

*Design de matériaux à propriétés radiatives fonctionnalisées :
de l'angström au millimètre*

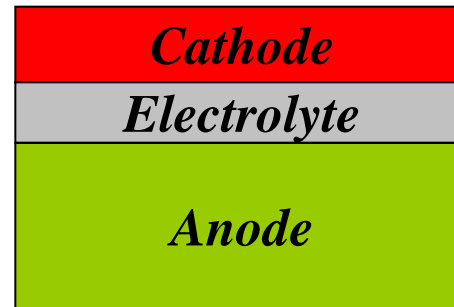
**MISE EN FORME DE REVÊTEMENTS
CERAMIQUES PAR VOIE SOL-GEL,
CONTRÔLE DE LA MICROSTRUCTURE
*APPLICATION AUX PILES SOFC***

P. Lenormand, M. Rieu, F. Ansart

22 janvier 2010

CELLULE SOFC

Géométrie à anode support



Réduction de l'oxygène
Poreuse - 10 μm d'épaisseur

Étanche aux gaz
Conducteur ionique
~ 20 μm d'épaisseur

Oxidation de l'hydrogène
Conductivité électronique

BUT : Mettre en forme une cellule SOFC par
VOIE SOL-GEL

Synthèse de poudres

Barbotines

Electrolyte

Cathode

Films épais

Anode massive

Films minces

Cathode

Réduction des surtensions cathodiques
interface électrolyte/cathode

Contrôle de la microstructure

CHOIX DES MATERIAUX

<i>Cathode</i>
<i>Electrolyte</i>
<i>Anode</i>

ANODE



Cermet
Ni - 8YSZ

Poudres Composites

NiO / YSZ

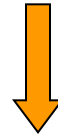
ELECTROLYTE



Phase Fluorine
8-YSZ

$ZrO_2-8\% Y_2O_3$

CATHODE



Phases de Ruddlesden Popper

$La_2NiO_{4+\cdot}$
 $La_4Ni_3O_{10}$

Phases Pérovskites
 ABO_3

*Conducteurs Mixtes -
ionique et électronique*

CGO

Couche barrière

La voie polymère:

Dérivée du procédé Pechini

Cathode
Electrolyte
Anode

Précurseurs métalliques

Précurseurs organiques

C_s : Concentration en sels

Sels métal.
(Nitrates)
+
eau

+

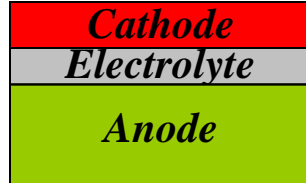
HMTA
+
acetylacétone
+
Acide acétique

C_o : Concentration organiques

SOL concentration cationique
Paramètre clé : $R = C_o / C_s$

La voie polymère:

Dérivée du procédé Pechini



SOL concentration cationique

$$R = C_o / C_s$$

Décomposition des organiques

2h - 400 C



Traitement thermique

700 C → 1000 C



Poudres d'oxyde

Dip-coating

Substrat

Viscosité

Vitesse de retrait



Traitement thermique

700 - 1000 C



Films minces d'oxyde

Cristallisation

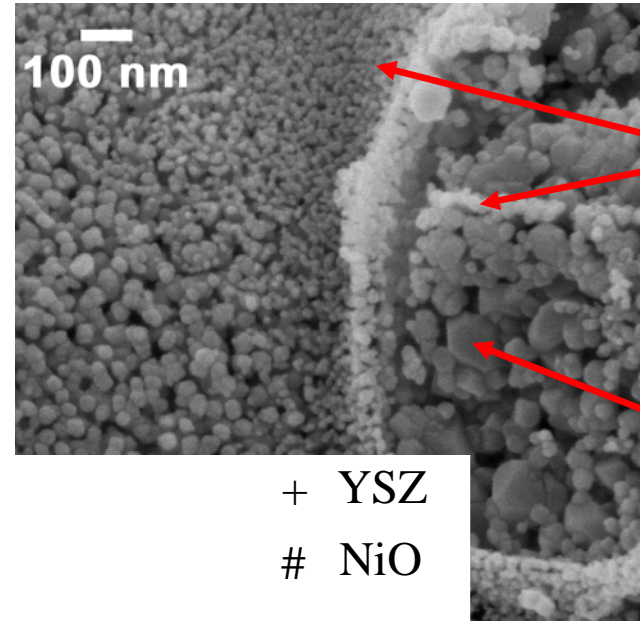
"in-situ"

Composition de l'anode 63 % Vol NiO
et traitement thermique : 800 C-2h

**Sol composite précurseurs
de NiO et YSZ**

➔ Obtention simultanée des deux
phases

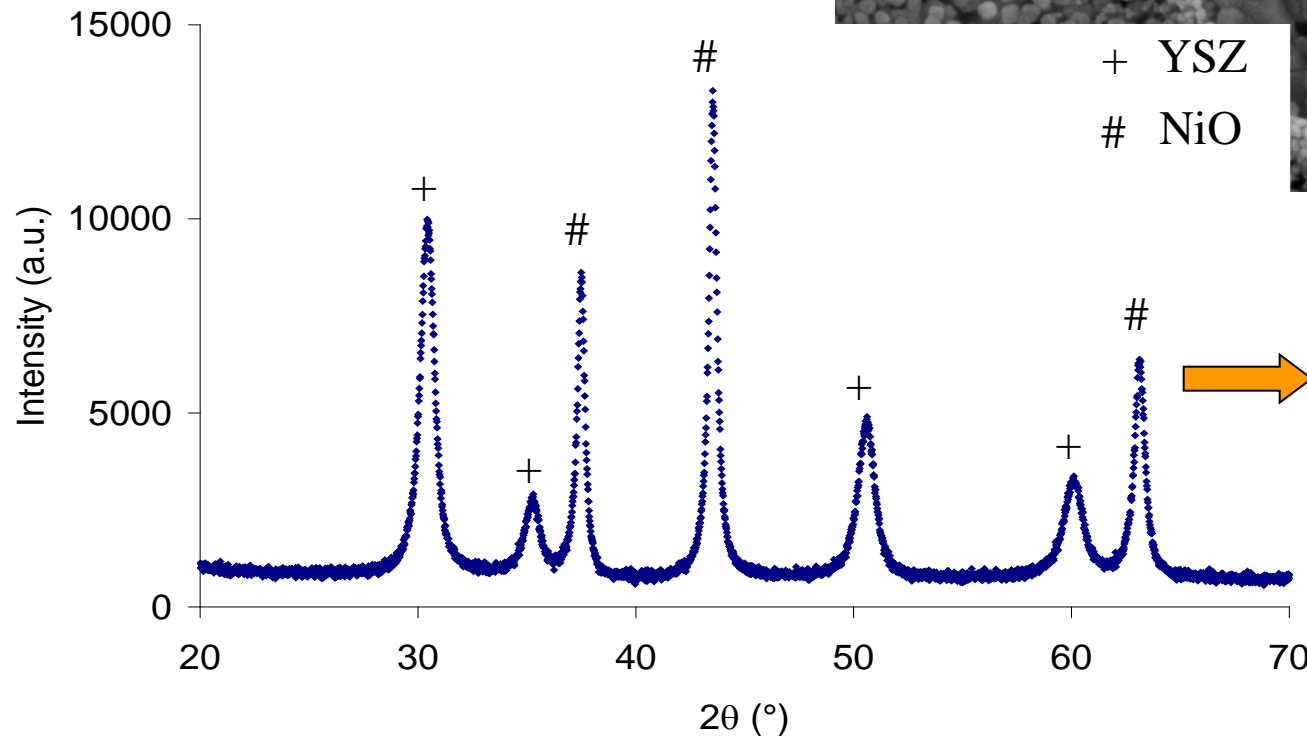
Cathode
Electrolyte
Anode



YSZ
Petites sphères
~ 30 nm

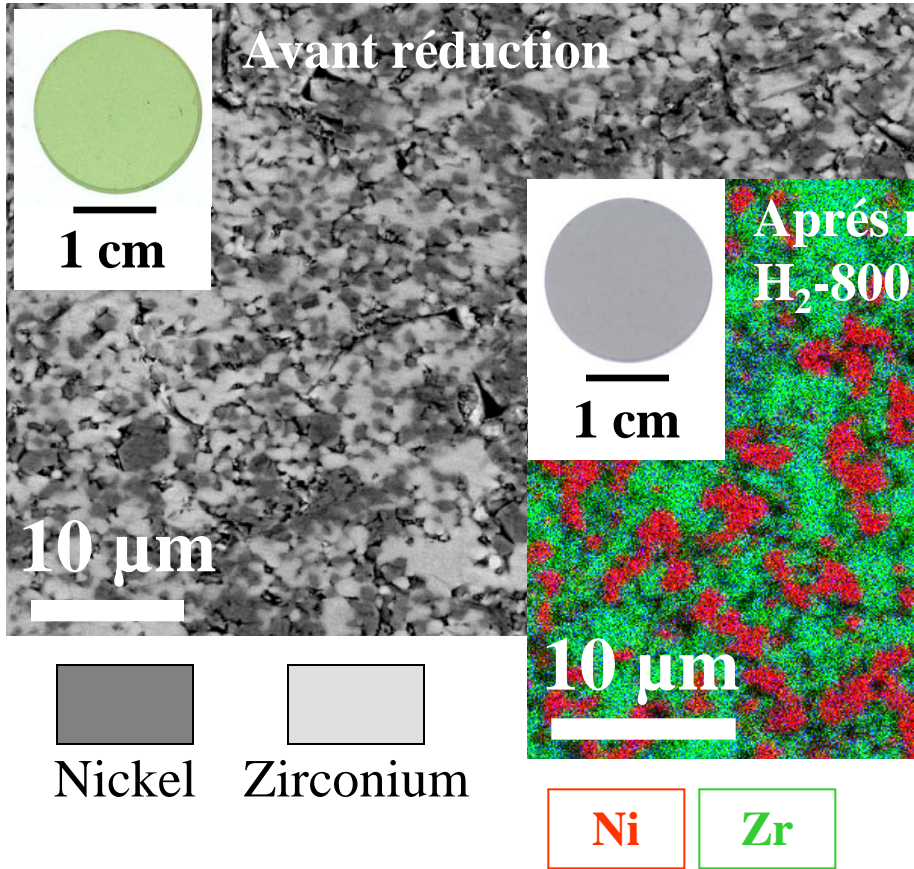
NiO
Grains
facettés plus
gros
~ 100 nm

+ YSZ
NiO



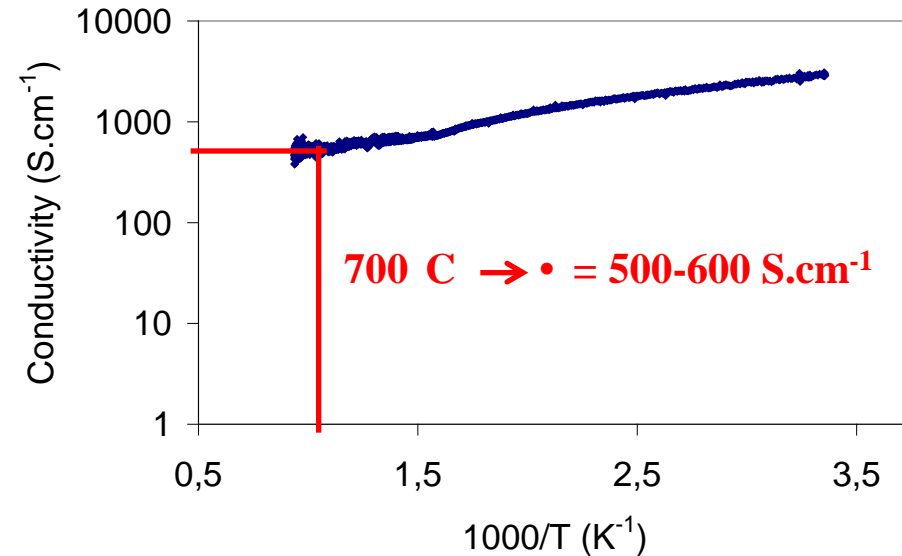
➔ Pas de phases
secondaires
NiO et YSZ
Structure cubique
Fm3m

Cathode
Electrolyte
Anode



- Broyage des poudres composites

- Compaction uniaxiale
- Traitement thermique à 1400 C et réduction



Bonne distribution des deux phases

Densification : 95%, avant réduction et 70% après réduction



Bonne conductivité électrique : 500-600 $S \cdot \text{cm}^{-1}$ à 700 C



Synthèse des poudres

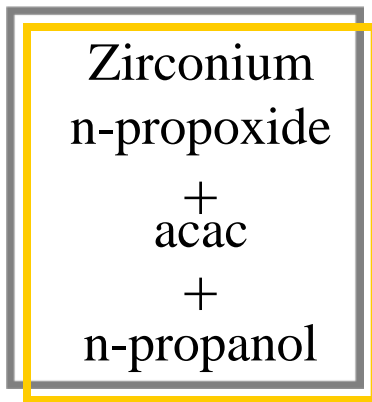
Cathode
Electrolyte
Anode

Deux voies sol-gel possibles

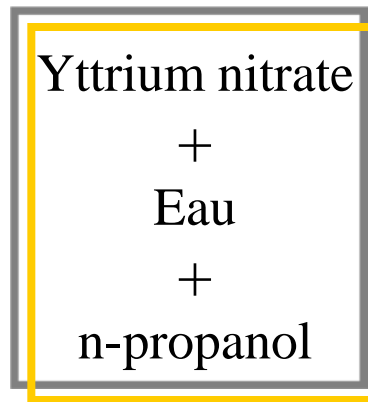
La voie polymère

Comme décrite précédemment avec des nitrates de zirconyl(IV) et d'yttrium comme précurseurs

La voie alcoxyde



+



$C = [Zr] = 0.5 \text{ mol.L}^{-1}$

$R' = \frac{[acac]}{[Zr]+[Y]} = 0.7$

$W' = \frac{[H_2O]}{[Zr]+[Y]} = 10$

Sol colloïdal
~ 2-3 nm

SOL



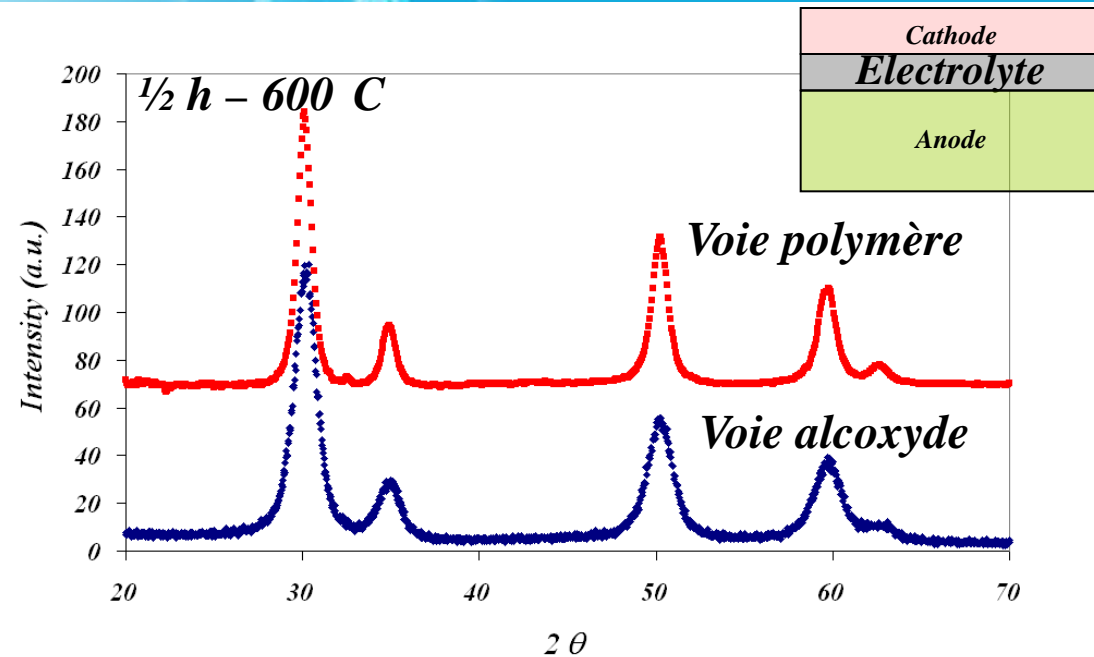
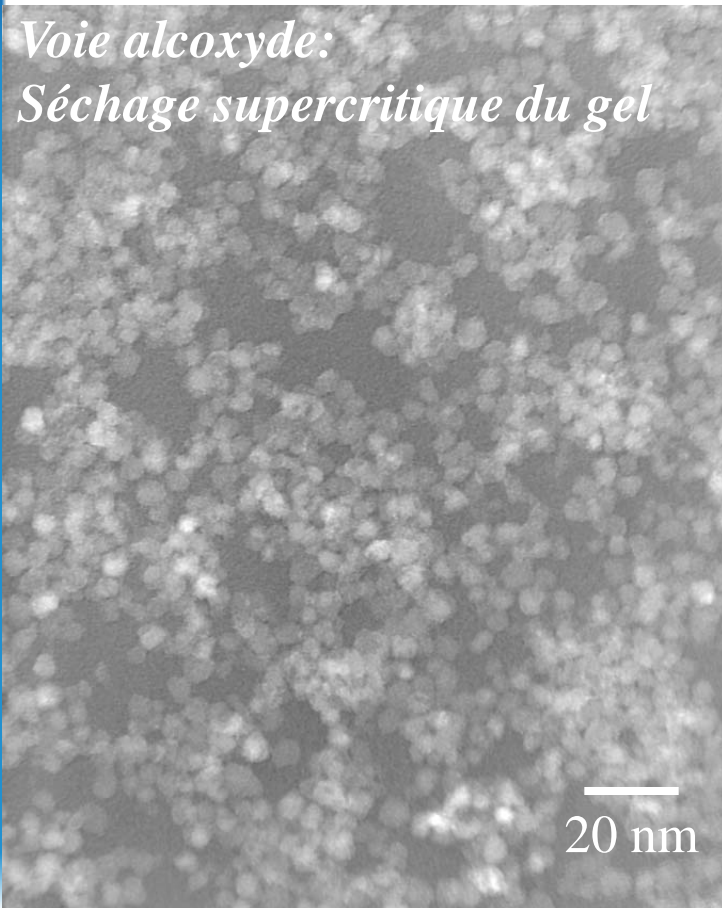
GEL

Séchage
Conventionnel
Supercritique



Synthèse des poudres

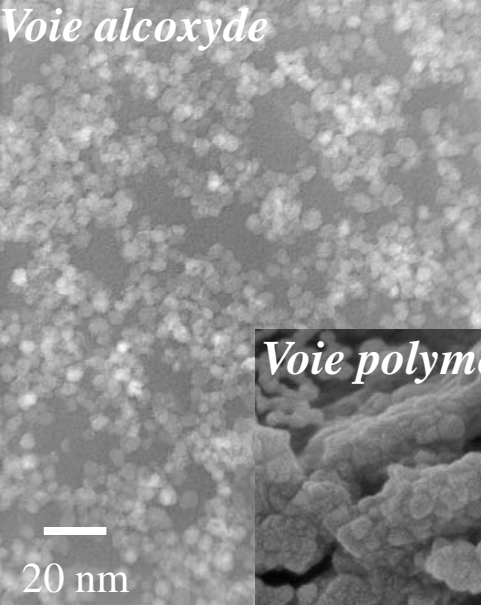
*Voie alcoxyde:
Séchage supercritique du gel*



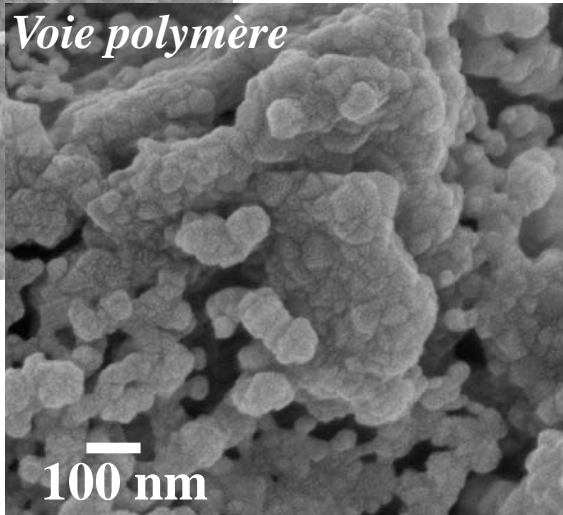
- ➔ Cristallisation à basse température
- ➔ Phase fluorine
- ➔ Particules non agglomérées
- ➔ Nanoparticules sphériques, taille monodisperse ~ 5 nm

8-YSZ

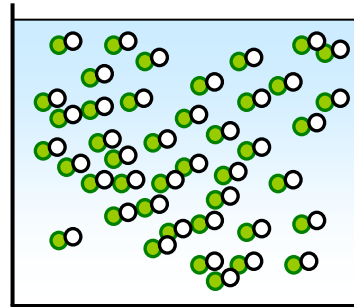
Voie alcoxyde



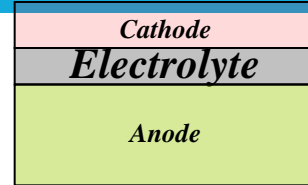
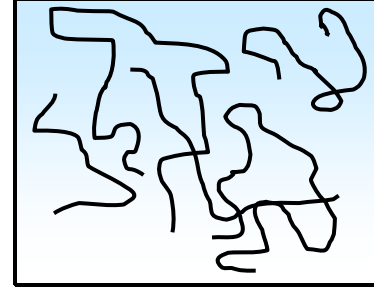
Voie polymère



Distribution bimodale des particules 8-YSZ



Matrice polymère

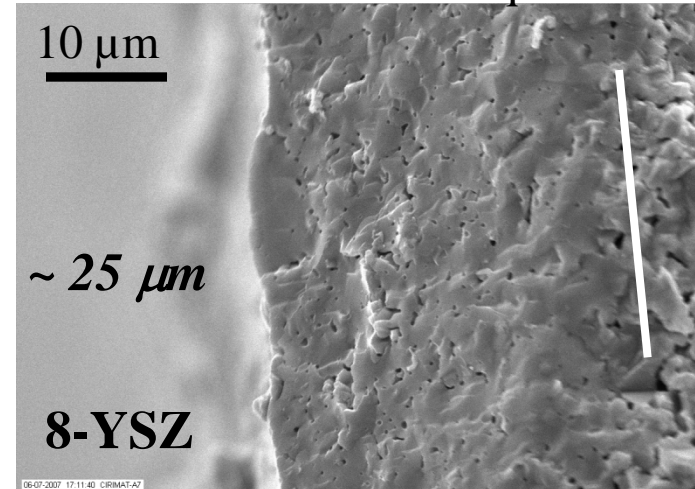


Suspensions stables

Dip-coating

1400 C – 2h

Traitement thermique



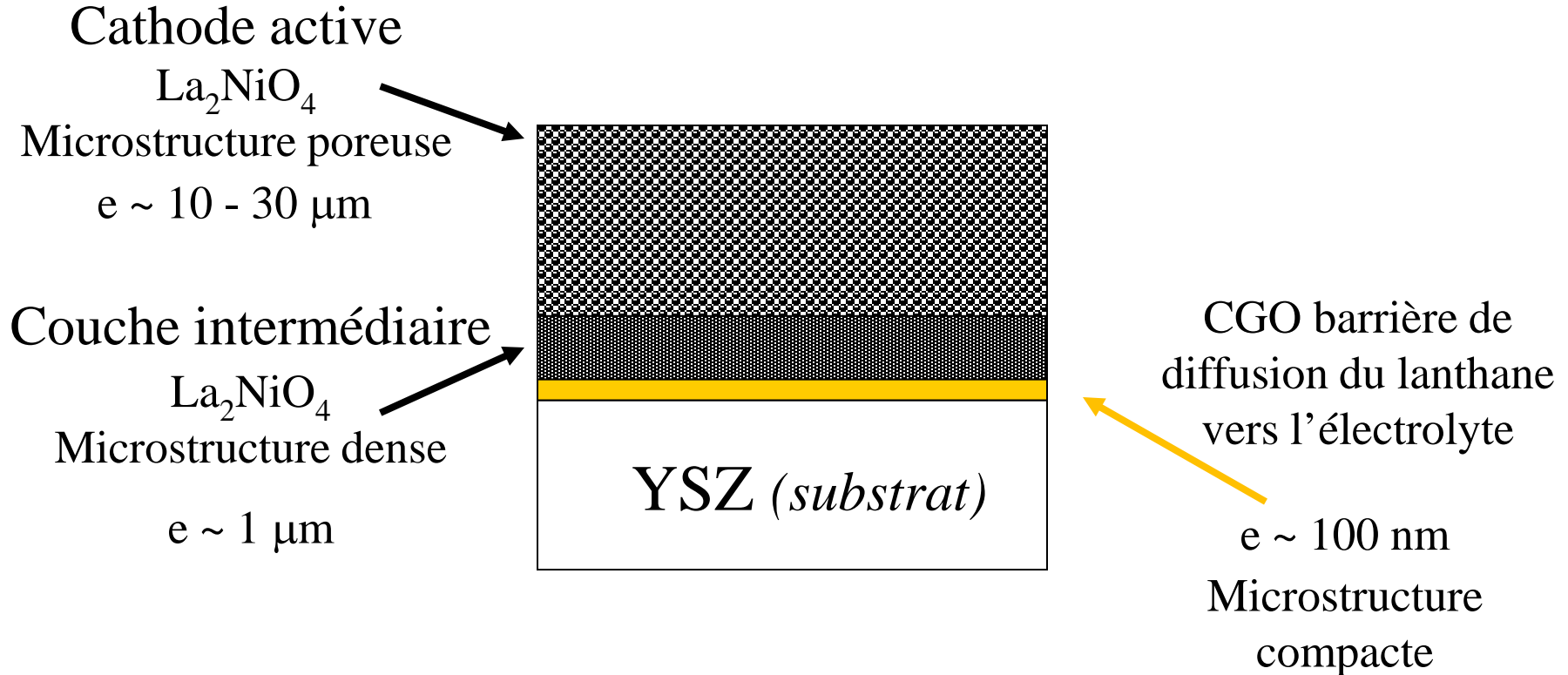
→ Couche continue, homogène, adhérente et non fissurée

→ Electrolyte dense obtenu en une seule étape

↳ **Etanche à l'He ~ $20 \cdot 10^{-14}$ m²/s sous 4 Bars**

Cathode
<i>Electrolyte</i>
<i>Anode</i>

Stratégie : Mettre en forme une cathode architecturée



Optimiser le transfert des ions O^{2-} à l'interface cathode électrolyte

Revêtement interfacial de CGO sur 8YSZ – Couche barrière

Trempeage-retrait d'YSZ dans le sol polymère précurseur de $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_2$

$$C_s = 0,08 \text{ mol/L}, \quad C_o = 2,16 \text{ mol/L}$$

Traitement thermique à 800 C

Couche compacte

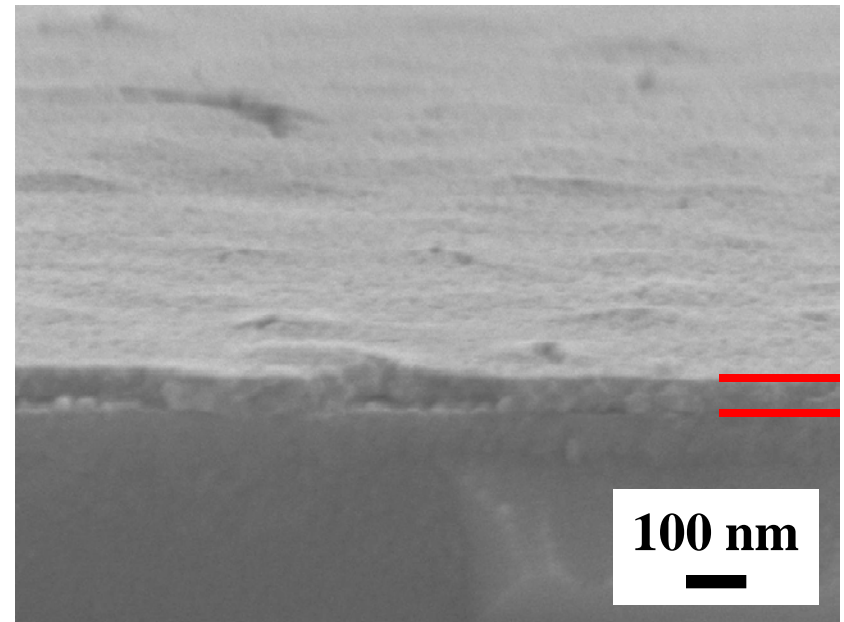
Epaisseur : 80 nm

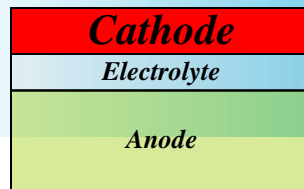
Petites sphères de 15 nm

Bon recouvrement du substrat

Etape suivante : Trempeage-retrait du substrat dans des barbotines contenant La_2NiO_4 et traitement thermique à haute température

Cathode
<i>Electrolyte</i>
<i>Anode</i>



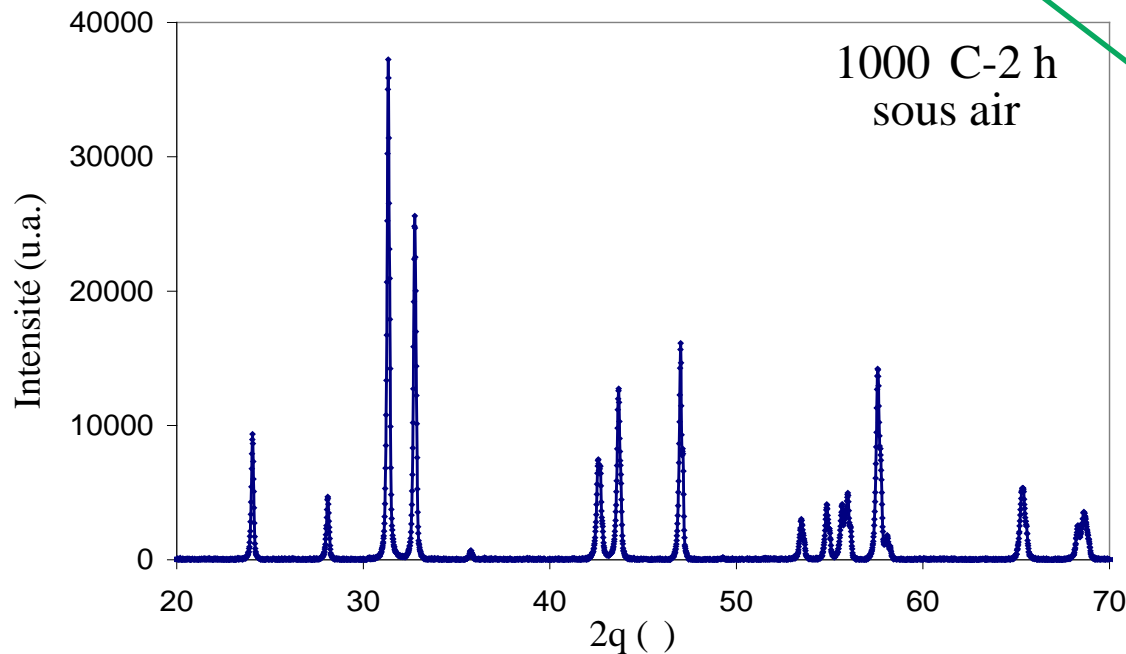


Synthèse poudre par
voie sol-gel "polymère"

$C_s = 0,45 \text{ mol/L}$

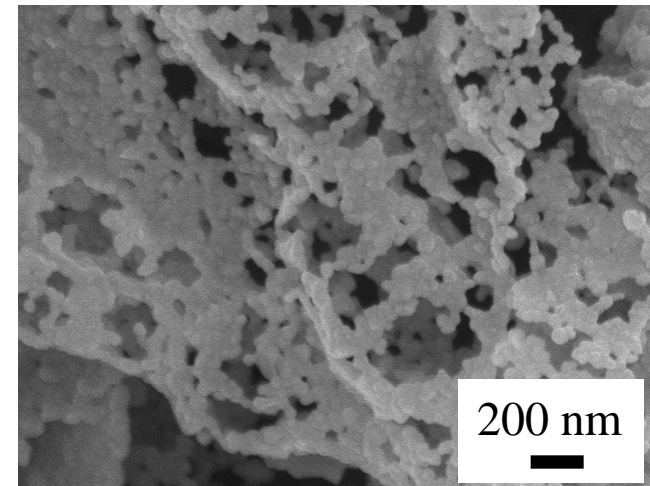
$C_o = 1,88 \text{ mol/L}$

Structure orthorhombique (I4/mmm)



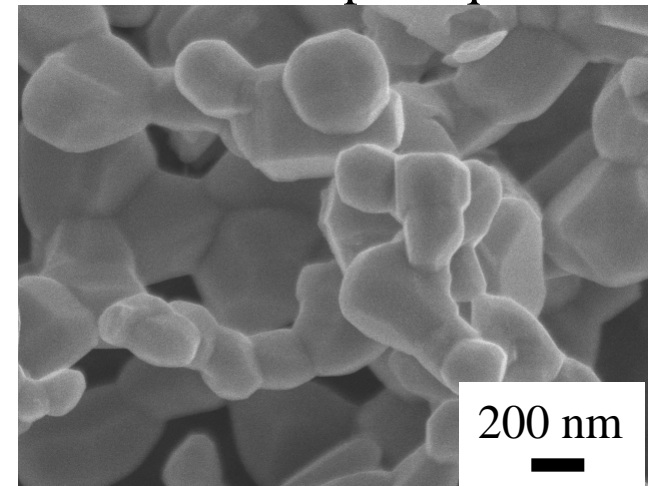
900 C-2 h
sous air

Traitement
thermique



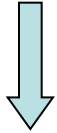
40 nm

Particules
sphériques



200 nm

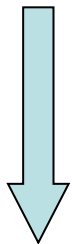
Poudre La_2NiO_4
(1000 C)



**Barbotines homogènes
et stables**

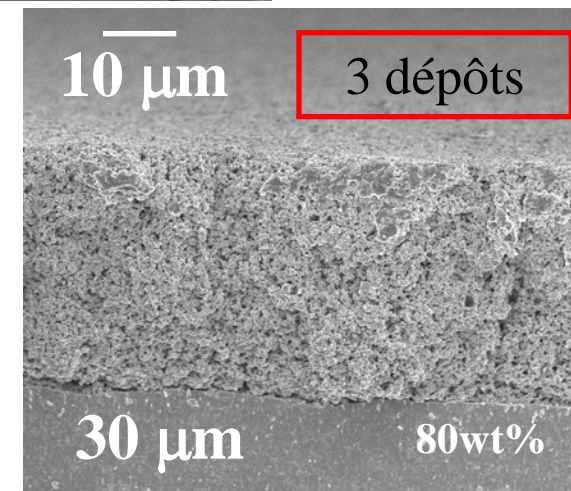
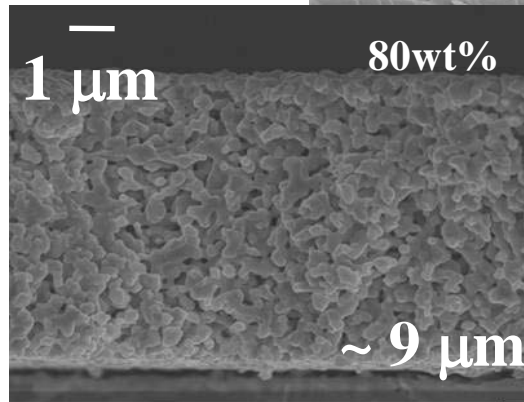
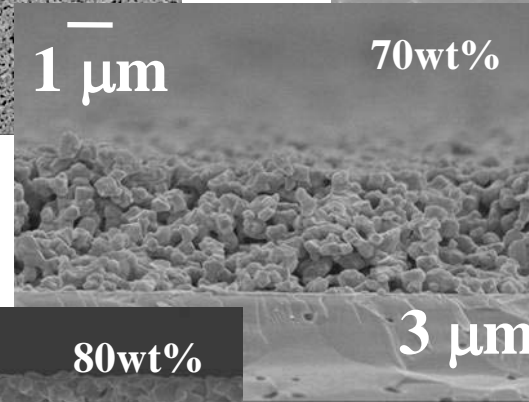
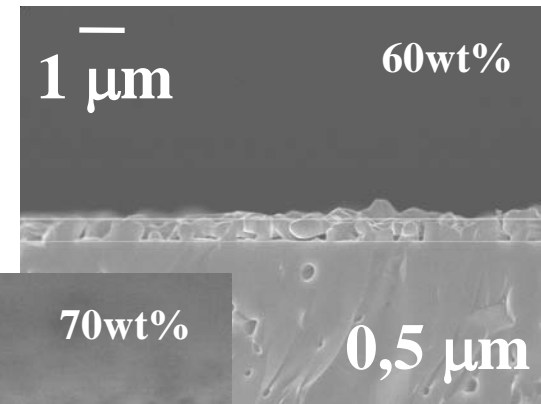
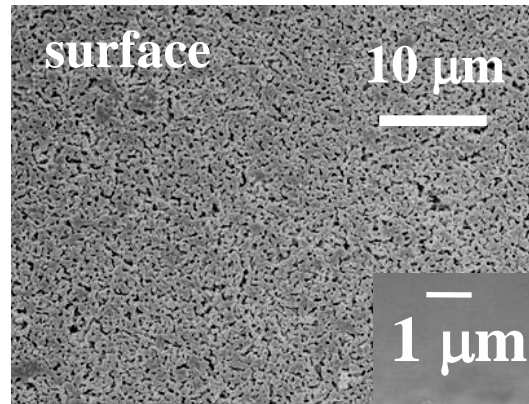
**Différents taux de
charge en poudre
(60-80wt%)**

Dip-coating
(5cm/min)



1 dépôt
1150 C – 2h

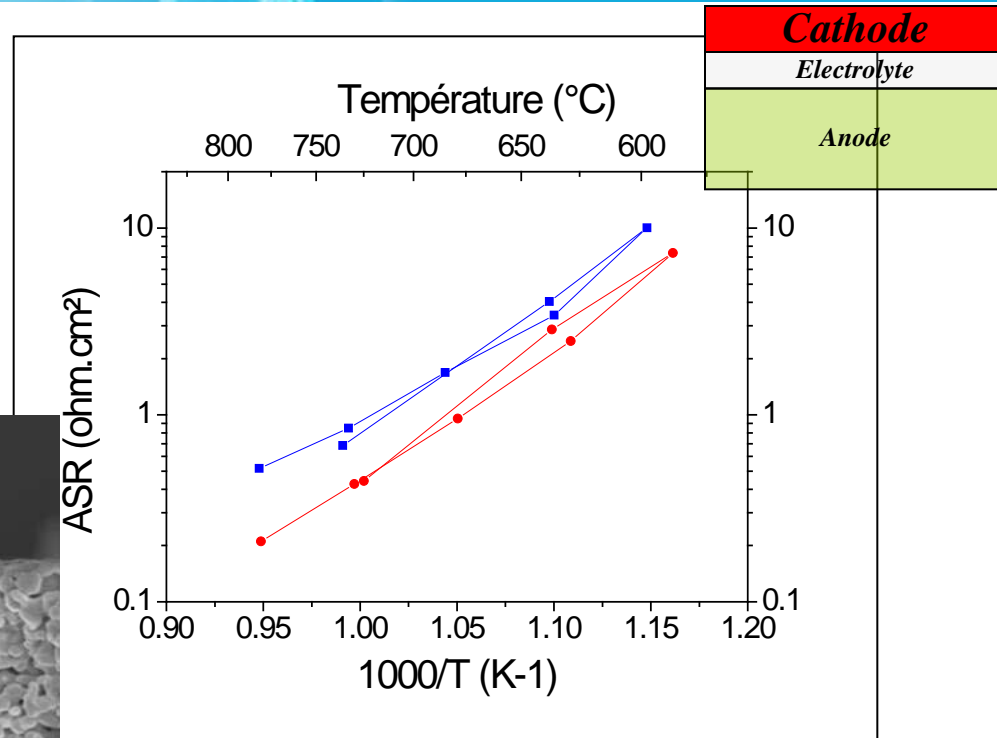
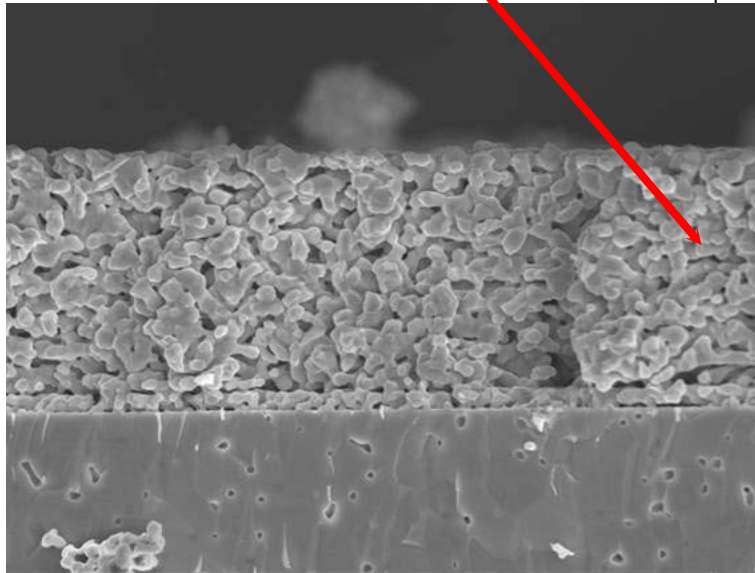
*Couches couvrantes,
continues, homogènes
et uniformes*



Épaisseur ~ 10 μm

Performances électrochimiques
(cathode)

80/20



60/40

A.S.R.: ~ 0.2-0.5 • .cm² à 750 C

A.S.R.: ~ 1-3 • .cm² à 600 C

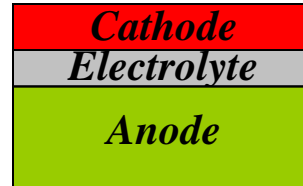
Gain d'un ordre de grandeur sur les performances électrochimiques



Couche CGO, microstructure de l'interface...

Préparation d'une cellule complète

- Empilements successifs de l'électrolyte et de la cathode sur l'anode support

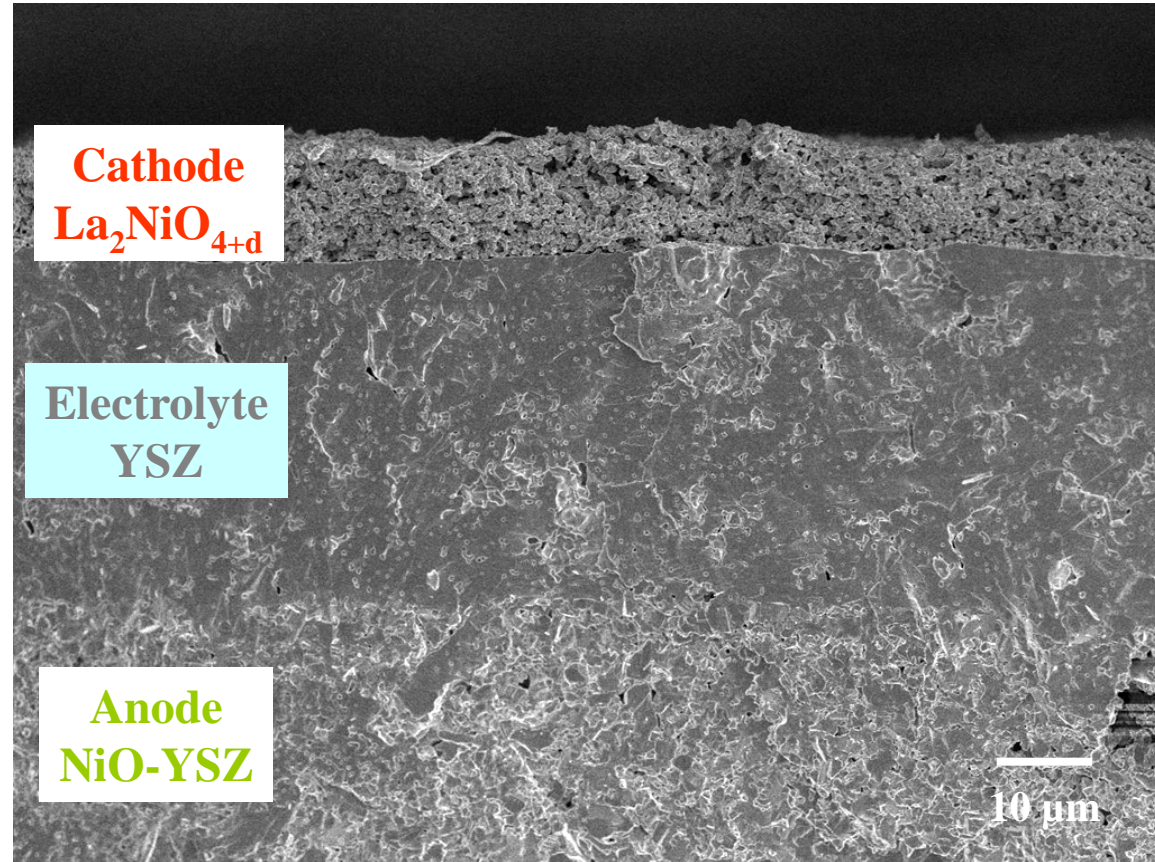


⇒ Potentialités de la voie sol-gel démontrées

⇒ ~ 120 mW/cm²
à 750 C
(*projet ARMANASOL*)
Ademe - EDF

⇒ Propriétés thermoradiatives ?
(*ANR ThermaSOFC*)

CEMHTI
B. Rousseau



- ⇒ Mise en évidence de gradients thermiques
- ⇒ Relations microstructure - Emissivité

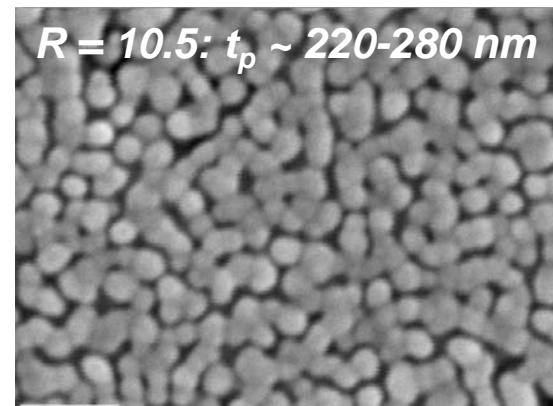
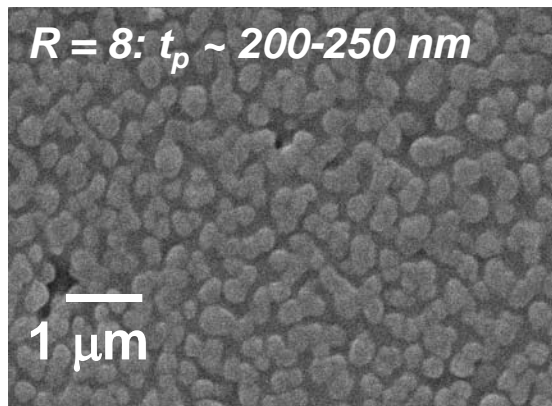
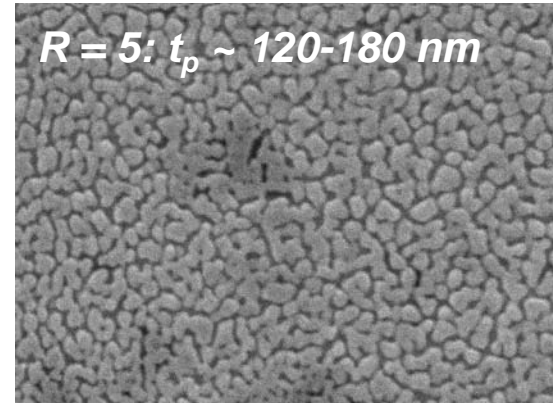
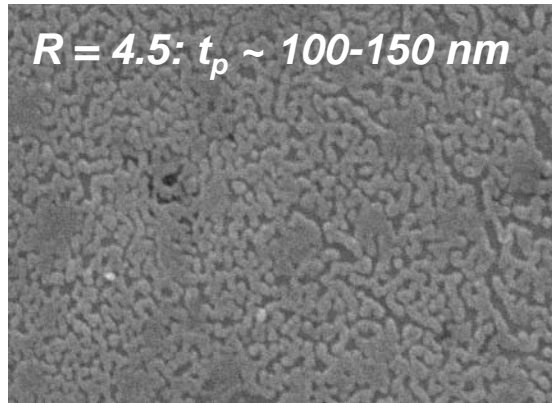


Merci de votre attention

Films minces Influence du paramètre : $R = C_o / C_s$
 Revêtement interfacial

LSMF25 : 2h - 1000 C : $C_s = 0.18$ mol/L

<i>Cathode</i>
<i>Electrolyte</i>
<i>Anode</i>



Epaisseurs équivalentes ~ 150 nm

Contrôle de la densité et de la taille des particules