousse	0,2	0,2

Barbotine pour la DBL :

- 8YSZ remplacée par CGO

Assemblage de la cellule AS-SOFC

AJOUT DE LA COUCHE BARRIÈRE DE DIFFUSION



	Electrolyte [%m]	DBL [%m]
Poudre 8YSZ	47,3	0
Poudre 10CGO	0	49,0
Solvant	34,0	32,1
Dispersant 1	1,2	0,8
Liant	8,5	8,8
Plastifiant	8,5	8,8
Tensio-actif	0,3	0,2
Antimousse	0,2	0,2

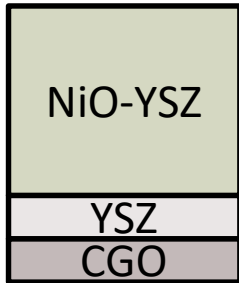
Barbotine pour la DBL :

- 8YSZ remplacée par CGO
- Conservation ratio organiques/poudre/eau
- **Quantité poudre augmentée** (CGO + réfractaire)

Assemblage de la cellule AS-SOFC

AJOUT DE LA COUCHE BARRIÈRE DE DIFFUSION

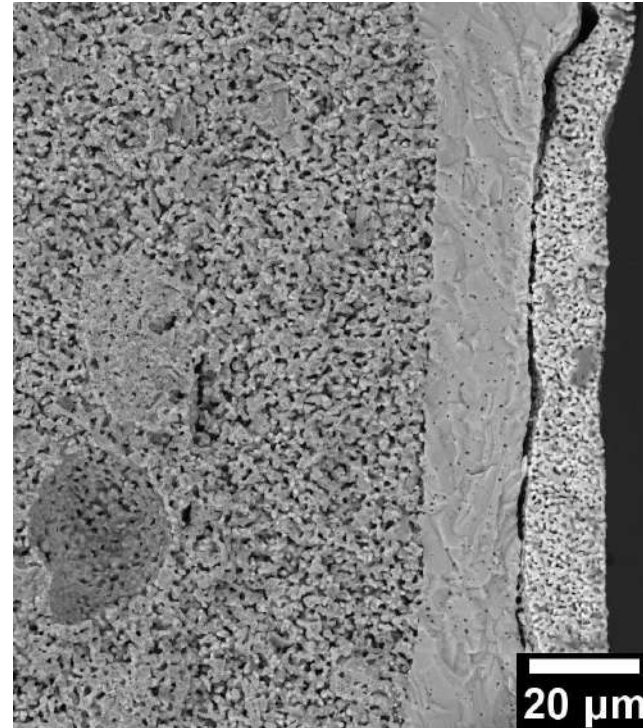
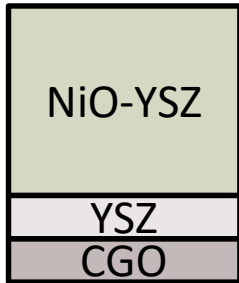
→ Protocole de co-coulage appliqué au trois barbotines



Assemblage de la cellule AS-SOFC

AJOUT DE LA COUCHE BARRIÈRE DE DIFFUSION

→ Protocole de co-coulage appliqué au trois barbotines

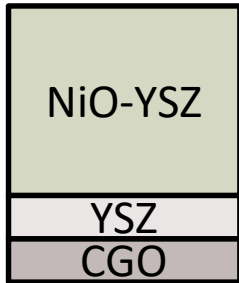


*MEB images : Section de la demi-cellule frittée
(1500°C 2h)*

Assemblage de la cellule AS-SOFC

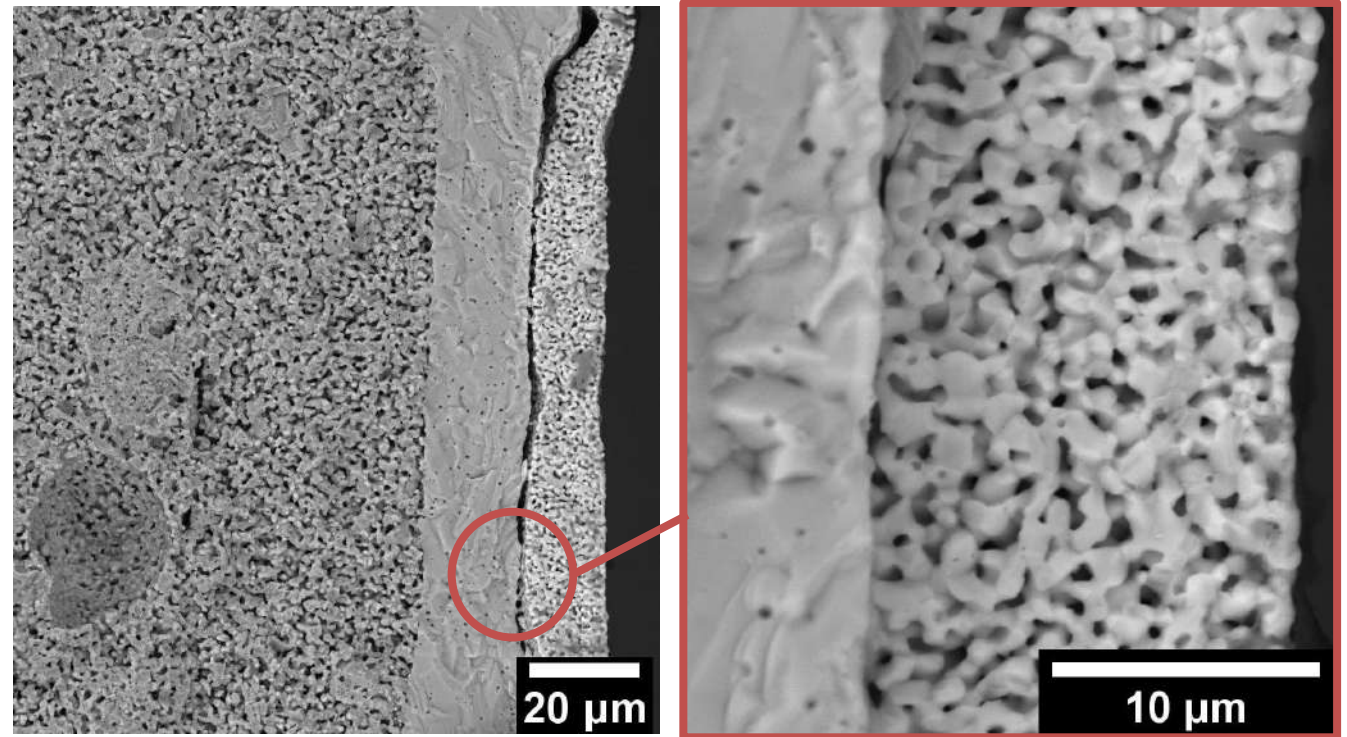
AJOUT DE LA COUCHE BARRIÈRE DE DIFFUSION

→ Protocole de co-coulage appliqué au trois barbotines



Délamination interface 8YSZ/CGO

→ Incompatibilité des CET et des retraits à la densification

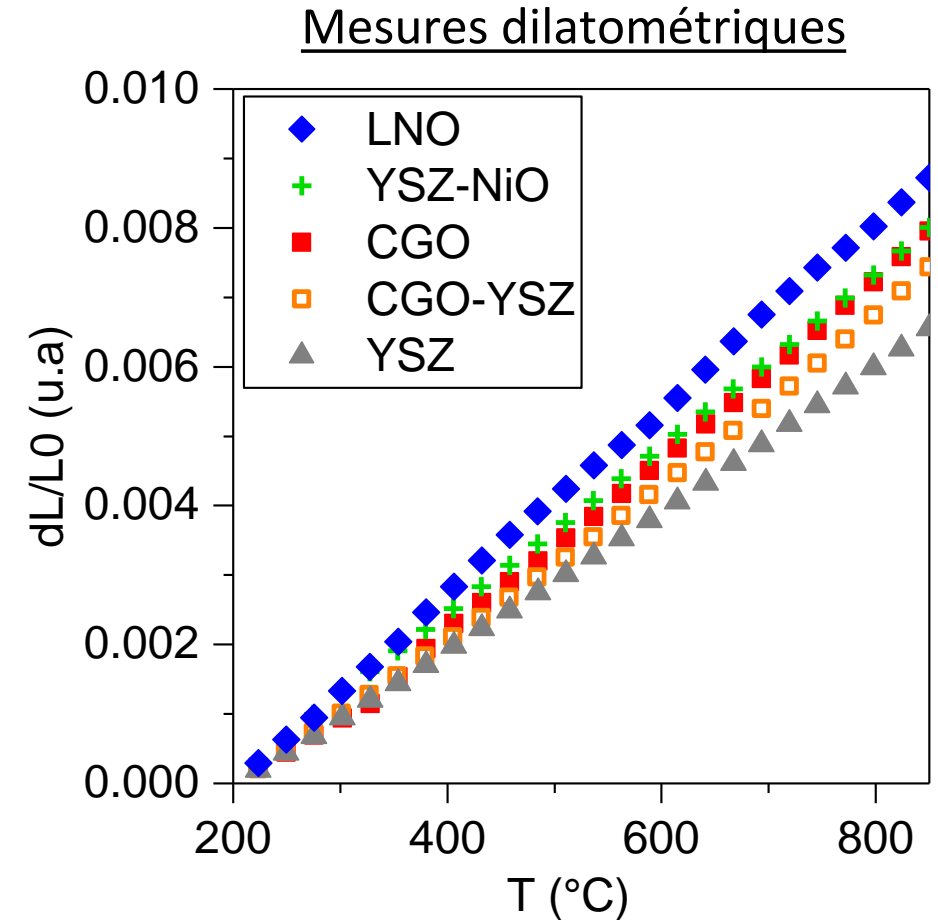


*MEB images : Section de la demi-cellule frittée
(1500°C 2h)*

Assemblage de la cellule AS-SOFC

AJOUT DE LA COUCHE BARRIÈRE DE DIFFUSION

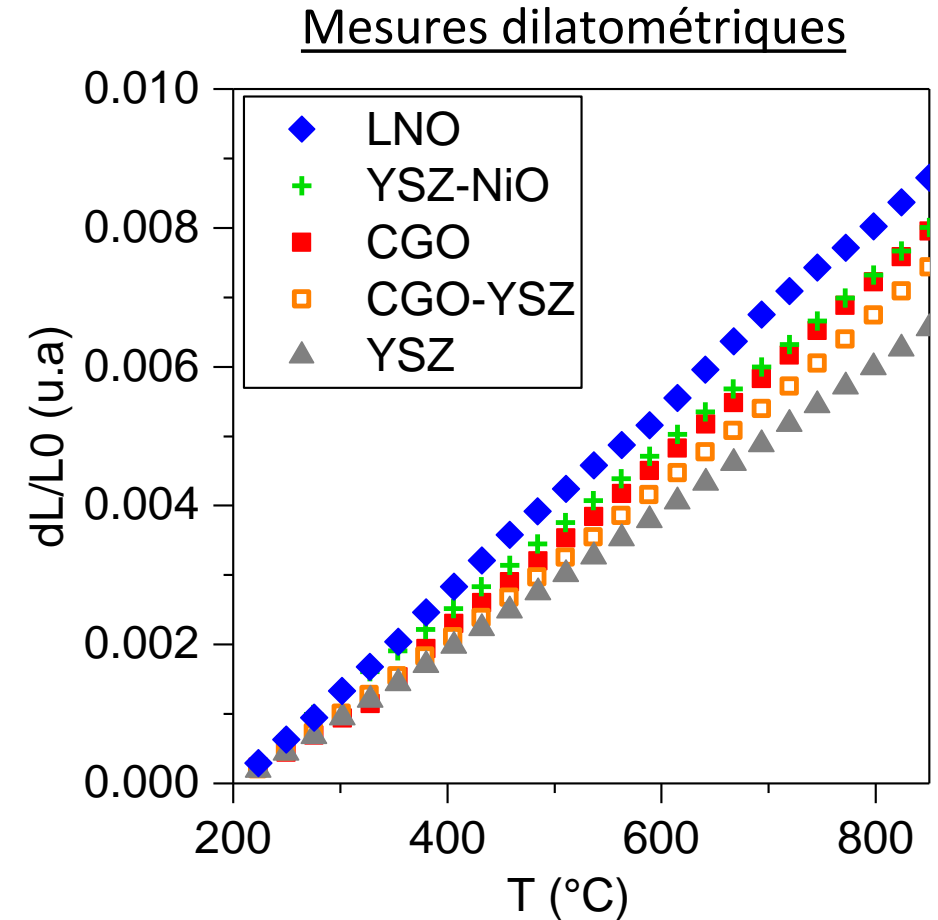
Matériaux	$\Delta\phi$ cru/fritté	CET (10^{-6} K^{-1}) de 200 à 850°C
8YSZ	36%	10,1
10CGO	26%	12,5



Assemblage de la cellule AS-SOFC

AJOUT DE LA COUCHE BARRIÈRE DE DIFFUSION

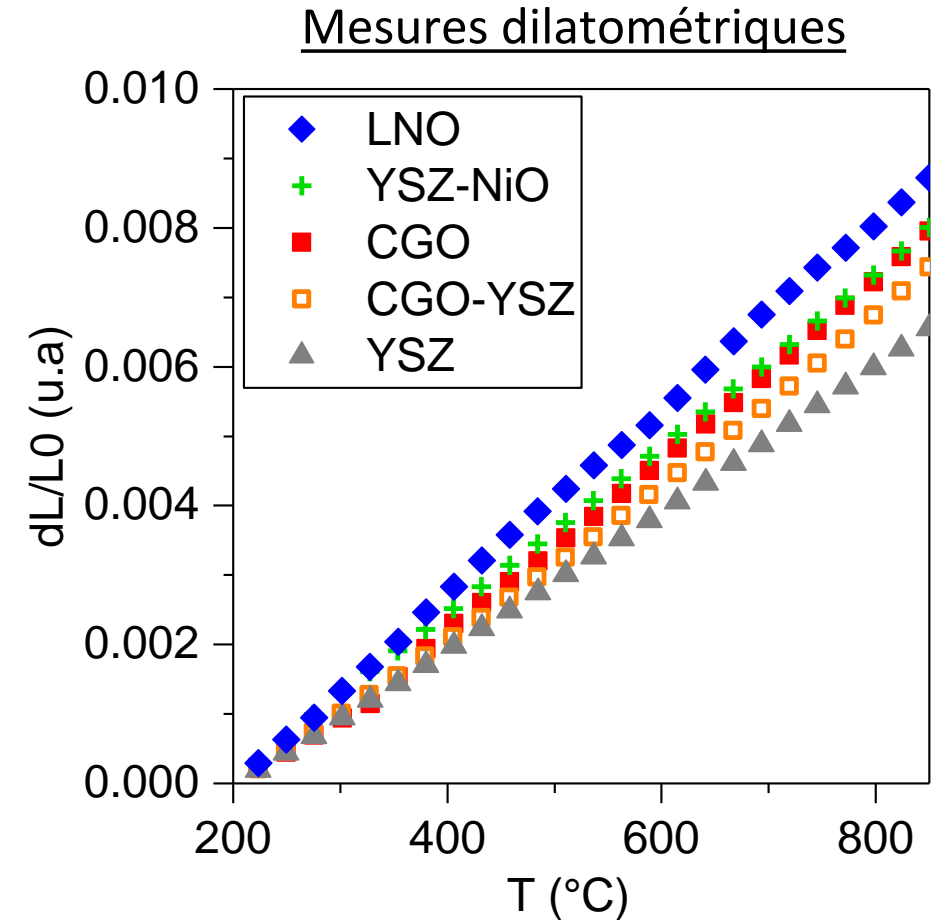
Matériaux	$\Delta\phi$ cru/fritté	CET (10^{-6} K^{-1}) de 200 à 850°C
8YSZ	36%	10,1
10CGO	26%	12,5



Assemblage de la cellule AS-SOFC

AJOUT DE LA COUCHE BARRIÈRE DE DIFFUSION

Matériaux	$\Delta\phi$ cru/fritté	CET (10^{-6} K^{-1}) de 200 à 850°C
8YSZ	36%	10,1
10CGO	26%	12,5

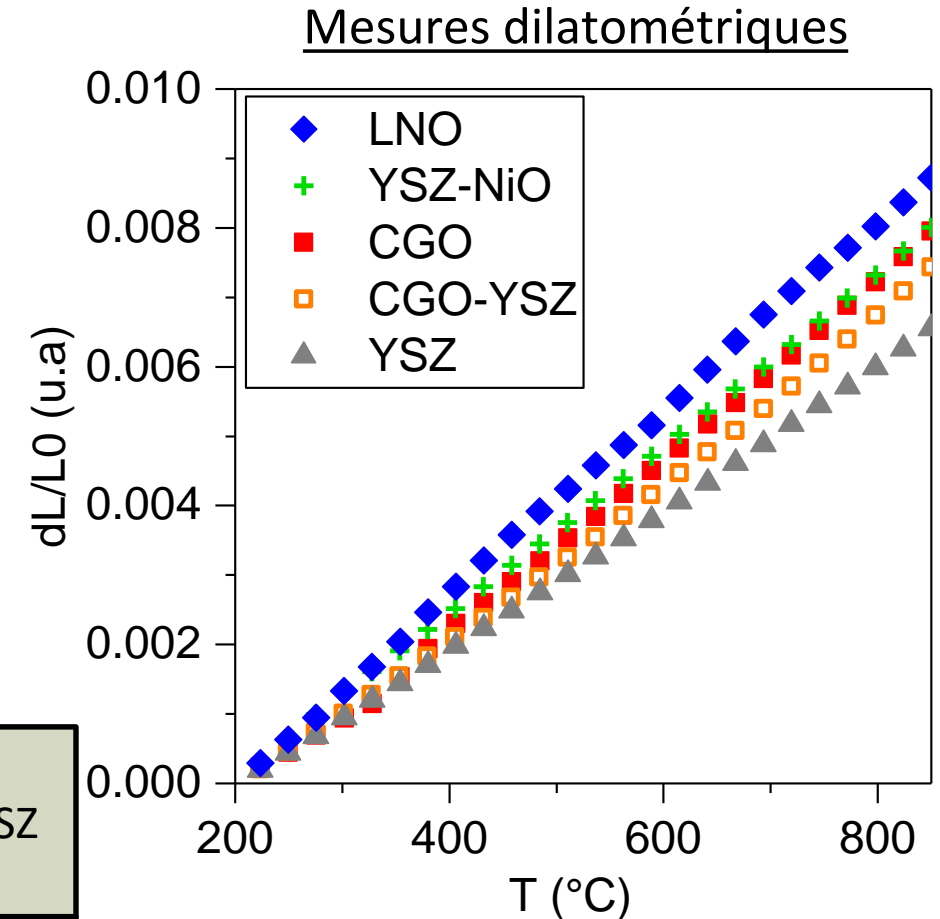
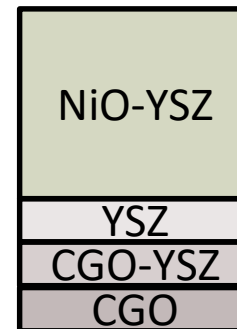


Assemblage de la cellule AS-SOFC

AJOUT DE LA COUCHE BARRIÈRE DE DIFFUSION

Matériaux	$\Delta\phi$ cru/fritté	CET (10^{-6} K^{-1}) de 200 à 850°C
8YSZ	36%	10,1
10CGO	26%	12,5
10CGO-8YSZ(50% _m)	30%	11,1

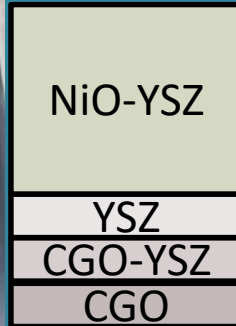
Ajout d'une couche composite à l'interface 8YSZ/10CGO
= Gradient des différentes phases
= **Gradient de comportements thermomécaniques**



Assemblage de la cellule AS-SOFC

AJOUT DE LA COUCHE BARRIÈRE DE DIFFUSION

Coulage séquentiel (4 couches)



Assemblage de la cellule AS-SOFC

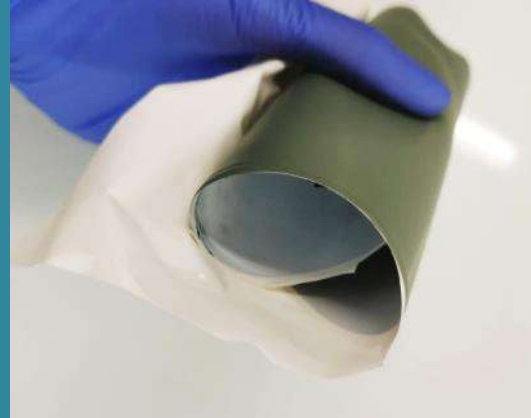
AJOUT DE LA COUCHE BARRIÈRE DE DIFFUSION

Coulage séquentiel (4 couches)



NiO-YSZ
YSZ
CGO-YSZ
CGO

Séchage T_{amb}



Assemblage de la cellule AS-SOFC

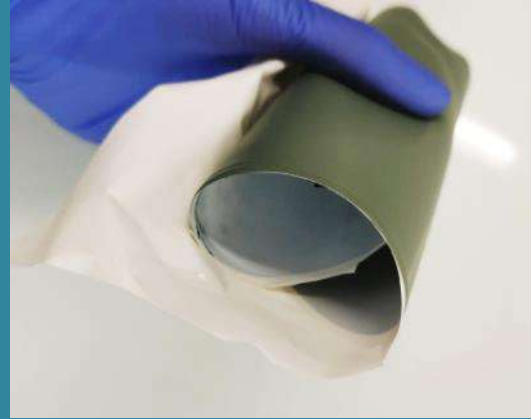
AJOUT DE LA COUCHE BARRIÈRE DE DIFFUSION

Coulage séquentiel (4 couches)

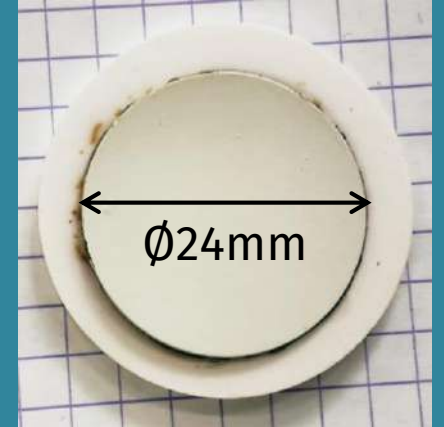


NiO-YSZ
YSZ
CGO-YSZ
CGO

Séchage T_{amb}



Découpage



Assemblage de la cellule AS-SOFC

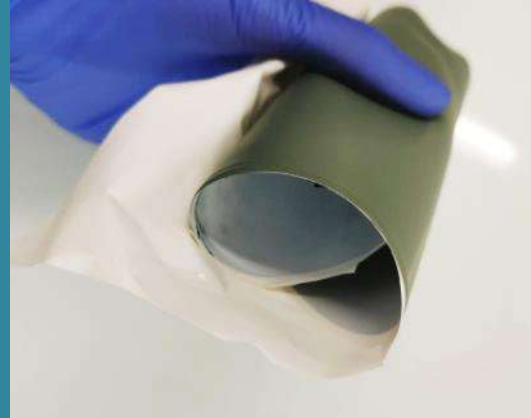
AJOUT DE LA COUCHE BARRIÈRE DE DIFFUSION

Coulage séquentiel (4 couches)

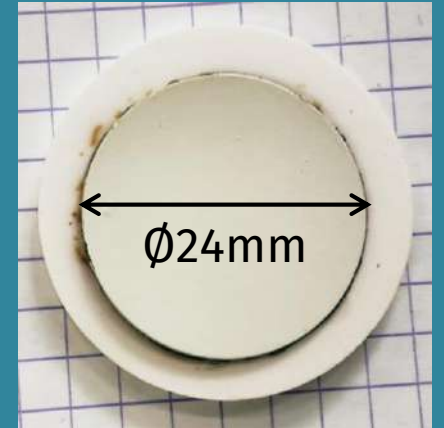


NiO-YSZ
YSZ
CGO-YSZ
CGO

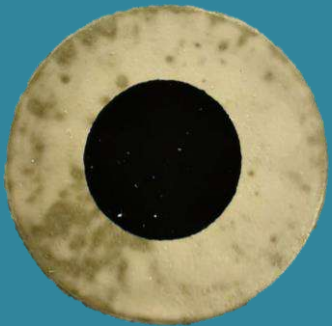
Séchage T_{amb}



Découpage



Déliantage et frittage sous charge poreuse (2 g/cm^2) + Sérigraphie LNO



Anode Ø20mm
Cathode Ø10mm

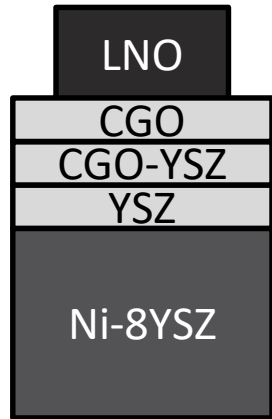
- Co-coulage de 4 couches possibles
- Procédé 4 couches à valider avec tests électrochimiques et caractérisations post-mortem

Assemblage de la cellule AS-SOFC

AJOUT DE LA COUCHE BARRIÈRE DE DIFFUSION

Fiaxell

SOFC Technologies™



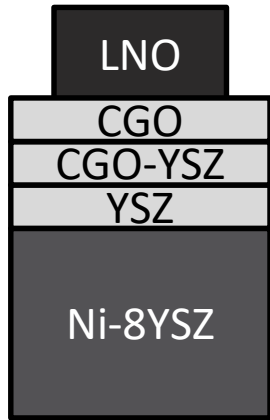
Conditions :

- Côté cathode : Air + grille d'or
- Côté anode : H₂ + mousse Ni

Assemblage de la cellule AS-SOFC

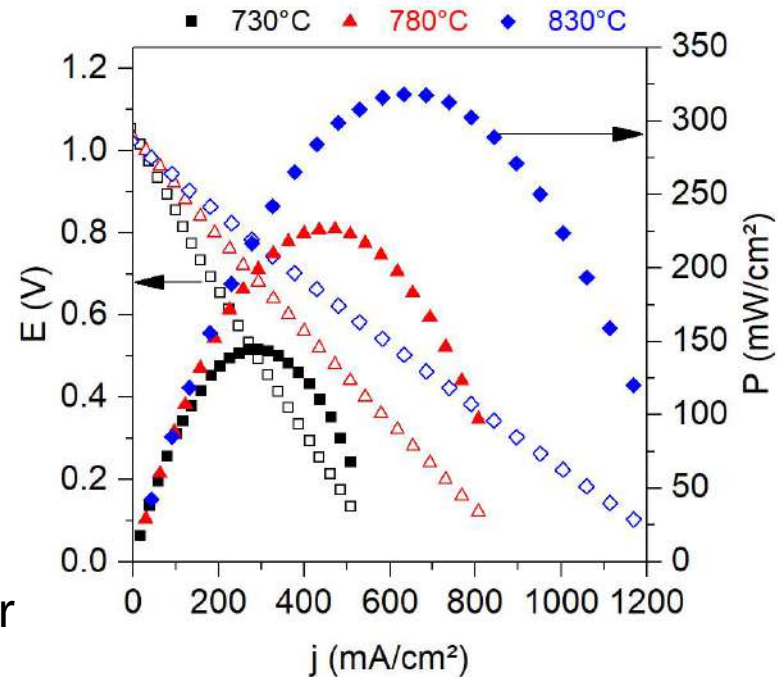
AJOUT DE LA COUCHE BARRIÈRE DE DIFFUSION

Fiaxell
SOFC Technologies™



Conditions :

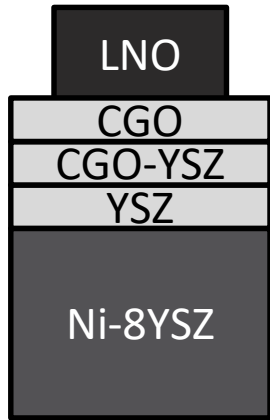
- Côté cathode : Air + grille d'or
- Côté anode : H₂ + mousse Ni



Assemblage de la cellule AS-SOFC

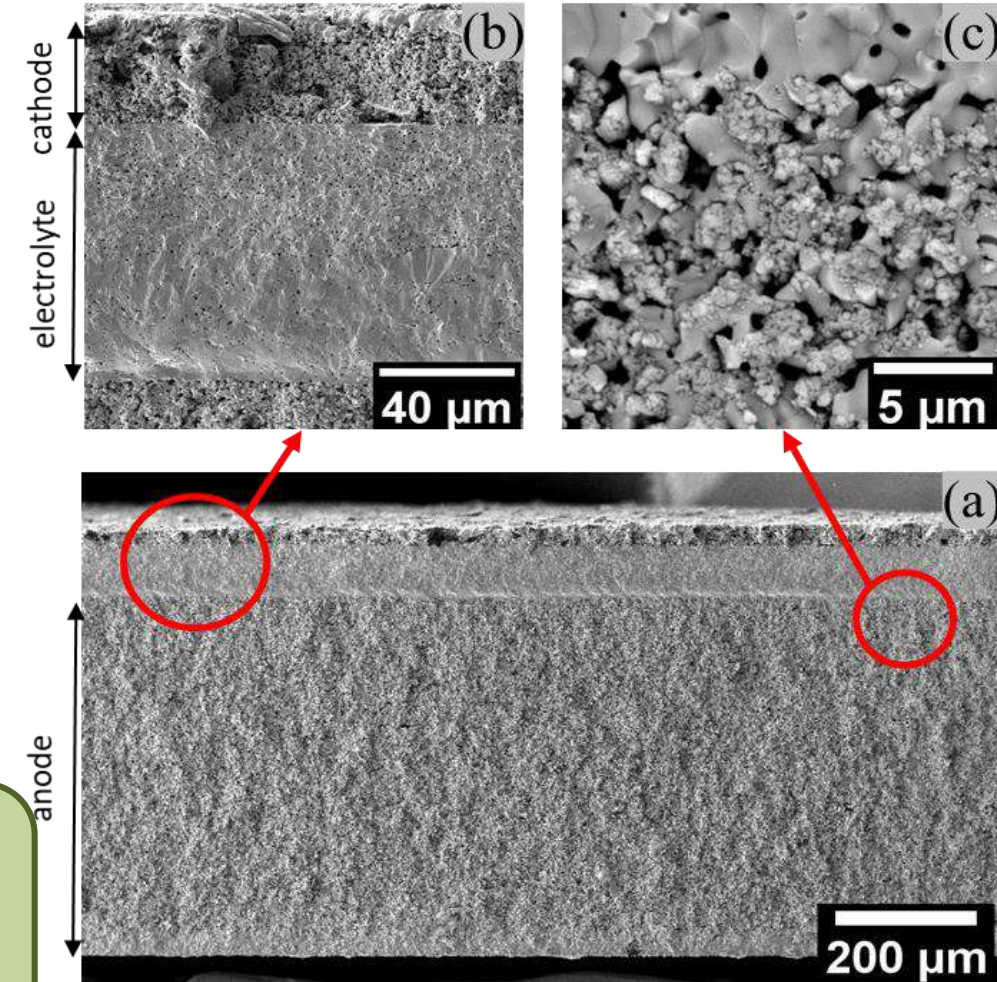
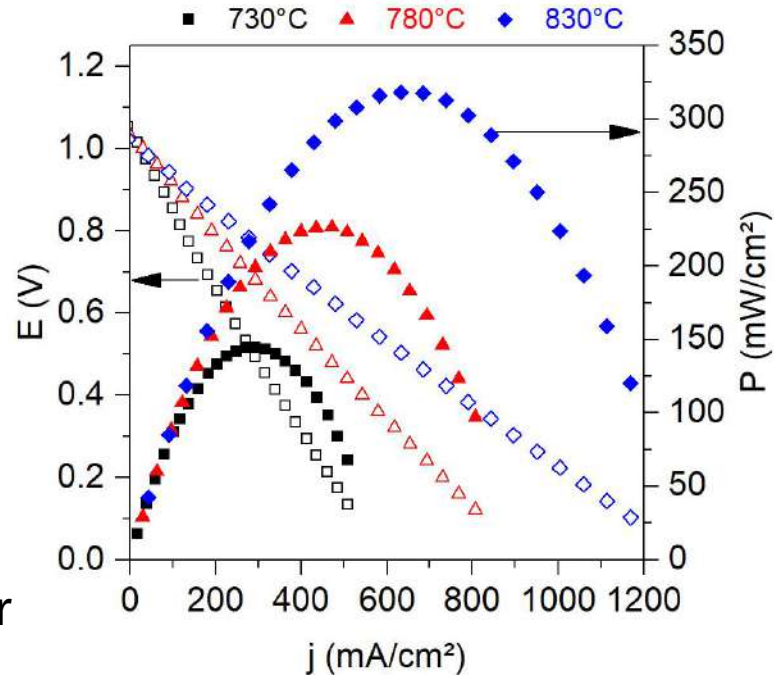
AJOUT DE LA COUCHE BARRIÈRE DE DIFFUSION

Fiaxell
SOFC Technologies™



Conditions :

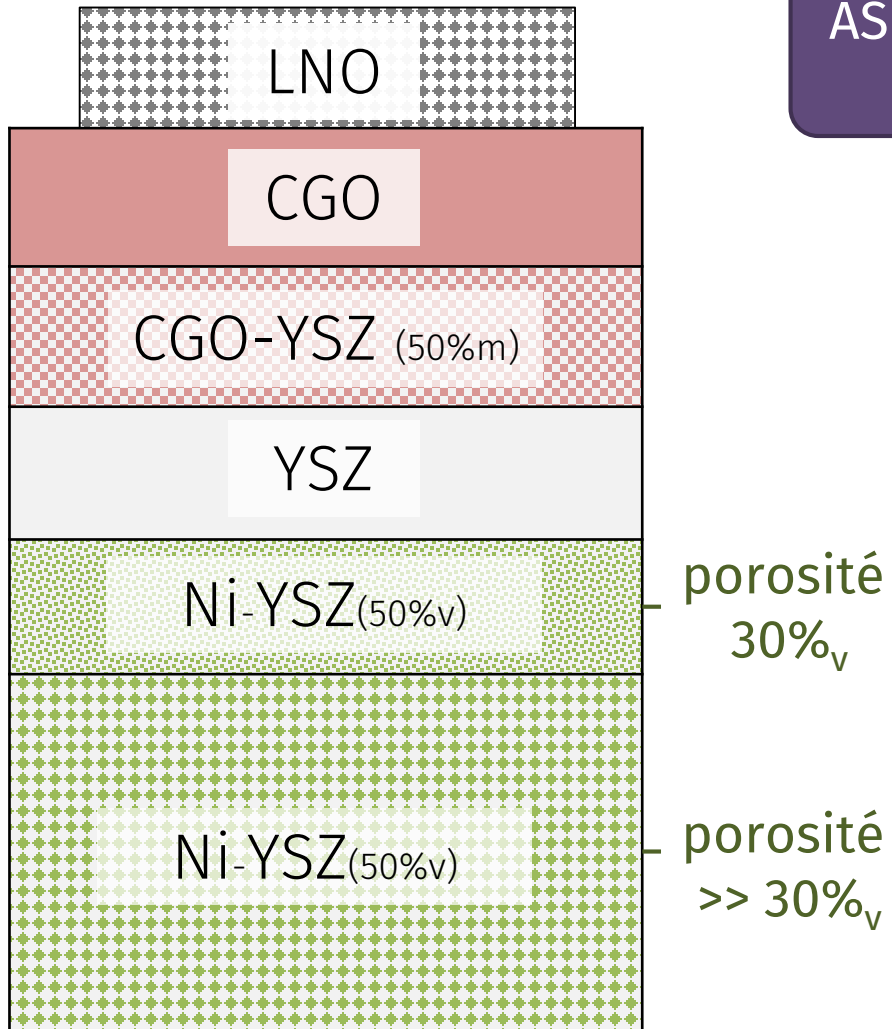
- Côté cathode : Air + grille d'or
- Côté anode : H₂ + mousse Ni



- Electrolyte dense de 80μm
- Pas de La₂Zr₂O₇ (DRX) : durabilité cellule
- Procédé évolutif et modulable (2 → 4 couches)
- AS à ajouter

Assemblage de la cellule AS-SOFC

AJOUT DE L'ANODE STRUCTURALE

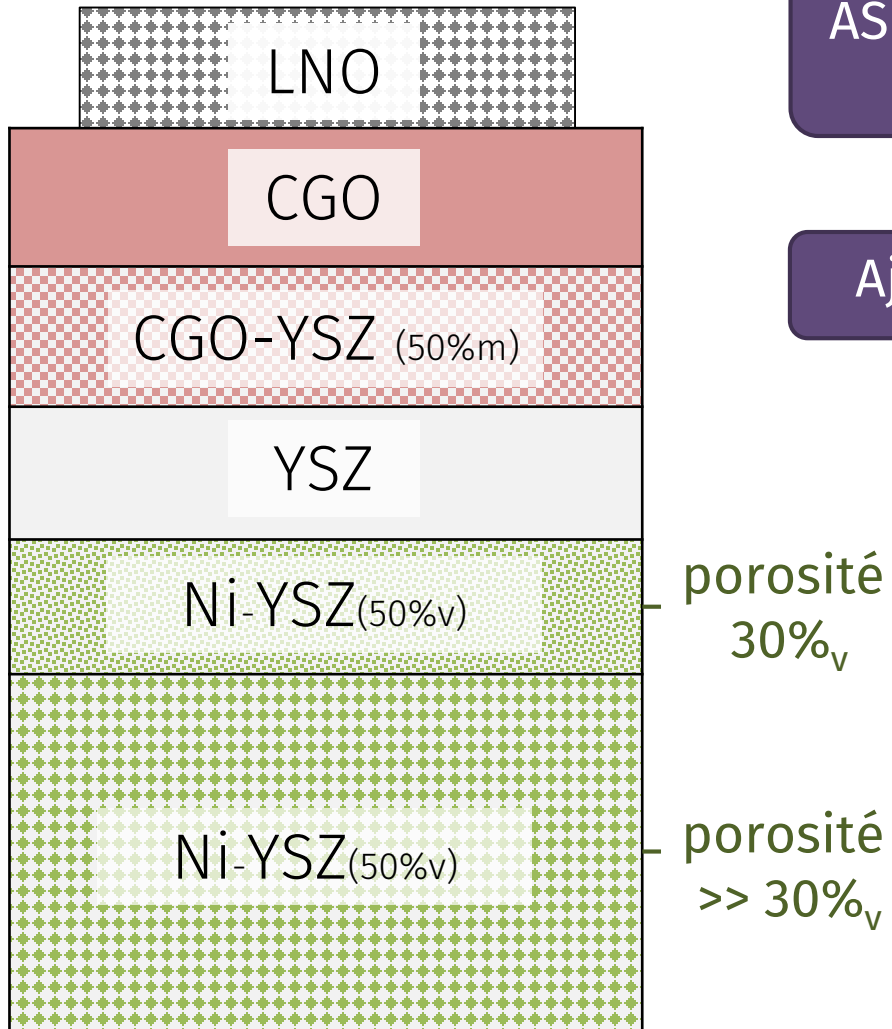


AS = **porosité supplémentaire** permettant une meilleure diffusion du combustible à travers l'anode

Configuration AS-SOFC

Assemblage de la cellule AS-SOFC

AJOUT DE L'ANODE STRUCTURALE



Configuration AS-SOFC

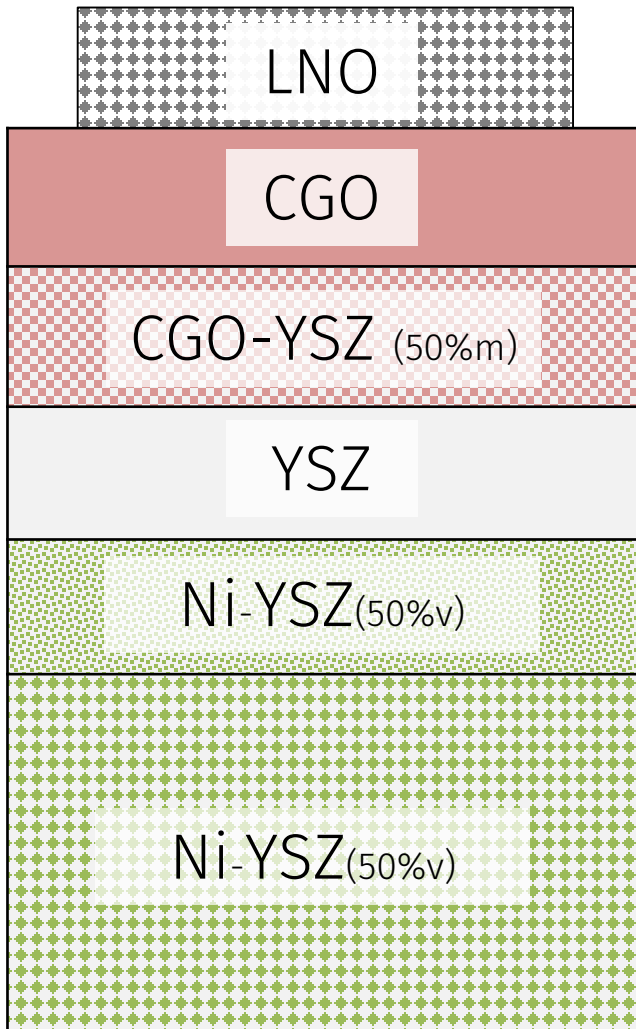
AS = **porosité supplémentaire** permettant une meilleure diffusion du combustible à travers l'anode



Ajout d'un **agent porogène** dans une barbotine supplémentaire

Assemblage de la cellule AS-SOFC

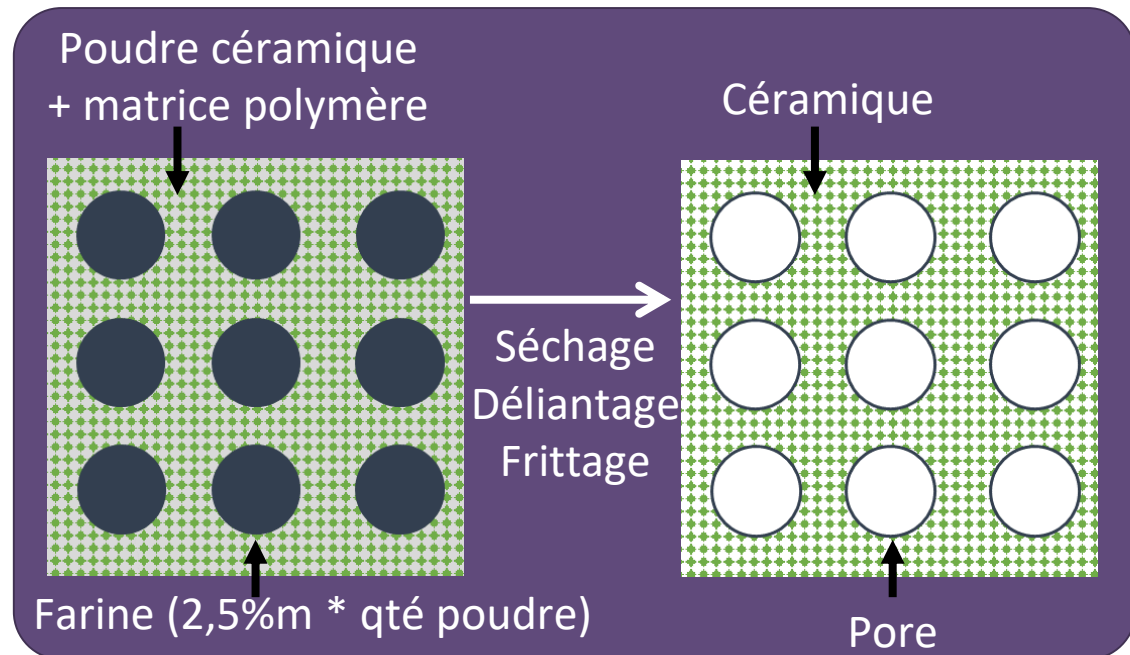
AJOUT DE L'ANODE STRUCTURALE



Configuration AS-SOFC

AS = **porosité supplémentaire** permettant une meilleure diffusion du combustible à travers l'anode

Ajout d'un **agent porogène** dans une barbotine supplémentaire



Assemblage de la cellule AS-SOFC

AJOUT DE L'ANODE STRUCTURALE

→ Protocole de co-coulage appliqué au 5 barbotines → Cofrittage → Sérigraphie

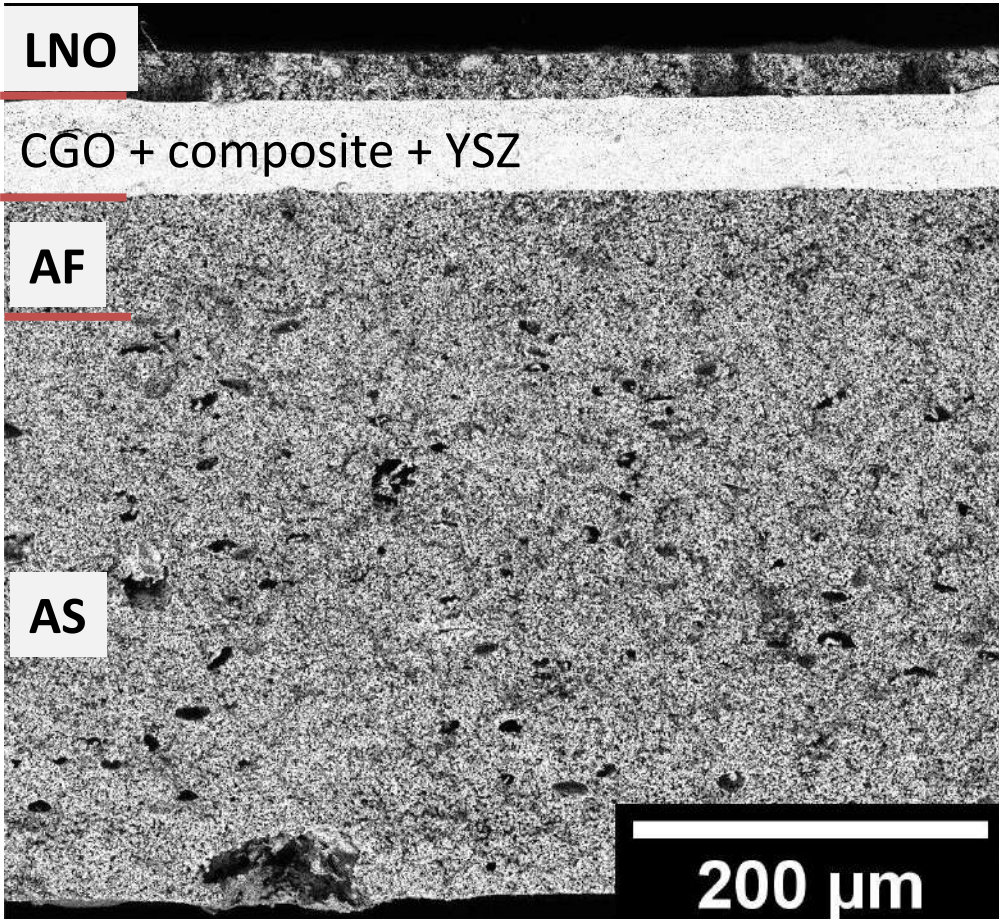


Image MEB : cellule AS et DBL inclue avant test

- Co-coulage de 5 couches possibles
- **Configuration cellule conforme au cahier des charges**

Assemblage de la cellule AS-SOFC

AJOUT DE L'ANODE STRUCTURALE

→ Protocole de co-coulage appliqué au 5 barbotines → Cofrittage → Sérigraphie

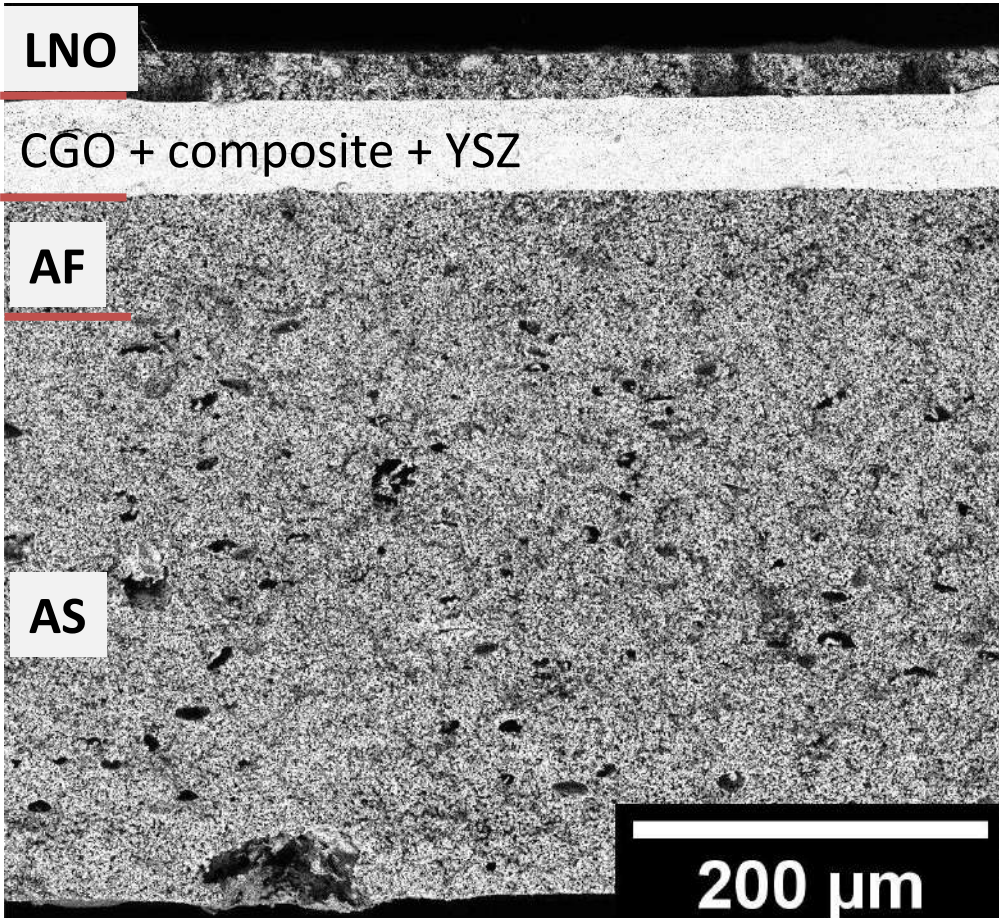
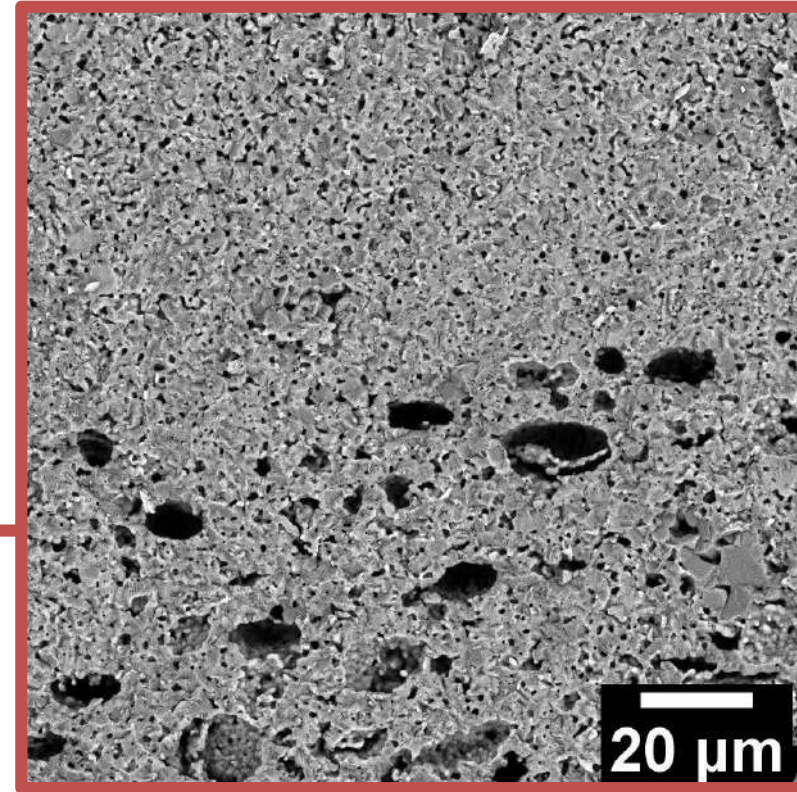
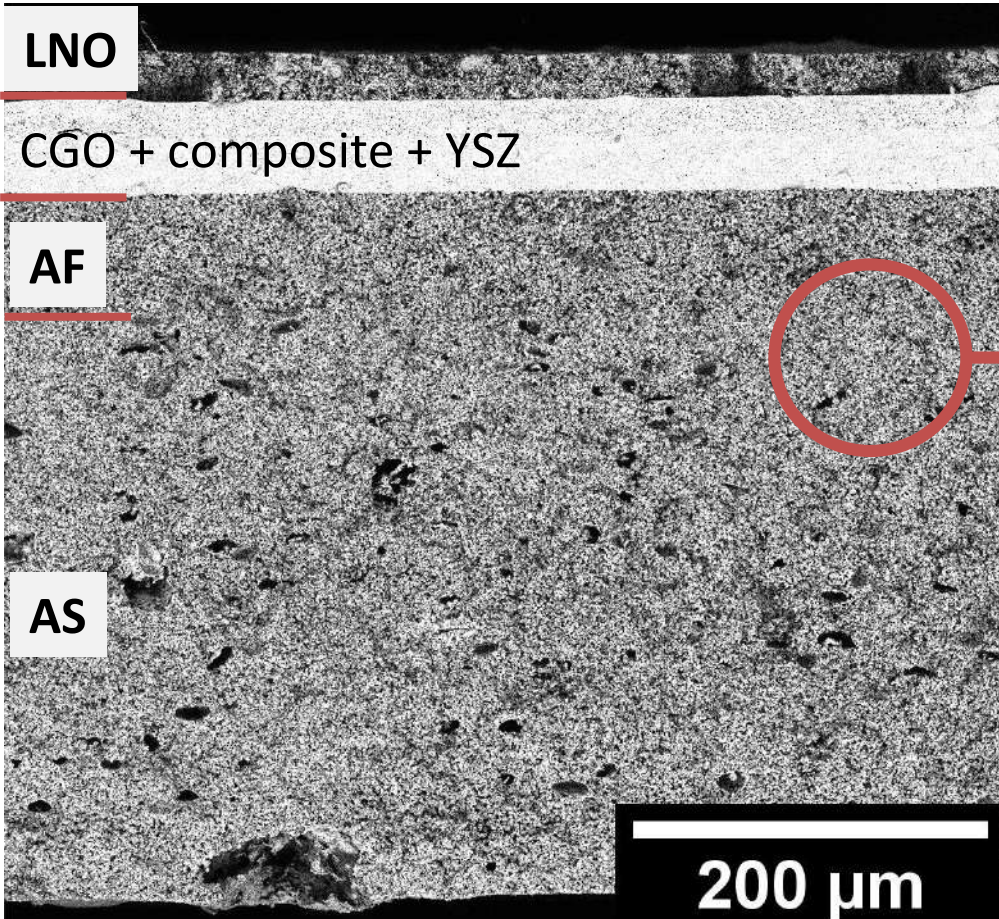


Image MEB : cellule AS et DBL inclue avant test

- Co-coulage de 5 couches possibles
- Configuration cellule conforme au cahier des charges

Assemblage de la cellule AS-SOFC

AJOUT DE L'ANODE STRUCTURALE



AF
SANS
agent porogène

AS
AVEC
agent porogène

Image MEB : cellule AS et DBL inclue avant test

Assemblage de la cellule AS-SOFC

AJOUT DE L'ANODE STRUCTURALE

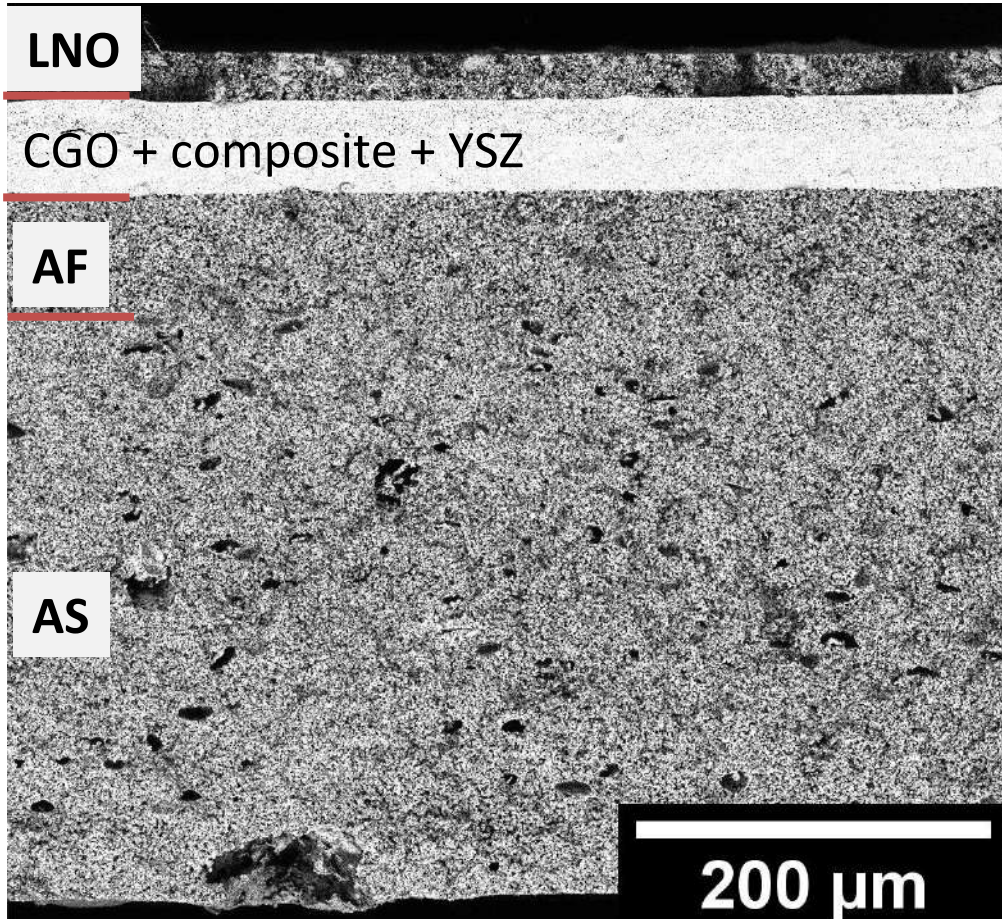
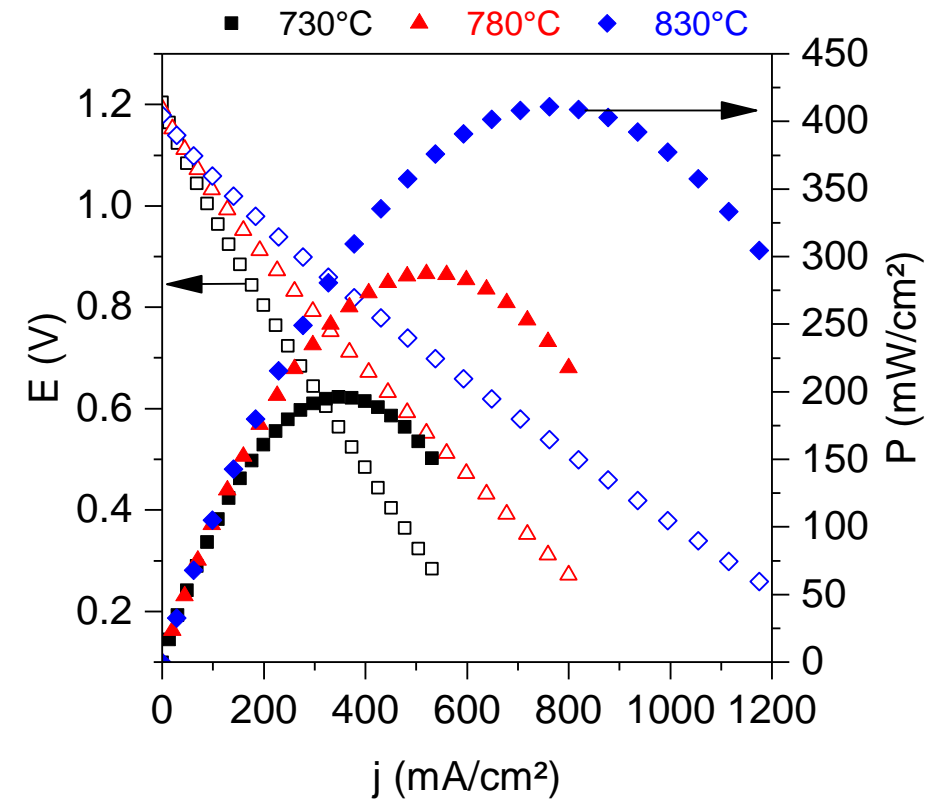


Image MEB : cellule AS et DBL inclue avant test



+30% de P avec anode structurale

- Co-coulage de 5 couches possibles
- Configuration cellule conforme au cahier des charges

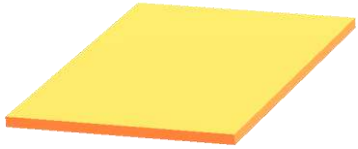
Conclusion

Conclusion

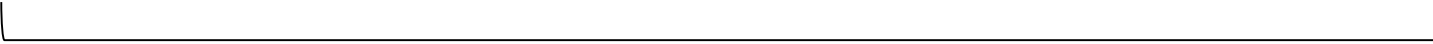
Demi-cellule anodique :
5 couches par co-coulage

Conclusion

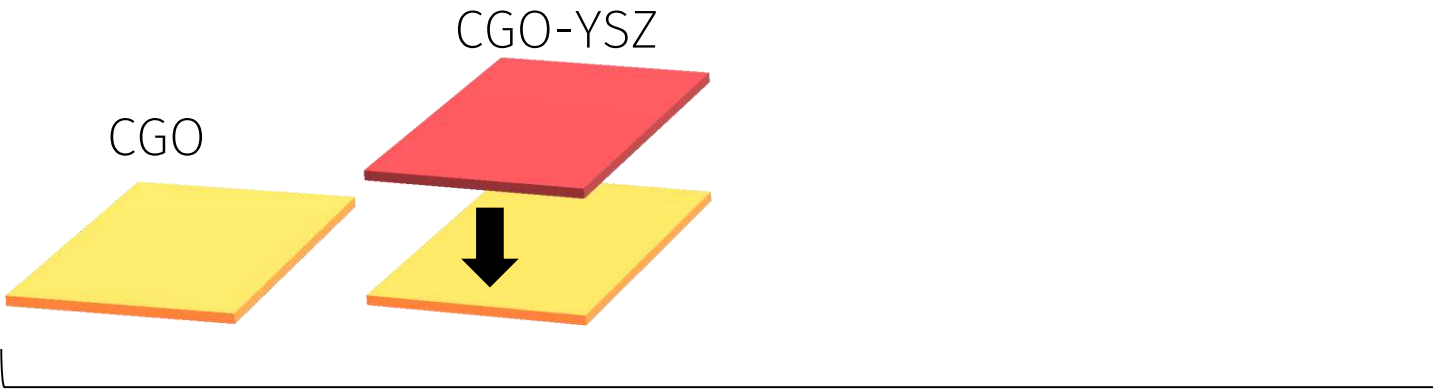
CGO



Demi-cellule anodique :
5 couches par co-coulage

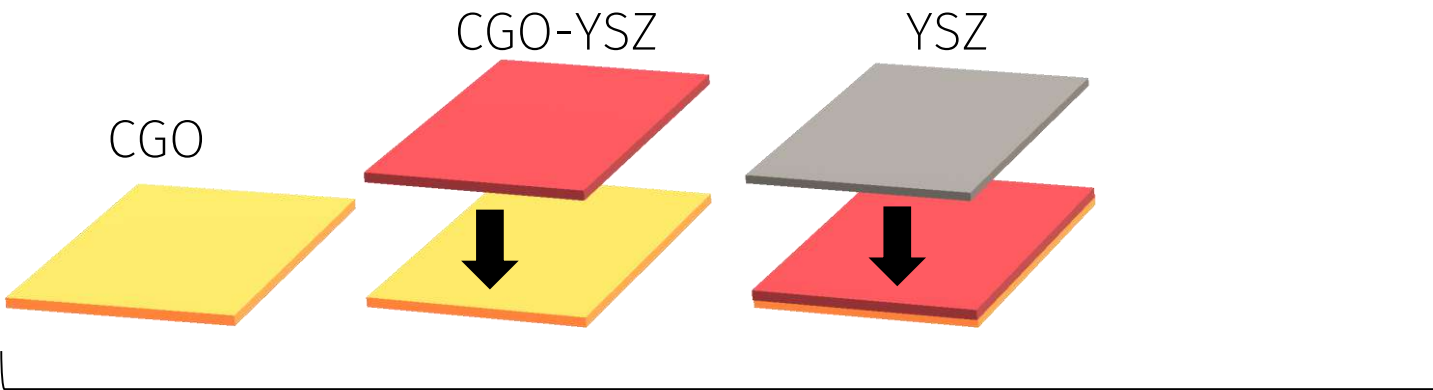


Conclusion



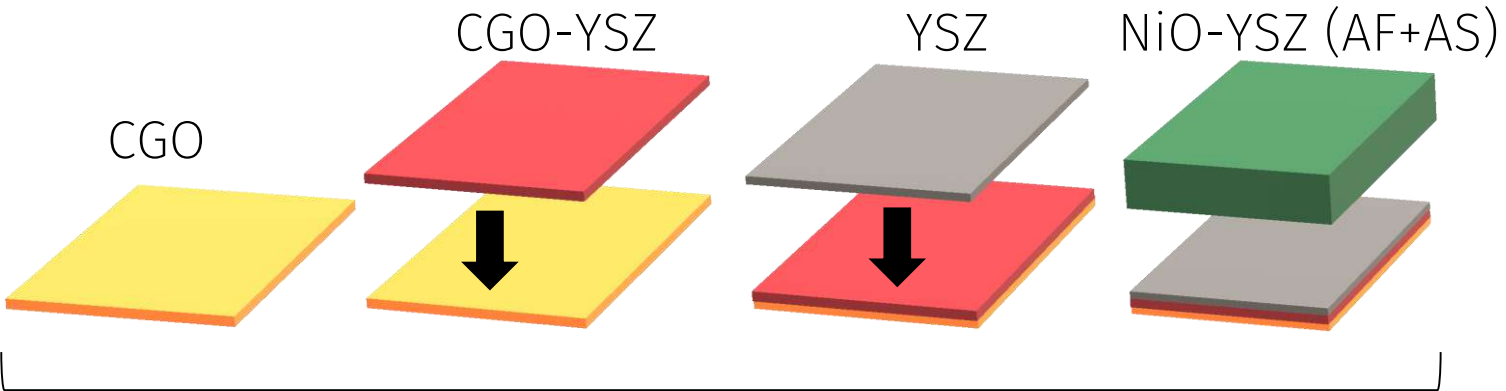
Demi-cellule anodique :
5 couches par co-coulage

Conclusion



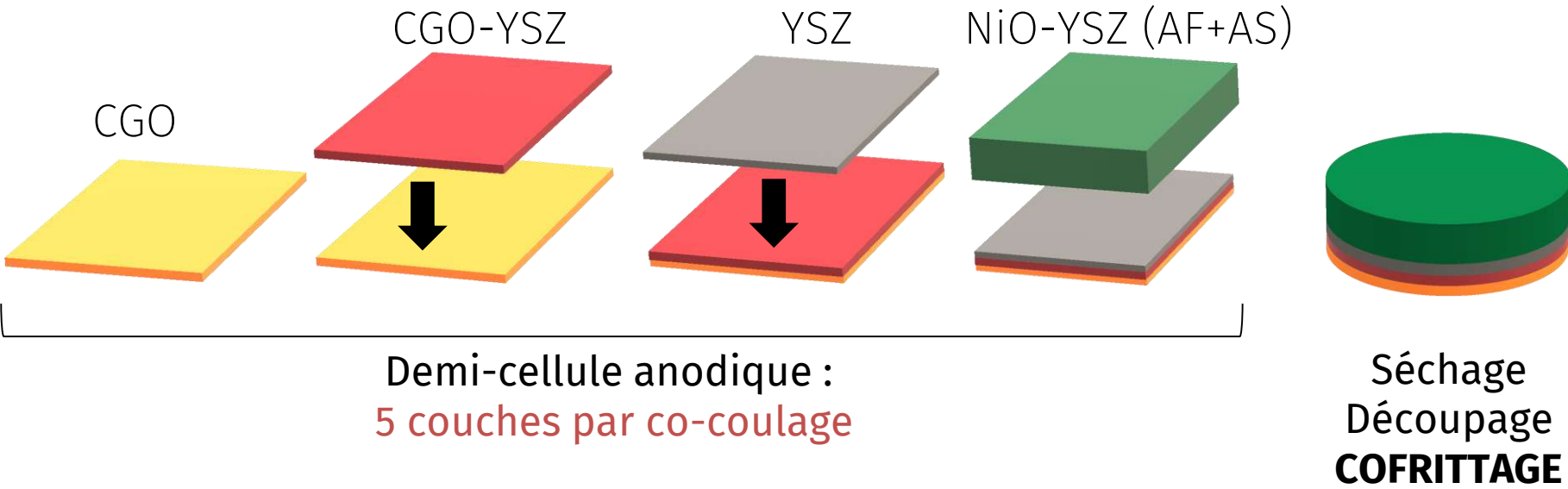
Demi-cellule anodique :
5 couches par co-coulage

Conclusion

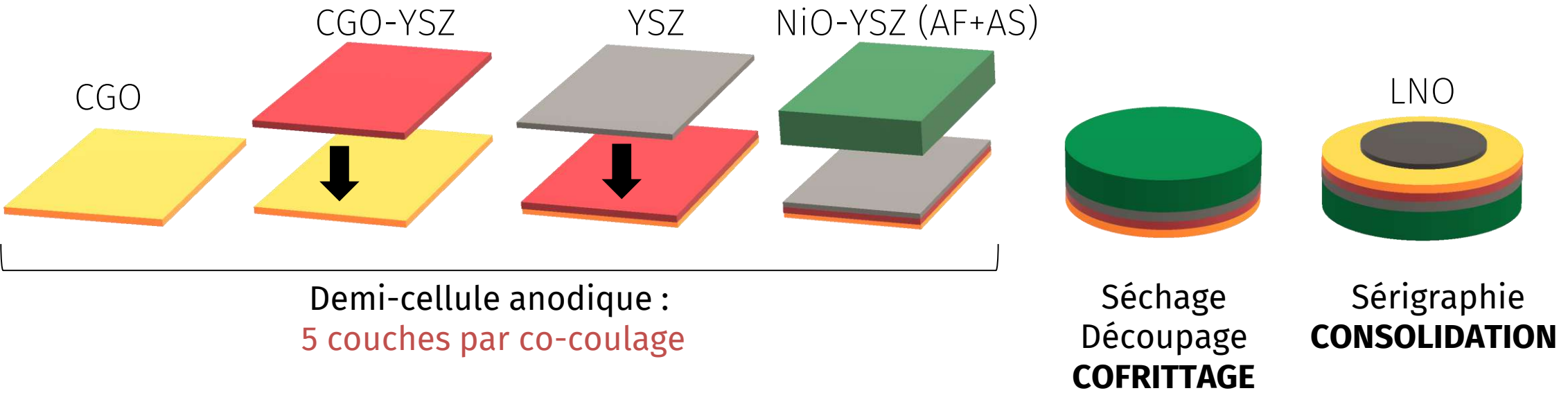


Demi-cellule anodique :
5 couches par co-coulage

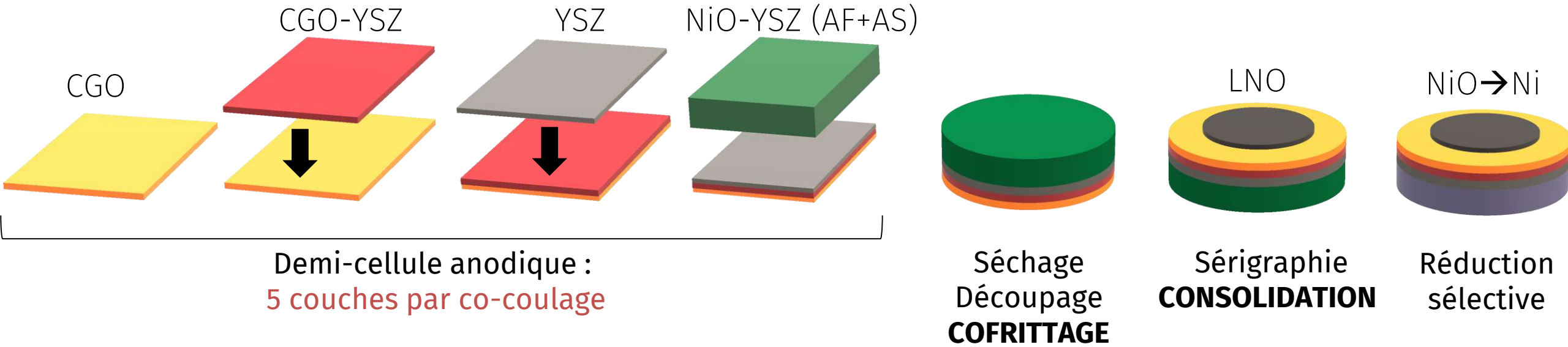
Conclusion



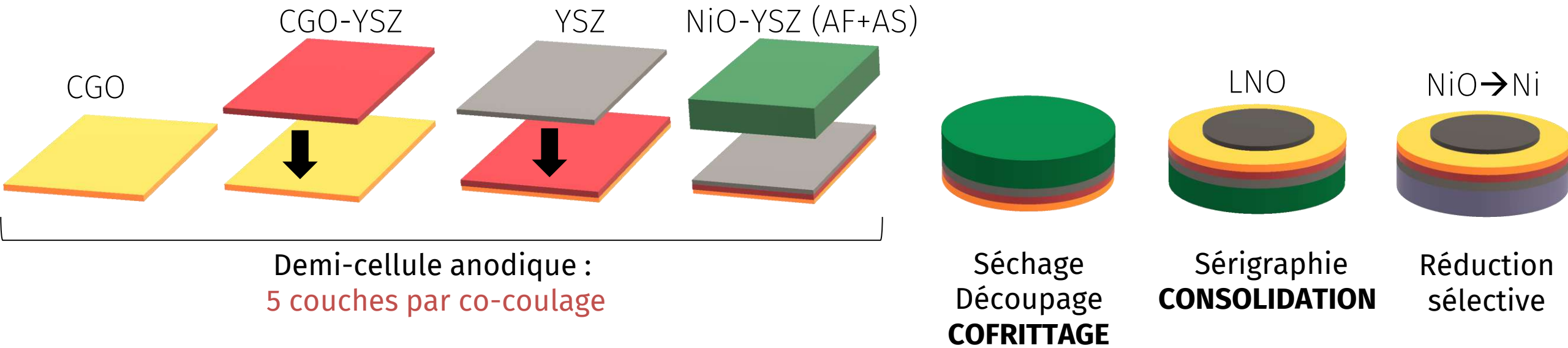
Conclusion



Conclusion



Conclusion

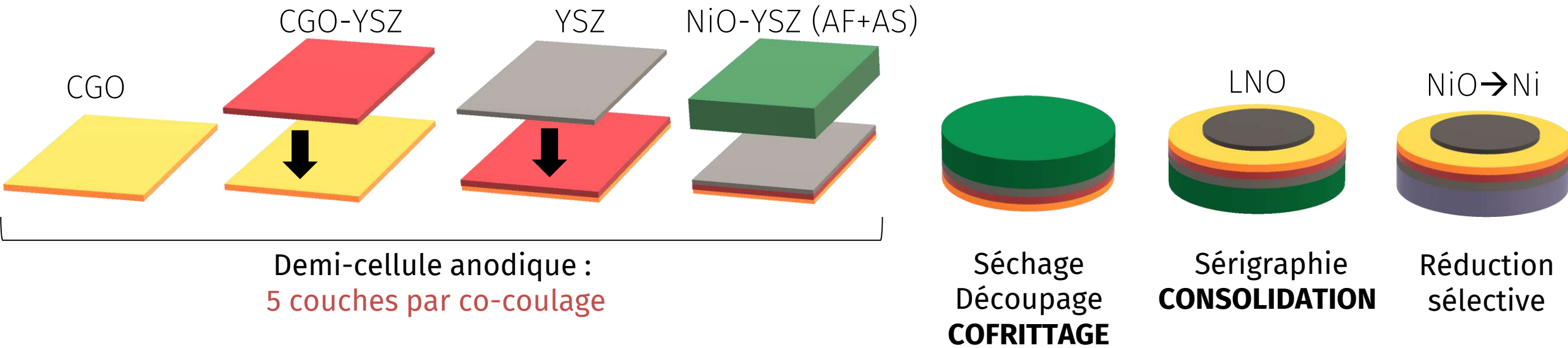


- PROCÉDÉ À BAS COÛT :

- 2 Tth

- barbotines aqueuses et composés organiques non toxiques (traitement déchets facilité)

Conclusion



- PROCÉDÉ À BAS COÛT :
 - 2 Tth
 - barbotines aqueuses et composés organiques non toxiques (traitement déchets facilité)

- PROCÉDÉ DE COULAGE SÉQUENTIEL MODULABLE (DESIGN & MATERIAUX) :

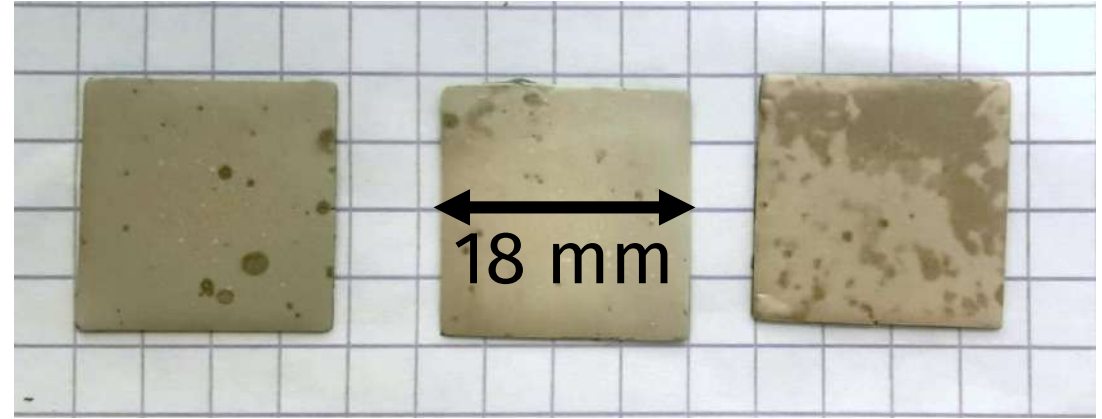
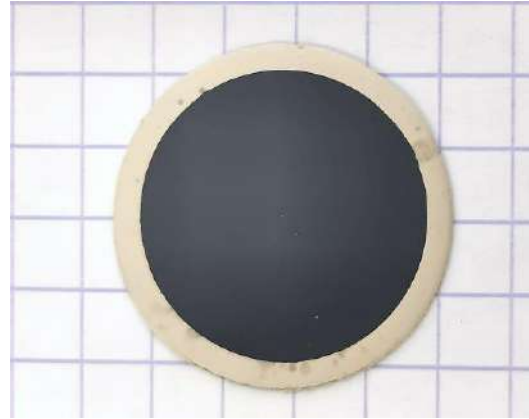
- Nature poudre
- Ratios eau/poudre/organiques

Contrôle épaisseurs et microstructures

Conclusion

→ Changement d'échelle et de forme possible :

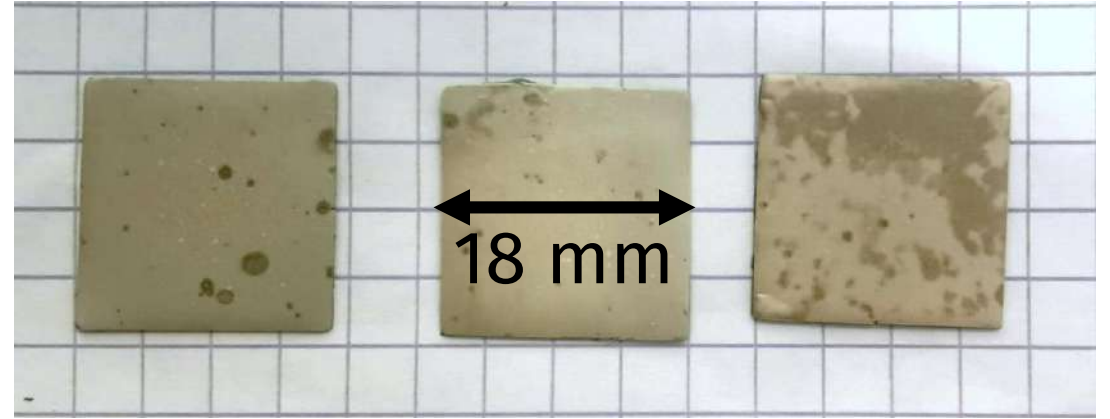
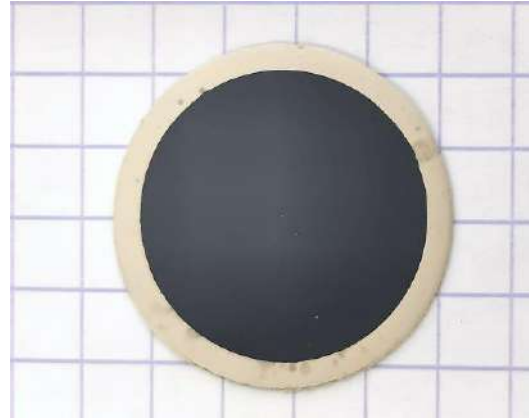
Anode $\varnothing 24\text{mm}$ (+20%)
Cathode $\varnothing 20\text{mm}$



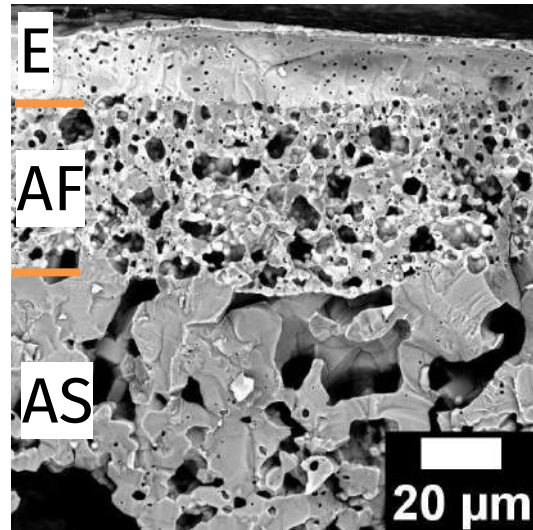
Conclusion

→ Changement d'échelle et de forme possible :

Anode $\varnothing 24\text{mm}$ (+20%)
Cathode $\varnothing 20\text{mm}$



→ Méthode transférable pour SOFC métal support via voie tout oxyde

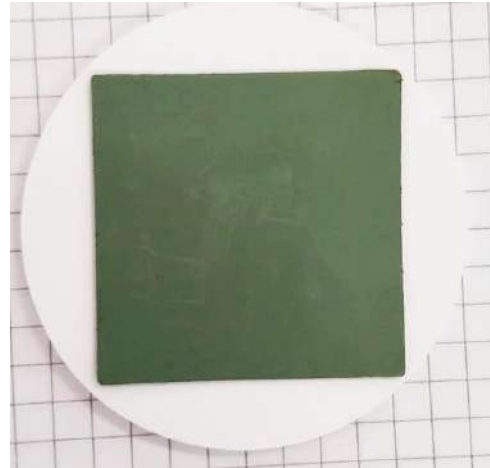


Perspectives

→ Changement d'échelle pour cellules 5 → 25cm²

Maîtrise du séchage et du cofrittage (collaboration J. Aguilar-Arias, Universidad Nacional de Colombia) :

Bande anode
structurale crue

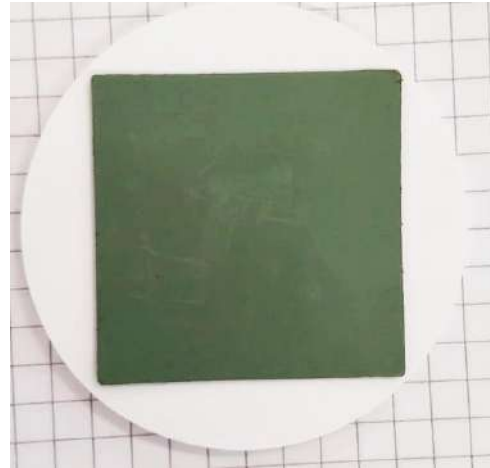


Perspectives

→ Changement d'échelle pour cellules 5 → 25cm²

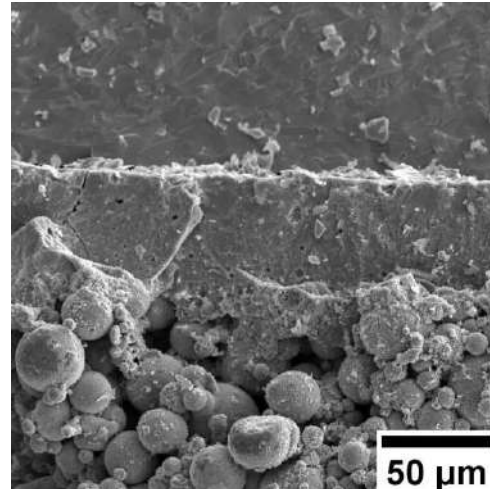
Maîtrise du séchage et du cofrittage (collaboration J. Aguilar-Arias, Universidad Nacional de Colombia) :

Bande anode
structurale crue



→ Tests cellules avec joints de scellement de vitrocéramique développés au CIRIMAT

Image SEM ES : section assemblage
8YSZ/vitrocéramique/acier



8YSZ

Joint

Acier inox

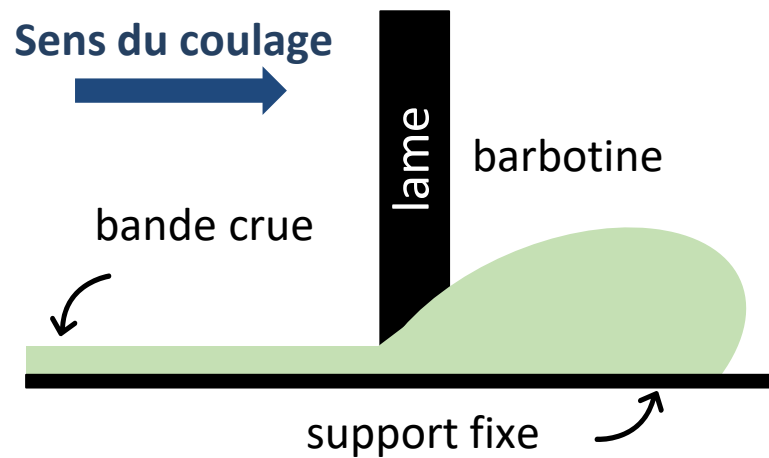


Merci pour votre attention !

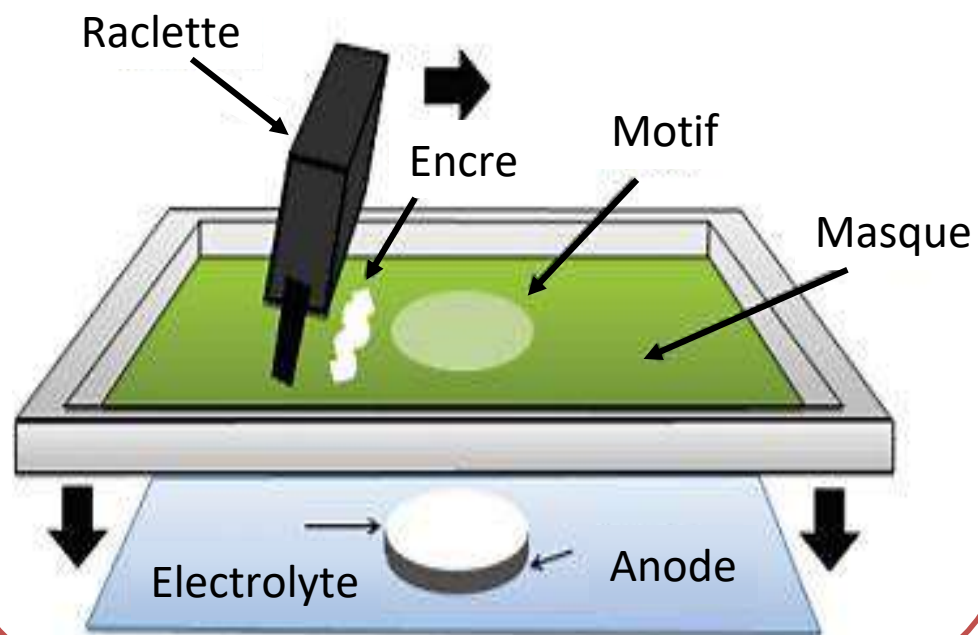
Laura Parvaix

Encadrants : Patrick Rozier, Pascal Lenormand

Coulage en bande Demi-cellule anodique



Sérigraphie Cathode



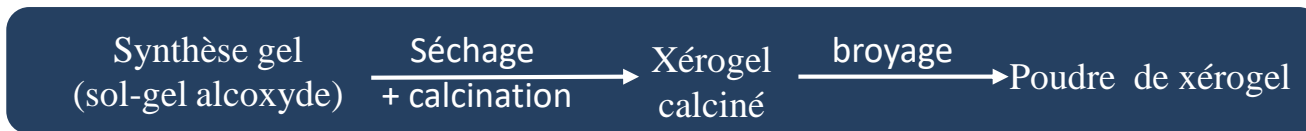
Jointes de scellement vitrocéramiques de type BXAS (avec X = CaO, MgO et B₂O₃).

	BaO	SiO ₂	CaO	MgO	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
%molaire	36	30,7	10,3	10,3	10,3	2,6

Composition molaire du verre

Méthode d'extrusion de pâte (éthylcellulose et terpinéol) contenant le précurseur de la vitrocéramique :

- Poudre de xérogel (voie sol-gel)



- Poudre de verre (voie solide-solide)

