Thèse de Doctorat

Mention Physique
Spécialité Milieux denses, matériaux et composants

Présentée à ***l'Ecole Doctorale en Sciences Technologie et Santé (ED 585)***

De l'Université du Littoral Côte d'Opale

Par

Elguettari Imen

Pour obtenir le grade de Docteur de l'Université du Littoral Côte d'Opale

Electrodes Innovantes pour Piles à Combustible à Oxyde Solide à Support Métallique poreux

Soutenue le 16/01/2025 après avis des rapporteurs, devant le jury d'examen :

Mme Sylvie Daviero, Professeure, Université de Lille,	**Présidente**
M. Jean-Marc Bassat, Directeur de Recherche, Université de Bordeaux,	**Rapporteur**
M. Pascal Briois, Maître de Conférences HDR, UTBM,	**Examinateur**
M. Ahmadou Ly, Dr, Materia Nova, Université de Mons, Belgique,	**Examinateur**
M. Didier. Fasquelle, Professeur, Université du Littoral Côte d'Opale,	**Directeur de thèse**
Mme Aurélie. Rolle, Maître de Conférences, Centrale Lille Institut,	**Co-encadrante**

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein de l'Unité de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires (UDSMM) de l'Université du Littoral Côte d'opale à Calais et à l'Unité de catalyse et Chimie du solide (UCCS) à Centrale Lille Institut.

Je tiens tout d'abord à remercier Madame Sylvie Daviero, Professeure des Universités à l'université de Lille et Monsieur Jean-Marc Bassat, Directeur de recherche CNRS à l'Université de Bordeaux d'avoir accepté de relire ma thèse et d'en être les rapporteurs. Mes sincères remerciements s'adressent à Monsieur Ahmadou Ly, Docteur à l'université de Mons, pour avoir accepté d'examiner mes travaux. Je remercie vivement Monsieur Pascal Briois, Maître de conférences-HDR à l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, qui a accepté de participer à mon jury de thèse en qualité d'examinateur.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon directeur de thèse, Monsieur Didier Fasquelle, Professeur à l'Université du Littoral Côte d'Opale (ULCO), ainsi qu'à Madame Aurélie Rolle, Maître de conférences à Centrale Lille, qui a co-encadré mes travaux, pour leur soutien, leurs encouragements et les précieux conseils qu'ils m'ont prodigués tout au long de ma thèse. Je remercie tout particulièrement Monsieur Didier Fasquelle pour le temps qu'il m'a consacré, son accompagnement dans les moments difficiles, ainsi que pour m'avoir permis de découvrir le monde de l'enseignement durant mon doctorat. Je tiens également à remercier Madame Aurélie Rolle pour m'avoir accueilli au sein de l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS).

Je remercie chaleureusement Benoit Duponchel, Maxence Vandewalle pour toutes ces heures passées devant le MEB. Je remercie également Lydia karmazin pour les caractérisations DRX. Je tiens à remercier Julien Rivière, docteur à l'UCCS Lille, pour son aide lors des manipulations d'impédance ainsi que pour la réalisation des tests des cellules sous hydrogène.

Je souhaite également exprimer ma gratitude à Madame Rose-Noëlle Vannier, Professeure à Centrale Lille Institut, pour sa disponibilité et pour m'avoir accordé les créneaux nécessaires à la réalisation de mes expériences au laboratoire UCCS.

J'adresse mes sincères remerciements au directeur du laboratoire UDSMM Monsieur Abdelylah Daoudi de m'y avoir m'accueilli chaleureusement.

Un grand merci à Madame Corinne Ait Said la secrétaire du Laboratoire UDSMM pour son aide. Je remercie également tous les membres du laboratoire UDSMM : Frédéric Dubois, Dharmendra Singh, Rédouane Douali, Patrick Ropa, Gérard Leroy, et Freddy Krasinski.

J’adresse un grand merci à tous les thésards et ex-thésards des deux laboratoires, pour leur ambiance chaleureuse et dynamique pendant les années passées parmi eux : Soukaina, Ikram, Parthiban, Hassan, Sharanya, Mohamad et Asmita. Je remercie également les stagiaires : Meryem, Nicolas,Baotiste, Sihem,Nour, Rika, Saran Ratn, Zeineb, Simon et Lina.

Un grand MERCI à Sreenu pour son soutien et son aide durant la rédaction de mon article.

Je remercie l'entreprise BEKAERT d’avoir nous fournir le support métallique poreux. Je tiens également à adresser mes remerciements au Pôle Métropolitain de la Côte d’Opale (PMCO) et à l'ULCO pour le financement de ma thèse.

Un immense merci envers mon père, un homme qui m'a soutenu dès le début et m'a encouragé à persévérer et à rester forte face aux défis professionnels. À ma mère, une femme que je considère comme parfaite, et qui s’est sacrifiée pour ma réussite. Sans mes parents, je n'aurais pas pu atteindre mon objectif et obtenir le titre de Docteur. Un grand merci à toute ma famille « mon tout », à mes sœurs, mes frères, mes neveux et mes nièces, ce ne sont pas des remerciements que je les adresse, mais toute ma reconnaissance pour tout ce qui m’ont apporté et pour leur soutien malgré la distance.

Enfin, une pensée touchée à mon mari Mohammed Ali, pour son soutien solide tout au long de ces quatre ans, pour ses encouragements et son aide sans faille. Merci d'être à mes côtés.

Table des matières

Introduction générale 14
Chapitre I : Etat de l'art 18
Introduction : 18
I. Types de piles à combustible : 18
I.1. Pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) : 20
I.2. Pile à combustible à carbonate fondu (MCFC) : 21
I.3 Pile à combustible à acide phosphorique (PAFC) : 22
I.4 Pile à combustible à oxyde solide (SOFC) : 23
I.4.1. Structure et mécanisme de la pile à combustible à oxyde solide: 27
I.4.2. Le combustible: 28
I.4.3. Les composants de la cellule: 29
I.4.3.a. L'électrolyte : 29
I.4.3.b. L'anode : 32
I.4.3.c. La cathode : 34
I.4.3.d. Les inter-connecteurs : 37
I.4.4. Options de configuration de cellules SOFC: 38
I.4.4. a. Planaire : 38
I.4.4.b. Tubulaire : 39
I.4.4.c. Microtubulaires : 40
I.4.5. Exigences de conception : 40
I.4.6. Application: 41
II. Réduction de la température de fonctionnement des piles SOFC (IT-SOFC) : 42
II.1. Exemples technologiques d'IT-SOFC 44
III. Les différents types de support métallique : 44
IV. Techniques de synthèse et de dépôt de couches fonctionnelles dans les SOFC : 52
IV.1. Sol-Gel : 53
IV.3. Enduction centrifuge (Spin-coating) : 56
IV.4. Trempage-retrait (dip-coating) : 58
V. Techniques de caractérisation : 59
V.1. Caractérisations structurales et microstructurales : 59
V.1.1. Diffraction des rayons X (DRX) : 59
V.1.2. Microscopie électronique à balayage : 60
V.2. Caractérisation électrique : Mesures en alternatif sinusoïdal AC (Courant Alternatif) 61
V.2.1. Spectroscopie d'impédance complexe : 61
V.3. Caractérisation électrique : Mesures en continu DC (Courant Continu) 63

V.3.1. Conductivité électrique : Méthode Van der Pauw : 63
Chapitre II : Imprégnation du support métallique FeCrAl : Etudes et caractérisations 79
Introduction : 79
I. Synthèse des matériaux d'imprégnation : 84
I.1. Technique d'enduction par trempage (Dip-coating) : 86
I.2. Optimisation de Protocole expérimentale de l'imprégnation : 87
II. Caractérisation et mesures électriques : 89
II.1. Caractérisation structurelle : Diffraction des Rayons X : 89
II.2. Caractérisations Morphologiques - Microscopie Electronique à Balayage : 99
III. Propriétés électriques 113
Conclusion : 117
Annexes : 119
Chapitre III : Etudes des anodes et cathodes supports et réalisation des électrodes 125
I. Réalisation et étude de l'anode support : 125
I.1. Optimisation de la surface de l'anode support : 126
I.1.a. Optimisation de la porosité du support métallique : 128
I.1.b. Optimisation des conditions de frittage de la couche Ni-CGO : 130
I.2. Piste d'optimisation de la surface anodique Ni-CGO : 134
II. Réalisation et étude d'une cathode support : 136
II.1 Optimisation de cathode support : 136
II.1.a. Fabrication et optimisation des supports cathodiques : 137
III. Mise en forme de demi-cellules symétriques : 141
III.1. Demi-cellule cathodique avec support cathodique FeCrAl/LSCF : 142
III.2. Demi-cellule cathodiques avec supports cathodiques FeCrAl/LNF : 146
VI. Caractérisation par spectroscopie d'impédance : 147
Conclusion : 164
Annexe : 166
Chapitre IV : Réalisations et études de cellules complètes MS-IT-SOFC 170
Introduction 170
I. Préparation des cellules complètes (MS-IT-SOFC) 171
I.1. Cellule MS-IT-SOFC: Support FeCrAl/LNF 172
I.1.1. FeCrAl/LNF Coté anode 172
I.1.2. FeCrAl/LNF Coté cathode 172
I.1.3. FeCrAl/LSCF coté cathode 173
II. Dispositif et protocole de mesure de performances 174
III. Évaluation des performances des cellules 175
III.1. Evaluation des performances de la cellule à support FeCrAl/LNF Coté anode : . 175

III.2. Evaluation des performances de la cellule à support FeCrAl/LNF coté cathode :179
III.2. Evaluation des performances de la cellule à support FeCrAl/LSCF coté cathode : 183
IV. Comparaison des résultats à la littérature 185
V. Discussion sur les performances des cellules avec support coté anode.....188
V.1. Différences sur l'électrolyte.....188
V.2. Différences sur la cathode.....189
V.3. Différences sur le support 190
VI. Analyse et discussion.....190
Conclusion 193
Conclusion générale :.....197
Résumé :.....200
Abstract.....200

Liste des figures:

Figure 1: Les types de piles à combustible [11]. 19
Figure 2: Principe de fonctionnement de la pile à combustible à membrane échangeuse de protons [15]. 21
Figure 3. Principe de fonctionnement de la pile à combustible à carbonate fondu [18]. 22
Figure 4. Principe de fonctionnement de la pile à combustible à carbonate fondu [20]. 23
Figure 5. Courbe IV d'une pile SOFC [29]. 27
Figure 6. Schéma de principe de la pile à combustible à oxyde solide [42]. 28
Figure 7. Conductivité ionique de différents matériaux d'électrolyte en fonction de la température [55]. 30
Figure 8. Comparaison de la conductivité ionique entre YSZ et ScSZ [57]. 31
Figure 9. Mécanismes d'oxydation de l'hydrogène en fonction des propriétés de transport de l'anode : (a) conducteur électronique, (b) conducteur électronique et conducteur ionique (composite) et (c) conducteur mixte (MIEC). 35
Figure 10. Cellule planaire typique avec interconnexions [12] 39
Figure 11. Conception tubulaire des piles à combustible à oxyde solide [134]. 39
Figure 12. Les différents types de SOFC A) Pile à combustible à électrolyte support,B) Pile à combustible à anode support 41
Figure 13. Résumé des applications des piles à combustible [23]. 42
Figure 14. Un aperçu des différents procédés sol-gel [175]. 54
Figure 15. Illustration du processus de sérigraphie [176]. 55
Figure 16. Exemple de revêtement par centrifugation d'une petite molécule en solution à l'aide d'une distribution statique. Le substrat est d'abord enduit de l'encre contenant les molécules dissoutes dans un solvant [177]. (1). Ensuite, le substrat est tourné à grande vitesse et la majorité de l'encre est projetée sur le côté (2). Un flux d'air sèche ensuite la majeure partie du solvant, laissant un film plastifié (3) - avant que le film ne sèche complètement pour ne laisser que les molécules sur la surface (4). 57
Figure 17. Illustration du processus de dip-coating [178] 58
Figure 18. Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl) [179] 60
Figure 19. Différents signaux produits par l'interaction du faisceau d'électrons du MEB avec un échantillon [181]. 61
Figure 20. Représentations dans les plans de Nyquist (a) et de Bod (b), (c), (d) de l'impédance d'un circuit (R//C)-(R//C) [182] 62
Figure 21. Présentation de Nyquist d'un circuit RC en parallèle [183]. 63
Figure 22. Principe de la mesure de la méthode Van der Pauw [184]. 64
Figure 23. Images MEB de deux supports métalliques oxydés à 600°C après 500 h à gauche : sans revêtement ; à droite : avec revêtement $La(Mn_{0,5}Co_{0,5})_{0,8}$[12]. 81
Figure 24. Photo réelle de support FeCrAl. 82
Figure 25. Synthèse Pechini développée par K. Dumaisnil au laboratoire UDSMM : méthode de préparation du $La_{0,6}Sr_{0,4}Co0,8Fe_{0,2}O3-\delta$: sous forme de poudre et de films minces [30] .85
Figure 26. Étapes séquentielles du processus de revêtement par immersion : (a) immersion, (b) retrait et (c) évaporation du solvant et (d) photo réelle du processus de revêtement de FeCrAl par immersion (UDSMM) 87
Figure 27. Principales étapes du dip-coating 87
Figure 28. Profil du traitement thermique des oxydes 89

Figure 29. Diffractogrammes des rayons X des poudres BSCF calcinées à 950°C (à gauche) et à 1100°C (à droite) pendant 6 h 90
Figure 30. Diffractogrammes de rayons X des poudres LNF calcinées à 1000°C (à gauche) et à 1100°C (à droite) pendant 4 h 90
Figure 31(a-d). Diffractogrammes de rayons X des poudres calcinées LSCF (a : 750 °C/4 h), BSCF (b :1050 °C/6 h), LNF(c :900 °C/4 h) et LSCM (d :950 °C/5 h) 91
Figure 32. Diffractogrammes de rayons X de support métallique FeCrAl brut 92
Figure 33. Diffractogrammes des rayons X du FeCrAl imprégné de LSCF(FeCrAl/LSCF) puis traité à 500°C, 600°C, 700°C pendant 50h sous air. 93
Figure 34. Diffractogrammes des rayons X du FeCrAl imprégné de LNF (FeCrAl/LNF) puis traité à 500°C, 600°C, 700°C pendant 50h sous air. 95
Figure 35. Diffractogrammes des rayons X du FeCrAl imprégné de BSCF (FeCrAl/BSCF) puis traité à 500°C, 600°C, 700°C pendant 50 h sous air. 96
Figure 36. Diffractogrammes de rayons X du FeCrAl imprégné de LSCM (FeCrAl/LSCM) puis traité à 500°C, 600°C, 700°C pendant 50h sous air. 97
Figure 37. Spectres EDS effectués sur la fibre de l'acier FeCrAl brut 99
Figure 38. Images de Microscopie Électronique à Balayage de FeCrAl brut (sans imprégnation). 100
Figure 39. Images de Microscopie Électronique à Balayage de FeCrAl/LSCF, 50h sous air, à 500°C A) 5T, B) 10T et C) 15 T 101
Figure 40. Images de Microscopie Électronique à Balayage de FeCrAl/BSCF, 50h sous air, à 500°C A) 5T, B) 10T et C) 15 T 102
Figure 41. Images de Microscopie Électronique à Balayage de FeCrAl/LNF, 50h sous air, à 500°C A) 5T, B) 10T et C) 15T 103
Figure 42. Images de Microscopie Électronique à Balayage de FeCrAl/LSCM, 50h sous air, à 500°C A) 5T, B) 10T et C) 15 T 104
Figure 43. Images de Microscopie Électronique à Balayage de FeCrAl/LSCF, 50h sous air, à 600°C A) 5T, B) 10T et C) 15 T 107
Figure 44. Images de Microscopie Électronique à Balayage de FeCrAl/LSCF, 50h sous air, à 700°C A) 5T, B) 10T et C) 15 T 108
Figure 45. Images de Microscopie Électronique à Balayage de FeCrAl/BSCF, 50h sous air, à 600°C A)5T, B) 10 T et C) 15T 108
Figure 46. Images de Microscopie Électronique à Balayage de FeCrAl/BSCF, 50h sous air, à 700°C A) 5T, B) 10T et C) 15 T 109
Figure 47. Images de Microscopie Électronique à Balayage de FeCrAl/LNF, 50h sous air, à 600°C A) 5T, B) 10T et C) 15 T 109
Figure 48. Images de Microscopie Électronique à Balayage de FeCrAl/LNF, 50h sous air, à 700°C A) 5T, B) 10T et C) 15 T 110
Figure 49. Images de Microscopie Électronique à Balayage de FeCrAl/LSCM, 50h sous air, à 600°C A) 5T, B) 10T et C) 15T 110
Figure 50. Images de Microscopie Électronique à Balayage de FeCrAl/LSCM, 50h sous air, à 600°C A) 5T, B) 10T et C) 15 T 111
Figure 51. Images de Microscopie Électronique à Balayage de FeCrAl brut sans imprégnation 111
Figure 52(a- d). Images de Microscopie Électronique à Balayage MEB de a)FeCrAl/LSCF, b)FeCrAl/BSCF, c)FeCrAl/LNF et d)FeCrAl/LSCM après exposition à l'air à 700°C pendant 50 h 112
Figure 53. Principe de la méthode van der Pauw 113
Figure 54. Evolution de la résistivité de FeCrAl/LSCF, FeCrAl/BSCF, FeCrAl/LNF et FeCrAl/LSCM après exposition à l'air à 500°C, 600°C et 700°C pendant 50h. 116

Figure 55. Diffractomètre Rigaku Smartlab (UCCS, Centrale Lille) 119
Figure 56. Microscope électronique à balayage Hitachi (S-3400N)..... 120
Figure 57. Image de microscopie optique de la surface anodique Ni-CGO 125
Figure 58. Schéma d'anode support FeCrAl/NF/NiO-NiO-CGO 126
Figure 59. Images de microscopie électronique à balayage de dépôts de Ni-CGO déposés sur FeCrAl/LNF par sérigraphie : a, b) dépôt sans polissage 127
Figure 60. Images de microscopie électronique à balayage de dépôts de Ni-CGO déposées sur FeCrAl/LNF par sérigraphie : a, b) dépôt avec polissage..... 128
Figure 61. Photos réelles indiquant les épaisseurs de FeCrAl brut : a) avant pressage de 0,68 mm b) après pressage de 0,33 mm..... 129
Figure 62. Image de microscopie électronique à balayage de support métallique FeCrAl après le pressage à 5 Tonnes..... 129
Figure 63. Image de microscopie optique de FeCrAl brut : a) avant pressage..... 130
Figure 64. Diffractogramme du support anodique FeCrAl/LNF fritté à 1100°C, sur la face sans dépôt de Ni-CGO (×), issu de l'émission de la raie Lα de tungstène 131
Figure 65. Diffractogramme du support anodique FeCrAl/LNF fritté à 1200°C, sur la face sans dépôt de Ni-CGO 132
Figure 66. Images de microscopie électronique à balayage de la surface de la couche anodique Ni-CGO (déposée sur FeCrAl/LNF) à différentes températures pendant 1h..... 133
Figure 67. Densité frittée relative de $(BiFeO_3)_{(1-x)}$-$(CaTiO_3)_x$, MWS vs RFS pour a x = 0,6, b x = 0,7, et c x = 0,8 [14]..... 135
Figure 68. Schéma de cathode support FeCrAl/LSCF/LSCF massive..... 138
Figure 69. Images de Microscopie Electronique à Balayage de cathode support FeCrAl/LSCF/LSCF massive. 138
Figure 70. Images de microscopie électronique à balayage du dépôt de couche sol-gel sur la surface de la cathode massive. 139
Figure 71. Images de Microscopie Électronique à Balayage de dépôt de film mince LSCF sur la surface de cathode (par dip-coating)..... 140
Figure 72. Images de Microscopie Électronique à Balayage de dépôt de film mince LSCF sur la surface de cathode (par spin-coating) 141
Figure 73. Pièce métallique pour assembler les cellules MS-IT-SOFC 143
Figure 74. Cellule cathodique symétrique 143
Figure 75.Photographies MEB de cellule symétrique avant l'assemblage avec du FeCrAl imprégné 144
Figure 76. Photographies MEB (a) : CGO /CGO $_{\text{squelette infiltré}}$ /LSCFmassive (b) interface CGO /CGO $_{\text{squelette infiltré}}$..... 145
Figure 77Photographies MEB des tranches des squelettes CGO après l'infiltration du LSCF avec 10% de porogène (thèse S. Belakry) [18]..... 145
Figure 78. Analyse EDX à l'interface CGO /CGO squelette infiltré 146
Figure 79. Cellule cathodique symétrique 146
Figure 80. Cycle de mesures EIS pour l'étude de la stabilité de support imprégné. 147
Figure 81. Circuits équivalents utilisés pour modéliser la réponse de la cathode. 148
Figure 82. Exemple de spectre d'impédance expérimental (cas du système symétrique)[18]. 148
Figure 83. Erreurs résiduelles après transformation de Kramers-Kronig, à 600°C pour une cellule symétrique. 149
Figure 84(a-c). Diagrammes de Nyquist enregistrés à 600, 650, 700 et 750 et 800°C pour les demi-cellules : (a,b) FeCrAl/LNF/LSCF/CGO squelette-infiltré/CGO/ CGO squelette-infiltré / LSCF/ FeCrAl/LNF ; (c) FeCrAl/LSCF/LSCF/CGO squelette-infiltré/CGO/ CGO squeletet infiltré / LSCF/ FeCrAl/LSCF 151

Figure 85. Image des cellules symétriques en post-mesure 151
Figure 86. Diagrammes de Nyquist enregistrés à 600, 650, 700 et 750 et 800°C pour la demi-cellule FeCrAl/LSCF/LSCF/CGO squelette-infiltré/CGO/ CGO squelette-infiltré / LSCF/ FeCrAl/LSCF 153
Figure 87. Diagrammes de Nyquist enregistrés à 600, 650, 700 et 750 et 800°C pour la demi-cellule FeCrAl/LSCF/LNF/CGO$_{squelette-infiltré}$/CGO/CGO$_{squelette-infiltré}$ /LSCF/ FeCrAl/LNF ..154
Figure 88. Etapes de la réaction de réduction de l'oxygène (ORR) en fonction des gammes de fréquences associées [24]. 157
Figure 89. Évolution de la résistance basse fréquence en fonction de la température de fonctionnement des deux cellules symétriques : avec FeCrAl/LSCF et FeCrAl/LNF 159
Figure 90. Évolution de la résistance moyenne fréquence en fonction de la température de fonctionnement des deux cellules symétriques : avec FeCrAl/LSCF et FeCrAL/LNF 160
Figure 91. Évolution de l'ASR des deux demi-cellules en fonction de la température de mesure 161
Figure 92. Évolution de l'ASR des deux demi-cellules en fonction de la température de mesure 161
Figure 93. Images de microscopie électronique à balayage de l'électrolyte commerciale ScSZ 170
Figure 94. Photographies MEB de l'électrolyte ScSZ avec deux couches barrières CGO ... 171
Figure 95. Schéma de la cellule complète de type MS-IT-SOFC à support FeCrAl/LNF coté 172
Figure 96. Schéma de la cellule complète de type MS-IT-SOFC à support FeCrAl/LNF coté 173
Figure 97. Schéma de la cellule complète de type MS-IT-SOFC à support FeCrAl/LSCF coté cathode. 173
Figure 98. « Open flange set-up »Fiaxell Futilisé pour la caractérisation des cellules sous gaz 174
Figure 99. Vue en coupe du montage d'une cellule dans le four (« open-flange set-up » FIAXELL [2] 175
Figure 100. Courbes tension-courant obtenues avec la cellule : 176
Figure 101. Courbes de performance de la cellule à support coté anode : 177
Figure 102. Courbes tension-courant obtenues avec la cellule : 180
Figure 103. Courbes de performance de la cellule à support coté anode : 181
Figure 104. Courbes tension-courant obtenues avec la cellule : 183
Figure 105. Courbes de performance de la cellule à support coté anode : Ni/Ni-CGO | CGO$_{CB}$ / ScSZ / CGO$_{CB}$ | CGO /LSCF | FeCrAl/LSCF 184
Figure 106. Conductivité ionique de différents matériaux d'électrolyte en fonction de la température [9-13] 189

Liste des Tableaux:

Tableau 1. Types de piles à combustible[10].....19
Tableau 2. Propriétés des matériaux de structure pérovskite utilisés comme cathode de pile SOFC [121].....37
Tableau 3. Piles à combustible à oxyde solide à température intermédiaire [140].....44
Tableau 4. Des MS-SOFC dans la littérature.....49
Tableau 5. Comparaison des différentes techniques d'élaboration d'après [168].....53
Tableau 6. Comparaison des revêtements de pérovskite dans la littérature [1].....80
Tableau 7. Valeurs de TEC et de conductivité pour FeCrAl, LSCF, BSCF, LNF, LSCM et Ni-GDC.....84
Tableau 8. Précurseurs utilisés pour la préparation des solutions sol-gel (LSCF, BSCF, LNF et LSCM).....86
Tableau 9. Taille des cristallites pour les supports imprégnés dans les différents oxydes LSCF, BSCF, LNF et LSCM à trois températures différentes.....99
Tableau 10. Analyse EDX du support FeCrAl.....100
Tableau 11. Valeurs de l'ASR graphiques et simulées pour les cellules symétriques avec support imprégné dans LSCF (FeCrAl/LSCF) et support imprégné dans LNF (FeCrAl/LNF).....156
Tableau 12. Résistances moyennes fréquences (R1 et R2), résistances basses fréquences (R3), fréquences propres et capacités propres obtenues à différentes températures pour les cellules symétriques étudiées.....156
Tableau 13. Comparaison des valeurs d'ASR obtenues à différentes températures pour les cellules symétriques : avec FeCrAl/LNF et FeCrAl/LSCF à des valeurs d'ASR publiées.....163
Tableau 14. Valeurs des densités de puissance maximales à différentes températures fournies par la cellule : FeCrAl/LNF| Ni/Ni-CGO | CGO_{CB} / ScSZ / CGO_{CB} | $CGO_{imprégnée\ LSCF}$ /LSCF.....176
Tableau 15Tableau comparatif des valeurs de puissance maximale à différentes températures pour notre cellule et celles fabriquées par S. Belakry [2].....178
Tableau 16. Tableau comparatif des valeurs de puissance maximale à différentes températures pour notre cellule et quelques références de la littérature.....179
Tableau 17. Valeurs des densités de puissance maximales à différentes températures fournies par la cellule : FeCrAl/LNF Ni/Ni-CGO | CGO_{CB} / ScSZ / CGO_{CB} | $CGO_{imprégnée\ LSCF}$ /LSCF | FeCrAl/LNF.....181
Tableau 18. Tableau comparatif des valeurs de puissance maximale à différentes températures pour nos cellules FeCrAl coté anode et coté cathode.....182
Tableau 19. Valeurs des densités de puissance maximales à différentes températures fournies par la cellule : FeCrAl/LNF| Ni/Ni-CGO | CGO_{CB} / ScSZ / CGO_{CB} | CGOimprégnée LSCF /LSCF.....184
Tableau 20. Tableau comparatif des valeurs de puissance maximale à différentes températures pour nos cellules à support imprégné coté cathode.....185
Tableau 21. Comparaison de valeurs de densité de puissances maximales fournies par nos cellules avec les valeurs publiées.....186
Tableau 22. Comparaison des structures des cellules complètes.....192

Abréviations

A Anode

AFC Alkaline Fuel Cell

APS Atmospheric Plasma Spraying

ASR Area Specific Resistance

BSCF Férite de baryum-strontium-cobalt-fer

C Cathode

CGO $Ce_{0,9}$ $Gd_{0,1}$ O_{2-x}

CTE Coefficient of Thermal Expansion

DMFC Direct Methanol Fuel Cell

DRX Diffraction des Rayons X

E Electrolyte

EDS Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy

FeCrAl Alliage fer chrome aluminium

LSCF Cobaltite de lanthane dopé au strontium et au fer

LSCM Manganite de lanthane-strontium-chrome-manganèse

LNF Férite de lanthane-nickel-fer

MEB Microscopie Electronique à Balayage

MIEC Mixed Ionic Electronic Conductor

MCFC Molten Carbonate Fuel Cell)

MS-IT-SOFC Metal-Supported-Intermediate Temperature -Solid Oxide Fuel Cells

MS Support métallique

PAFC Phosphoric Acid Fuel Cell

PCFC Proton Ceramic Fuel Cell

PEMFC Proton Exchange Membrane Fuel Cell

PVD Physical vapor deposition

R_P Résistance de polarisation

R_{BF} Résistance basses fréquences

R_{MF} Résistance moyennes fréquences

SOFC Solid Oxide Fuel Cell

OCV Open circuit voltage

TEC Thermal Expansion Coefficient

TPBL Triple Phase Boundary lengths

YSZ Oxyde de Zirconium Stabilisé à l'Oxyde d'Yttrium

Introduction générale

Le rapport de l'International Energy Outlook (IEA) prévoit que d'ici 2040, la demande énergétique mondiale augmentera de plus de 25 % par rapport aux niveaux de l'année 2018, ce qui nécessitera des investissements pouvant atteindre 2 000 milliards de dollars[1]. La croissance prévue de la demande d'énergie épuiserait davantage les sources d'énergie provenant des combustibles fossiles, ce qui entraînerait une utilisation accrue des sources d'énergie alternatives[2]. Dans ce contexte, l'hydrogène se présente comme un moyen d'énergie décarboné, et les piles à combustible (PC) sont l'une des technologies les plus prometteuses à cet égard, car elles permettent d'utiliser un combustible propre et abondant, comme l'hydrogène, et d'obtenir un rendement supérieur à celui des systèmes de conversion d'énergie classiques[3,4]. Il convient de noter que les termes "propre" et "abondant" utilisés dans la littérature doivent être traités avec précaution. Bien que la combustion de l'hydrogène ne s'accompagne d'aucun produit nocif, la production d'hydrogène peut être réalisée à l'aide de technologies qui ne sont pas totalement propres. En outre, l'hydrogène est assez abondant sur terre, principalement sous forme d'eau, mais il doit être transformé en hydrogène pur afin d'être utilisé de manière adéquate. Les piles à combustible sont principalement classées en PEMFC basse température ($T < 120$°C) et SOFC haute température ($T \geq 800$°C). Bien que les PEMFC soient très utiles et plus largement utilisées par rapport aux SOFC, les SOFC à haute température offrent plusieurs avantages par rapport aux PEMFC. Les SOFC utilisent des catalyseurs moins coûteux que les autres types de piles à combustible, ce qui rend leur emploi raisonnablement abordable[5].

Les chercheurs s'intéressent de plus en plus à la technologie des piles à combustible à oxyde solide (SOFC), une technologie prometteuse pour la production d'énergie, avec une efficacité énergétique élevée, une faible consommation de combustible et un faible impact environnemental par rapport aux systèmes de production d'énergie conventionnels. Les SOFC sont des dispositifs dans lesquels l'énergie chimique est directement convertie en énergie électrique avec une émission négligeable. Les SOFC ont des caractéristiques de faible pollution, une haute efficacité (~60 %), et possèdent une sélection étendue de combustible avec peu d'effets sur l'environnement. Une cellule élémentaire est composée d'une anode, d'une cathode et d'un électrolyte. Ces 3 couches sont empilées couche par couche. Pour produire une plus grande quantité de puissance, les cellules élémentaires sont ensuite assemblées, à l'instar des batteries. Le développement des piles à combustible dépend principalement de leur

conception. Pour les piles SOFC, on distingue trois types de configurations : tubulaire, monolithique et planaire.

Dans le cadre de notre étude, la configuration planaire est privilégiée en raison des techniques de dépôt disponibles dans notre laboratoire, notamment la sérigraphie, utilisée pour déposer les électrodes. Cette configuration offre trois options de conception : support d'électrolyte (1ère génération), support d'anode (2ème génération) et support métallique (3ème génération).

Cependant, les première et deuxième génération de SOFC, c'est-à-dire les SOFC à électrolyte et à électrodes, utilisent principalement des matériaux céramiques ou métallo-céramiques pour le corps de support, ce qui pose des problèmes d'étanchéité et de résistance aux chocs thermiques, et entraîne des difficultés pour l'assemblage des piles. En revanche, la troisième génération de SOFC, c'est-à-dire les piles à combustible à oxyde solide à support métallique (MS-SOFC), présentent les avantages d'un faible coût de préparation et d'une grande résistance mécanique, ce qui est crucial pour divers domaines d'applications.

Dans ce contexte, l'équipe « MOFA, Matériaux Oxydes Fonctionnels et Applications » de l'Unité de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires, a une expérience de plus d'une dizaine années dans l'étude et la caractérisation de matériaux pour les piles à combustible SOFC, notamment sur la recherche et l'optimisation des supports métalliques pour SOFC en associant des caractérisations structurales, morphologiques et électrochimiques. Pour cela, les travaux présentés dans ce manuscrit ont pour objectifs d'étudier, optimiser la protection de support métallique poreux constitués de fibres compactées (fourni par l'entreprise BEKAERT), d'améliorer les surfaces anodiques et cathodiques et de réaliser des cellules de pile à combustible à oxyde solide à support métallique poreux (MS-IT-SOFC) fonctionnant aux températures intermédiaires (500-750°C).

Le chapitre I de cette thèse commence par des généralités sur les piles à combustible, avec un accent particulier sur les piles à combustible de type IT-SOFC. L'état de l'art concernant les piles MS-SOFC y est également développé, en explorant les différents matériaux documentés dans la littérature. La dernière partie de ce chapitre présente les diverses techniques d'élaboration et de caractérisation utilisées dans cette étude

Le chapitre II est consacré à la présentation l'imprégnation de l'alliage métallique FeCrAl afin d'éviter l'oxydation du support à des températures élevées, c'est-à-dire dans la plage de fonctionnement de 500°C à 700°C pour les piles à combustible IT-SOFC. La stabilité physique

et chimique de support est étudiée afin d'améliorer la durabilité du support anodique et cathodique, et donc de l'ensemble de la pile à combustible.

Le chapitre III concerne l'élaboration du matériau de cathode LSCF ($La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$), la réalisation du support anodique et cathodique et l'optimisation de l'état de surface, des températures de frittage. Ensuite, la fabrication et la caractérisation par spectroscopie d'impédance de demi-cellules symétriques avec trois architectures de cathode différentes sont présentées. L'utilisation de supports sur ces demi-cellules doit permettre d'étudier l'influence du support sur la réponse de l'électrode.

Le chapitre IV est dédié à l'étude des performances de cellules complètes MS-IT-SOFC en employant le support métallique FeCrAl imprégné par dip-coating dans des solution sol-gel $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_3$ et $LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O_3$ comme support cathodique et anodique respectivement. Enfin, une conclusion générale résume les différents résultats obtenus et présente les perspectives de ce travail.

Chapitre I :

Etat de l’art

Chapitre I : Etat de l'art

Introduction :

La pile à combustible à oxyde solide (SOFC) est une technologie qui suscite de plus en plus d'intérêt de nos jours en raison de sa capacité optimale de production d'énergie et de son efficacité électrique suffisante pour les appareils ménagers et les automobiles[6]. Il s'agit d'un dispositif électrochimique de conversion de l'énergie, qui offre d'énormes promesses en termes d'avantages environnementaux substantiels et de haute efficacité électrique pour la production d'énergie électrique propre et efficace [6,7]. Parmi les types de piles à combustible, les SOFC offrent divers avantages tels que la flexibilité du combustible, l'efficacité de conversion de l'énergie (chimique à électrique) très élevée, la non-pollution chimique, la faible émission de gaz, la production de chaleur et d'électricité. Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC) sont considérées comme une solution idéale pour la production d'énergie propre dans le futur, car elles dépassent les limites des moteurs thermiques traditionnels qui sont souvent confrontés à des problèmes de fuite, de lubrification et de perte de chaleur [1,8].

I. Types de piles à combustible :

Il existe quatre grands types de piles à combustible, présentés dans le tableau 1. Elles diffèrent par la composition de leurs composants et sont à des stades de développement différents (figure1). Il s'agit des piles à combustible à acide phosphorique (PAFC : Phosphoric Acid Fuel Cell), des piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC : Proton Exchange Membrane Fuel Cell), des piles à combustible à carbonate fondu (MCFC : Molten Carbonate Fuel Cell) et des piles à combustible à oxyde solide (SOFC : Solid Oxide Fuel Cell). Le tableau 1 présente les principales caractéristiques des quatre principaux types de piles à combustible, résumées à partir de publications récentes [9]. Toutes les piles à combustible fonctionnent selon des principes similaires. Elles sont continuellement alimentées en combustible et en oxydant, généralement de l'air. Ces derniers sont acheminés vers des électrodes séparées où ils sont ensuite convertis en électrons et en ions. Les ions se déplacent à travers une membrane conductrice d'ions (la direction du déplacement dépend du type de pile). Les électrons traversent un circuit externe pour fournir de l'énergie.

Tableau 1. Types de piles à combustible[10].

Caractéristiques	**Types de cellules**			
Nom de la cellule	Piles à combustible à membrane électrolyte polymère	Piles à combustible à acide phosphorique	Piles à combustible à carbonate fondu	Piles à combustible à oxyde solide
Température de fonctionnement	70-90°C	180-220°C	650-700°C	800-1000°C
Porteur de charge	H^+	H^+	CO_3^{2-}	O^{2-}
Anode catalytique	Platine (Pt)	Platine (Pt)	Nickel (Ni)	Nickel (Ni)
Le combustible	H^+	H^+	Reformer Ou CO/ H^+	Reformer ou CO_2/H_2 ou CH_4
Rendement total	~35%	~40%	~50%	>80%
Oxydant pour pile à combustible	O_2/Air	O_2/Air	CO_2 /O_2/Air	O_2/Air

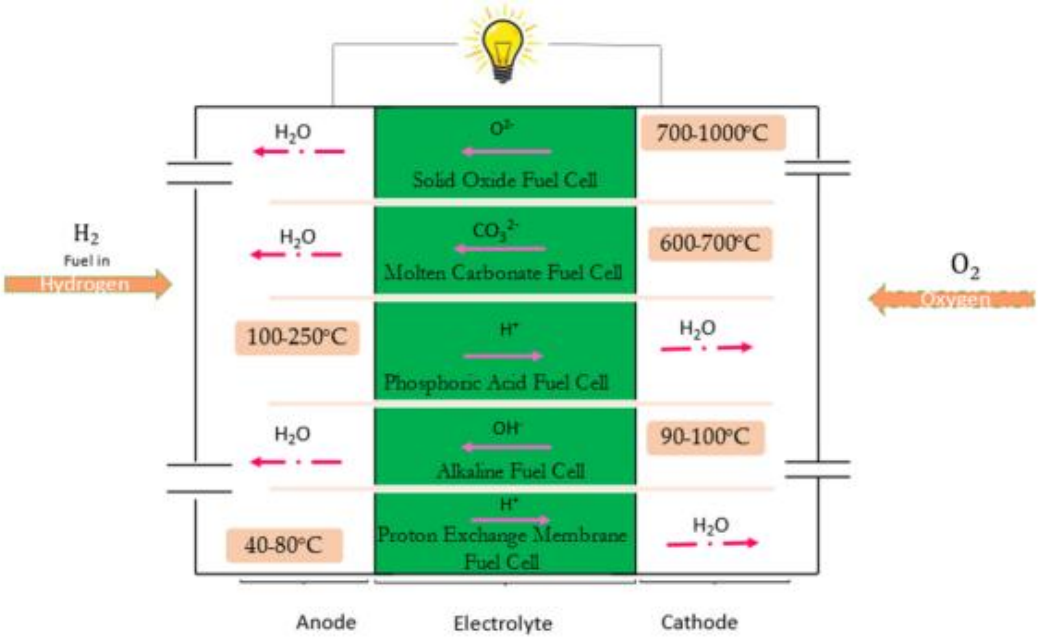

Figure 1: Les types de piles à combustible [11].

I.1. Pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) :

L'utilisation d'une membrane organique échangeuse de cations comme électrolyte solide dans une cellule électrochimique a été initialement conçue par William T. Grubb en 1959 [12]. La cellule de base consiste en une membrane conductrice de protons, telle qu'un polymère d'acide sulfonique perfluoré, prise en sandwich entre deux électrodes poreuses imprégnées de platine. Le dos des électrodes est rendu hydrophobe en le recouvrant d'un composé approprié. Ce revêtement résistant à l'humidité offre un chemin pour la diffusion des gaz vers la couche de catalyseur. Le matériau électrolyte standard actuellement utilisé dans les PEFC est un matériau entièrement fluoré à base de téflon, le Nafion produit par E.I. Du Pont pour les applications spatiales au milieu des années 1960[13].

En raison de la limitation de la température imposée par l'équilibre entre le polymère et l'eau, la pile fonctionne à une température relativement basse de 80°C (176°F). Les problèmes supplémentaires du système PEM sont les coûts de fabrication élevés et les problèmes complexes de gestion de l'eau. La pile contient de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'eau. Si elle est sèche, la résistance d'entrée est élevée et il faut ajouter de l'eau pour faire fonctionner le système. Un excès d'eau provoque une inondation. Le gel peut également endommager la pile. La mise en température est lente et les performances sont faibles à froid. Les systèmes de systèmes de refroidissement sont coûteux [9].

Le système PEM (figure2) permet de réaliser des conceptions compactes et d'obtenir un rapport énergie/poids élevé. Un autre avantage est un démarrage rapide lors de l'application d'hydrogène. Le rendement est d'environ 50 %. En comparaison, le moteur à combustion interne a un rendement d'environ 25 %. La technologie PEMFC est principalement adaptée aux applications de transport résidentiel, commercial et professionnel [14-16].

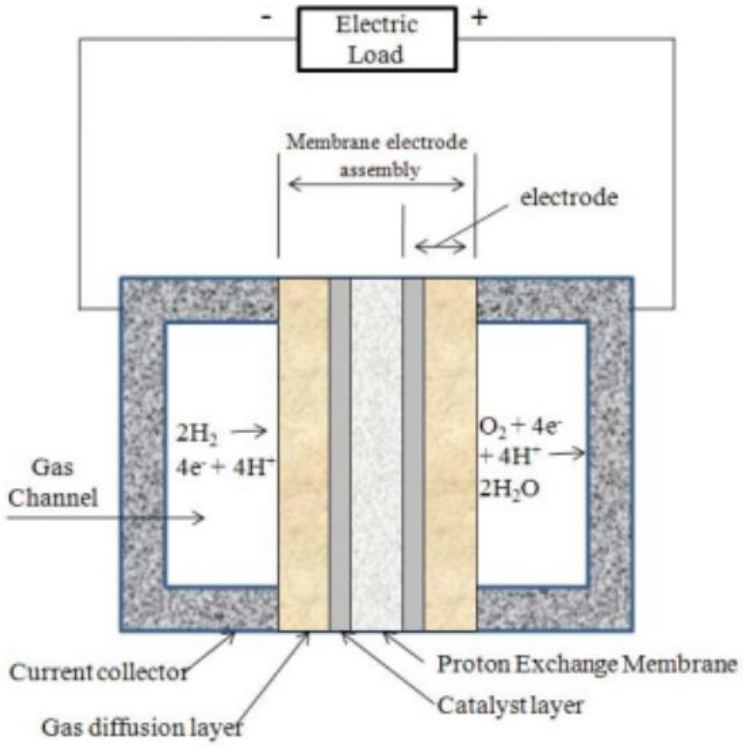

Figure 2: Principe de fonctionnement de la pile à combustible à membrane échangeuse de protons [15].

Les réactions électrochimiques du PEFC sont similaires à celles du PAFC : l'hydrogène à l'anode fournit un proton, libérant au passage un électron qui doit passer par un circuit externe pour atteindre la cathode. Le proton, qui reste solvaté avec un certain nombre de molécules d'eau, diffuse à travers la membrane vers la cathode pour réagir avec l'oxygène et l'électron de retour [17]. De l'eau est ensuite produite à la cathode.

I.2. Pile à combustible à carbonate fondu (MCFC) :

Au milieu des années 1960, cette technologie de sels fondus à haute température a évolué pour utiliser un alliage à base de Ni à l'anode et un oxyde à la cathode. Depuis le milieu des années 1970, les matériaux des électrodes et la structure de l'électrolyte sont restés essentiellement inchangés. Un développement majeur dans les années 1980 a été l'évaluation de la technologie de fabrication des électro-structures. Les piles à combustible à carbonate fondu fonctionnent à des températures comprises entre 500°C et 800°C et sont souvent appelées piles à combustible à température moyenne [18].

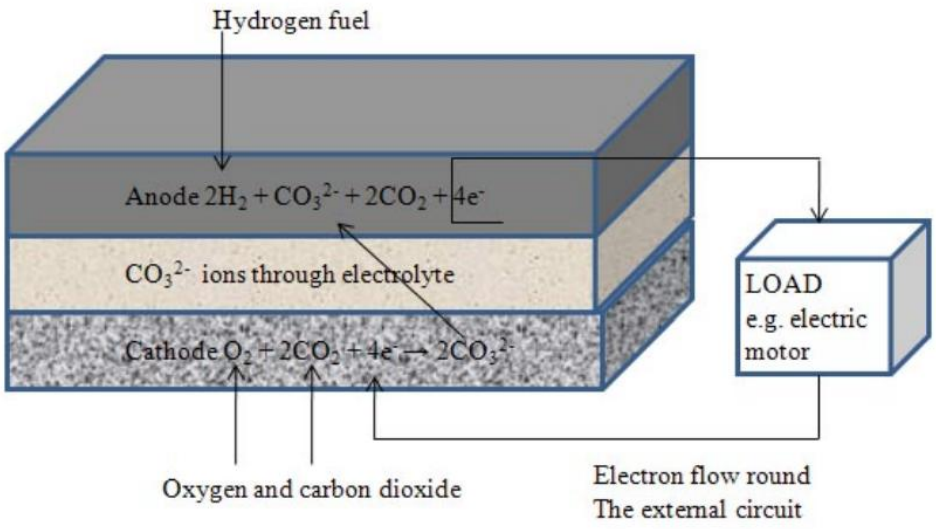

Figure 3. Principe de fonctionnement de la pile à combustible à carbonate fondu [18].

L'électrolyte de cette pile à combustible est généralement une combinaison de carbonates alcalins, retenus dans une matrice céramique. La réaction de la cathode est similaire à celle des piles à combustible alcalines, mais au lieu de se combiner à l'eau, l'oxygène se combine au dioxyde de carbone et capte les électrons du circuit externe [18].

Ce phénomène est illustré schématiquement dans la figure 3 Les réactions électrochimiques qui se produisent dans les MCFC sont les suivantes

$$2H_2 + 2CO_3^- \rightarrow 2H_2O + 2CO_2 + 4e- \quad (1)$$

A l'anode, et

$$O_2 + 2CO_2 + 4e^- \rightarrow 2CO_3^- \quad (2)$$

A la cathode. La réaction globale de la cellule est :

$$2H_2 + O_2 + 2CO_2 \text{ (Cathode)} \rightarrow 2H_2O + 2CO_2 \text{ (anode)} \quad (3)$$

I.3 Pile à combustible à acide phosphorique (PAFC) :

La figure 4 présente un schéma illustrant les principes de fonctionnement de la pile à combustible à acide phosphorique (PAFC). Au milieu des années 1960, les électrodes poreuses classiques étaient constituées de polytétrafluoroéthylène (PTFE) lié au noir de Pt, avec une charge de 9mg Pt/cm^2. Au cours des deux dernières décennies, le Pt supporté sur du noir de

carbone a remplacé le noir de Pt dans les structures d'électrodes poreuses liées au PTFE comme catalyseur. Le platine supporté sur du carbone poreux est utilisé à la fois du côté anode et du côté cathode de l'électrolyte. Le PAC fonctionne à 180°-220° C, généralement autour de 200°C dans du H_3PO_4 à 100%. En fonctionnant à 200°C, la centrale PAFC produit de la chaleur pour l'eau chaude sanitaire et le chauffage des locaux. La PAFC est la technologie de pile à combustible la plus mature en termes de développement de système et se trouve déjà dans les premières phases de commercialisation [19]. La conception de la centrale PAFC peut atteindre des rendements de conversion de combustible en électricité de 40 à 45% sur des bases à faible pouvoir calorifique.

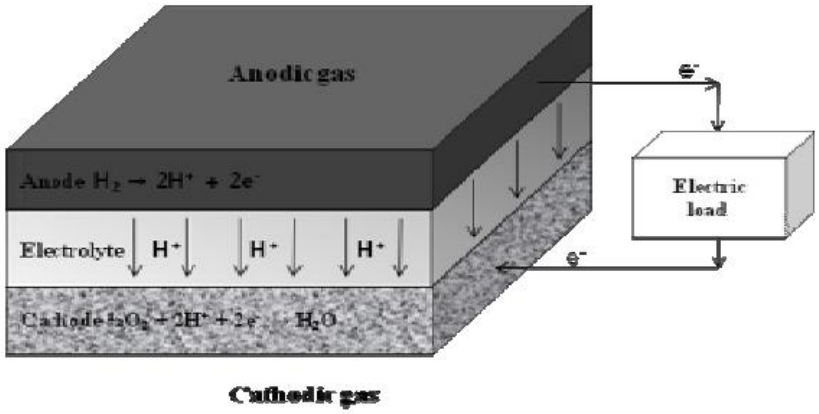

Figure 4. Principe de fonctionnement de la pile à combustible à carbonate fondu [20].

Les réactions électrochimiques qui se produisent dans les PACFS sont :

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2\,e^- \quad (4)$$

A l'anode, et

$$½O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O \quad (5)$$

A la cathode. La réaction globale de la cellule est :

$$½O_2 + H_2 \rightarrow H_2O \quad (6)$$

I.4 Pile à combustible à oxyde solide (SOFC) :

Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC) sont de plus en plus reconnues comme une technologie viable de piles à combustible à haute température. Les SOFC sont entièrement

constituées de matériaux à l'état solide. Elles utilisent une céramique à conduction ionique rapide de l'oxygène comme électrolyte, et fonctionnent dans une plage de température de 500 à 1000°C. Les électrodes les plus utilisées sont les cermets de nickel (700 à 1000 °C) et les oxydes conducteurs (600 à 1000 °C) pour l'anode et la cathode, respectivement.

Les SOFC présentent plusieurs caractéristiques qui les rendent plus intéressantes que les autres types de piles à combustible :

● Les rendements les plus élevés de toutes les piles à combustible (50 à 60 %) car les SOFC consomment moins de combustible pour une quantité donnée d'électricité produite par rapport aux autres types de piles à combustible [20].

● Une longue durée de vie potentielle de plus de 40,000 à 80,000 h [21].

● Construites à partir de matériaux céramiques faciles à obtenir, et non de métaux précieux comme le platine.

● Une chaleur résiduelle de haute qualité est produite, pour une application de chaleur et d'électricité combinées (CHP) augmentant les rendements globaux à plus de 80 %.

● Le reformage interne des combustibles hydrocarbonés est possible.

Les SOFC conventionnelles à haute température conçues par Westinghouse ou Rolls Royce fonctionnent à environ 950°C. Cette température implique des coûts élevés, notamment pour les matériaux d'interconnexion et de construction. Le fonctionnement de la SOFC à une température réduite peut surmonter certains de ces problèmes et apporter des avantages supplémentaires [22].

● Les matériaux métalliques à faible coût rendent à la fois la cheminée et l'équilibre de l'installation moins chers et plus robustes.

● Potentiel de démarrage rapide et haute capacité du cycle thermique.

● Simplification de la conception et des exigences en matière de matériaux de l'équilibre de l'installation.

● Réduction significative des taux de corrosion, stabilité à long terme plus élevée de l'installation du système.

Cependant, la SOFC est encore en phase de développement et ne sera pas disponible pour des applications commerciales avant plusieurs années. Comme il y a plusieurs couches de

céramique, leurs propriétés doivent être compatibles. Les matériaux ne peuvent être utilisés que dans des ensembles compatibles, et la modification d'un composant peut avoir des conséquences négatives sur d'autres parties de la cellule. De nombreux problèmes de matériaux et de fabrication des SOFC seraient réduits si un conducteur d'ions d'oxyde à plus basse température était disponible.

Le développement d'électrolytes alternatifs à la zircone permettrait de prolonger la durée de vie des SOFC, d'abaisser leur température de fonctionnement et d'assurer un temps de chauffage plus court avant le démarrage.

Bien que les propriétés des matériaux puissent être manipulées pour compenser ces inconvénients, l'introduction d'un nouvel électrolyte sacrifie la compatibilité avec d'autres matériaux [19,22].

Dans cette gamme de température de fonctionnement (500 -1000°C), le monoxyde de carbone peut également servir de combustible en plus de l'hydrogène dans la SOFC. Les hydrocarbures tels que le méthane peuvent aussi être oxydés à l'anode mais le dépôt de carbone peut causer des dommages sévères dans certaines conditions de fonctionnement [23].

Le flux d'électrons dans le circuit externe est équilibré par le flux de courant ionique dans l'électrolyte. Plus précisément, si l'électrolyte conduit des ions oxyde, l'oxygène sera électro-réduit à la cathode pour produire des ions O^{2-} et consommer des électrons, tandis que les ions oxyde, après s'être déplacés à travers l'électrolyte, réagiront à la cathode avec l'hydrogène et libèrent des électrons [23-25]. Une SOFC typique est composée d'une couche entièrement dense capable de conduire les ions oxygène, et électriquement conductrice, Une SOFC typique est composée d'une couche totalement dense capable de conduire les ions oxygène et de couches poreuses d'anode et de cathode conductrices d'électricité.

Actuellement, un cermet composé de Ni-métal et de ZrO_2 stabilisé par Y_2O_3 (YSZ) est largement utilisé comme matériau d'anode dans les SOFC à haute température [17,26,27]. Ce matériau est préféré en raison de sa bonne conductivité électronique, de sa stabilité chimique et structurelle, de ses propriétés catalytiques et de sa compatibilité avec d'autres matériaux dans les SOFC [25]. Le YSZ est généralement l'électrolyte dans ce cas.

Des inter-connecteurs sont utilisés pour établir des connexions parallèles et/ou en série entre les cellules individuelles.

Lorsque la pile est alimentée en hydrogène pour la première fois, le NiO-YSZ se transforme en cermet Ni-YSZ. La réduction du NiO en Ni-métal a pour conséquence que le volume et la porosité de la couche anodique changent, ainsi que d'autres propriétés physiques et mécaniques. Le processus de réduction initial introduit une contrainte de désadaptation dans les composants multicouches des SOFC, ce qui pourrait avoir des effets sur la fiabilité et l'intégrité structurelle des SOFC [27]. Les réactions électrochimiques qui se produisent dans les SOFC utilisant H_2 et O_2 sont basées sur les équations suivantes sur des équations :

A l'anode :

$$H_2 + O^- \rightarrow H_2O + 2e- \quad (7)$$

A la cathode :

$$½\ O_2 + 2e^- \rightarrow O^- \quad (8)$$

La réaction globale de la cellule est :

$$H_2 + ½O_2 \rightarrow H_2O + \text{Electricité (+ chaleur)} \quad (9)$$

L'expression de l'enthalpie libre associée à cette réaction est donnée par l'équation suivante :

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° = -nF\Delta E° \quad (10)$$

Avec : $\Delta E°$: la différence de potentiel aux électrodes

La tension théorique à travers la cellule est déterminée par l'équation de Nernst :

$$\Delta Eeq = \Delta E° + \frac{RT}{2F} ln\left(\frac{P_{H_2}\sqrt{Po_2}}{p_{H_2O}}\right) \quad (11)$$

avec : ΔEeq : potentiel thermodynamique à l'équilibre

T : température en Kelvin (K)

F : Constante de Faraday (96 485C/mol)

R : Constante de gaz parfait (8,314 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)

P_{H_2}, P_{O_2} et P_{H_2O} sont les pressions partielles de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'eau, respectivement.

Lorsque la cellule électrochimique SOFC est en fonctionnement (produit un courant), une baisse de la tension aux bornes de la pile est observée (figure 5). Cette chute de potentiel est due à plusieurs phénomènes :

- Les surtensions d'activation, η_{act} (anodique et cathodique), qui prédominent à faible courant et sont causées par les propriétés catalytiques des matériaux d'électrode.
- La chute ohmique, R_i principalement attribuée à la contribution de l'électrolyte.
- Les surtensions de concentration, η_{conc}, qui apparaissent à des courants élevés et sont dues au transfert de masse et à la difficulté des réactifs à atteindre les sites de réaction, souvent en raison d'électrodes trop denses ou d'une quantité de réactif insuffisante.

L'expression de la différence de potentiel en fonctionnement devient :

$$\Delta E = \Delta E_{eq} - R_i - (\eta_{act} + \eta_{conc}) \quad (12)$$

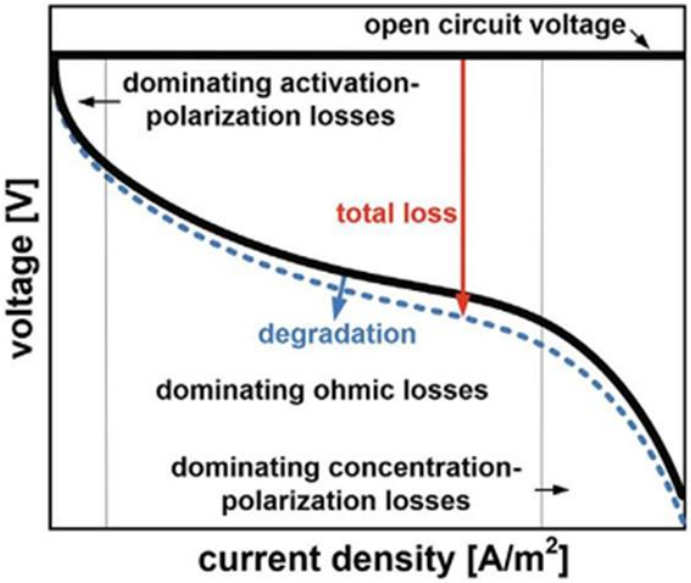

Figure 5. Courbe IV d'une pile SOFC [29].

I.4.1. Structure et mécanisme de la pile à combustible à oxyde solide:

Une pile à combustible simple est constituée d'une cathode et d'une anode séparées par un électrolyte à oxyde solide, comme le montre la figure 6 [30-40]. Le combustible (hydrogène, méthane, etc.) est fourni en continu du côté de l'anode et un oxydant est fourni en continu du côté de la cathode. Le combustible est décomposé en ions négatifs et positifs à la borne de l'anode. L'électrolyte intermédiaire agit comme un isolant pour les ions négatifs (électrons) et ne permet qu'aux ions positifs (protons) de circuler de la borne anodique à la borne cathodique.

Ces électrons libres doivent être recombinés sur le côté opposé de la membrane électrolytique pour devenir un système stable, pour lequel les circuits externes permettent à ces électrons libres de se déplacer vers la borne cathodique. Les ions négatifs (électrons) générés par l'oxydation du carburant à l'anode sont acceptés pour la réduction de l'oxygène à la cathode, ce qui complète le circuit externe. L'électricité est donc produite par le flux d'électrons dans le circuit externe. Pour l'application en temps réel, un grand nombre de piles à combustible sont regroupées pour obtenir un degré plus élevé de production d'énergie, tandis que l'électrolyte intermédiaire remplit l'espace entre l'anode et la cathode en transférant les ions uniquement [30-39,41].

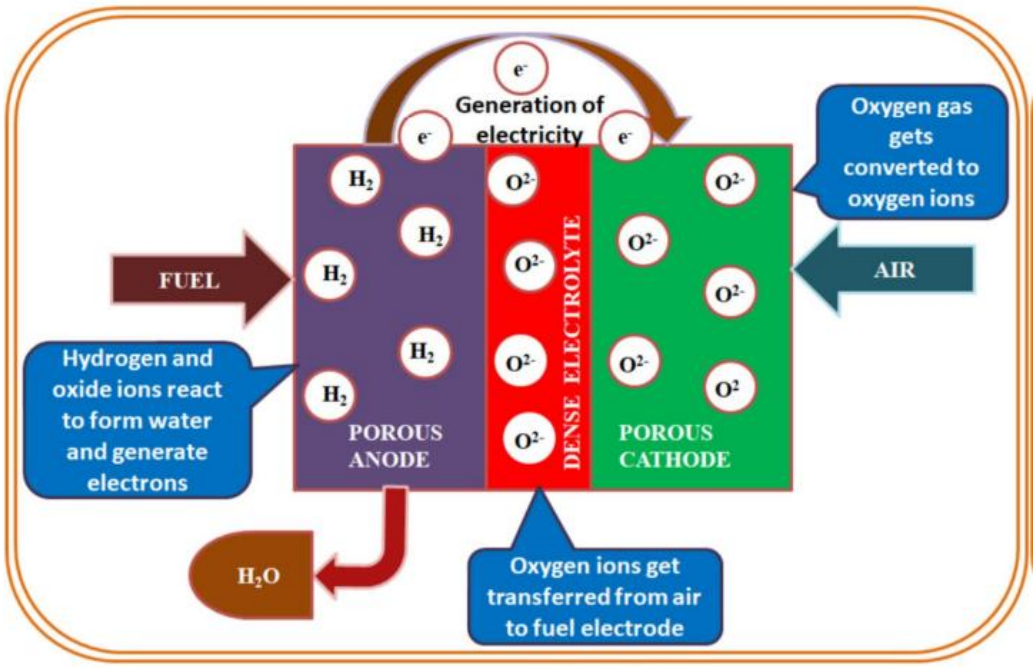

Figure 6. Schéma de principe de la pile à combustible à oxyde solide [42].

I.4.2. Le combustible:

L'hydrogène est actuellement le combustible de choix pour toutes les piles à combustible, bien que d'autres molécules riches en hydrogène soient populaires car elles sont plus facilement disponibles. D'autres gaz, comme le CO et le méthane CH_4, ont des effets différents sur les piles à combustible, selon le type de pile. Chaque pile à combustible, avec son électrolyte et ses catalyseurs spécifiques, acceptera différents gaz comme combustibles et subira un empoisonnement ou une dilution [19]. Par conséquent, les systèmes d'alimentation en gaz doivent s'adapter à un type spécifique de pile à combustible. Les piles à combustible peuvent

être empoisonnées par différents types de molécules. En raison de la différence d'électrolyte, de température de fonctionnement, de catalyseur et d'autres facteurs, différentes molécules peuvent se comporter différemment dans différentes piles à combustible. En particulier, lorsque le cermet de nickel est utilisé comme anode, le carbone provenant du CO et du méthane peut causer des dommages et finir par empoisonner la pile.

Un autre poison important pour tous les types de piles à combustible est le gaz contenant du soufre, comme le sulfure d'hydrogène (H_2S) ou le sulfure de carbonyle (CoS) [12,43-46]. Les composés soufrés sont naturellement présents dans tous les combustibles fossiles. De petites quantités subsistent après le traitement normal et doivent être presque entièrement éliminées avant d'entrer dans la pile à combustible.

I.4.3. Les composants de la cellule:

Il existe 4 composants clés dans la fabrication des SOFC : l'électrolyte, l'anode (électrode négative), la cathode (électrode positive) et les interconnecteurs.

Les matériaux des différents composants de la cellule doivent être sélectionnés en fonction des exigences suivantes[22,26]:

- Propriétés de conduction électrique adéquates requises pour les différents composants de la cellule afin de remplir les fonctions prévues de la cellule.
- Une stabilité chimique et structurelle adéquate à des températures élevées.
- Réactivité et inter diffusion minimale entre les différents composants cellulaires.
- Dilatation thermique adaptée entre les différents composants cellulaires**.**

I.4.3.a. L'électrolyte :

Le cahier des charges pour choisir un électrolyte doit satisfaire plusieurs critères [2,47,48] :

- Être un conducteur purement ionique $\sigma_i \geq 10^{-2}$ S.cm^{-1} : pas de conductivité électronique
- Avoir une densité supérieure à 95%
- Être hermétique aux gaz afin que le comburant et le combustible ne soient pas en contact
- Avoir une épaisseur faible pour diminuer les pertes ohmiques
- Avoir une compatibilité chimique avec les électrodes pour éviter la création de phases secondaires
- Être stable en milieux oxydant et réducteur
- Avoir de grandes résistances mécanique et thermique.

Les conducteurs d'ions d'oxydes les plus connus ont des structures de type fluorite, pérovskite ou pyrochlore. Les matériaux d'oxyde à structure fluorite tels que la zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ) [49,50], les terres rares [49], l'oxyde de cérium dopé aux terres rares et l'oxyde de bismuth dopé aux terres rares ont été étudiés comme électrolytes pour les piles à combustible [52,53]. Parmi ces matériaux, le YSZ a été le plus utilisé avec succès [52]. Comme on peut le voir sur la figure 7, la conductivité (σ) du YSZ est relativement modeste, avec une valeur d'environ 0,01 $S.cm^{-1}$ à 800°C. À 700°C, la conductivité est légèrement inférieure, autour de 0,005 $S.cm^{-1}$. Ces valeurs sont inférieures à celles du CGO, par exemple, qui présente une conductivité environ 7 fois supérieure (0,07 $S.cm^{-1}$) à celle du YSZ à 800°C, et environ 6 fois plus élevée à 700°C (autour de 0,03 $S.cm^{-1}$).

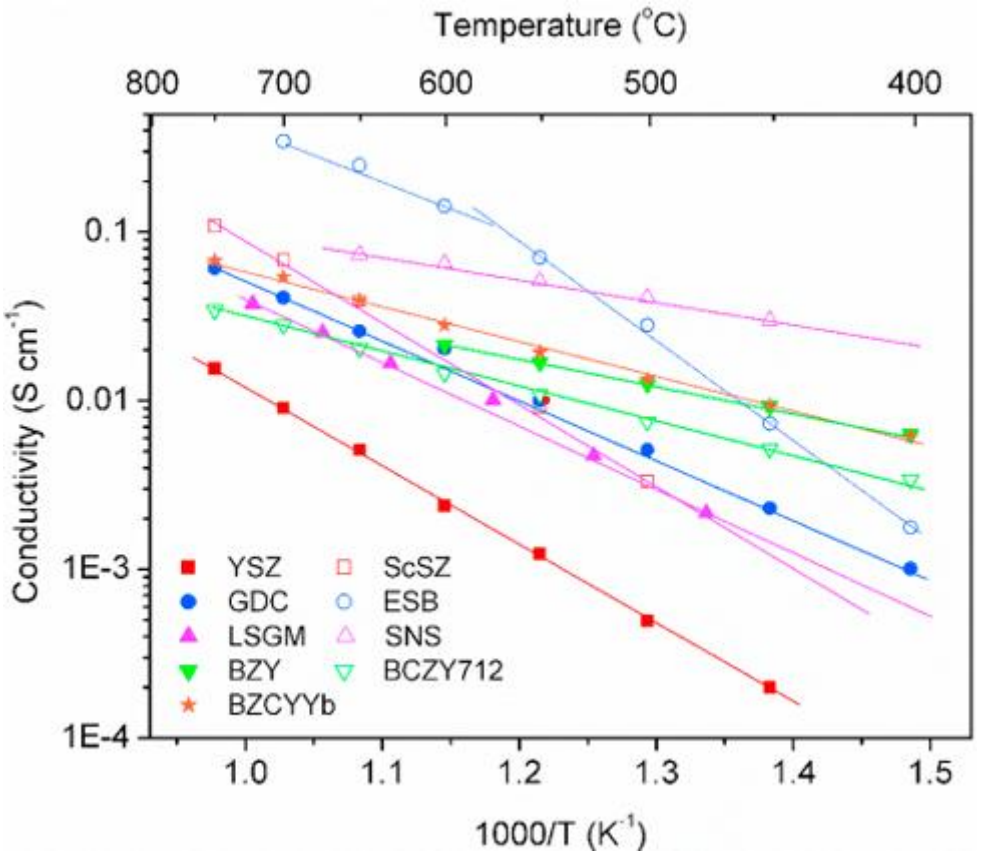

Figure 7. Conductivité ionique de différents matériaux d'électrolyte en fonction de la température [55].

Des études ont démontré que la zircone stabilisée à l'oxyde de scandium (ScSZ) présente la plus haute conductivité parmi les systèmes d'oxydes à base de zircone, avec une conductivité autour de 0,015 $S.cm^{-1}$ à 650°C. À la même température la conductivité ionique du YSZ est d'environ 0,005 à 0,007 $S.cm^{-1}$. Ceci est dû à la faible différence de taille entre Zr^{4+} et Sc^{3+} qui produit une structure cristalline compacte avec de très petits défauts conduisant à des mobilités

plus élevées. L'inconvénient du ScSZ est que sa conductivité est inférieure ou égale à celle de l'YSZ en dessous de 500°C de température de fonctionnement, en raison de la tendance à l'augmentation de l'énergie d'activation de la conduction avec la réduction de la température [53].

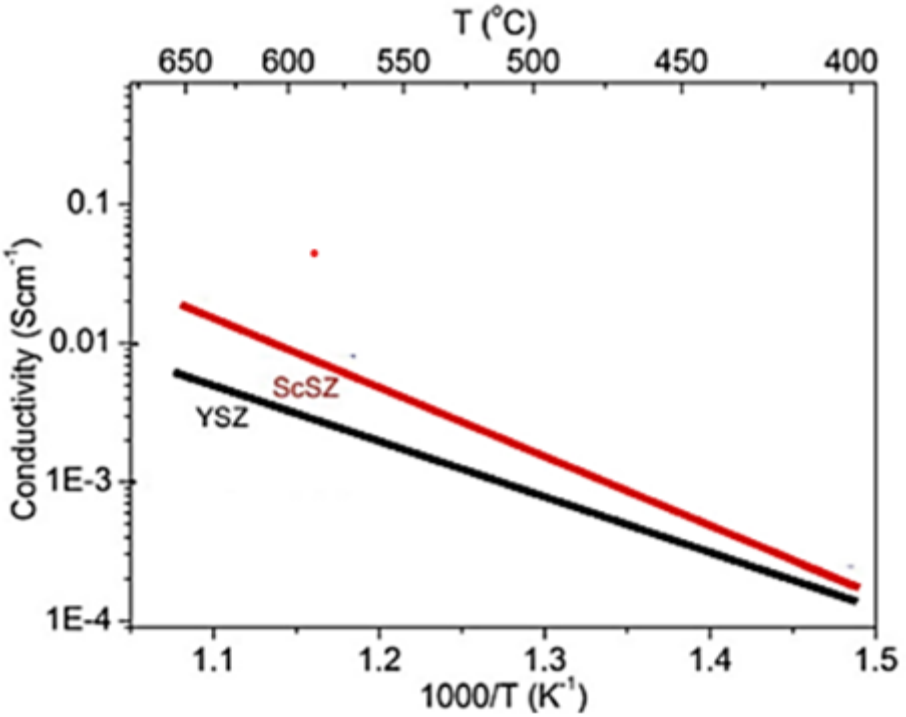

Figure 8. Comparaison de la conductivité ionique entre YSZ et ScSZ [57].

Le dopant oxyde d'yttrium joue un double rôle : Il stabilise la phase cubique à haute température de la zircone et génère également des vacances d'oxygène. Les premiers électrolytes à base de zircone utilisaient du ZrO_2 stabilisé par du CaO (CSZ), mais celui-ci a été rapidement abandonné et remplacé par du ZrO_2 stabilisé par du Y_2O_3 (YSZ) [64] en raison de sa meilleure conductivité ionique et de son enthalpie d'activation plus faible.

Le YSZ constitue la base de la majorité des électrolytes des SOFC modernes [54] et a été largement étudié en raison de sa conductivité ionique élevée σ_i = 0,048 $S.cm^{-1}$ à 800°C et 0,1 à 1000°C, de sa faible conductivité électronique et de sa stabilité dans des conditions d'oxydation et de réduction. Le coefficient de dilatation thermique TEC : Thermal Expansion Coefficient) de YSZ est de 10 $\times 10^{-6} K^{-1}$ [39,42]. Dans le cadre de la recherche sur la zircone, il existe un grand intérêt pour les dopants autres que Y_2O_3 qui pourraient donner de meilleures performances en tant qu'électrolyte SOFC. Sc_2O_3 et Yb_2O_3 en particulier ont été étudiés en

raison de leurs conductivités ioniques améliorées [59,60], bien que les problèmes de coût et de performance à long terme limitent actuellement leur efficacité.

Le CeO_2 est une autre fluorine qui a été étudiée en raison de sa conductivité ionique élevée, son coefficient de dilatation thermique $\alpha = 12{,}4\times10^{-6}\,K^{-1}$ à $13{,}4\times10^{-6}\,K^{-1}$. Cependant, le CeO_2 présente une conductivité électronique à haute température et a tendance à diminuer si les pressions partielles d'oxygène sont faibles, ce qui réduit son potentiel en tant que matériau d'électrolyte [61,62]. Les recherches se sont concentrées sur les applications à température intermédiaire et les dopants appropriés comprennent CaO, Y_2O_3, Gd_2O_3, Sm_2O_3 et Bi_2O_3 qui a bonne conductivité ionique σ_i= 0,23 $S.cm^{-1}$ pour $(Bi_2O_3)_{0,75}(Y_2O_3)_{0,25}$ à 1000°C [63,64].

Plusieurs électrolytes basés sur la structure pérovskite (ABO_3) ont été découverts, notamment $LaGaO_3$ qui a une bonne conduction ionique σ_i = 0,125 $S.cm^{-1}$ à 800°C [65-68], $LaAlO_3$ dopé au Ca [66] et $LaScO_3$ [70] . Des électrolytes avec d'autres structures telles que $Ba_2In_2O_5$, $Sr_3In_2HfO_8$ et $Nd_{10}Si_6O_{27}$ ont également été étudiés, mais dans une moindre mesure en raison de la domination effective du marché par les fluorites et les pérovskites [70-72].

L'oxyde de cérium est un autre matériau dopant de la structure de la fluorine avec une bonne conductivité ionique aux basses températures de fonctionnement et une faible résistance à la polarisation par rapport à la zircone [73,74]. Un problème majeur des électrolytes dopés à l'oxyde de cérium est la réduction du Ce^{3+} en Ce^{2+} à une faible pression partielle d'oxygène (O_2) $PO_2 \leq 10^{-4}$ atm [70]. Différents composants dopés à l'oxyde de cérium ont été étudiés à faible pression partielle d'oxygène, tels que $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_2$, $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_2$ (CGO) présentant une bonne stabilité. Il est à noter que le coefficient de dilatation thermique (TEC) de $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_2$ est de l'ordre de $13\times10^{-6}\,K^{-1}$[71]. L'oxyde de cérium dopé au Sm, Yb, La et Nd peut également être étudié, mais sa conductivité est inférieure à celle du CGO [74-79].

I.4.3.b. L'anode :

L'anode doit avoir les caractéristiques suivantes [81,82]:

- Une conductivité électronique élevée (100 $S.cm^{-1}$)
- De bonnes propriétés électro-catalytiques pour l'oxydation de l'hydrogène
- Une stabilité chimique en milieu réducteur
- Une porosité suffisante pour la circulation du gaz
- Une compatibilité avec l'électrolyte.

L'anode sert non seulement à fournir des sites de réaction électrochimique pour l'oxydation du combustible, mais elle permet également au combustible et aux sous-produits d'être acheminés et éliminés des sites de surface. Une anode est censée présenter une résistance à la sulfuration et doit être flexible par rapport au combustible. La facilité de fabrication et le faible coût sont importants pour une large gamme d'applications commerciales.

La résistance électrique de l'anode est essentiellement composée de la résistance interne, de la résistance de contact, de la résistance de polarisation de concentration et de la résistance de polarisation d'activation [26,83]. En raison de l'exigence d'une conductivité électrique élevée, les électrodes métalliques poreuses pures peuvent en principe être utilisées comme anodes.

Plusieurs métaux tels que Ni, Pt et Ru ont été étudiés comme matériau d'anode [84,85]. Le matériau le plus couramment utilisé pour les anodes de SOFC est un mélange comprenant du Ni et de la zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ) en raison de leur faible coût. En revanche, l'utilisation du nickel seul comme anode pose des problèmes d'incompatibilité thermomécanique avec YSZ, en raison de leurs différents coefficients de dilatation thermique : $14{,}2 \times 10^{-6}\ K^{-1}$ pour Ni contre $10{,}3 \times 10^{-6}\ K^{-1}$ pour YSZ. Les anodes entièrement métalliques peuvent également entraîner une dégradation progressive de la pile. Pour éviter ces problèmes d'incompatibilité et de dégradation, des recherches ont été menées sur l'utilisation de cermets Ni-YSZ. L'optimisation de la composition du Ni-YSZ permet de créer un matériau mieux adapté aux coefficients de dilatation thermique des autres composants de la cellule [26,86,87].

Les propriétés physiques des poudres d'oxyde de nickel et de YSZ ont des effets significatifs sur les performances électrochimiques et le processus de fabrication des anodes en cermet Ni-YSZ. La taille moyenne des particules, la distribution de la taille des particules et le comportement de frittage des poudres de YSZ et d'oxyde de nickel sont également des propriétés très importantes pour le succès de la préparation des cellules [85].

Les cermets Ni-GDC et Ni-SDC sont également utilisés, tout comme le cermet Ni-YSZ. Dans ces cermets, le nickel joue un double rôle, en tant que catalyseur et conducteur électronique, tandis que le conducteur ionique sert principalement de matrice de soutien pour le catalyseur. l'anode et de prévenir l'agglomération du métal dans les conditions de fonctionnement [89, 90].

Plusieurs nouveaux matériaux d'anode ont été étudiés pour l'introduction directe d'hydrocarbures et pour la suppression de la formation de carbone pendant la production d'électricité, tels que l'anode contenant du Cu [88], les additifs d'oxyde alcalino-terreux à

l'anode Ni-YSZ [89], les oxydes à base de TiO_2 [90], les oxydes à base de CeO_2 [91]. Des matériaux d'anode nobles tels que Ru-YSZ ont également été examinés pour améliorer la flexibilité du carburant des SOFC [95,96]. Le ruthénium présente l'avantage d'une meilleure résistance au frittage et aussi d'une activité de reformage plus élevée par rapport au nickel. Le principal inconvénient est la faible disponibilité et le coût élevé de l'oxyde de ruthénium [93].

I.4.3.c. La cathode :

Le matériau standard de la cathode SOFC haute température est une céramique d'oxyde électroniquement conductrice à base de pérovskite lanthanum strontium manganite. Les températures de fonctionnement élevées limitent le choix des matériaux de cathode aux métaux nobles et aux oxydes conducteurs électroniques.

Les exigences relatives aux matériaux de cathode sont [94]:

- Une conductivité électrique élevée. (100 $S.cm^{-1}$).
- Une conductivité ionique $\sigma_i \geq 10^{-2}$ $S.cm^{-1}$
- Stabilité chimique à la température de fonctionnement.
- Dilatation thermique étroitement adaptées aux autres composants.

La microstructure poreuse permet une certaine résistance au transport de l'oxygène. Pour que les réactions aux électrodes se produisent, il est nécessaire de transporter des réactifs gazeux, des ions et des électrons vers le site réactionnel. Ces réactions ne peuvent se dérouler qu'aux points triples, où se rencontrent molécules d'oxygène, électrons et ions oxos, par exemple à la cathode. Les électrodes doivent donc être poreuses pour permettre le passage des gaz. La taille des zones actives dépend de la nature de l'électrode (figure 9). Si l'électrode est uniquement un conducteur électronique, les points triples se limitent à l'interface électrode-électrolyte, réduisant considérablement la surface active (figure 9(a)). En revanche, une électrode composite, composée d'un matériau conducteur électronique et d'un conducteur ionique, permet de multiplier les points triples aux contacts entre les deux phases, augmentant ainsi le nombre de sites actifs, particulièrement avec de petites particules (figure 9(b)). Ces électrodes composites peuvent associer une céramique conductrice ionique avec un métal (CerMet) ou une céramique conductrice électronique (CerCer). Les matériaux conducteurs mixtes (MIEC) étendent encore la réaction à toute la surface exposée au gaz (figure 9(c)).

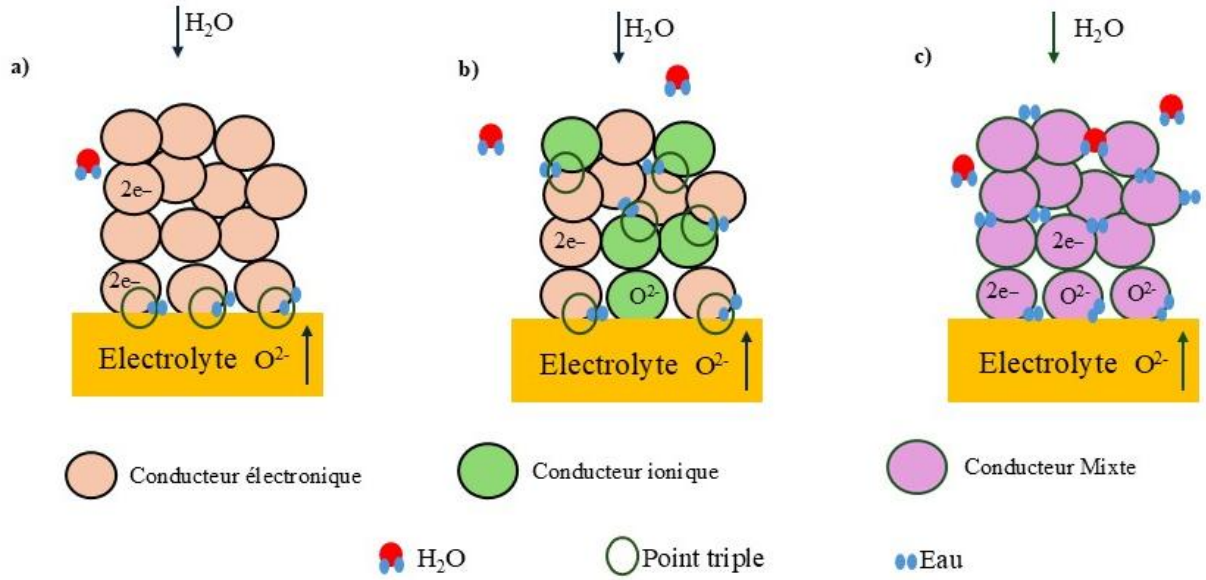

Figure 9. Mécanismes d'oxydation de l'hydrogène en fonction des propriétés de transport de l'anode : (a) conducteur électronique, (b) conducteur électronique et conducteur ionique (composite) et (c) conducteur mixte (MIEC).

Un composite de manganite de lanthane dopé au strontium et déficient en site A (LSM) et le matériau d'électrolyte, la zircone stabilisée à l'yttrium, sont actuellement utilisés comme cathode dans les SOFC [98,99]. Le matériau cathodique le plus courant est le $LaMnO_3$ ayant une conductivité électrique (σ) d'environ 0,1 $S.cm^{-1}$ à 700°C [97] d'après Minh et Takahashi, et d'environ 60 $S.cm^{-1}$ à 700°C d'après Mizusaki et al [98]. Une substitution du lanthane par du strontium, donnant un oxyde de formule La_{1-x} Srx $MnO_{3-\delta}$ (LSM), permet d'améliorer la conductivité électrique jusqu'à 300 $S.cm^{-1}$ à 700°C selon le taux de strontium [100,101]. Et différentes propriétés peuvent être obtenues en substituant Ce, Nd, Ca, Co et Pr [62,102,103]. De même, $LaCoO_3$ peut également être utilisé comme cathode et est souvent dopé avec Sr, Ce et Fe [104-106] . Des solutions solides de $LaMnO_3$ dopé avec $LaCoO_3$ et $LaCrO_3$ [99] ont également été étudiées.

$LaMnO_3$ et $LaCoO_3$ sont des choix populaires pour la composition des cathodes.

D'autres composés tels que $Sm_{1-x}Sr_xCoO_3$ (SSC), $Pb_2Ru_2O_{6,5}$ et $La_{1x}Sr_xCuO_{2,5-\delta}$ comme matériaux de cathode [107-112] .

De nombreux composés de structure pérovskite ont été développés sur la base de $La_{1-X}Sr_XMnO_{3-\delta}$. Les cations en site A sont souvent La et Sr, les cations en site B peuvent être Mn, Fe, Co, Ni ou une combinaison de ces éléments [23,113]. Les plus étudiés sont ceux composé

de Co et de Fe sur le site B. Les composés contenant Fe et Co en site B présentent une importante conductivité ionique associée à leur sous-stœchiométrie en oxygène ainsi que de bonnes propriétés électro-catalytiques vis-à-vis de la réduction de l'oxygène. Par la suite des matériaux de type pérovskite de structure cubique présentant une conductivité mixte. On peut citer le $La_{0,5}Sr_{0,5}CoO_{3-\delta}$ (LSC) [111], le $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ (LSCF) [115,116] ou le $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$ (LSCF) [117] ont été développés pour une utilisation à plus basse température comme matériaux de cathode pour les piles SOFC.

Les matériaux de type $La_{1-X}Sr_XCoO_{3-\delta}$ (LSC) ont montré de meilleures conductivités électronique et ionique à faible températures (T=550°C) [114,117], ainsi qu'une meilleure activité catalytique due aux lacunes d'oxygène introduites par le dopage des sites A Sr^{2+} [118, 119]. On peut également signaler les travaux sur les composés de type $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ (LSF) [115,116], qui ont montré des propriétés intéressantes à savoir des résistances de polarisation assez faibles aux températures intermédiaires (0.19 - 0.24 Ω cm^2 à 800 °C).

De plus ce matériau présente un CET très proche des matériaux d'électrolytes couramment utilisés (YSZ ou GDC) et ne présente pas de réactivité chimique avec le YSZ [117]. La différence des coefficients d'expansion thermique (CET 20-26 $\times 10^{-6}$ K^{-1} entre 30 et 1000°C) [106,121] reste cependant trop importante et entraine de fortes contraintes mécaniques l'interface avec l'électrolyte. Pour permettre de diminuer le CET, le dopage du site B par du fer est une des solutions envisagées [118,119], donnant lieu à des matériaux de type $La_{1-x}Sr_x\ Co_{1-y}FeO_{3-\delta}$ (LSCF). Cependant, ce dopage conduit à une diminution de la conduction électronique. La quantité du dopant introduit est donc un compromis entra la compatibilité thermo-mécanique et la conductivité de la cathode. Une conductivité totale à 600°C de 300 à 450 $S.cm^{-1}$ [119,122] une conductivité ionique de 10^{-2} $S.cm^{-1}$ à 800°C [120], ainsi qu'un CET de 17-18 $\times 10^{-6}$ K^{-1} entre 30 et 1000°C [116],ont été obtenus pour un dopage de Sr de 40% mol. En site A et 80% de Fer en site B, soit la composition suivante $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$.

Tableau 2. Propriétés des matériaux de structure pérovskite utilisés comme cathode de pile SOFC [121].

Matériaux	Formule	Température de fonctionnement (°C)	Conductivité σ (S/cm)	Coefficient de dilatation thermique
LSM	$La_{1-x}Sr_xMnO_3$	1000	200	12,2
LCO	LaCoO3	1000	700	-
LSC	$La_{1-x}Sr_xCoO_3$	1000	1000	15-24
LSCF	$La_{1-x}Sr_x\,Co_{1-y}FeO_{3-\delta}$	700	300-700	17-18
LSCFCu	$La_{1-x}Sr_xCo_{1-y-z}\,Fe_yCu_zO_3$	400	438	-

I.4.3.d. Les inter-connecteurs :

Les interconnexions dans les SOFC sont les composants qui relient électroniquement les cellules individuelles. Les exigences importantes sont une bonne conductivité électronique, l'étanchéité aux gaz, la compatibilité chimique avec les composants adjacents de la pile à combustible et la stabilité chimique dans les atmosphères réductrices et oxydantes [125,126]. Les interconnexions céramiques les plus courantes des systèmes SOFC actuels sont basées sur la structure pérovskite du LaCrO3, mais le $YCrO_3$ dopé au Ca a également reçu une certaine attention [127-129]. En modifiant la stœchiométrie avec d'autres éléments, il est possible d'adapter ces interconnexions en ce qui concerne l'expansion thermique et le comportement en présence de gaz de réaction. Cependant, le principal inconvénient est une faible capacité de frittage du matériau d'interconnexion, ce qui empêche l'étanchéité aux gaz, et production à faible coût par frittage sous atmosphère ambiante [127].

Le choix de l'interconnexion métallique est essentiellement régi par sa caractéristique de corrosion. Les métaux sont bon marché et plus simples à fabriquer que les céramiques : cependant, ils nécessitent une baisse de la température de fonctionnement de la SOFC. Les alliages à base de Cr et les aciers ferritiques à haute teneur en Cr bénéficient de la plus grande attention de la part de la recherche, mais les alliages à base de nickel, les alliages à base de pt de fusion et les aciers à l'argent font l'objet de recherches et les aciers à l'argent sont également étudiés [131,132].

I.4.4. Options de configuration de cellules SOFC:

Comme pour les autres types de cellules, il est nécessaire d'empiler les SOFC pour augmenter la tension et la puissance produites. Bien que les tests de cellules individuelles fournissent des informations utiles sur les réactions du combustible et les matériaux de construction, pour qu'une SOFC soit utilisée dans une application réelle, elle doit faire partie d'un empilement de plusieurs cellules. Il existe plusieurs façons de connecter les cellules individuelles entre elles afin qu'elles forment une seule unité, un peu comme les échangeurs de chaleur à tubes ou à plaques ou des échangeurs de chaleur à plaques [58,102].

Les SOFC ont été conçues autour de deux géométries principales (tubulaire et planaire). La SOFC planaire peut être sous la forme d'un disque circulaire ou d'une plaque carrée et la SOFC tubulaire peut être de grand ou de petit diamètre.

Les SOFC actuelles utilisent des concepts de couches minces où des films d'électrodes, d'électrolyte et de matériaux d'interconnexion sont déposés les uns sur les autres et frittés, formant ainsi une structure cellulaire. Les méthodes de fabrication diffèrent selon les types de SOFC. Des SOFC expérimentales de type planaire ont été évaluées au début des années 1960. Cependant, cette conception a posé un problème pour la construction d'empilements de cellules car il est difficile de fabriquer de grandes cellules plates et minces avec une étanchéité aux gaz adéquate.

Une conception tubulaire adoptée par Westinghouse et ABB pour les SOFC, semblait atténuer le problème de l'étanchéité aux gaz et de la fabrication de surfaces à couche mince. Dans cette conception tubulaire, les piles à combustible individuelles sont disposées en bandes le long du tube de support et reliées en série par une interconnexion en céramique et connectées en série par un matériau d'interconnexion en céramique [130].

I.4.4. a. Planaire :

Les composants de la cellule sont disposés selon une orientation plane et sont électriquement connectés en série. La figure 10 montre une configuration planaire typique [99].

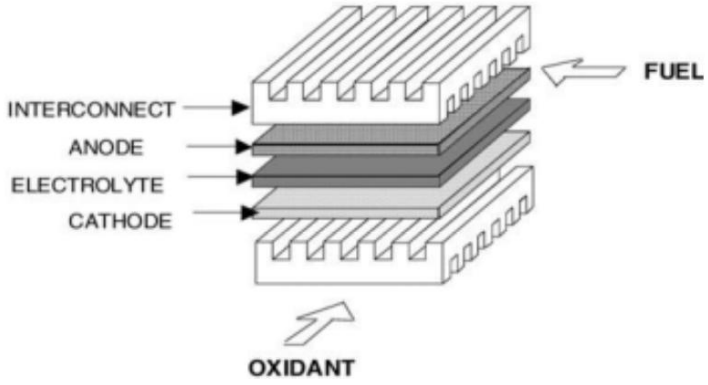

Figure 10. Cellule planaire typique avec interconnexions [12]

Les cellules planes, par leur forme générale, ont tendance à être plus facilement incorporées dans des empilements plats. La conception de la plaque plane en particulier permet un empilement simple avec la forme des interconnexions fournissant des canaux d'écoulement du combustible et de l'oxydant.

Leur fabrication est plus simple et leur structure est plus compacte, ce qui induit des chemins ohmiques plus courts, et donc une densité de puissance importante comparable à la géométrie tubulaire. L'acheminement du comburant et du carburant se fait sur les deux faces opposées et l'écoulement peut se dérouler de manière latérale ou radiale [9].

I.4.4.b. Tubulaire :

La conception tubulaire a été développée par Siemens Westinghouse depuis les années 1970. La figure 11 illustre schématiquement la conception de la cellule tubulaire [100].

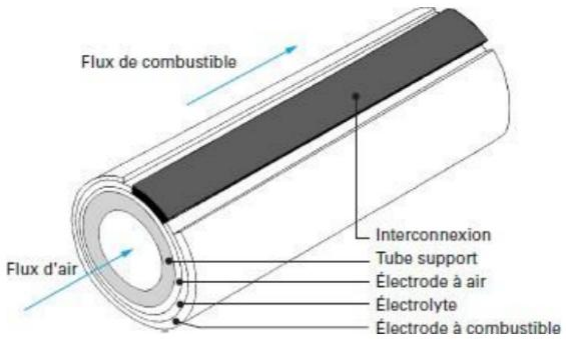

Figure 11. Conception tubulaire des piles à combustible à oxyde solide [134].

L'un des principaux avantages de cette conception par rapport aux conceptions antérieures est que les systèmes plus importants et plus commercialisés (tels que le système Siemens-Westinghouse) ont adopté une conception avancée sans joint où des interconnexions en $LaCrO_3$

et des feutres en Ni relient les anodes et les cathodes adjacentes, éliminant ainsi le besoin de joints étanches aux gaz à haute température [99].

I.4.4.c. Microtubulaires :

Les piles à combustible à oxyde solide microtubulaires ont été conçues par Kendall au début des années 1990 [131]. Leur diamètre est inférieur à 4 mm et leur longueur est comprise entre 50 et 100 mm L'un de leurs principaux avantages est leur grande résistance aux chocs thermiques [136,137]. Un autre avantage majeur de ce type de conception était la densité de puissance élevée. La densité de puissance volumétrique est inversement proportionnelle au diamètre du tube.

Par conséquent, le diamètre microtubulaire de seulement 2 mm dans la conception microtubulaire pourrait théoriquement fournir jusqu'à dix fois plus de puissance pour le même volume de pile que la conception précédente de Siemens Westinghouse des piles à combustible à cathode de 20 mm de diamètre. Malgré leurs nombreux avantages, les piles à combustible microtubulaires présentent certaines limitations, notamment une complexité de fabrication liée à leur faible diamètre, ainsi que des difficultés d'interconnexion dues au grand nombre de microtubes à assembler [9].

I.4.5. Exigences de conception :

Les piles à combustible à oxyde solide sont fabriquées à la fois sous forme planaire et tubulaire. Cependant, il existe également une sous-catégorie, le type de support utilisé. Les SOFC sont principalement fabriquées sous trois formes : à électrolyte, à électrode et à support métallique, les cellules à électrolyte et à support anodique étant les plus utilisées (Figure 12).

Les cellules supportées par l'électrolyte ont généralement une épaisseur de 100 à 250 µm d'YSZ (électrolyte). L'anode et la cathode sont appliquées en couches d'environ 30 -50 µm. Les avantages sont une résistance mécanique élevée et une moindre susceptibilité à la réoxydation ; cependant, une conductivité électrique plus faible et des températures de fonctionnement plus élevées constituent un inconvénient majeur.

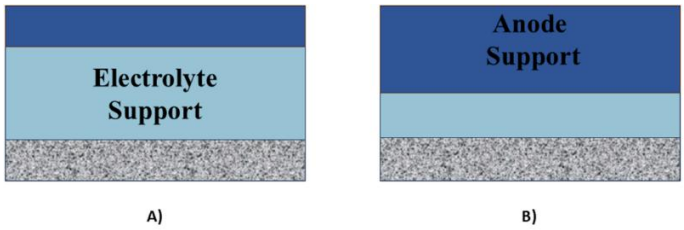

Figure 12. Les différents types de SOFC A) Pile à combustible à électrolyte support,B) Pile à combustible à anode support

Le support d'anode est le choix le plus populaire en raison de sa faible résistance globale. Dans la géométrie planaire, l'anode a généralement une épaisseur de 500 µm et l'électrolyte et la cathode une épaisseur comprise entre 20 et 50 µm. Il est proposé par le programme central de la Solid state Energy Conversion Alliance (SECA) aux États-Unis et par le Forschungszentrum Jülich, en Allemagne.

Dans les cellules tubulaires, l'anode a une épaisseur comprise entre 500 µm et 3000 µm et pour les microtubulaires entre 200 et 500 µm - en fonction de la longueur et du diamètre extérieur. Les avantages sont une meilleure conductivité électrique et une température de fonctionnement plus basse, mais l'inconvénient est que la résistance mécanique est réduite et que les électrodes épaisses entraînent des problèmes de transfert de masse [136,137].

Les SOFC peuvent également être fabriquées en utilisant un substrat poreux comme support ou en utilisant le matériau d'interconnexion. Le principal avantage de l'utilisation de ces deux méthodes est de pouvoir utiliser de fines couches fonctionnelles. Il en résulte des températures de fonctionnement plus basses ; cependant, la complexité des cellules augmente car le matériau de support supplémentaire doit être adapté aux quatre autres matériaux de la SOFC.

I.4.6. Application:

Les SOFC pour l'alimentation électrique sont encore en cours de développement et ne sont pas suffisamment avancées pour avoir de nombreuses applications commerciales en dehors de la recherche et du développement. La réduction des coûts viendra de l'affinement des matériaux et des conceptions, tout comme les améliorations requises en matière de performance et de stabilité à long terme.

Les systèmes SOFC ont été développés pour une large gamme de dispositifs. Des systèmes d'alimentation portables (p. ex. chargeurs de batterie de 500 W), des petits systèmes

d'alimentation (p. ex. alimentation résidentielle de 5 kW ou unités d'alimentation auxiliaires pour automobiles) aux centrales de production distribuée (p. ex. systèmes de 100 à 500 kW). Parmi les exemples de systèmes d'alimentation SOFC, citons les systèmes d'alimentation portables de 20 W et 500 W destinés aux applications militaires [22] pour la recharge à distance et comme alimentation auxiliaire. Des véhicules hybrides à batterie SOFC [138-140] ont également été étudiés. La figure 13 illustre les applications des SOFC et d'autres piles à combustible.

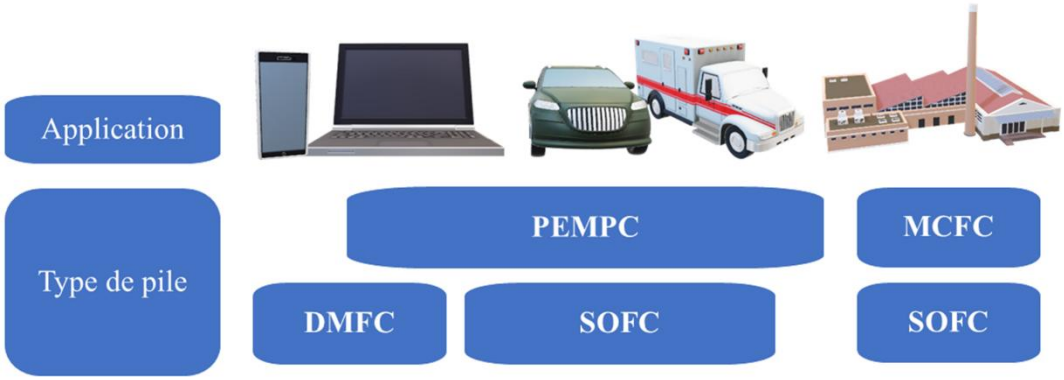

Figure 13. Résumé des applications des piles à combustible [23].

II. Réduction de la température de fonctionnement des piles SOFC (IT-SOFC) :

Les SOFC haute température (HT-SOFC), caractérisées par des développeurs tels que Siemens Westinghouse et Rolls-Royce, fonctionnent dans la région des 850-1000°C [137]. Pour ces systèmes, des rendements élevés peuvent être obtenus par l'intégration avec des turbines à gaz pour des applications stationnaires à grande échelle. Le fonctionnement à haute température signifie que les composants de la cheminée doivent être principalement en céramique et qu'une conception tubulaire ou en caisson est généralement utilisée, ce qui entraîne une faible densité de puissance volumétrique. Pour les applications à plus petite échelle, telles que les microcentrales de cogénération, les groupes auxiliaires de puissance et les petits générateurs électriques, la tendance est à l'abaissement de la température de fonctionnement, dans la plage de température dite intermédiaire (IT) de 500-700°C telle que définie par Steele [84].

En abaissant la température de fonctionnement, il est possible d'utiliser une gamme plus large de matériaux qui permettent une fabrication moins coûteuse, notamment en ce qui concerne les interconnexions et les composants de l'équilibre de l'installation (balance-of-plant (BoP)). Le fonctionnement à basse température permet également un démarrage et un arrêt plus rapides, une réduction du taux de corrosion des composants métalliques, une meilleure durabilité (le frittage et l'inter diffusion des composants sont accélérés à des températures plus élevées [138]), une construction plus robuste grâce à l'utilisation de joints de compression et d'interconnexions métalliques, ainsi que l'avantage de simplifier considérablement les exigences du système.

Deux voies principales permettent de faire fonctionner les SOFC à des températures plus basses, tout en obtenant des performances comparables à celles de la technologie à plus haute température. L'épaisseur de l'électrolyte peut être réduite, ce qui permet de diminuer la résistance spécifique de la pile à combustible, et/ou le développement de matériaux peut aboutir au même résultat en améliorant la conductivité ionique de l'électrolyte à des températures plus basses et en améliorant les performances des électrodes [125].

Étant donné que les interconnexions métalliques et les joints non céramiques peuvent être utilisés à des températures plus basses, les IT-SOFC sont plus propices aux architectures de piles planes que les HT-SOFC. Il existe un certain nombre de configurations de cellules, chacune étant classée en fonction de la couche qui supporte mécaniquement la cellule. Ces configurations comprennent le support individuel de chacun des composants de la cellule ainsi que des composants structurels distincts tels que des substrats poreux ou des supports métalliques poreux [139]. À titre d'indicateur général de l'échelle de ces assemblages, le composant de support aura typiquement une épaisseur supérieure à 150 µm et les couches supportées une épaisseur de 10 à 50 µm.

II.1. Exemples technologiques d'IT-SOFC

Tableau 3. Piles à combustible à oxyde solide à température intermédiaire [140].

Développeur	Conception	T (°C)	Electrolyte	Anode	Cathode	Interconnexion
Ceres power	Planaire à support métallique	500-600	CGO	Ni-CGO	LSCF-CGO	Acier ferritique
CFCL	Anode supportée planaire	750	YSZ	Ni-YSZ	LSM	Acier ferritique revêtu
Delphi	Anode supportée planaire	750	YSZ	Ni-YSZ	LSCF	Acier ferritique revêtu
Kyocera	Tubulaire plat supporté par l'anode	750	YSZ	Ni-YSZ	LSCF	Métallique
Mitsubishi materials	Planaire supportée par un électrolyte	600-800	LSGMC	Ni-SCD	SSC	Acier ferritique
Topsoe fuel cells	Anode supportée planaire	750-850	YSZ	Ni-YSZ	Ni-LSM	Acier ferritique revêtu
Versa power	Anode supportée planaire	750	YSZ	Ni-YSZ	LSM-YSZ	Acier ferritique non revêtu

III. Les différents types de support métallique :

Des SOFC ont été développées sur des supports poreux ou métalliques et ont montré des performances électrochimiques élevées. Les supports métalliques présentent des avantages significatifs, notamment une conductivité électrique et thermique élevée, une excellente résistance mécanique et une bonne tolérance aux cycles thermiques. Ils permettent en outre des vitesses de montée en température plus rapides et améliorent la robustesse globale du système, ce qui les rend particulièrement attractifs pour des applications pratiques [145,146]. S. Ji et al.[143] ont fabriqué une SOFC supportée par un substrat poreux en utilisant de l'oxyde

d'alumine anodique (AAO) (anode et cathode : platine et électrolyte : YSZ). Cette micro SOFC avec un électrolyte de 70 nm d'épaisseur a délivré une tension de circuit ouvert de 1,17 V. De plus, toutes les couches fonctionnelles de la SOFC ont été sérigraphiées sur un substrat de silicate vert afin d'étudier l'effet du substrat de silicate et du co-frittage [144].
De plus, une SOFC a été fabriquée sur un substrat AAO en déposant un film nano-mince d'YSZ en utilisant des techniques de dépôt combinatoire, c'est-à-dire le dépôt de couches atomiques (ALD) et la pulvérisation [145]. Le platine (Pt) métallique a été utilisé à la fois comme anode et comme cathode et a été déposé par pulvérisation cathodique. A 350, 400 et 450°C, des densités de puissance maximales de 88, 129 et 180 mW/cm^2 respectivement ont été mesurées en utilisant de l'hydrogène pur comme combustible.

Au cours des années, un travail important a été réalisé sur la fabrication et la caractérisation des SOFC à support métallique (MS-SOFC) [145,150]. Ces SOFC spéciales sont également considérées comme une nouvelle génération de piles à combustible. Dans cette conception, le métal comme support a été utilisé pour permettre la fabrication d'une pile à combustible à faible coût avec une excellente durabilité. En 2011, C. Lee et al. [147] ont fabriqué la MS-SOFC en utilisant des plaques en acier inoxydable (anode: Ni-YSZ, électrolyte: YSZ et cathode: BSCF). Avec une cathode BSCF non frittée, la cellule MS unique présente une densité de puissance maximale de 800 mW/cm^2 à 800 °C sous hydrogène humidifié à 3 %.

De plus, une MS-SOFC (anode : Ni-YSZ, électrolyte : YSZ et cathode : LSCF) basée sur le nickel métallique a été fabriquée et a montré des performances prometteuses dans l'hydrogène humidifié [148]. En particulier, une densité de puissance maximale de 500 mW/cm^2 à 780°C a été atteinte. De plus, un MS-SOFC utilisant un support en acier inoxydable 430 L a été fabriqué par coulage de bande, laminage et co-combustion en atmosphère réduite [148]. Et co-combustion en atmosphère réduite [149]. La cellule comprend anode Ni-YSZ, électrolyte YSZ et cathode composite $(Bi_2O_3)_{(0,7)}(Er_2O_{3\ (0,3)}$-Ag composite. Une densité de puissance maximale de 568 mW/cm^2 à 780°C a été obtenue par l'utilisation d'hydrogène humidifié (3 % H_2O).

Un MS-SOFC a été fabriqué en utilisant du $SrFe_{0,75}Mo_{0,25}O_3$ (SFMO) imprégné sur un substrat poreux en acier inoxydable 430 L par Y. Zhau et al.[150]. Une densité de puissance maximale de 438mW/cm^2 à 800°C a été atteinte dans de le H_2 humidifié avec une anode Ni-YSZ, un électrolyte YSZ et une cathode composite SFMO-YSZ imprégnée. Une électrode imprégnée MS-SOFC (anode : Ni430 L, électrolyte : 8YSZ et cathode : LSFSc a été préparé par coulage de bande, laminage et co-firing dans une atmosphère réductrice sur de l'acier inoxydable 430

L poreux [151]. En particulier, Ni à l'échelle nanométrique et LSFSc sont imprégnés sur les surfaces internes de l'acier inoxydable et de l'YSZ qui agissent comme catalyseurs de l'anode et de la cathode, respectivement. Dans l'hydrogène humidifié, la cellule a atteint une densité de puissance maximale de 907 mWcm-^{2} à 800°C. J. J. Choi et al. [152] ont préparé les MS-SOFC poreuse basée sur un alliage FeCr à basse température en utilisant le dépôt par aérosol. La cellule comprend une anode en Ni-GDC un électrolyte YSZ et une cathode LSCF. Avec de l'hydrogène sec, la cellule présente une densité de puissance maximale de 0,71 Wcm-^{2} à 750°C. De plus, la stabilité à long terme des MS-SOFC basées sur un support poreux en acier inoxydable 430 L avec des électrodes infiltrées a été examinée (anode : Ni-SDC, électrolyte : SSZ et cathode : LSFSc) [153]. Dans l'hydrogène humidifié, une densité de puissance maximale de 0,72 Wcm^{-2} à 700°C a été obtenue. La durabilité de la cellule a été testée pendant 1500 h à 650°C et a montré un taux de dégradation de 1,3% kh^{-1}. Dans un autre travail, une MS-SOFC à base de NiFe a été fabriquée en utilisant une anode d'oxyde de cérium dopée au Mg et au Fe ($Ce_{0,7-x}Mn_{0,3}Fe_xO_{2-d}$), par Y. W. Ju et al.[154]. Dans cette cellule, le LSGM et le $Sm_{0,5}Sr_{0,5}CoO_{3d}$ (SSC), ont été utilisés comme électrolyte et cathode respectivement. Dans un hydrogène humidifié, une densité de puissance extrêmement élevée de 3 Wcm^{-2} à 700°C a été obtenue. De plus, en utilisant un substrat poreux en acier inoxydable 430 L, une SOFC MS a été obtenue par des méthodes de coulage de bande, de laminage et de co-cuisson. L'anode, la cathode et l'électrolyte sont composés respectivement de Ni-SDC, $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,9}Sc_{0,1}O_{3-d}$ (LSFSc), et YSZ. Les densités de puissance maximales de 0,68, 0,92, 1,09 et 1,23 Wcm^{-2} à 650, 700, 750 et 800°C respectivement.

En 2015, Zhou et al. [155] ont préparé des MS-SOFC à hautes performances avec une anode poreuse 430 L infiltrée de $NieCe_{0,8}Sm_{0,2}O_{2-d}$ (SDC), un électrolyte YSZ et une cathode $(Bi_2O_3)_{0.7}$(- $Er_2O_3)_{0.3}$-Ag (ESB-Ag), frittée in-situ. La cellule a produit une densité de puissance maximale élevée de 1,3 Wcm^{2} à 750°C. Dans un autre rapport, un substrat poreux en nickel-fer a été utilisé comme support pour fabriquer la MS-SOFC (anode : $Ce_{0,55}La_{0,45}O_{2-d}$ (LDC)-Ni, cathode : SDC $Sm_{0,5}Sr_{0,5}CoO_{3-d}$ (SSC) et électrolyte : LSGM) [156]. Les performances de la cellule ont été évaluées à différentes températures, montrant une puissance de sortie maximale de 40,4, 31,2 et 22,7 mW à 750, 700 et 650°C, respectivement.

Dans un autre travail intéressant, T. Kariya et al. [157] ont préparé une nouvelle structure de cellule pour une SOFC à basse température en utilisant un support poreux en acier inoxydable (électrolyte : oxyde de strontium zirconium avec dopage à l'yttrium, cathode : $(La_{0,6}Sr_{0,4})(Co_{0,2}Fe_{0,8})O_{3-d}$, anode : Palladium (Pd)). Cette cellule a délivré une densité de puissance

maximale de 1,2 $mWcm^{-2}$ à 400°C. De plus, des plaques poreuses de Ni-Al ont été utilisées comme support pour fabriquer la SOFC (anode : NiO/YSZ, électrolyte : YSZ et cathode : $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-d}$ (LSCF)) et ses performances ont été évaluées à différentes températures à 700, 750, 800 et 850°C, la cellule a fourni des densités de puissance maximales de 190, 285, 375 et 435 $mWcm^{-2}$, respectivement. D'autre part, Zhang et al ont préparé la MS-SOFC en utilisant de l'acier 430 poreux et ses performances ont été explorées à différentes températures (anode : NiO/Scandia stabilized zirconia (ScSZ), électrolyte : ScSZ, cathode : LSCF). Sous un combustible (H_2+3 % H_2O), la pile a montré une densité de puissance maximale de 0.23, 0.65, 1.1, et 1.5 Wcm^{-2} à 500, 600, 700, et 750°C. En 2016, M. Gupta et al. [158] ont proposé la technique de pulvérisation comme une alternative pour fabriquer la SOFC. Dans ce travail, un support métallique à base d'acier inoxydable ferritique a été utilisé pour synthétiser la MS-SOFC (anode : Ni/zircone partiellement stabilisée à l'yttrium (YPSZ)/polyester, électrolyte : YSZ et cathode : LSCF). La cellule ainsi préparée a montré d'excellentes performances avec une densité de puissance maximale de 600 $mWcm^{-2}$.

Une étude comparative a été réalisée pour examiner les performances de deux anodes différentes, à savoir Ni/GDC et Ni/YSZ, dans la conception de la MS-SOFC [159]. Les investigations électrochimiques détaillées révèlent que la cellule SOFC (électrolyte : ZrO_2 co-dopé avec Sc_2O_3 et Y_2O_3, anode : Ni/GDC ou Ni/YSZ et cathode : $(La_{0,6}Sr_{0,4})_{0,99}CoO_{3-d}$:$Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$, (LSC : GDC), fabriquées sur de l'acier inoxydable ferritique (FeCr) supporté par Ni/GDC se sont avérées plus tolérantes au soufre que celles avec anode Ni/YSZ. C. S. Hwang et al. [160] ont utilisé les nouveaux substrats métalliques poreux, c'est-à-dire Ni-Mo, pour fabriquer trois types différents de MS-SOFC avec un processus de pulvérisation de plasma en séquence Ni-Mo/LSCM/LDC-NiO/SDC/LSGM/SSC. La cellule A est supportée par un substrat Ni-Mo poreux conventionnel sans canaux de flux de gaz droits, la cellule B est supportée par le nouveau substrat Ni-Mo poreux hautement perméable avec 1,5 canaux par centimètre carré et la cellule C est supportée par le nouveau substrat Ni-Mo poreux hautement perméable avec 2,73 canaux par centimètre carré. À 750°C et avec de l'hydrogène comme combustible, les cellules A, B et C ont fourni des densités de puissance maximales de 550, 998 et 1161 $mW.cm^{-2}$, respectivement. Par conséquent, les performances de puissance de la SOFC augmentent avec la densité du canal de flux gazeux droit. De nombreux autres rapports intéressants ont également été publiés en 2016 [164-166]. De plus, en utilisant la projection de plasma thermique, des MS-SOFCs ont été produites. Plus précisément, un alliage poreux à base de nickel (Ni) contenant du molybdène (Mo) a été utilisé comme substrat de support. Tous les

composants de la cellule, c'est-à-dire LSCM, LDC-NiO, LDC, LSGM, SDC et SSC, ont été déposés sur le support Mo-Ni par projection de plasma thermique. A 600 C, 650 C, 700°C et 750°C, les densités de puissance maximales de 482, 752, 1023 et 1112 $mWcm^{-2}$ ont été obtenues respectivement en utilisant l'hydrogène comme combustible.

M. C. Tucker et al. [164] ont développé la MS-SOFC à haute densité de puissance en infiltrant le catalyseur à la fois sur l'anode et la cathode. La SOFC fabriquée sur de l'acier inoxydable a fourni des densités de puissance de pointe de 0,44, 1,1, et 1,9 Wcm^{-2} à 600, 700, et 800°C, respectivement. Toujours dans le travail précédent, M. C. Tucker et al. [165] ont opéré la pile de MS-SOFC en mode flamme directe, la pile de MS-SOFC a montré des performances prometteuses avec une puissance de 2,7 W qui est suffisante pour l'éclairage LED et la recharge d'un téléphone portable.

De plus, F. Thaler et al. [166]ont étudié la stabilité redox de la MS-SOFC dans laquelle du ceria dopé au nickel/gadolinium était utilisé comme anode. Le support métallique poreux, c'est-à-dire Cr26-Fe, a été utilisé pour fabriquer la cellule, tandis que 8YSZ et LSCF ont été utilisés comme électrolyte et cathode. Il a été observé que les performances électrochimiques de la SOFC ont été significativement améliorées en utilisant Ni/GDC comme anode en comparaison avec Ni/YSZ. En outre, la tolérance redox de la SOFC a également été augmentée.

Récemment, une MS-SOFC haute performance a été développée en utilisant ScSZ comme électrolyte sur de l'acier inoxydable 430 L poreux (anode : NiO/ScSZ et cathode : $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-d}$) [167]. La cellule ainsi fabriquée a délivré une densité de puissance de sortie maximale de 1111,6 $mW.cm^{-2}$ et à 750°C. Dans un autre rapport récent, le reformage interne de l'éthanol dans une MS-SOFC a été effectué pour des applications de véhicules en perspective. La cellule a été fabriquée sur de l'acier inoxydable en utilisant YSZ comme électrolyte. Après le processus de frittage, la cellule a été infiltrée de LSM du côté de la cathode et de SDC mélangé à du Ni du côté de l'anode. Il a été observé que, avec l'ajout de Ni supplémentaire à l'anode MS-SOFC, d'excellentes performances de la cellule en présence de reformage interne ont été obtenues.

Tableau 4. Des MS-SOFC dans la littérature

Réf	Composants	Techniques d'élaborations	T(°C) de fonctionnement	Densité de puissance (mW/cm²)	Commentaires	Epaisseurs
[143]	C: Pt E: YSZ A: Pt SM: AAO	Sérigraphie	-	1,17 V (Tension de circuit ouvert)		C: 0,32 µm E: 0,07 µm A: 0,15 µm SM: -
[145]	C: Pt E: YSZ A: Pt SM: AAO	Dépôt combinatoire (ALD, pulvérisation	350, 400, 450	88, 129, 180	Hydrogène pur comme combustible	C: - E: 0,39 µm A: - SM: -
[147]	C: BSCF E: YSZ A: Ni-YSZ SM: Acier inoxydable	Non spécifié	800	0,8 W/cm²	Cathode non frittée, hydrogène humidifié à 3%	C: - E: ~ 1480 µm A: - SM: -
[148]	C: LSCF E: YSZ A: Ni-YSZ SM: Non spécifié	Non spécifié	780	500	La cellule montre une performance améliorée dans l'hydrogène humidifié, indiquant une bonne interaction entre les matériaux de l'anode et de la cathode.	C: - E: ~ 5µm A: - SM: ~180 µm
[149]	C: $(Bi_2O_3)_{(0.7)}(Er_2O_{3\ (0.3)}$-Ag) E: YSZ A: Ni-YSZ SM: Acier inoxydable 430 L	Coulage de bande, laminage, co-combustion	780	568	Hydrogène humidifié (3% H_2O)	C: - E: ~ 400 µm A: - SM: -
[150]	C: SFMO-YSZ E: YSZ A: Ni-YSZ	Imprégnation	800	438	L'imprégnation de SFMO sur l'acier inoxydable améliore la	C: - E: ~ 16 µm A: - SM: ~ 300 µm

	SM: Acier inoxydable 430 L				stabilité et la performance de la cellule dans un environnement d'hydrogène humidifié.	
[151]	C: LSFSc E: 8YSZ A: Ni-430 L SM: Acier inoxydable 430 L	Coulage de bande, laminage, co-firing	800	907	Hydrogène humidifié	C: - E: ~ 30 µm A: - SM: ~ 300 µm
[152]	C: LSCF E: YSZ A: Ni-GDC SM: Alliage FeCr	Dépôt par aérosol	750	0,71 W/cm²	Hydrogène sec	-
[153]	C: LSFSc E: SSZ A: Ni-SDC SM: Acier inoxydable 430 L	Imprégnation	700	720	Hydrogène humidifié, durabilité testée pendant 1500 h à 650°C	-
[154]	C: SSC E: LSGM A: LDC-Ni SM: Acier inoxydable 430 L	Coulage de bande, laminage, co-cuisson	800	1,23 W/cm²	Hydrogène humidifié (3% H_2O)	C: - E: ~500 µm A: - SM: -
[155]	C: ESB-Ag E: YSZ A: Ni-SDC SM: Acier inoxydable 430 L	Imprégnation	750	1,3 W/cm²	L'imprégnation de Ni-SDC sur un support en acier inoxydable améliore la densité de puissance, montrant une excellente performance dans des conditions d'hydrogène humidifié.	C: - E: ~80 µm A: - SM: -

[156]	C: SSC E: SDC A:$Ce_{0.55}La_{0.45}O_{2-d}$ (LDC)-Ni SM: Ni-Fe	Coulage de bande, laminage, co-cuisson	750	1,3 W/cm²	-	C: - E: - A: - SM: 1200 µm
[157]	C: $(La_{0.6}Sr_{0.4})(Co_{0.2}Fe_{0.8})O_{3-d}$ E: $SrZrO_{3-Y}$ A: Palladium (Pd) SM: Acier inoxydable poreux	-	400	1,2 mW/cm²	-	C: - E: ~ 12 µm A: - SM: -
[158]	C: LSCF E: YSZ A: NiO/YSZ SM: Ni-Al poreux	-	850	435	Performances évaluées à différentes températures	C: - E: 50-90 µm µm A: - SM: -
[159]	C: LSCF E: ScSZ A: NiO/ScSZ SM:430 L	Coulage de bande, laminage, co-cuisson	750	1,1 W/cm²	Hydrogène humide	C: - E: - A: - SM: ~400-300 µm
[160]	C: LSC E: ZrO_2-Sc_2O_3-Y_2O_3 A: Ni/GDC ou Ni/YSZ SM: Acier inoxydable ferritique	-	-	-	Tolérance au soufre améliorée pour Ni/GDC	-
[161]	C: SSC E: LSGM A: Ni-Mo SM: -	Projection de plasma thermique	750	1112	Performances augmentées avec la densité du canal de flux gazeux	C: ~ 40-100 µm E: - A: - SM:

[162]	C: LSCM, LDC-NiO, LDC, LSGM, SDC, SSC E: YSZ A: Ni-Mo SM: -	Projection de plasma thermique	750	1112	Utilisation d'hydrogène comme combustible	C: - E: ~ 15 µm A: - SM:
[163]	C : LSCF E : YSZ A: Ni-YSZ SM: Acier inoxydable	Pulvérisation	800	600	-	-
[169]	C: SSC E: LSGM A: LDC-Ni SM: -	Coulage de bande, laminage	750	1,23 W/cm²	-	C: - E: ~ 10 µm A: - SM: 250 µm

L'analyse bibliographique montre que les SOFC à support métallique présentent des performances électrochimiques élevées, pouvant atteindre des densités de puissance supérieures à 1 W/cm² dans des conditions optimisées[159]. L'utilisation de supports métalliques, notamment à base d'aciers inoxydables ferritiques, offre des avantages significatifs en termes de conductivité électrique, de résistance mécanique et de tolérance aux cycles thermiques, permettant un démarrage rapide et une meilleure robustesse du système. Toutefois, certains défis persistent, notamment liés à l'oxydation du support et aux problèmes de compatibilité avec les couches fonctionnelles. Malgré ces limitations, les MS-SOFC apparaissent comme une technologie prometteuse pour des applications nécessitant des systèmes compacts, robustes et performants.

IV. Techniques de synthèse et de dépôt de couches fonctionnelles dans les SOFC :

Dans l'élaboration de couches fonctionnelles de pile MS-SOFC on peut avoir recours à différents procédés qui sont regroupés en trois catégories.

- ➢ Voies physiques.
- ➢ Voies humides.
- ➢ Voies chimiques.

Le tableau ci-dessous présente les différentes techniques d'élaboration de couches fonctionnelles de pile MS-SOFC en mettant l'accent sur leurs caractéristiques et limitations

Tableau 5. Comparaison des différentes techniques d'élaboration d'après [168].

Technique	microstructure	Vitesse de dépôt ou épaisseur	Coût	Caractéristiques et limitations
Projection thermique	Structures lamellaires	100-500 µm/min		Haute vitesse de dépôt, Plusieurs compositions possibles, dépôts poreux, hautes températures
Dépôt Electrochimique en phase vapeur (EVD)	Structures colonnaires	3-50 µm/h	élevé	Nécessite de hautes températures de réaction, gaz corrosifs
Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	Structures colonnaires	1-10 µm/h	élevé	Possibilité d'utilisation de plusieurs précurseurs, Haute température de réaction
Dépôt physique en phase vapeur (PVD)	Structures souvent colonnaires	0.25-2.5 µm/h	élevé	Film dense et sans fissures, taux de dépôt relativement faible, faible température de dépôt
Ablation laser (PLD)	Structures colonnaires	0.25-2.5 µm/h	élevé	Températures de dépôts intermédiaires, peu adapté aux dimensions industrielles, taux de dépôt relativement faible
Projection pyrolyse	Amorphe ou cristallin	5-60 µm/h	faible	Technologie robuste, contrôle facile des paramètres, emploi de produits corrosifs
Sol-gel, synthèse en voie liquide	polycristallin		faible	Liberté de choix du précurseur, films très fins, faible température de frittage, nombreuses répétitions des différentes étapes de dépôt, formation de fissures pendant séchage, beaucoup de paramètres influants
Coulage en bande	Polycristallin faiblement texturé	25-200 µm	faible	Technologie robuste, formation de fissures
Dépôt électrophorétique (EPD)	polycristallin	1-200 µm		Forte vitesse de dépôt, adapté à la production en masse, épaisseur non homogène
Impression par transfert	polycristallin	5-100 µm	faible	Technologie robuste, adhésion sur substrat rugueux
Sérigraphie	polycristallin	10-100 µm	faible	Technologie robuste, formation de fissures

IV.1. Sol-Gel :

Le procédé sol-gel est une approche exceptionnellement polyvalente et économique pour la fabrication de matériaux. Ce procédé a été largement utilisé pour la synthèse de réseaux inorganiques par une réaction chimique dans une solution à basse température. Ce procédé permet un excellent contrôle de la microstructure.

De plus, des équipements simples et peu coûteux peuvent être utilisés dans ce procédé pour apporter des modifications de composition facilement à des températures relativement basses. Outre la synthèse de poudres ou le revêtement de couches minces, le procédé sol-gel a également été utilisé pour modifier les surfaces des électrodes des piles à combustible ou les interfaces électrode/électrolyte afin d'améliorer la microstructure et les performances électrochimiques des composants des SOFC. Cette technique entraîne une augmentation du

nombre de sites de réaction (Triple-Phase Boundary;TPB) dans les électrodes et une diminution de la température de frittage de l'électrolyte dense [169].

Pour synthétiser des matériaux d'oxyde céramique, la méthode sol-gel consiste essentiellement en trois étapes [170]:

a) Préparation de la solution de départ : Des solutions à faible viscosité de précurseurs appropriés, c'est-à-dire des dérivés métalliques, sont mélangées pour assurer une homogénéisation au niveau moléculaire.

La réaction d'hydrolyse est :

$$M\text{-}(OR)_n + H_2O \rightarrow (OR)_{(n-1)}\text{-}M\text{-}OH + R\text{-}OH \quad (13)$$

b) Phase de gélification : Le sol préparé est transformé en gel. Il s'agit d'une étape importante du processus, car elle permet de conférer une homogénéité chimique au produit céramique pendant le séchage.

Réaction de condensation-polymérisation est :

$$(OR)_{(n-1)}\text{-}M\text{-}OH + (OR)_{(n-1)}\text{-}M\text{-}OH \rightarrow (OR)_{(n-1)}\text{-}M\text{-}O\text{-}M\text{-}(OR)_{(n-1)} + H_2O \quad (14)$$

c) Traitement thermique pour la conversion en matériau de produit final. Les précurseurs les plus couramment utilisés comprennent les alcoxydes métalliques, et d'autres dérivés métalliques tels que les nitrates métalliques, les acétates (carboxylates), les β-dicétonates, etc.

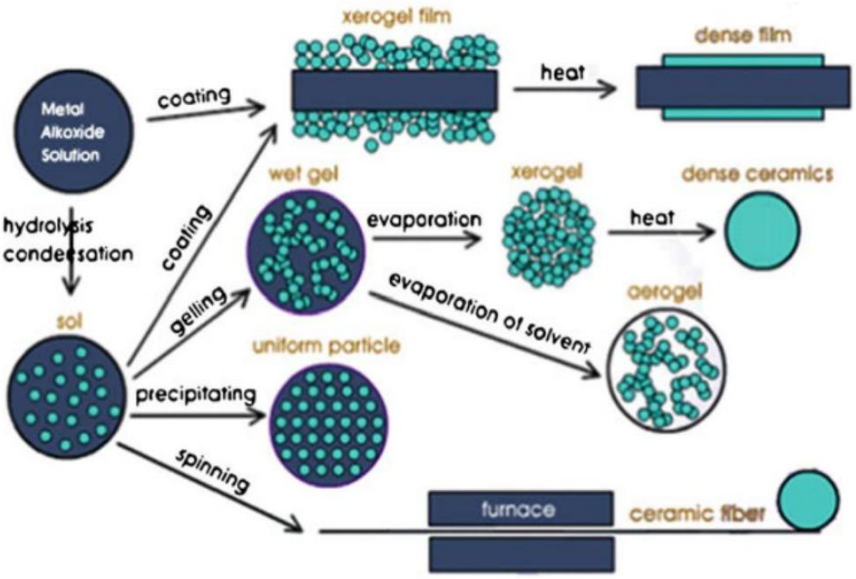

Figure 14. Un aperçu des différents procédés sol-gel [175].

IV.2. Sérigraphie (screen-printing) :

Les premiers développements de la sérigraphie remontent au début du 20e siècle. Il s'agit d'une technique d'impression très polyvalente qui permet de réaliser des motifs bidimensionnels complets sur la couche imprimée. Elle est parcimonieuse et il n'y a pratiquement aucune perte de solution de revêtement pendant l'impression. Elle se distingue principalement de toutes les Elle se distingue principalement de toutes les autres techniques d'impression et d'enduction par une grande épaisseur de film humide et par la nécessité d'une viscosité relativement élevée et d'une faible volatilité de la solution d'enduction.

Il s'agit d'une technique qui sert à ajouter les couches minces d'électrode ou d'électrolyte. Dans la technique de sérigraphie, une maille tissée est appliquée pour supporter un pochoir d'encrage. Les zones ouvertes de la maille avec différentes formes qui peuvent être conçues sur le pochoir permettent le transfert de la solution imprimable ainsi que la formation de l'image façonnée sur le substrat en la traversant avec une raclette. Par conséquent, lorsque les coups de raclette passent sur le pochoir, l'encre est forcée dans les zones ouvertes de la maille, comme illustré à la figure 15.

Le dépôt final est contrôlé par plusieurs paramètres :

➢ La rhéologie de l'encre : fluidité, lissage, viscosité.

➢ Les propriétés de l'écran : nombre et diamètre de fils, l'espace entre les fils.

➢ Les paramètres de la sérigraphieuse : vitesse de la raclette, distance écran-substrat, etc.

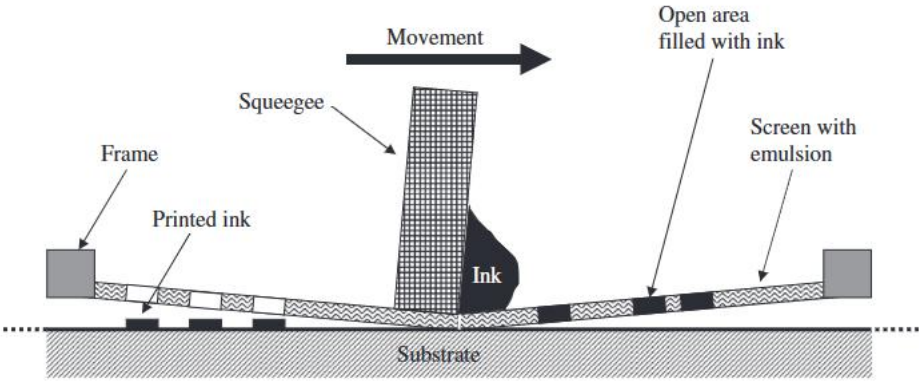

Figure 15. Illustration du processus de sérigraphie [176].

IV.3. Enduction centrifuge (Spin-coating) :

L'enduction par centrifugation implique généralement l'application d'un film mince (de quelques nm à quelques µm) de manière uniforme sur la surface d'un substrat en déposant (coulant) une solution du matériau souhaité sur le substrat pendant qu'il tourne. En d'autres termes, une solution liquide est déposée sur un substrat en rotation afin de produire un film mince de matériau solide (gel).

La rotation du substrat à grande vitesse (généralement > 2000 tr/min) signifie que la force centripète combinée à la tension superficielle de la solution entraîne le revêtement liquide en une couverture uniforme. Pendant ce temps, le solvant s'évapore pour laisser le matériau souhaité sur le substrat en une couche uniforme.

Ce processus peut être divisé en 4 étapes principales :

1.Dépôt

2. Accélération "Spin up"

3. Ejection de l'excès "Spin off"

4. Évaporation

Dans l'étape initiale, la solution est déposée sur le substrat, généralement à l'aide d'une pipette. Que le substrat soit déjà en rotation (revêtement par centrifugation dynamique) ou qu'il soit mis en rotation après le dépôt (revêtement par centrifugation statique), le mouvement centrifuge va répandre la solution sur le substrat.

Le substrat atteint alors la vitesse de rotation souhaitée - soit immédiatement, soit après une étape d'étalement à plus faible vitesse. À ce stade, la majeure partie de la solution est expulsée du substrat. Au début, le fluide peut tourner à une vitesse différente de celle du substrat, mais les vitesses de rotation finiront par correspondre lorsque la traînée équilibrera les accélérations de rotation, ce qui permettra au fluide de se niveler.

Le fluide commence alors à s'amincir, car il est dominé par des forces visqueuses. Lorsque le fluide est éjecté, le film change souvent de couleur en raison des effets d'interférence (voir la vidéo ci-dessous). Lorsque la couleur cesse de changer, cela indique que le film est pratiquement sec. Des effets de bord sont parfois observés car le fluide doit former des gouttelettes sur le bord pour être projeté.

Enfin, l'écoulement du fluide s'arrête et l'amincissement est dominé par l'évaporation du solvant. Le taux d'évaporation du solvant dépend de la volatilité du solvant, de la pression de vapeur et des conditions ambiantes. Les non-uniformités dans le taux d'évaporation, comme au bord d'un substrat, entraîneront des non-uniformités correspondantes dans le film [171].

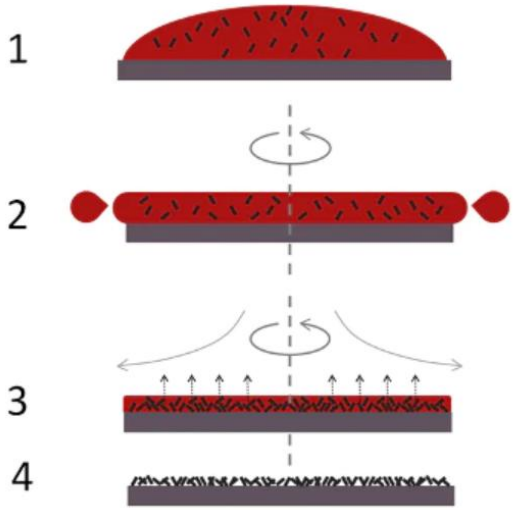

Figure 16. Exemple de revêtement par centrifugation d'une petite molécule en solution à l'aide d'une distribution statique. Le substrat est d'abord enduit de l'encre contenant les molécules dissoutes dans un solvant [177]. (1). Ensuite, le substrat est tourné à grande vitesse et la majorité de l'encre est projetée sur le côté (2). Un flux d'air sèche ensuite la majeure partie du solvant, laissant un film plastifié (3) - avant que le film ne sèche complètement pour ne laisser que les molécules sur la surface (4).

L'épaisseur finale du film est donnée par l'équation suivante de Meyerhofer pour l'épaisseur finale du film sec à partir du taux d'évaporation :

$$h = \left(\frac{3\eta_0 E}{2(1-C_0)\rho\omega^2}\right)^{1/3} \quad (15)$$

C_0 est la concentration initiale du soluté

η_0 : la viscosité de la solution en $kg.m^{-1}.s^{-1}$

ω : la vitesse de rotation du substrat en $rad.s^{-1}$

ρ : la densité du sol en $kg.m^{-3}$

E : le taux d'évaporation uniforme du solvant

IV.4. Trempage-retrait (dip-coating) :

L'enduction par immersion est une technique simple et efficace qui est couramment utilisée dans la fabrication d'un large éventail d'industries différentes. Dans le domaine de la recherche et du développement, elle est devenue une méthode de revêtement importante pour la fabrication de films minces à l'aide d'une coucheuse par immersion spécialement conçue à cet effet. Lorsque le processus est optimisé, l'enduction par immersion peut être utilisée pour produire des films très uniformes. Il est important de noter que des facteurs clés tels que l'épaisseur du film peuvent être facilement contrôlés.

L'un des avantages du revêtement par immersion par rapport aux autres techniques de traitement est la simplicité de sa conception. Elle est peu coûteuse à mettre en place et à entretenir, et peut produire des films d'une uniformité extrêmement élevée et d'une rugosité de l'ordre du nanomètre.

L'enduction par trempage implique le dépôt d'un film liquide par le retrait précis et contrôlé d'un substrat d'une solution à l'aide d'une machine à enduire par trempage. Le procédé de revêtement par trempage comprend un minimum de quatre étapes (ou phases) uniques, suivies d'une cinquième étape facultative de durcissement :

1.Immersion

2.Imprégnation

3.Retrait

4.Séchage

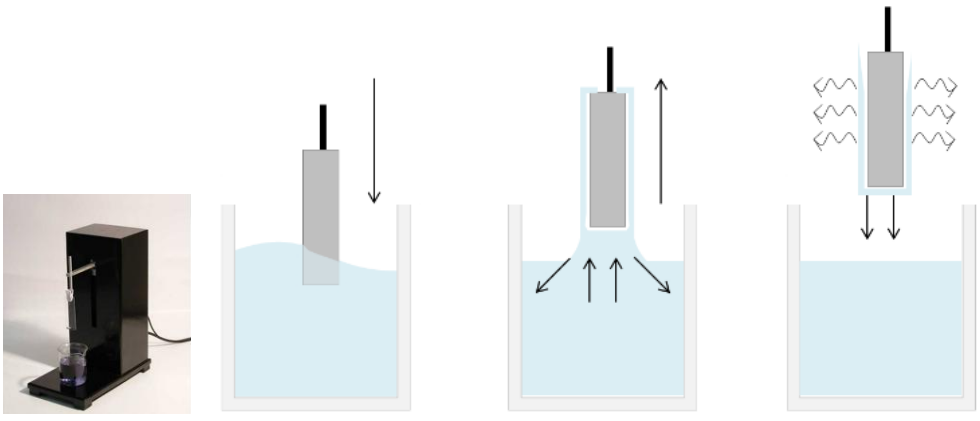

Figure 17. Illustration du processus de dip-coating [178]

L'épaisseur de la couche déposée par dip-coating peut être estimée par l'équation de Landau-Levich, qui est donnée par :

$$t = \left(\frac{\eta v}{\rho g}\right)^{1/2} \quad (16)$$

Avec : t est l'épaisseur de la couche déposée

η est la viscosité de la solution

v est la vitesse de retrait du substrat

ρ est la densité de la solution

g est l'accélération due à la gravité.

V. Techniques de caractérisation :

V.1. Caractérisations structurales et microstructurales :

V.1.1. Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation structurale non destructive. Cette méthode de caractérisation s'applique généralement aux matériaux cristallisés (mono ou polycristallins).

Les rayons X sont utilisés pour déterminer la structure des cristaux, pour analyser les différentes phases en présence dans un matériau, pour évaluer les contraintes résiduelles présentes dans les cristaux et pour déterminer les textures des cristaux.

Les principales caractéristiques de ce rayonnement sont :

- Sa fréquence **ν** exprimée en Hertz (Hz).
- Sa longueur d'onde **λ** exprimée en mètres (m) ou de manière plus commode en angströms (1Å= 10^{-10}m).
- Son énergie E exprimée en Joules (J) ou le plus souvent en électronvolts (1eV= 1.6 × 10^{-19}J).
- Son intensité I exprimée en Watts par stéradian (énergie traversant l'unité d'angle solide par unité de temps).

L'énergie du rayonnement est quantifiée et son transport se fait sous forme de photons. Cette énergie s'écrit :

$$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu \quad (17)$$

Avec h la constante de Planck ($6{,}626\times10^{-34}$ Js) et c la vitesse de la lumière ($3{,}1\times10^{8}$ms^{-1}).

Principe :

Le principe repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié (Figure 18). La diffraction a lieu seulement lorsque la relation de Bragg est vérifiée :

$$2d_{hkl} \ . sin\theta = n\lambda \quad (18)$$

Avec :

d_{hkl} : Distance inter-réticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans de la famille (hkl).

θ: Angle d'inclinaison des rayons X par rapport à la surface du matériau étudié.

n : un entier qui représente l'ordre de la réflexion.

λ: Longueur d'onde du faisceau de rayons X.

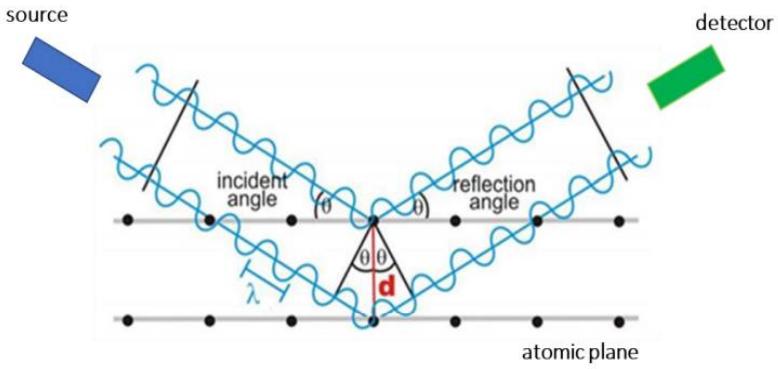

Figure 18. Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl) [179]

V.1.2. Microscopie électronique à balayage :

Le microscope à électrode à balayage (MEB) utilise un faisceau focalisé d'électrons de haute énergie (de 0,3 à 30 keV) pour créer une variété de signaux à la surface d'un échantillon solide [172]. Une illustration schématique de ces interactions est présentée à la figure 19. Ces signaux proviennent des interactions entre les électrons du faisceau et les atomes de l'échantillon à différentes profondeurs, ils contiennent des informations sur la morphologie et la composition

de l'échantillon. La taille du volume d'interaction dépend de l'énergie des électrons, du numéro atomique de l'échantillon et de sa densité. Les électrons (et les radiations électromagnétiques) émis sont détectés par des détecteurs spécialisés.

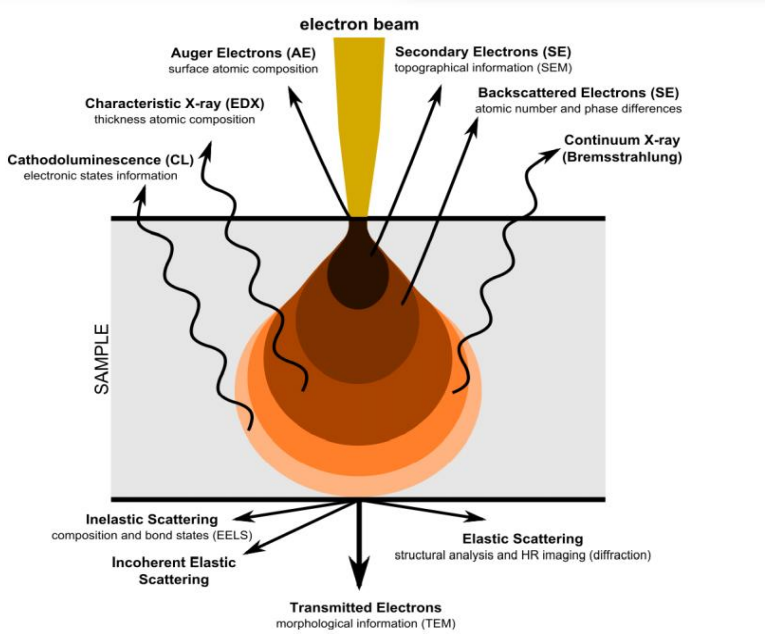

Figure 19. Différents signaux produits par l'interaction du faisceau d'électrons du MEB avec un échantillon [181].

Dans le mode de détection le plus courant (SEI, secondary electron imaging), les électrons secondaires sont utilisés pour créer une image de la surface de l'échantillon. Les électrons secondaires résultent des interactions inélastiques entre les électrons primaires du faisceau et les atomes de l'échantillon. En raison de leur faible énergie, ils sont émis à quelques nanomètres de la surface de l'échantillon. Par conséquent, cette technique produit des images à haute résolution de la surface d'un échantillon, contenant des informations sur la morphologie et la topographie.

V.2. Caractérisation électrique : Mesures en alternatif sinusoïdal AC (Courant Alternatif)

V.2.1. Spectroscopie d'impédance complexe :

La spectroscopie d'impédance complexe est une technique de caractérisation très connue pour l'étude des propriétés électriques et électrochimiques des électrolytes solides.

Principe :

La spectroscopie d'impédance complexe mesure la réponse d'un système électrochimique par suite d'une perturbation alternative de fréquence variable (de pulsation $\omega_i = 2\pi f_i$) et de faible amplitude autour d'un point de fonctionnement stationnaire. Lorsqu'un système linéaire est soumis à une perturbation en tension sinusoïdale v(t), un courant i(t) en résulte. Il est alors possible de définir Z(ω), l'impédance électrique d'un élément de circuit par :

$$Z(\omega) = \frac{\bar{v}}{\bar{\imath}} = \frac{V_0 exp^{j(\omega t+\theta)}}{I_0 exp^{j(\omega t+\theta)}} = |Z| exp^{j\theta} \quad (19)$$

$$Z(\omega) = \mathrm{Re}\,[Z(\omega)] + jIm\,[Z(\omega)] = Z' + j\,Z'' \quad (20)$$

Avec Z(ω) est l'impédance complexe, Z' est la partie réelle de l'impédance appelée résistance, Z" est la partie imaginaire de l'impédance appelée réactance et est le déphasage de l'intensité i(t) par rapport à la tension v(t). Dans la littérature, plusieurs représentations graphiques de l'impédance complexe existent telles que la représentation de Nyquist en impédance ou en admittance, la représentation de Bode, etc. La représentation graphique la plus utilisée par les électrochimistes est celle de Nyquist qui porte l'opposé de la partie imaginaire $Z'' = Im\,[Z(\omega)]$ en fonction de la partie réelle $Z' = \mathrm{Re}\,[Z(\omega)]$ de l'impédance complexe (Figure 20) :

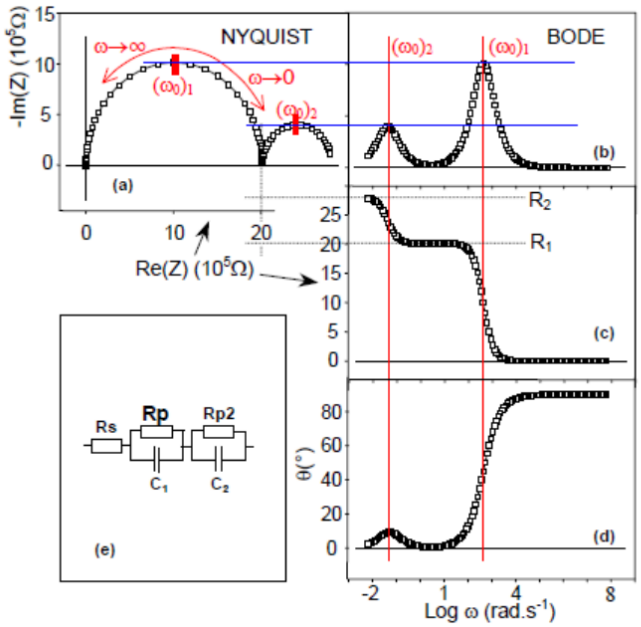

Figure 20. Représentations dans les plans de Nyquist (a) et de Bod (b), (c), (d) de l'impédance d'un circuit (R//C)-(R//C) [182]

Interprétation et déconvolution des diagrammes d'impédance :

Dans le cas de nos mesures électriques, les diagrammes d'impédance de nos cellules qui sont de type : électrode (métal) / électrolyte/ électrode (métal), sont essentiellement constitués d'une succession de demi-cercle plus ou moins décentrés par rapport à l'axe des réels Im(Z) = 0. Ces demi-cercles sont parfois difficiles à séparer. Pour chaque demi-cercle, nous déterminons les paramètres caractéristiques mesurables qui lui sont associés (Figure 21).

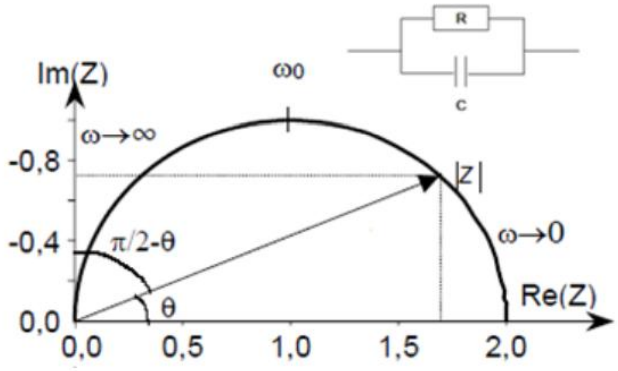

Figure 21. Présentation de Nyquist d'un circuit RC en parallèle [183].

Les valeurs remarquables sur le diagramme d'impédance présenté dans la figure 15 sont [173].

- La résistance du système correspondant à l'intersection basse fréquence de demi-cercle avec l'axe des réels :

  $\lim_{w\to\infty}[\mathrm{Re}\,[Z(\omega)]]=0$ et $\lim_{w\to 0}[\mathrm{Re}\,[Z(\omega)]]=R$ (21)

- La fréquence de relaxation f_0, fréquence au maximum de la partie imaginaire de l'impédance :

  $f_0 = \frac{1}{2\Pi R\,C}$ (en fréquence) ; $\omega_0 = \frac{1}{R\,C}$ (en pulsation) (22)

- La capacité C peut également être déterminée à partir de l'équation suivante :

  $RC\omega_0 = 1$ (23)

V.3. Caractérisation électrique : Mesures en continu DC (Courant Continu)

V.3.1. Conductivité électrique : Méthode Van der Pauw :

La méthode de mesure de Van der Pauw est une technique permettant de mesurer avec précision la résistivité d'une forme arbitraire sans connaître le schéma de courant. En effet, en 1958, van der Pauw a résolu le problème général de la distribution du potentiel dans une couche

mince conductrice de forme quelconque et a ainsi rendu possible la réalisation de mesures de Hall et de résistance sur celles-ci. Cependant, certaines conditions préalables doivent être remplies pour une mesure correcte. L'épaisseur t de l'échantillon doit être homogène et faible par rapport à la distance entre les contacts. Elle doit être constituée d'une forme continue au sens mathématique du terme et ne doit donc pas comporter de trous ou d'îlots en matériau hautement conducteur. Les quatre contacts doivent se trouver sur le bord de l'échantillon et être petits par rapport à la surface de l'échantillon [174].

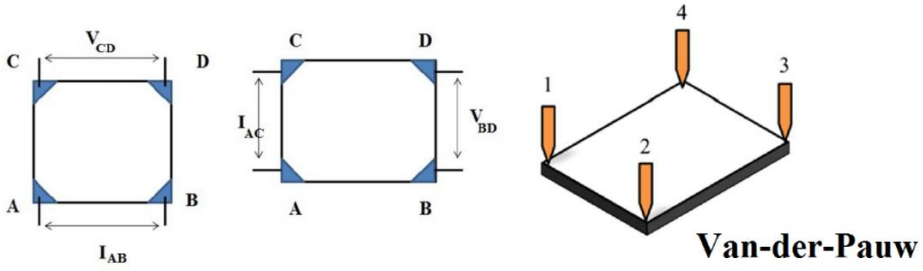

Figure 22. Principe de la mesure de la méthode Van der Pauw [184].

Si toutes les conditions sont remplies, on obtient un échantillon préparé avec les contacts de bord A, B, C et D, Pour calculer la conductivité électrique, il faut mesurer les résistances de Van der Pauw horizontale et verticale R(ij,kl), en appliquant ce qui suit à la mesure de la résistance horizontale :

$$R_{(=)} = R_{(AB,CD)} = \frac{V_C - V_D}{I_{AB}} \tag{24}$$

Où V_C est la tension du contact mesurée par rapport à la masse et I_{AB} est le courant appliqué entre les contacts A et B, entrant en A et sortant en B. Si les contacts sont changés cycliquement, la résistance verticale de Van der Pauw peut être déterminée. Si les résistances horizontale et verticale ont été mesurées, la résistance de surface ou, si l'épaisseur de la couche est connue, la résistivité peut être calculée en résolvant numériquement la formule de Van der Pauw :

$$e^{-R_{(=)} \cdot \frac{\pi d}{\rho}} + e^{-R_{(\|)} \cdot \frac{\pi d}{\rho}} = 1 \tag{25}$$

La conductivité électrique étant l'inverse de la résistivité, elle peut être calculée selon l'équation suivante :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \tag{26}$$

References:

[1] J. Staub, « International Energy Outlook 2017 ».

[2] M. Krüger, « Modelling of a solid oxide fuel cell for integrated coal gasification hybrid power plant simulation », *Int. J. Thermodyn.*, vol. 18, nº 2, Art. nº 2, juin 2015,doi:10.5541/ijot.5000071377.

[3] M. Rokni, « Plant characteristics of an integrated solid oxide fuel cell cycle and a steam cycle », *Energy*, vol. 35, nº 12, p. 4691-4699, déc. 2010, doi: 10.1016/j.energy.2010.09.032.

[4] C. Sun et U. Stimming, « Recent anode advances in solid oxide fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 171, nº 2, p. 247-260, sept. 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.06.086.

[5] K. J. Buschow, « Encyclopedia of materials: science and technology », *No Title*, 2001, Consulté le: 14 mai 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://cir.nii.ac.jp/crid/1130000796652022016

[6] M. Rieu, « Préparation par voie sol-gel et caractérisation d'une cellule complète SOFC sur support métallique poreux », These de doctorat, Toulouse 3, 2009. Consulté le: 14 mai 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://theses.fr/2009TOU30151

[7] P. G. Gray et J. C. Frost, « Impact of Catalysis on Clean Energy in Road Transportation », *Energy Fuels*, vol. 12, nº 6, p. 1121-1129, nov. 1998, doi: 10.1021/ef980110f.

[8] C. M. Finnerty et R. M. Ormerod, « Internal reforming over nickel/zirconia anodes in SOFCS oparating on methane: influence of anode formulation, pre-treatment and operating conditions », *J. Power Sources*, vol. 86, nº 1, p. 390-394, mars 2000, doi: 10.1016/S0378-7753(99)00498-X.

[9] J. Larminie et A. L. Dicks, *Fuel cell systems explained*, 2. Aufl., Nachdruck. Chichester Weinheim: Wiley, 2009.

[10] P. Pers, « Développement et optimisation de matériaux d'électrodes et d'électrolytes, pour cellules PCFC », phdthesis, Université Montpellier, 2015. Consulté le: 14 mai 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://theses.hal.science/tel-02023218

[11] N. N. M. Tahir, N. A. Baharuddin, A. A. Samat, N. Osman, et M. R. Somalu, « A review on cathode materials for conventional and proton-conducting solid oxide fuel cells », *J. Alloys Compd.*, vol. 894, p. 162458, févr. 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.162458.

[12] « Fuel Cell Handbook ».

[13] K. Prater, « The renaissance of the solid polymer fuel cell », *J. Power Sources*, vol. 29, nº 1, p. 239-250, janv. 1990, doi: 10.1016/0378-7753(90)80023-7.

[14] A. Docter et A. Lamm, « Gasoline fuel cell systems », *J. Power Sources*, vol. 84, nº 2, p. 194-200, déc. 1999, doi: 10.1016/S0378-7753(99)00317-1.

[15] S. Litster et G. McLean, « PEM fuel cell electrodes », *J. Power Sources*, vol. 130, nº 1, p. 61-76, mai 2004, doi: 10.1016/j.jpowsour.2003.12.055.

[16] P. G. Gray et J. C. Frost, « Impact of Catalysis on Clean Energy in Road Transportation », *Energy Fuels*, vol. 12, nº 6, p. 1121-1129, nov. 1998, doi: 10.1021/ef980110f.

[17] T. J. Lee, « Characterisation of anode supported microtubular SOFC process on pure methane reduction and operation », d_ph, University of Birmingham, 2010. Consulté le: 14 mai 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://etheses.bham.ac.uk/id/eprint/592/

[18] A. L. Dicks, « Molten carbonate fuel cells », *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 8, nº 5, p. 379-383, oct. 2004, doi: 10.1016/j.cossms.2004.12.005.

[19] D. B. Stauffer, J. H. Hirschenhofer, M. G. Klett, et R. R. Engleman, « Fuel Cell Handbook, Fourth Edition », DOE/FETC-99/1076, 14997, nov. 1998. doi: 10.2172/14997.

[20] N. Sammes, R. Bove, et K. Stahl, « Phosphoric acid fuel cells: Fundamentals and applications », *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 8, nº 5, p. 372-378, oct. 2004, doi: 10.1016/j.cossms.2005.01.001.

[21] A. B. Stambouli et E. Traversa, « Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 6, nº 5, p. 433-455, oct. 2002, doi: 10.1016/S1364-0321(02)00014-X.

[22] H. Tu et U. Stimming, « Advances, aging mechanisms and lifetime in solid-oxide fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 127, nº 1, p. 284-293, mars 2004, doi: 10.1016/j.jpowsour.2003.09.025.

[23] A. Weber et E. Ivers-Tiffée, « Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications », *J. Power Sources*, vol. 127, nº 1, p. 273-283, mars 2004, doi: 10.1016/j.jpowsour.2003.09.024.

[24] S. M. Haile, « Fuel cell materials and components☆☆ », *Acta Mater.*, vol. 51, nº 19, p. 5981-6000, nov. 2003, doi: 10.1016/j.actamat.2003.08.004.

[25] N. Q. Minh et T. Takahashi, *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*. Elsevier, 1995.

[26] W. Z. Zhu et S. C. Deevi, « A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 362, nº 1, p. 228-239, déc. 2003, doi: 10.1016/S0921-5093(03)00620-8.

[27] K. Kendall et M. Palin, « A small solid oxide fuel cell demonstrator for microelectronic applications », *J. Power Sources*, vol. 71, nº 1, p. 268-270, mars 1998, doi: 10.1016/S0378-7753(97)02761-4.

[28] C. M. Finnerty, R. H. Cunningham, et R. M. Ormerod, « A novel test system for in situ catalytic and electrochemical measurements on fuel processing anodes in working solid oxide fuel cells », *Chem. Commun.*, vol. 0, nº 8, p. 915-916, 1998, doi: 10.1039/A800345I.

[29] K. W. Eichhorn Colombo et V. V. Kharton, « Reliability analysis of a multi-stack solid oxide fuel cell from a systems engineering perspective », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 238, p. 116571, juill. 2021, doi: 10.1016/j.ces.2021.116571.

[30] M. Irshad *et al.*, « A Brief Description of High Temperature Solid Oxide Fuel Cell's Operation, Materials, Design, Fabrication Technologies and Performance », *Appl. Sci.*, vol. 6, nº 3, Art. nº 3, mars 2016, doi: 10.3390/app6030075.

[31] B. Dziurdzia, Z. Magonski, et H. Jankowski, « Commercialisation of Solid Oxide Fuel Cells - opportunities and forecasts », *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 104, nº 1, p. 012020, janv. 2016, doi: 10.1088/1757-899X/104/1/012020.

[32] M. E. Chelmehsara et J. Mahmoudimehr, « Techno-economic comparison of anode-supported, cathode-supported, and electrolyte-supported SOFCs », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 43, nº 32, p. 15521-15530, août 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.06.114.

[33] J. R. Wilson *et al.*, « Three-dimensional reconstruction of a solid-oxide fuel-cell anode », *Nat. Mater.*, vol. 5, nº 7, p. 541-544, juill. 2006, doi: 10.1038/nmat1668.

[34] A. B. Papandrew, C. R. I. Chisholm, R. A. Elgammal, M. M. Özer, et S. K. Zecevic, « Advanced Electrodes for Solid Acid Fuel Cells by Platinum Deposition on CsH2PO4 », *Chem. Mater.*, vol. 23, nº 7, p. 1659-1667, avr. 2011, doi: 10.1021/cm101147y.

[35] W. G. Bessler *et al.*, « Model anodes and anode models for understanding the mechanism of hydrogen oxidation in solid oxide fuel cells », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, nº 42, p. 13888-13903, 2010, doi: 10.1039/C0CP00541J.

[36] F. P. Lohmann *et al.*, « The next generation solid acid fuel cell electrodes: stable, high performance with minimized catalyst loading », *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, nº 29, p. 15021-15025, juill. 2017, doi: 10.1039/C7TA03690F.

[37] J. Walkowiak-Kulikowska, J. Wolska, et H. Koroniak, « Polymers application in proton exchange membranes for fuel cells (PEMFCs) », *Phys. Sci. Rev.*, vol. 2, nº 8, août 2017, doi: 10.1515/psr-2017-0018.

[38] N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta, S. Omar, et K. Balani, « Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review », *Prog. Mater. Sci.*, vol. 72, p. 141-337, juill. 2015, doi: 10.1016/j.pmatsci.2015.01.001.

[39] F. Han *et al.*, « Novel high-performance solid oxide fuel cells with bulk ionic conductance dominated thin-film electrolytes », *J. Power Sources*, vol. 218, p. 157-162, nov. 2012, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.06.087.

[40] Y. Ma, X. Wang, B. Zhu, et M. Muhammed, « Microwave synthesis of mesoporous Cu-$Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ composite anode for low-temperature ceramic fuel cells », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 38, nº 1, p. 597-602, janv. 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.07.018.

[41] D. Saebea, S. Authayanun, Y. Patcharavorachot, et A. Arpornwichanop, « Performance Evaluation of Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells with SDC–Based Electrolyte », *Chem. Eng. Trans.*, vol. 52, p. 223-228, août 2016, doi: 10.3303/CET1652038.

[42] S. Hussain et L. Yangping, « Review of solid oxide fuel cell materials: cathode, anode, and electrolyte », *Energy Transit.*, vol. 4, nº 2, p. 113-126, déc. 2020, doi: 10.1007/s41825-020-00029-8.

[43] S. Park, R. Craciun, J. M. Vohs, et R. J. Gorte, « Direct Oxidation of Hydrocarbons in a Solid Oxide Fuel Cell: I. Methane Oxidation », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 146, nº 10, p. 3603, oct. 1999, doi: 10.1149/1.1392521.

[44] Y. Lin, Z. Zhan, J. Liu, et S. A. Barnett, « Direct operation of solid oxide fuel cells with methane fuel », *Solid State Ion.*, vol. 176, nº 23, p. 1827-1835, juill. 2005, doi: 10.1016/j.ssi.2005.05.008.

[45] A. L. Dicks, « Hydrogen generation from natural gas for the fuel cell systems of tomorrow », *J. Power Sources*, vol. 61, nº 1, p. 113-124, juill. 1996, doi: 10.1016/S0378-7753(96)02347-6.

[46] M. Brown, S. Primdahl, et M. Mogensen, « Structure/Performance Relations for Ni/Yttria-Stabilized Zirconia Anodes for Solid Oxide Fuel Cells », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 147, nº 2, p. 475, févr. 2000, doi: 10.1149/1.1393220.

[47] K. C. Wincewicz et J. S. Cooper, « Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives », *J. Power Sources*, vol. 140, nº 2, p. 280-296, févr. 2005, doi: 10.1016/j.jpowsour.2004.08.032.

[48] S. Srinivasan, *Fuel Cells: From Fundamentals to Applications*. Springer Science & Business Media, 2006.

[49] P. J. Gellings et H. J. M. Bouwmeester, « Ion and mixed conducting oxides as catalysts », *Catal. Today*, vol. 12, nº 1, p. 1-101, févr. 1992, doi: 10.1016/0920-5861(92)80046-P.

[50] Y. Mizutani *et al.*, « From rare earth doped zirconia to 1 kW solid oxide fuel cell system », *J. Alloys Compd.*, vol. 408-412, p. 518-524, févr. 2006, doi: 10.1016/j.jallcom.2004.12.177.

[51] G. Dotelli, I. Natali Sora, C. Schmid, et C. M. Mari, « Composite materials as electrolytes for solid oxide fuel cells: simulation of microstructure and electrical properties », *Solid State Ion.*, vol. 152-153, p. 509-515, déc. 2002, doi: 10.1016/S0167-2738(02)00380-6.

[52] S. Sarat, N. Sammes, et A. Smirnova, « Bismuth oxide doped scandia-stabilized zirconia electrolyte for the intermediate temperature solid oxide fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 160, nº 2, p. 892-896, oct. 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.02.007.

[53] J. A. Kilner et R. J. Brook, « A study of oxygen ion conductivity in doped non-stoichiometric oxides », *Solid State Ion.*, vol. 6, nº 3, p. 237-252, mai 1982, doi: 10.1016/0167-2738(82)90045-5.

[54] A. J. Appleby, « Fuel cell technology: Status and future prospects », *Energy*, vol. 21, nº 7, p. 521-653, juill. 1996, doi: 10.1016/0360-5442(96)00030-8.

[55] H. Shi, C. Su, R. Ran, J. Cao, et Z. Shao, « Electrolyte materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells », *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, vol. 30, nº 6, p. 764-774, déc. 2020, doi: 10.1016/j.pnsc.2020.09.003.

[56] S. Dwivedi, « Solid oxide fuel cell: Materials for anode, cathode and electrolyte », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 45, nº 44, p. 23988-24013, sept. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.11.234.

[57] Z. Zakaria et S. K. Kamarudin, « Advanced modification of scandia-stabilized zirconia electrolytes for solid oxide fuel cells application—A review », *Int. J. Energy Res.*, vol. 45, nº 4, p. 4871-4887, 2021, doi: 10.1002/er.6206.

[58] N. Q. Minh, « Ceramic Fuel Cells », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 76, nº 3, p. 563-588, 1993, doi: 10.1111/j.1151-2916.1993.tb03645.x.

[59] S. P. S. Badwal, F. T. Ciacchi, et D. Milosevic, « Scandia–zirconia electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cell operation », *Solid State Ion.*, vol. 136-137, p. 91-99, nov. 2000, doi: 10.1016/S0167-2738(00)00356-8.

[60] O. Yamamoto *et al.*, « Electrical conductivity of stabilized zirconia with ytterbia and scandia », *Solid State Ion.*, vol. 79, p. 137-142, juill. 1995, doi: 10.1016/0167-2738(95)00044-7.

[61] M. Dudek, « Ceramic oxide electrolytes based on CeO_2—Preparation, properties and possibility of application to electrochemical devices », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, nº 5, p. 965-971, janv. 2008, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.09.004.

[62] H. Inaba et H. Tagawa, « Ceria-based solid electrolytes », *Solid State Ion.*, vol. 83, nº 1, p. 1-16, janv. 1996, doi: 10.1016/0167-2738(95)00229-4.

[63] J. Molenda, K. Świerczek, et W. Zając, « Functional materials for the IT-SOFC », *J. Power Sources*, vol. 173, nº 2, p. 657-670, nov. 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.05.085.

[64] N. M. Sammes, G. A. Tompsett, H. Näfe, et F. Aldinger, « Bismuth based oxide electrolytes—structure and ionic conductivity », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 19, nº 10, p. 1801-1826, août 1999, doi: 10.1016/S0955-2219(99)00009-6.

[65] R. L. Cook, R. C. MacDuff, et A. F. Sammells, « Perovskite Solid Electrolytes for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 137, nº 10, p. 3309, oct. 1990, doi: 10.1149/1.2086209.

[66] T. Ishihara *et al.*, « Improved Oxide Ion Conductivity in $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_3$ by Doping Co », *Chem. Mater.*, vol. 11, nº 8, p. 2081-2088, août 1999, doi: 10.1021/cm981145w.

[67] T. Ishihara, H. Matsuda, et Y. Takita, « Doped $LaGaO_3$ Perovskite Type Oxide as a New Oxide Ionic Conductor », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 116, nº 9, p. 3801-3803, mai 1994, doi: 10.1021/ja00088a016.

[68] S. Kim, M. C. Chun, K. T. Lee, et H. L. Lee, « Oxygen-ion conductivity of BaO- and MgO-doped $LaGaO_3$ electrolytes », *J. Power Sources*, vol. 93, nº 1, p. 279-284, févr. 2001, doi: 10.1016/S0378-7753(00)00567-X.

[69] K. Nomura et S. Tanase, « Electrical conduction behavior in $(La_{0.9}Sr_{0.1})MIIIO_{3-\delta}$ (MIII=Al, Ga, Sc, In, and Lu) perovskites », *Solid State Ion.*, vol. 98, nº 3, p. 229-236, juin 1997, doi: 10.1016/S0167-2738(97)00101-X.

[70] K. Kakinuma, N. Takahashi, H. Yamamura, K. Nomura, et T. Atake, « Electrical conductivity and local distortion of $(Ba_{0.5}La_{0.5})_2In_2O_{5.5}$ doped with divalent or tetravalent cation in in-site », *Solid State Ion.*, vol. 168, nº 1, p. 69-74, mars 2004, doi: 10.1016/j.ssi.2003.12.025.

[71] J. Mizusaki *et al.*, « Electronic conductivity, Seebeck coefficient, defect and electronic structure of nonstoichiometric $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ », *Solid State Ion.*, vol. 132, nº 3, p. 167-180, juill. 2000, doi: 10.1016/S0167-2738(00)00662-7.

[72] S. Nakayama et M. Sakamoto, « Electrical properties of new type high oxide ionic conductor $RE_{10}Si_6O_{27}$ (RE = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy) », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 18, nº 10, p. 1413-1418, janv. 1998, doi: 10.1016/S0955-2219(98)00032-6.

[73] B. Dalslet, P. Blennow, P. V. Hendriksen, N. Bonanos, D. Lybye, et M. Mogensen, « Assessment of doped ceria as electrolyte », *J. Solid State Electrochem.*, vol. 10, nº 8, p. 547-561, août 2006, doi: 10.1007/s10008-006-0135-x.

[74] X. Yang, H. Tu, et Q. Yu, « Fabrication of Co_3O_4 and $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$–$Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-\delta}$ dual layer coatings on SUS430 steel by in-situ phase formation for solid oxide fuel cell interconnects », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 40, nº 1, p. 607-614, janv. 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.11.021.

[75] J. W. Fergus, « Electrolytes for solid oxide fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 162, nº 1, p. 30-40, nov. 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.06.062.

[76] J.-Y. Park, H. Yoon, et E. D. Wachsman, « Fabrication and Characterization of High-Conductivity Bilayer Electrolytes for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 88, nº 9, p. 2402-2408, 2005, doi: 10.1111/j.1551-2916.2005.00475.x.

[77] S. Sameshima, Y. Hirata, et Y. Ehira, « Structural change in Sm- and Nd-doped ceria under a low oxygen partial pressure », *J. Alloys Compd.*, vol. 408-412, p. 628-631, févr. 2006, doi: 10.1016/j.jallcom.2004.12.072.

[78] M. HartmanovÁ, E. E. Lomonova, V. NavrÁTil, P. ŠUtta, et F. Kundracik, « Characterization of yttria-doped ceria prepared by directional crystallization », *J. Mater. Sci.*, vol. 40, nº 21, p. 5679-5683, nov. 2005, doi: 10.1007/s10853-005-2795-9.

[79] E. Suda, B. Pacaud, et M. Mori, « Sintering characteristics, electrical conductivity and thermal properties of La-doped ceria powders », *J. Alloys Compd.*, vol. 408-412, p. 1161-1164, févr. 2006, doi: 10.1016/j.jallcom.2004.12.135.

[80] T. Shimonosono, Y. Hirata, S. Sameshima, et T. Horita, « Electronic Conductivity of La-Doped Ceria Ceramics », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 88, nº 8, p. 2114-2120, 2005, doi: 10.1111/j.1551-2916.2005.00401.x.

[81] J. Laurencin, « FONCTIONNEMENT SOUS METHANE D'UNE PILE À COMBUSTIBLE `` SOFC ' ': OPTIMISATION DES PERFORMANCES ET DE LA DURABILITE ».

[82] A. Lassman, A. Verma, et P. Singh, « Development of Cathodes for Low Temperature Solid Oxide Fuel Cells », *ECS Meet. Abstr.*, vol. MA2010-01, nº 11, p. 719-719, févr. 2010, doi: 10.1149/MA2010-01/11/719.

[83] S. P. S. Badwal, « Zirconia-based solid electrolytes: microstructure, stability and ionic conductivity », *Solid State Ion.*, vol. 52, nº 1, p. 23-32, mai 1992, doi: 10.1016/0167-2738(92)90088-7.

[84] S. P. Jiang et S. P. S. Badwal, « Hydrogen Oxidation at the Nickel and Platinum Electrodes on Yttria-Tetragonal Zirconia Electrolyte », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, nº 11, p. 3777, nov. 1997, doi: 10.1149/1.1838091.

[85] M. Suzuki, H. Sasaki, S. Otoshi, A. Kajimura, et M. Ippommatsu, « High power density solid oxide electrolyte fuel cells using Ru/Y_2O_3 stabilized zirconia cermet anodes », *Solid State Ion.*, vol. 62, nº 1, p. 125-130, juill. 1993, doi: 10.1016/0167-2738(93)90260-A.

[86] A. Atkinson *et al.*, « Advanced anodes for high-temperature fuel cells », *Nat. Mater.*, vol. 3, nº 1, p. 17-27, janv. 2004, doi: 10.1038/nmat1040.

[87] S. P. Jiang et S. H. Chan, « A review of anode materials development in solid oxide fuel cells », *J. Mater. Sci.*, vol. 39, nº 14, p. 4405-4439, juill. 2004, doi: 10.1023/B:JMSC.0000034135.52164.6b.

[88] Y. J. Leng, S. H. Chan, K. A. Khor, S. P. Jiang, et P. Cheang, « Effect of characteristics of Y_2O_3/ZrO_2 powders on fabrication of anode-supported solid oxide fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 117, nº 1, p. 26-34, mai 2003, doi: 10.1016/S0378-7753(03)00350-1.

[89] C. Fu, S. H. Chan, Q. Liu, X. Ge, et G. Pasciak, « Fabrication and evaluation of Ni-GDC composite anode prepared by aqueous-based tape casting method for low-temperature solid oxide fuel cell », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 35, nº 1, p. 301-307, janv. 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.09.101.

[90] A. Ideris, E. Croiset, et M. Pritzker, « Ni-samaria-doped ceria (Ni-SDC) anode-supported solid oxide fuel cell (SOFC) operating with CO », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 42, nº 14, p. 9180-9187, avr. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.05.203.

[91] H. Kim, S. Park, J. M. Vohs, et R. J. Gorte, « Direct Oxidation of Liquid Fuels in a Solid Oxide Fuel Cell », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, nº 7, p. A693, mai 2001, doi: 10.1149/1.1374216.

[92] T. Takeguchi *et al.*, « Study on steam reforming of CH_4 and C_2 hydrocarbons and carbon deposition on Ni-YSZ cermets », *J. Power Sources*, vol. 112, nº 2, p. 588-595, nov. 2002, doi: 10.1016/S0378-7753(02)00471-8.

[93] J. C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vázquez, C. Savaniu, D. Marrero-López, W. Zhou, et J. T. S. Irvine, « Disruption of extended defects in solid oxide fuel cell anodes for methane oxidation », *Nature*, vol. 439, nº 7076, p. 568-571, févr. 2006, doi: 10.1038/nature04438.

[94] O. A. Marina, C. Bagger, S. Primdahl, et M. Mogensen, « A solid oxide fuel cell with a gadolinia-doped ceria anode: preparation and performance », *Solid State Ion.*, vol. 123, nº 1, p. 199-208, août 1999, doi: 10.1016/S0167-2738(99)00111-3.

[95] J. P. Van Hook, « Methane-Steam Reforming », *Catal. Rev.*, vol. 21, nº 1, p. 1-51, janv. 1980, doi: 10.1080/03602458008068059.

[96] T. Takeguchi, R. Kikuchi, T. Yano, K. Eguchi, et K. Murata, « Effect of precious metal addition to Ni-YSZ cermet on reforming of CH_4 and electrochemical activity as SOFC anode », *Catal. Today*, vol. 84, nº 3, p. 217-222, sept. 2003, doi: 10.1016/S0920-5861(03)00278-5.

[97] S. P. Simner, M. D. Anderson, J. E. Coleman, et J. W. Stevenson, « Performance of a novel La(Sr)Fe(Co)O_3–Ag SOFC cathode », *J. Power Sources*, vol. 161, nº 1, p. 115-122, oct. 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.04.103.

[98] T. Kenjo et M. Nishiya, « $LaMnO_3$ air cathodes containing ZrO_2 electrolyte for high temperature solid oxide fuel cells », *Solid State Ion.*, vol. 57, nº 3, p. 295-302, oct. 1992, doi: 10.1016/0167-2738(92)90161-H.

[99] M. J. L. Østergård, C. Clausen, C. Bagger, et M. Mogensen, « Manganite-zirconia composite cathodes for SOFC: Influence of structure and composition », *Electrochimica Acta*, vol. 40, nº 12, p. 1971-1981, sept. 1995, doi: 10.1016/0013-4686(94)00332-U.

[100] S. Carter, A. Selcuk, R. J. Chater, J. Kajda, J. A. Kilner, et B. C. H. Steele, « Oxygen transport in selected nonstoichiometric perovskite-structure oxides », *Solid State Ion.*, vol. 53-56, p. 597-605, juill. 1992, doi: 10.1016/0167-2738(92)90435-R.

[101] A. Hammouche, E. Siebert, et A. Hammou, « Crystallographic, thermal and electrochemical properties of the system $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ for high temperature solid electrolyte fuel cells », *Mater. Res. Bull.*, vol. 24, nº 3, p. 367-380, mars 1989, doi: 10.1016/0025-5408(89)90223-7.

[102] S. C. Singhal et K. Kendall, *High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*. Elsevier, 2003.

[103] S. C. Singhal, « Advances in solid oxide fuel cell technology », *Solid State Ion.*, vol. 135, nº 1, p. 305-313, nov. 2000, doi: 10.1016/S0167-2738(00)00452-5.

[104] H. Uchida, S. Arisaka, et M. Watanabe, « High performance electrodes for medium-temperature solid oxide fuel cells: Activation of La(Sr)CoO_3 cathode with highly dispersed Pt metal electrocatalysts », *Solid State Ion.*, vol. 135, nº 1, p. 347-351, nov. 2000, doi: 10.1016/S0167-2738(00)00465-3.

[105] O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno, et M. Noda, « Perovskite-type oxides as oxygen electrodes for high temperature oxide fuel cells », *Solid State Ion.*, vol. 22, nº 2, p. 241-246, janv. 1987, doi: 10.1016/0167-2738(87)90039-7.

[106] A. Petric, P. Huang, et F. Tietz, « Evaluation of La–Sr–Co–Fe–O perovskites for solid oxide fuel cells and gas separation membranes », *Solid State Ion.*, vol. 135, nº 1, p. 719-725, nov. 2000, doi: 10.1016/S0167-2738(00)00394-5.

[107] J.-M. Bae et B. C. H. Steele, « Properties of Pyrochlore Ruthenate Cathodes for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells », *J. Electroceramics*, vol. 3, nº 1, p. 37-46, avr. 1999, doi: 10.1023/A:1009962831952.

[108] S. Wang et Y. Zou, « High performance $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$–$La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.15}Co_{0.05}O_3$ composite cathodes », *Electrochem. Commun.*, vol. 8, nº 6, p. 927-931, juin 2006, doi: 10.1016/j.elecom.2006.03.034.

[109] H. Fukunaga, M. Koyama, N. Takahashi, C. Wen, et K. Yamada, « Reaction model of dense $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ as SOFC cathode », *Solid State Ion.*, vol. 132, nº 3, p. 279-285, juill. 2000, doi: 10.1016/S0167-2738(00)00642-1.

[110] H. Lv, B.-Y. Zhao, Y.-J. Wu, G. Sun, G. Chen, et K.-A. Hu, « Effect of B-site doping on $Sm_{0.5}Sr_{0.5}M_xCo_{1-x}O_{3-\delta}$ properties for IT-SOFC cathode material (M = Fe, Mn) », *Mater. Res. Bull.*, vol. 42, nº 12, p. 1999-2012, déc. 2007, doi: 10.1016/j.materresbull.2007.02.007.

[111] H.-C. Yu et K.-Z. Fung, « Electrode properties of $La_{1-x}Sr_xCuO_{2.5-\delta}$ as new cathode materials for intermediate-temperature SOFCs », *J. Power Sources*, vol. 133, nº 2, p. 162-168, juin 2004, doi: 10.1016/j.jpowsour.2004.02.002.

[112] C. Xia, W. Rauch, F. Chen, et M. Liu, « $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ cathodes for low-temperature SOFCs », *Solid State Ion.*, vol. 149, nº 1, p. 11-19, juill. 2002, doi: 10.1016/S0167-2738(02)00131-5.

[113] E. Ivers-Tiffée, A. Weber, et D. Herbstritt, « Materials and technologies for SOFC-components », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 21, nº 10, p. 1805-1811, janv. 2001, doi: 10.1016/S0955-2219(01)00120-0.

[114] C. Peters, A. Weber, et E. Ivers-Tiffée, « Nanoscaled ($La_{0.5}Sr_{0.5}$) $CoO_{3-\delta}$ Thin Film Cathodes for SOFC Application at 500 ° C < T < 700 ° C », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 155, nº 7, p. B730, mai 2008, doi: 10.1149/1.2909552.

[115] S. P. Simner *et al.*, « Development of lanthanum ferrite SOFC cathodes », *J. Power Sources*, vol. 113, nº 1, p. 1-10, janv. 2003, doi: 10.1016/S0378-7753(02)00455-X.

[116] « Optimized Lanthanum Ferrite-Based Cathodes for Anode-Supported SOFCs - IOPscience ». Consulté le: 19 juin 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.1483156/meta

[117] J. Hayd, L. Dieterle, U. Guntow, D. Gerthsen, et E. Ivers-Tiffée, « Nanoscaled $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ as intermediate temperature solid oxide fuel cell cathode: Microstructure and electrochemical performance », *J. Power Sources*, vol. 196, nº 17, p. 7263-7270, sept. 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.11.147.

[118] L.-W. Tai, M. M. Nasrallah, H. U. Anderson, D. M. Sparlin, et S. R. Sehlin, « Structure and electrical properties of $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$. Part 1. The system $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{1-y}Fe_yO_3$ », *Solid State Ion.*, vol. 76, nº 3, p. 259-271, mars 1995, doi: 10.1016/0167-2738(94)00244-M.

[119] L.-W. Tai, M. M. Nasrallah, H. U. Anderson, D. M. Sparlin, et S. R. Sehlin, « Structure and electrical properties of $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$. Part 2. The system La1 − xSrxCo0.2Fe0.8O3 », *Solid State Ion.*, vol. 76, nº 3, p. 273-283, mars 1995, doi: 10.1016/0167-2738(94)00245-N.

[120] S. P. Simner, J. P. Shelton, M. D. Anderson, et J. W. Stevenson, « Interaction between $La(Sr)FeO_3$ SOFC cathode and YSZ electrolyte », *Solid State Ion.*, vol. 161, nº 1, p. 11-18, juill. 2003, doi: 10.1016/S0167-2738(03)00158-9.

[121] H. Ullmann, N. Trofimenko, F. Tietz, D. Stöver, et A. Ahmad-Khanlou, « Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes », *Solid State Ion.*, vol. 138, nº 1, p. 79-90, déc. 2000, doi: 10.1016/S0167-2738(00)00770-0.

[122] G. C. Kostogloudis et C. Ftikos, « Properties of A-site-deficient $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$-based perovskite oxides », *Solid State Ion.*, vol. 126, nº 1, p. 143-151, nov. 1999, doi: 10.1016/S0167-2738(99)00230-1.

[123] Y. Teraoka, H. M. Zhang, K. Okamoto, et N. Yamazoe, « Mixed ionic-electronic conductivity of $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ perovskite-type oxides », *Mater. Res. Bull.*, vol. 23, nº 1, p. 51-58, janv. 1988, doi: 10.1016/0025-5408(88)90224-3.

[124] K. Dumaisnil, « Élaboration et caractérisations de matériaux de cathode et d'électrolyte pour pile à combustible à oxyde solide », phdthesis, Université du Littoral Côte d'Opale, 2015. Consulté le: 19 juin 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://theses.hal.science/tel-01333241

[125] Z. Yang, « Recent advances in metallic interconnects for solid oxide fuel cells », *Int. Mater. Rev.*, vol. 53, nº 1, p. 39-54, janv. 2008, doi: 10.1179/174328007X212526.

[126] F. Tietz, H.-P. Buchkremer, et D. Stöver, « Components manufacturing for solid oxide fuel cells », *Solid State Ion.*, vol. 152-153, p. 373-381, déc. 2002, doi: 10.1016/S0167-2738(02)00344-2.

[127] M. A. J. Cropper, S. Geiger, et D. M. Jollie, « Fuel cells: a survey of current developments », *J. Power Sources*, vol. 131, nº 1, p. 57-61, mai 2004, doi: 10.1016/j.jpowsour.2003.11.080.

[128] N. Q. Minh, « Solid oxide fuel cell technology—features and applications », *Solid State Ion.*, vol. 174, nº 1, p. 271-277, oct. 2004, doi: 10.1016/j.ssi.2004.07.042.

[129] L. Groupp et H. U. Anderson, « Densification of $La_{1-x}Si_xCrO_3$ », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 59, nº 9-10, p. 449-450, 1976, doi: 10.1111/j.1151-2916.1976.tb09517.x.

[130] G. Pudmich, B. A. Boukamp, M. Gonzalez-Cuenca, W. Jungen, W. Zipprich, et F. Tietz, « Chromite/titanate based perovskites for application as anodes in solid oxide fuel cells », *Solid State Ion.*, vol. 135, nº 1, p. 433-438, nov. 2000, doi: 10.1016/S0167-2738(00)00391-X.

[131] S. Linderoth, P. V. Hendriksen, M. Mogensen, et N. Langvad, « Investigations of metallic alloys for use as interconnects in solid oxide fuel cell stacks », *J. Mater. Sci.*, vol. 31, nº 19, p. 5077-5082, oct. 1996, doi: 10.1007/BF00355908.

[132] W. A. Meulenberg, O. Teller, U. Flesch, H. P. Buchkremer, et D. Stöver, « Improved contacting by the use of silver in solid oxide fuel cells up to an operating temperature of 800 °C », *J. Mater. Sci.*, vol. 36, nº 13, p. 3189-3195, juill. 2001, doi: 10.1023/A:1017930201907.

[133] W. R. Grove, « XXIV. On voltaic series and the combination of gases by platinum », *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, vol. 14, nº 86-87, p. 127-130, févr. 1839, doi: 10.1080/14786443908649684.

[134] M. C. Williams, J. P. Strakey, et S. C. Singhal, « U.S. distributed generation fuel cell program », *J. Power Sources*, vol. 131, nº 1, p. 79-85, mai 2004, doi: 10.1016/j.jpowsour.2004.01.021.

[135] K. S. Howe, G. J. Thompson, et K. Kendall, « Micro-tubular solid oxide fuel cells and stacks », *J. Power Sources*, vol. 196, nº 4, p. 1677-1686, févr. 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.09.043.

[136] W. Bujalski, J. Paragreen, G. Reade, S. Pyke, et K. Kendall, « Cycling studies of solid oxide fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 157, nº 2, p. 745-749, juill. 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.01.060.

[137] W. Bujalski, C. M. Dikwal, et K. Kendall, « Cycling of three solid oxide fuel cell types », *J. Power Sources*, vol. 171, nº 1, p. 96-100, sept. 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.01.029.

[138] P. Aguiar, D. J. L. Brett, et N. P. Brandon, « Feasibility study and techno-economic analysis of an SOFC/battery hybrid system for vehicle applications », *J. Power Sources*, vol. 171, nº 1, p. 186-197, sept. 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.12.049.

[139] D. J. L. Brett *et al.*, « Concept and system design for a ZEBRA battery–intermediate temperature solid oxide fuel cell hybrid vehicle », *J. Power Sources*, vol. 157, nº 2, p. 782-798, juill. 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.12.054.

[140] D. J. L. Brett, P. Aguiar, et N. P. Brandon, « System modelling and integration of an intermediate temperature solid oxide fuel cell and ZEBRA battery for automotive applications », *J. Power Sources*, vol. 163, nº 1, p. 514-522, déc. 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.08.036.

[141] B. C. H. Steele, « Material science and engineering: The enabling technology for the commercialisation of fuel cell systems », *J. Mater. Sci.*, vol. 36, nº 5, p. 1053-1068, mars 2001, doi: 10.1023/A:1004853019349.

[142] B. C. H. Steele*, « Materials for IT-SOFC stacks: 35 years R&D: the inevitability of gradualness? », *Solid State Ion.*, vol. 134, nº 1, p. 3-20, oct. 2000, doi: 10.1016/S0167-2738(00)00709-8.

[143] M. Yano, A. Tomita, M. Sano, et T. Hibino, « Recent advances in single-chamber solid oxide fuel cells: A review », *Solid State Ion.*, vol. 177, nº 39, p. 3351-3359, janv. 2007, doi: 10.1016/j.ssi.2006.10.014.

[144] D. J. L. Brett, A. Atkinson, N. P. Brandon, et S. J. Skinner, « Intermediate temperature solid oxide fuel cells », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 37, nº 8, p. 1568-1578, 2008, doi: 10.1039/B612060C.

[145] V. V. Krishnan, « Recent developments in metal-supported solid oxide fuel cells », *WIREs Energy Environ.*, vol. 6, nº 5, p. e246, 2017, doi: 10.1002/wene.246.

[146] S. Hong, J. Bae, B. Koo, et Y.-B. Kim, « High-performance ultra-thin film solid oxide fuel cell using anodized-aluminum-oxide supporting structure », *Electrochem. Commun.*, vol. 47, p. 1-4, oct. 2014, doi: 10.1016/j.elecom.2014.07.008.

[147] « Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition of Nanoscale Yttria-Stabilized Zirconia Electrolyte for Solid Oxide Fuel Cells with Porous Substrate | ACS Applied Materials & Interfaces ». Consulté le: 24 juin 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/am508710s

[148] E. Matte, G. Holzlechner, L. Epple, D. Stolten, et P. Lupetin, « Impact of silicate substrate and cosintering on cathode performance in an inert substrate-supported solid oxide fuel cell », *J. Power Sources*, vol. 413, p. 334-343, févr. 2019, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.12.025.

[149] S. Ha, P.-C. Su, et S.-W. Cha, « Combinatorial deposition of a dense nano-thin film YSZ electrolyte for low temperature solid oxide fuel cells », *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, nº 34, p. 9645-9649, août 2013, doi: 10.1039/C3TA11758H.

[150] T. Ishihara, « Low Temperature Solid Oxide Fuel Cells Using $LaGaO_3$-based Oxide Electrolyte on Metal Support », *J. Jpn. Pet. Inst.*, vol. 58, nº 2, p. 71-78, 2015, doi: 10.1627/jpi.58.71.

[151] Y.-M. Kim, P. Kim-Lohsoontorn, S.-W. Baek, et J. Bae, « Electrochemical performance of unsintered $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$, $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$, and $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-\delta}$ cathodes for metal-supported solid oxide fuel cells », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 36, nº 4, p. 3138-3146, févr. 2011, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.10.065.

[152] Y. M. Park, J. H. Kim, et H. Kim, « Effects of a current treatment for an in-situ sintered cathode in a Ni-supported solid oxide fuel cell », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 37, nº 1, p. 555-565, janv. 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.09.101.

[153] Y. Zhou *et al.*, « Metal-supported solid oxide fuel cells with in-situ sintered $(Bi_2O_3)_{0.7}(Er_2O_3)_{0.3}$–Ag composite cathode », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 38, nº 36, p. 16579-16583, déc. 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.02.068.

[154] Y. Zhou, X. Meng, X. Ye, J. Li, S. Wang, et Z. Zhan, « Metal-supported solid oxide fuel cells with impregnated $SrFe_{0.75}Mo_{0.25}O_3$ cathodes », *J. Power Sources*, vol. 247, p. 556-561, févr. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.08.134.

[155] Y. Zhou *et al.*, « Performance and degradation of metal-supported solid oxide fuel cells with impregnated electrodes », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 39, nº 5, p. 2279-2285, févr. 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.11.086.

[156] J.-J. Choi *et al.*, « Low temperature preparation and characterization of solid oxide fuel cells on FeCr-based alloy support by aerosol deposition », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 39, nº 24, p. 12878-12883, août 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.06.070.

[157] Y. Zhou *et al.*, « Long-term stability of metal-supported solid oxide fuel cells employing infiltrated electrodes », *J. Power Sources*, vol. 295, p. 67-73, nov. 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.06.114.

[158] Y.-W. Ju, S. Ida, et T. Ishihara, « A $Ce(Mn,Fe)O_2$ dense nanofilm as an improved active anode for metal-supported solid oxide fuel cells », *RSC Adv.*, vol. 3, nº 26, p. 10508-10515, juin 2013, doi: 10.1039/C3RA40257F.

[159] Y. Zhou *et al.*, « Enhanced Performance and Stability of Metal–Supported Solid Oxide Fuel Cells with $(Bi_2O_3)_{0.7}(Er_2O_3)_{0.3}$–Ag Composite Cathode », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, nº 1, p. F9, nov. 2014, doi: 10.1149/2.0131501jes.

[160] C.-H. Tsai *et al.*, « Performance and long term durability of metal-supported solid oxide fuel cells », *J. Ceram. Soc. Jpn.*, vol. 123, nº 1436, p. 205-212, 2015, doi: 10.2109/jcersj2.123.205.

[161] T. Kariya *et al.*, « Development of a novel cell structure for low-temperature SOFC using porous stainless steel support combined with hydrogen permeable Pd layer and thin film proton conductor », *J. Alloys Compd.*, vol. 654, p. 171-175, janv. 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.09.109.

[162] M. Gupta, A. Weber, N. Markocsan, et M. Gindrat, « Electrochemical Performance of Plasma Sprayed Metal Supported Planar Solid Oxide Fuel Cells », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, nº 9, p. F1059, juill. 2016, doi: 10.1149/2.0791609jes.

[163] J. Nielsen, B. R. Sudireddy, A. Hagen, et Å. H. Persson, « Performance Factors and Sulfur Tolerance of Metal Supported Solid Oxide Fuel Cells with Nanostructured Ni:GDC Infiltrated Anodes », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, nº 6, p. F574, mars 2016, doi: 10.1149/2.1081606jes.

[164] C. S. Hwang, C. H. Tsai, T. J. Hwang, C. L. Chang, S. F. Yang, et J. K. Lin, « Novel Metal Substrates for High Power Metal-supported Solid Oxide Fuel Cells », *Fuel Cells*, vol. 16, nº 2, p. 244-251, 2016, doi: 10.1002/fuce.201500216.

[165] J. Harris, Y. Yan, R. Bateni, et O. Kesler, « Degradation of $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$–$Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ Cathodes on Coated and Uncoated Porous Metal Supports », *Fuel Cells*, vol. 16, nº 3, p. 319-329, 2016, doi: 10.1002/fuce.201500139.

[166] H. J. Cho, K. J. Kim, Y. M. Park, et G. M. Choi, « Flexible solid oxide fuel cells supported on thin and porous metal », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 41, nº 22, p. 9577-9584, juin 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.04.040.

[167] Z. Yu-Cun, Y. E. Xiao-Feng, et W. Shao-Rong, « All Symmetrical Metal Supported Solid Oxide Fuel Cells », *J. Inorg. Mater.*, vol. 31, nº 7, p. 769, juill. 2016, doi: 10.15541/jim20150610.

[168] « Development of High Power Density Metal-Supported Solid Oxide Fuel Cells - Tucker - 2017 - Energy Technology - Wiley Online Library ». Consulté le: 24 juin 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/ente.201700242

[169] M. C. Tucker, « Personal power using metal-supported solid oxide fuel cells operated in a camping stove flame », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 43, nº 18, p. 8991-8998, mai 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.03.161.

[170] F. Thaler *et al.*, « Redox stability of metal-supported fuel cells with nickel/gadolinium-doped ceria anode », *J. Power Sources*, vol. 434, p. 226751, sept. 2019, doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.226751.

[171] Y. Wang *et al.*, « Development of ScSZ Electrolyte by Very Low Pressure Plasma Spraying for High-Performance Metal-Supported SOFCs », *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 29, nº 1, p. 223-231, janv. 2020, doi: 10.1007/s11666-019-00970-1.

[172] J. Will, A. Mitterdorfer, C. Kleinlogel, D. Perednis, et L. J. Gauckler, « Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells », *Solid State Ion.*, vol. 131, nº 1, p. 79-96, juin 2000, doi: 10.1016/S0167-2738(00)00624-X.

[173] J. W. Yun *et al.*, « Modifying the cathodes of intermediate-temperature solid oxide fuel cells with a $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_2$ sol–gel coating », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 34, nº 22, p. 9213-9219, nov. 2009, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.08.091.

[174] « Review on Sol-Gel Synthesis of Perovskite and Oxide Nanomaterials ». Consulté le: 24 juin 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://www.mdpi.com/2310-2861/7/4/275

[175] A. C. Pierre, *Introduction to Sol-Gel Processing*. Springer Nature, 2020.

[176] F. C. Krebs, « Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93, nº 4, p. 394-412, avr. 2009, doi: 10.1016/j.solmat.2008.10.004.

[177] « Spin Coating: Complete Guide to Theory and Techniques », Ossila. Consulté le: 24 juin 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://www.ossila.com/pages/spin-coating

[178] « Dip Coating: Practical Guide to Theory and Troubleshooting », Ossila. Consulté le: 24 juin 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://www.ossila.com/pages/dip-coating

[179] « 51449102.pdf ». Consulté le: 24 juin 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://core.ac.uk/download/pdf/51449102.pdf

[180] R. F. Egerton, *Physical Principles of Electron Microscopy*. Cham: Springer International Publishing, 2016. doi: 10.1007/978-3-319-39877-8.

[181] M. Ezzahmouly *et al.*, « Micro-computed tomographic and SEM study of porous bioceramics using an adaptive method based on the mathematical morphological operations », *Heliyon*, vol. 5, nº 12, déc. 2019, doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e02557.

[182] O. Celikbilek, « An experimental and numerical approach for tuning the cathode for high performance IT-SOFC », phdthesis, Université Grenoble Alpes, 2016. Consulté le: 24 juin 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://theses.hal.science/tel-01693274

[183] S. Georges, F. Goutenoire, P. Lacorre, et M. C. Steil, « Sintering and electrical conductivity in fast oxide ion conductors $La_{2-x}R_xMo_{2-y}W_yO_9$ (R: Nd, Gd, Y) », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 25, nº 16, p. 3619-3627, nov. 2005, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2004.09.029.

[184] « Van-der-Pauw measurement - Linseis ». Consulté le: 24 juin 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://www.linseis.com/en/methods/van-der-pauw-measurement/

Chapitre II :

Imprégnation du support métallique FeCrAl : Etudes et caractérisations

Chapitre II : Imprégnation du support métallique FeCrAl : Etudes et caractérisations

Introduction :

De manière générale, dans l'environnement des cellules à oxyde solide (SOC), les matériaux métalliques doivent présenter une bonne résistance à l'oxydation à haute température du côté de l'électrode à oxygène, tout en conservant leur stabilité dans l'atmosphère réductrice à haute température du côté de l'électrode à combustible. À l'heure actuelle, les principaux défis associés à l'utilisation de composants métalliques dans les SOC sont les suivant [1] :

- La corrosion par oxydation à haute température.
- La corrosion par hydrogène/vapeur à haute température.
- L'adhésion et la conductivité de la couche d'oxyde.
- La correspondance du coefficient de dilatation thermique (TEC) entre les matériaux métalliques et la couche d'oxyde.
- L'inter diffusion et la réaction d'éléments tels que le Fe/Cr et le Ni.

Pour résoudre ces problèmes, des recherches ont été menées en appliquant une couche fine sur la surface du métal afin former une couche d'oxyde protectrice. Par exemple, de nombreuses études se sont concentrées sur les revêtements protecteurs des interconnexions sous l'atmosphère de l'électrode à oxygène. Les matériaux de revêtement comprenaient des oxydes d'éléments réactifs (REO), des matériaux pérovskites de lanthanides et de terres rares tels que $(La, Sr)MnO_3$, $(La, Sr)CoO_3$ $(Mn, Co)_3$ O_4 , $(Cu, Mn, Co)_3O_4$ [1].

Les pérovskites sont largement utilisées dans les électrodes à oxygène. En fait, les pérovskites sont des matériaux de revêtement réalisables qui peuvent améliorer la résistance à l'oxydation avec une conductivité élevée. Les revêtements de pérovskite étudiés dans la littérature sont résumés dans le tableau 6. En général, les pérovskites ont une conductivité électronique élevée et une bonne adhérence, ce qui peut améliorer efficacement la résistance à l'oxydation et les performances électrochimiques.

Tableau 6. Comparaison des revêtements de pérovskite dans la littérature [1].

Matériaux de Revêtement	**Support**	**Condition d'oxydation**	**Processus d'enrobage**	**ASR ($m\Omega \cdot cm^2$)**	**Constante de taux d'oxydation ($g^2 \cdot cm^{-4} \cdot s^{-1}$)**	**Diffusion d'éléments**	**Réf**
$La_{0,6}7Sr_{0,33}MnO_3$	Crofer 22 APU	800°C/air /500 h	Pulsed DC magnetron sputtering	2,24	-	Pré- oxidation	[2]
$La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$	SUS 430	850°C/air /500 h	Sol-gel	3,08	$9,8 \times 10^{-15}$	Blocage de la diffusion de O et Mn	[3]
$La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_{3-\delta}$	Crofer 22 APU	800°C/air /4932h	Atmospheric plasma spraying (APS)	5,13	$1,91 \times 10^{-14}$	Pas de pénétration de gaz	[4]
$La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_{3-\delta}$	SS 444	800°C/air /200 h	Sol gel avec dip coating	0,6	$1,28 \times 10^{-16}$ (20 h)	Pas de pénétration de gaz	[5]
$La_{0,8}Sr_{0,2}Co_{0,5}Mn_{0,5}O3_{-\delta}$ (LSCM8255)	SUS 430	850°C/air /500 h	Sérigraphie	30	$2,63 \times 10^{-13}$	Pas de diffusion de O et Cr	[6]
(Ca, Co) –La-CrO3 (LCCC)	SS 430	800°C/air /1200 h	APS	9,2	-	Pas de diffusion d'O	[7]
$La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$ (LSCF)	Crofer 22 APU	800°C/air /2400 h	PLD	19	$4,1 \times 10^{-14}$ (200 h)	Faible diffusion de l'O	[8]
$La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_3$	STS 430	800°C/air /100 h	Dépôt par jet d'aérosol (ADM)	11,7	-	Pas de diffusion de Cr	[9]
$LaNiO_3$(LNO)	STS 444	800°C/air /250 h	ADM	3,22	-	-	[10]

Ren et al [11] ont utilisé une méthode de revêtement par immersion et d'imprégnation pour modifier le revêtement LSC déposé avec une microstructure rugueuse sur de l'acier inoxydable ferritique. Les résultats montrent qu'une couche de revêtement plus dense est obtenue et que les résistances spécifiques de surface (ASR) de la couche de revêtement LSC et de la couche de revêtement LSC modifiée par post-traitement sont respectivement de 0,18 et 0,015 $\Omega.cm^2$ à 800 ºC après oxydation à 1200 ºC pendant 20 h, ce qui indique que les résistances à l'oxydation de la couche de revêtement LSC modifiée sont significativement améliorées.

Stange et al. [12] ont utilisé un support métallique poreux fabriqué à partir d'une poudre d'acier inoxydable ferritique atomisée à l'eau, composée de Fe + 22 % Cr avec une teneur en Si < 0,15 % en poids. Sur ce support, ils ont déposé du La $(Mn_{0,5}Co_{0,5})_{0,8}$ par infiltration sous vide, suivi d'un processus de durcissement rapide, permettant la formation d'un revêtement composite structuré en couche interne de spinelle et couche externe de pérovskite après traitement thermique. Le support métallique non revêtu a été oxydé dans une atmosphère Ar/2 % H_2 /2 % H_2O à 600°C pendant 500 h. En effet, Le support métallique non revêtu a été soumis à une oxydation dans une atmosphère Ar/2 % H_2/2 % H_2O à 600°C pendant 500 h afin de simuler les conditions de fonctionnement des SOFC côté anode et d'évaluer sa résistance à l'oxydation. La présence de vapeur d'eau induit un environnement partiellement oxydant favorisant la formation d'oxydes de fer et de chrome, conduisant à une dégradation significative de la porosité et des propriétés électriques du support. La plupart des pores étaient obstrués par des oxydes de fer comme le montre la Figure 23. En comparaison, une couche d'oxyde de La $(Mn_{0.5}Co_{0.5})_{0.8}$ s'est formée sur la surface métallique revêtue avec une épaisseur de <1µm, offrant une bonne résistance à la corrosion.

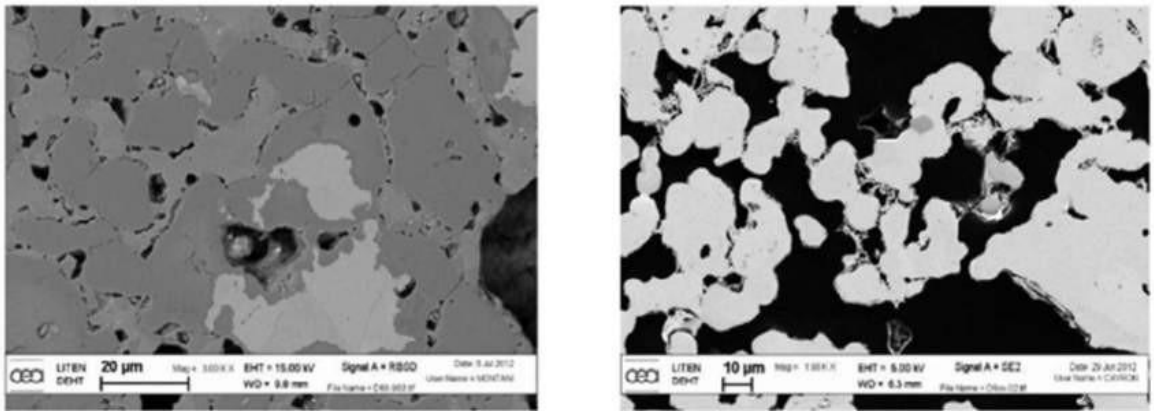

Figure 23. Images MEB de deux supports métalliques oxydés à 600°C après 500 h à gauche : sans revêtement ; à droite : avec revêtement $La(Mn_{0,5}Co_{0,5})_{0,8}$[12].

Dans ce chapitre, le support FeCrAl (figure 24) a été choisi en tant que support métallique, en particulier pour sa structure très poreuse à 70 % composée de fibres micrométriques compactées (commercial). Ce choix résulte d'une étude complète menée durant les travaux de thèse de S. Belakry (UDSMM-ULCO). Dans cette étude, il a été démontré que le FeCrAl possède une bonne résistance à la corrosion jusqu'à 700°C sous air et jusqu'à 800°C sous H_2. À 900 et 1000°C sous air, le FeCrAl forme une couche d'alumine (Al_2O_3) sur l'ensemble des microfibres [13], ce qui pourrait réduire les performances du dispositif en raison de sa nature hautement isolante.



Figure 24. Photo réelle de support FeCrAl.

Les travaux de S. Belakry [13] ont également montré que la formation d'une couche d'alumine sur les fibres rend le support cassant après une exposition à très haute température.

Pour résoudre ce problème, il est possible d'augmenter la durée de vie de la pile à combustible en imprégnant les fibres métalliques du support FeCrAl par trempage dans des solutions sol-gel. L'objectif est de recouvrir les fibres micrométriques d'une fine couche d'oxyde d'environ 30 à 50 nm, qui soit chimiquement, thermiquement et mécaniquement compatible avec l'alliage FeCrAl afin de les protéger de l'oxydation à haute température. Nous sommes amenés à utiliser la conception planaire en raison de la technique de dépôt accessible dans notre laboratoire, qui repose principalement sur la méthode de sérigraphie pour le dépôt d'électrodes. Le coefficient de dilatation thermique moyen (CET) de l'alliage FeCrAl entre 20 °C et 700°C est de 10,7 × 10^{-6} K^{-1}[14].

Dans notre travail, 4 solutions sol-gel ont été sélectionnées pour produire des couches d'oxyde telles que $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (LSCF), $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (BSCF), $LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O_{3-\delta}$ (LNF) $La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$ (LSCM), pour leur compatibilité avec le support métallique (~10,7 × 10^{-6} K^{-1})[14]. Le choix de ces matériaux a été principalement guidé par leur coefficient de dilatation thermique (CET), proche de celui du support métallique, afin d'assurer une bonne compatibilité thermomécanique. Cela permet d'éviter les contraintes internes lorsque le support

FeCrAl est exposé à des températures élevées dans des environnements corrosifs.

Le LSCF est un excellent conducteur électrique qui présente une activité électrochimique élevée pour la réduction de l'O_2 à des températures élevées et une grande stabilité avec l'électrolyte CGO (Cérine dopée au gadolinium). Il a été rapporté que le matériau LSCF réagit moins à l'oxydation du méthane et résiste au dépôt de carbone [15–18]. Les matériaux utilisés pour la cathode ont souvent des compositions comparables à celles du LSCF. Compte tenu de la dilatation thermique et de la compatibilité chimique, il serait donc préférable de recouvrir le support FeCrAl de LSCF. La conductivité électrique de $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$ est de 5×10^{-4} S/cm et de 8×10^{-3} S/cm pour la température de 500 à 70 °C et le CET est de 14×10^{-6} K^{-1} à 15×10^{-6} K^{-1} pour la température de 500 à 700°C [19].

Le BSCF a récemment suscité un grand intérêt parmi les chercheurs en raison de sa bonne stabilité électrochimique dans les SOFC [20]. Le BSCF avec une structure de pérovskite cubique Pm3m démontre une excellente diffusion et perméabilité à l'oxygène, ce qui est bénéfique pour l'activité catalytique de la cathode [20,21]. Le TEC des BSCF est de $18,4 \times 10^{-6}$ K^{-1} entre 40 et 800°C. La conductivité des BSCF est comprise entre 250 S/cm et 150 S/cm entre 500 et 800°C [22,23].

Le LNF est l'un des matériaux de cathode les plus prometteurs pour les IT-SOFC fonctionnant à 600-800°C. Il présente une activité électrochimique élevée pour la production d'électricité. Il présente une activité électrochimique élevée pour la réaction de réduction de l'oxygène, une conductivité électronique élevée et un coefficient de dilatation thermique similaire à celui du support FeCrAl [24–26]. Le CET du LNF est ~ $11,40 \times 10^{-6}$ K^{-1} pour la plage de température 30-1000°C, et la conductivité est comprise entre 580 S/cm et 680 S/cm pour la plage de température 500-700°C [24].

Le LSCM présente une composition structurelle et électrochimique favorable, une compatibilité TEC et une conductivité électrique élevée, ce qui en fait un matériau prometteur pour la couche protectrice. La valeur TEC du LSCM est d'environ ~ (10 à 11) $\times 10^{-6}$ K^{-1} [27] et une conductivité de ~ 33,60 S/cm à 900°C [28]. Toutes les valeurs de TEC et de conductivité pour FeCrAl, LSCF, BSCF, LNF et LSCM sont regroupées dans le tableau 7.

Tableau 7. Valeurs de TEC et de conductivité pour FeCrAl, LSCF, BSCF, LNF, LSCM et Ni- GDC

Matériaux	CET (10^{-6} K^{-1})	Intervalle de temperature (°C)	Conductivité (S/cm)	Intervalle de temperature (°C)	Référence
FeCrAl	10,70	20 - 700	645,2 - 476,2	500 - 750	[14]
LSCF	14 - 15	500 - 700	10^{-4} -10^{-1}	500 - 700	[29]
BSCF	18,40	40 - 800	250 - 150	500 - 800	[22,23]
LNF	11,40	30 - 1000	580 - 680	500 - 700	[24]
LSCM	10 -11	200 - 900	33,60	900	[27,28]
Ni-GDC	13,50	500 - 700	0,006 – 0,013	500 - 700	[12]

I. Synthèse des matériaux d'imprégnation :

Les solutions et les poudres $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_3$ (LSCF), $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_3$ (BSCF), $LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O_3$ (LNF) et $La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$ (LSCM) ont été préparées à l'aide d'une méthode Pechini (Cas de LSCF : Figure 25). Les précurseurs utilisés pour la préparation des solutions sol-gel (LSCF, BSCF, LNF et LSCM) sont présentés dans le tableau 3.

Tout d'abord, les quantités stœchiométriques de (La $(NO_3)_3.6H_2O$), Sr $(NO_3)_2$, Co $(NO_3)_3.6H_2O$ et Fe $(NO_3)_3.9H_2O$ ont été dissoutes dans de l'eau distillée avec une agitation constante à 80°C pour obtenir une solution homogène. Trente-cinq grammes d'acide citrique ($C_6H_8O_7.H_2O$) suivis de 28 ml d'éthylène glycol ont été ajoutés à la solution sous agitation vigoureuse à 80°C pendant 5 heures. Il contribue également à la formation de complexes avec les ions métalliques, ce qui favorise la formation de solutions homogènes. L'éthylène glycol agit comme un stabilisateur et aide à dissoudre les sels métalliques et l'acide citrique, créant ainsi une solution homogène. La même procédure a été suivie pour synthétiser toutes les solutions. Certaines parties de ces solutions ont été transformées en poudre de la manière suivante : séchage à 120°C sur la plaque chauffante pendant quelques heures pour obtenir une pâte, pyrolyse à 500°C pendant 1 h pour éliminer tous les éléments de la solution. Certaines parties de ces solutions ont été transformées en poudre comme suit : séchage à 120°C sur la plaque chauffante pendant quelques heures pour obtenir une pâte, pyrolyse à 500°C pendant 1 h pour éliminer tous les composés organiques, puis calcination à différentes températures pour les différentes solutions d'oxyde à l'aide d'un four classique à l'air. Les poudres d'oxyde ont été utilisées pour vérifier la pureté de la phase cristalline et, par

conséquent, pour assurer la conformité des solutions avant leur utilisation dans le processus d'imprégnation. Plusieurs profils de calcination ont été essayés pour optimiser les conditions de cristallisation. Les conditions optimisées étaient finalement 750°C/4 h, 900°C/4 h, 1050°C/6 h et 950°C/5 h pour les poudres LSCF, LNF, BSCF et LSCM, respectivement

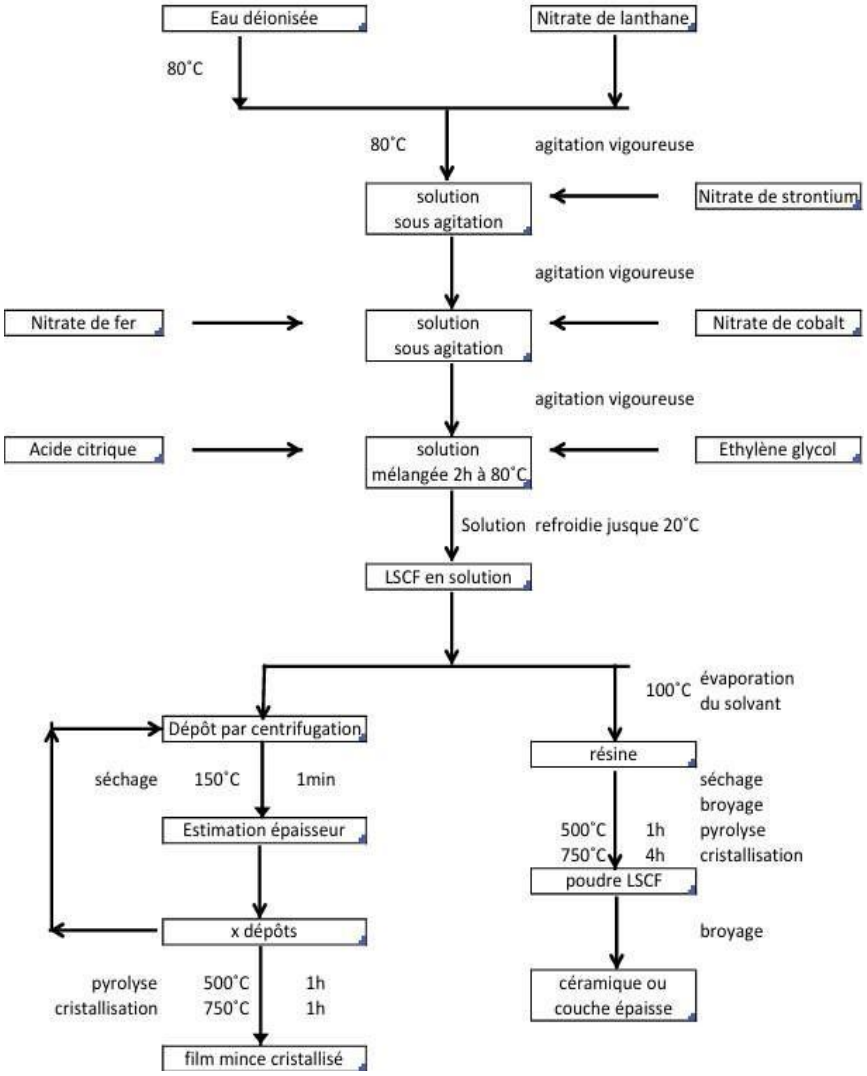

Figure 25. Synthèse Pechini développée par K. Dumaisnil au laboratoire UDSMM : méthode de préparation du $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$: sous forme de poudre et de films minces [30]

Tableau 8. Précurseurs utilisés pour la préparation des solutions sol-gel (LSCF, BSCF, LNF et LSCM).

Nom	Formule chimique	Quantité (g)	Pureté	Entreprise
Nitrate de lanthane hexahydraté	$La(NO_3).6H_2O$	14,6844 (LSCF) 17,3204 (LNF) 20 (LSCM)	99,0 %	AGROS Organics
Nitrate de strontium	$Sr(NO_3)_2$	4,7844 (LSCF) 5,368 (BSCF) 3,26 (LSCM)	99,0 %	AGROS Organics
Nitrate de cobalt (II) hexahydraté	$Co(NO_3)_3.6H_2O$	15.9636 (LSCF) 11.648 (BSCF)	99+ %	AGROS Organics
Nitrate de Barium	$Ba(NO_3)_2$	6,5534 (BSCF)	99+ %	AGROS Organics
Nitrate de chrome (III) nonahydraté	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	12,32 (LSCM)	98,5 %	AGROS Organics
Nitrate de fer (III) nonahydraté	$Fe(NO_3)_3.9H_2O$	4,5668 (LSCF) 6,4640 (LNF)	99+ %	AGROS Organics
Nitrate de manganèse (II) tétrahydraté	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	7,73 (LSCM)	99+ %	AGROS Organics
Nitrate de nickel (II) hexahydraté	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	6,9734 (LSCM)	99,0%	AGROS Organics

I.1. Technique d'enduction par trempage (Dip-coating) :

La technique d'enduction par trempage (en anglais : Dip-coating) est utilisée pour immerger un substrat dans une solution et le retirer ensuite à une vitesse contrôlée afin de former un film mince et uniforme sur la surface (illustré à la figure 26). Les trois étapes de base consistent à tremper le substrat dans la solution, à retirer le substrat à une vitesse contrôlée et à évaporer-sécher la couche revêtue. Le support métallique FeCrAl a été fourni par BEKAERT International corporation. La porosité des échantillons initiaux est d'environ 70 % (valeur de porosité fournie par l'entreprise BEKAERT).

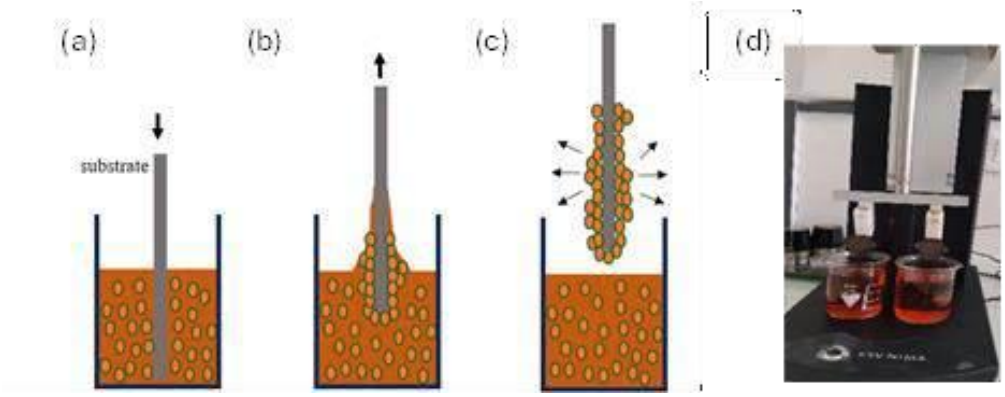

Figure 26. Étapes séquentielles du processus de revêtement par immersion : (a) immersion, (b) retrait et (c) évaporation du solvant et (d) photo réelle du processus de revêtement de FeCrAl par immersion (UDSMM)

Les supports métalliques fibreux ont été découpés en carrés (2 × 2 cm), puis imprégnés de solutions LSCF, BSCF, LNF et LSCM. Le mouvement du dip-coater (de haut en bas) a été réglé à une vitesse de 100 mm/min, et l'imprégnation a été effectuée pendant 30 secondes pour chaque couche. Les échantillons imprégnés ont ensuite été séchés à 100°C pendant 10 minutes (voir Figure 27). La même procédure a été répétée 5 fois, suivie d'un traitement thermique à 500°C pendant 15 minutes (traitement thermique intermédiaire). Enfin, les échantillons imprégnés ont été pyrolysés à 500°C pendant 1 h et recuits à 750°C pendant 2 h.

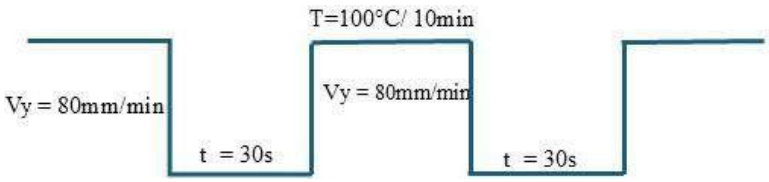

Figure 27. Principales étapes du dip-coating

I.2. Optimisation de Protocole expérimentale de l'imprégnation :

Dans cette étude, deux protocoles d'imprégnation ont été examinés, en raison de leur influence particulière sur les résultats morphologiques des substrats imprégnés. Nous avons choisi d'établir deux protocoles distincts afin d'étudier l'influence du nombre d'imprégnations par dip-coating ainsi que l'impact des étapes de séchage intermédiaires entre les différentes couches sur la qualité de l'enrobage des fibres métalliques du support FeCrAl.

- **Protocole 1 :**

Dans un premier temps, nous avons préparé une série d'échantillons avec différents nombres de trempages afin de valider la technique de dip-coating. Ici, l'objectif est d'étudier l'effet du nombre de répétitions d'imprégnations dans les différentes solutions sol-gel choisies (LSCF, BSCF, LNF ou LSCM) sur l'évolution des diamètres des fibres micrométriques constituant le support métallique FeCrAl.

Pour cela, nous avons choisi de réaliser 3 séries d'échantillons : la première avec 5 trempages successifs (5T), la deuxième avec 10 trempages (10T), et la dernière avec 15 trempages (15T). Dans ce protocole initial, un profil thermique unique a été appliqué à la fin de chaque série de trempage, c'est-à-dire après les 5T, 10T, et 15T : une pyrolyse à 500°C pendant 1 heure, suivie d'une cristallisation à 750°C pendant 2 heures. Pour l'étude de la résistance à la corrosion et à l'oxydation, les échantillons imprégnés ont été exposés à l'air à 500°C pendant 50 heures sous air. Cette exposition à haute température nous permet d'étudier la corrosion éventuelle des supports métalliques poreux FeCrAl, et met ainsi en évidence le niveau de protection contre la corrosion et l'oxydation à l'air lorsque les fibres métalliques de ce support sont recouvertes d'une couche d'oxyde conducteur.

- **Protocole 2 :**

Dans ce protocole, un profil thermique intermédiaire a été appliqué à la fin de chaque série de 5 trempages. Ainsi, après 5 trempages (5T), un seul profil thermique est appliqué. Pour la série de 10 trempages (10T), les échantillons subissent deux profils thermiques : le premier après les cinq premières couches et le second à la fin des 10 trempages. Pour la série de 15 trempages (15T), trois profils thermiques sont appliqués : le premier après les cinq premières couches, le deuxième après les 10 couches, et le dernier à la fin de la série des 15 trempages.

Le profil thermique consiste en une pyrolyse à 500°C pendant 1 heure, afin d'assurer la décomposition progressive des résidus organiques issus du procédé sol-gel et de favoriser la formation initiale de la phase oxyde, tout en limitant les contraintes thermomécaniques entre la couche déposée et le support métallique. Cette étape est suivie d'un traitement de cristallisation à 750°C pendant 2 heures.

Pour l'étude de stabilité, les traitements thermiques des échantillons imprégnés ont été exposés à l'air à 600°C et 700°C pendant 50 heures.

Des traitements thermiques à longue durée ont été effectués à 500°C, 600°C et 700°C pendant 50 h à l'air pour étudier la stabilité des supports imprégnés. Une longue exposition à l'air à des

températures élevées est un moyen très efficace d'observer la corrosion éventuelle du support métallique poreux FeCrAl. Cette exposition met donc en évidence le niveau de protection contre la corrosion et l'oxydation à l'air lorsque les fibres métalliques de ce support sont recouvertes d'une couche d'oxyde conductrice.

II. Caractérisation et mesures électriques :

II.1. Caractérisation structurale : Diffraction des Rayons X :

Les figures 29 et 30 présentent les premiers diffractogrammes DRX obtenus lors de la phase d'optimisation des températures de calcination des poudres des oxydes BSCF et LNF, respectivement. Le profil thermique illustré dans la figure 28 a été appliqué à l'ensemble des oxydes, avec une adaptation spécifique de la température de calcination propre à chaque oxyde. Les diffractogrammes montrent des courbes avec plusieurs pics secondaires, ce qui indique que les phases pures de ces oxydes n'étaient pas obtenues à 950°C et 1100°C pour le BSCF, ni à 1000°C et 1100°C pour le LNF. Cependant, les phases pures des tous les oxydes synthétisés sous forme de poudre sont présentées sur la figure 31(a-d).

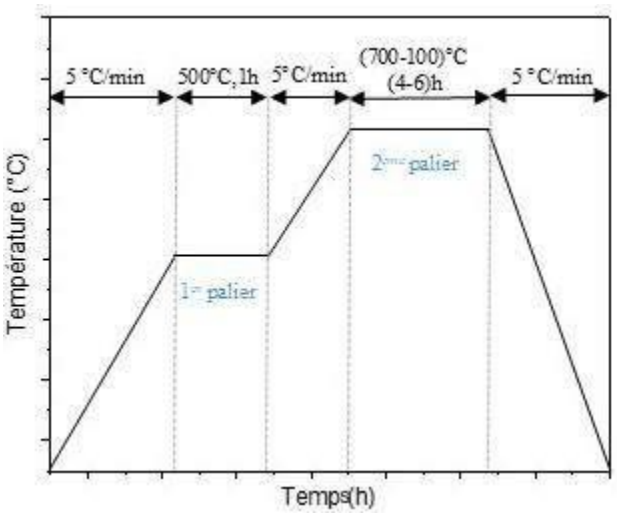

Figure 28. Profil du traitement thermique des oxydes

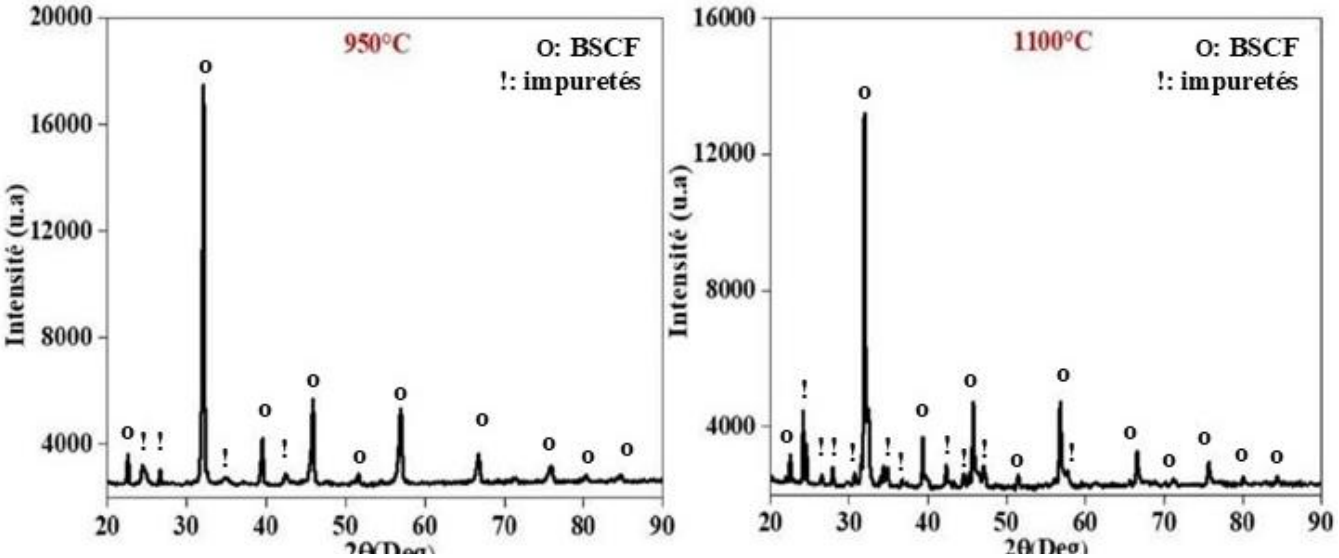

Figure 29. Diffractogrammes des rayons X des poudres BSCF calcinées à 950°C (à gauche) et à 1100°C (à droite) pendant 6 h

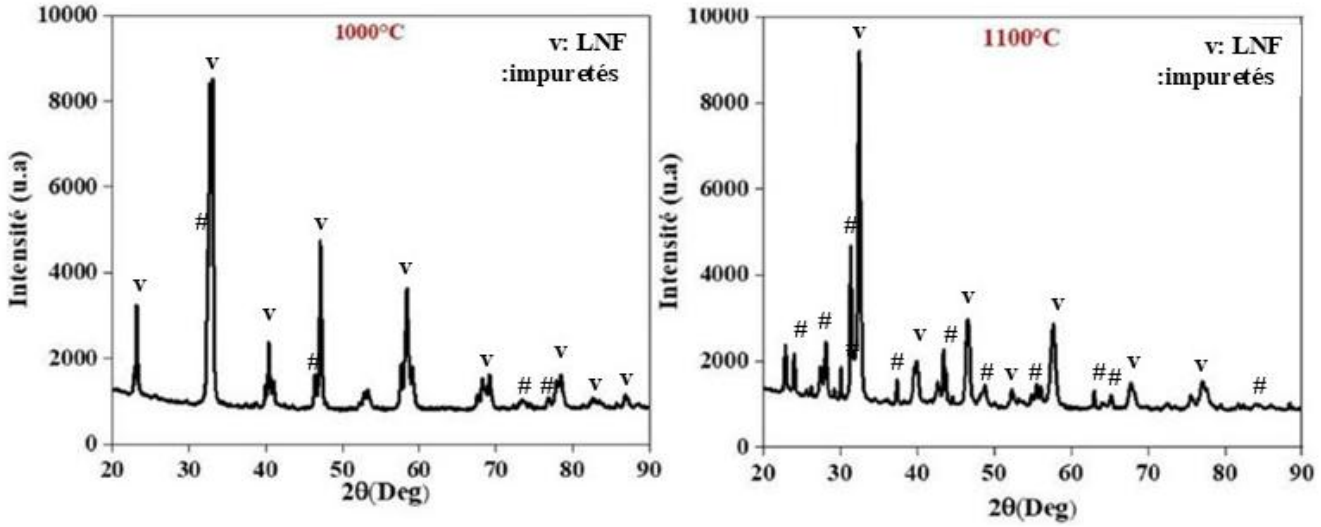

Figure 30. Diffractogrammes de rayons X des poudres LNF calcinées à 1000°C (à gauche) et à 1100°C (à droite) pendant 4 h

La figure 31(a-d) montre les diagrammes XRD des poudres calcinées de LSCF(a), BSCF(b), LNF(c) et LSCM (d). Les poudres de LSCF et de BSCF préparées ont cristallisé dans une structure pérovskite cubique avec un groupe spatial $Pm\bar{3}m$ et appartiennent aux références PDF#89-5717 et PDF#055-0563, respectivement. Par ailleurs, les poudres LNF et LSCM ont cristallisé dans une structure orthorhombique avec une symétrie Pbnm (PDF#88-0633) et rhomboédrique avec une symétrie R-3c (PDF#01-070-8669), respectivement.

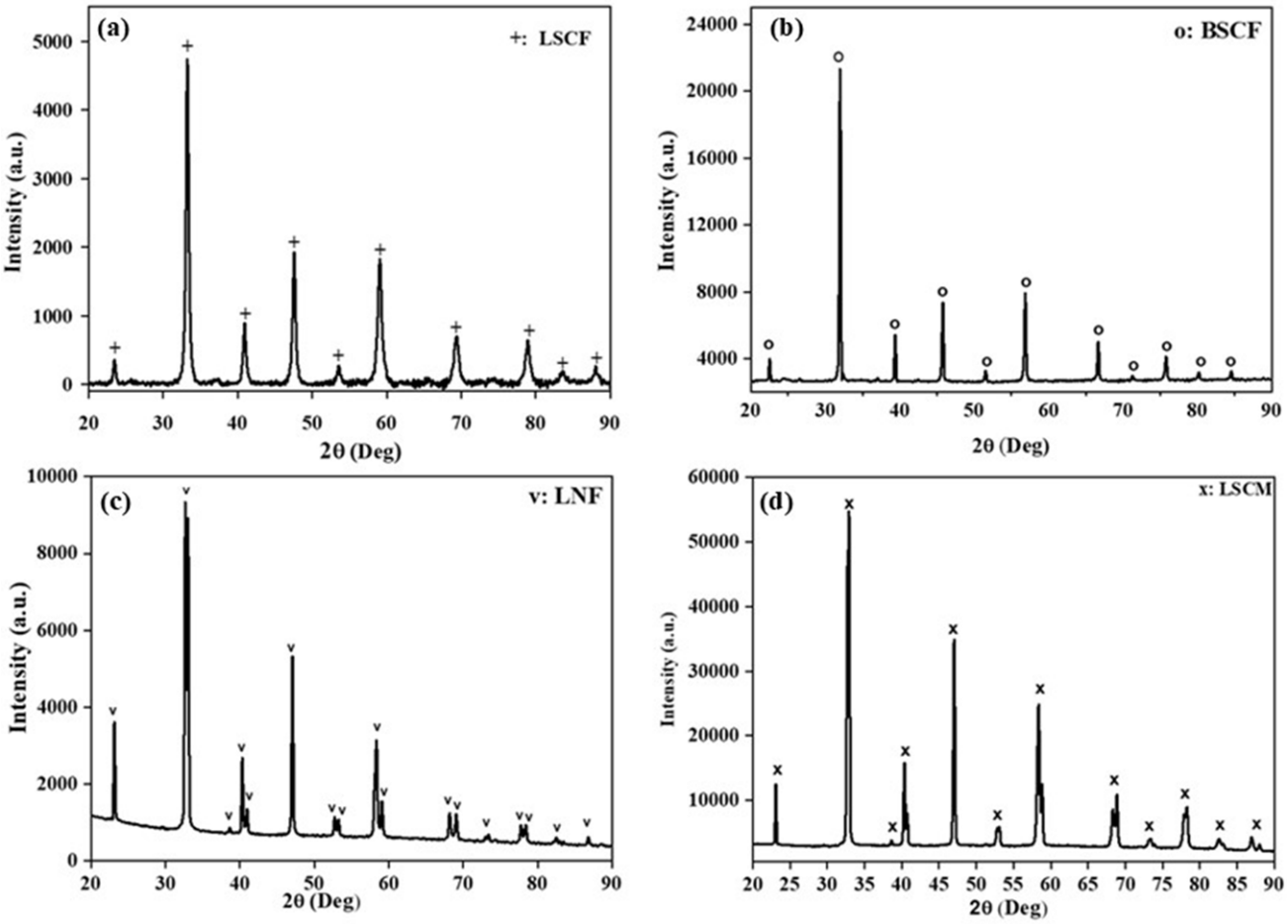

Figure 31(a-d). Diffractogrammes de rayons X des poudres calcinées LSCF (a : 750 °C/4 h), BSCF (b :1050 °C/6 h), LNF(c :900 °C/4 h) et LSCM (d :950 °C/5 h)

La figure 32 montre le diagramme DRX du support FeCrAl qui montre la phase ferritique (PDF #00-054-0387) comme décrit précédemment [31]. Ce support a été imprégné dans quatre solutions différentes LSCF, BSCF, LNF et LSCM pour déposer une couche d'oxyde qui pourrait protéger le support contre la corrosion.

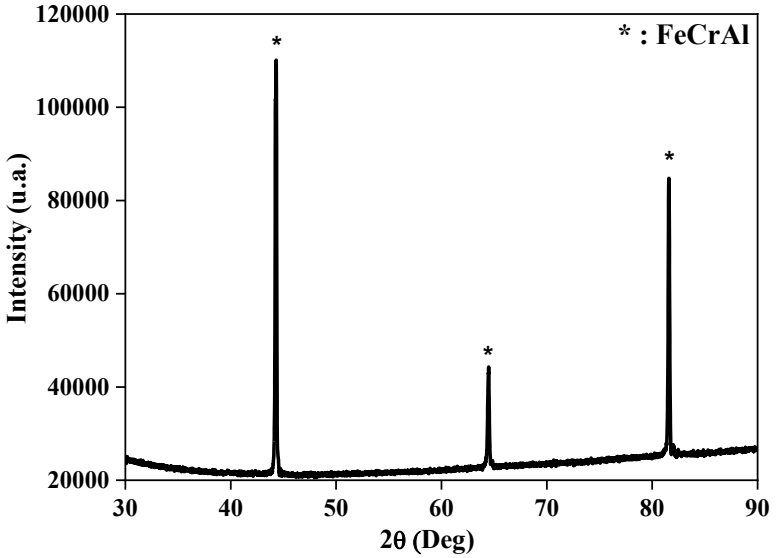

Figure 32. Diffractogrammes de rayons X de support métallique FeCrAl brut

Il est important de noter que tous les diagrammes DRX (Figures33, 34, 35 et 36) des échantillons FeCrAl imprégnés dans les différentes solutions sol-gel (LSCF, BSCF, LNF et LSCM) ont été obtenus à partir d'échantillons traités selon le deuxième protocole.

Les diagrammes DRX ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre Rigaku Smartlab (voir annexe), muni d'une anode rotative (Cu, 9 kW, 45 kV, 200 mA). Le détecteur a été conçu pour diminuer la fluorescence due au fer (dans l'échantillon) en utilisant la discrimination énergétique. La collecte des données a été effectuée avec une vitesse d'acquisition par pas de 0,01°, sur une plage de 20 à 90° 20, à température ambiante et sous air (Voir pages annexes).

Les figures 33, 34, 35 et 36 montrent les diagrammes XRD des supports imprégnés, après une longue exposition (50 h) à l'air à trois températures différentes : 500°C, 600°C et 700°C, qui sont les températures de fonctionnement de l'IT-SOFC.

La figure 33 a, b et c montre les diagrammes DRX du support FeCrAl imprégné de solution LSCF (FeCrAl/LSCF). Les pics les plus intenses sont liés au support FeCrAl. Les diagrammes XRD révèlent que la formation de la couche d'oxyde a été modifiée avec l'augmentation des températures de 500 à 700°C.

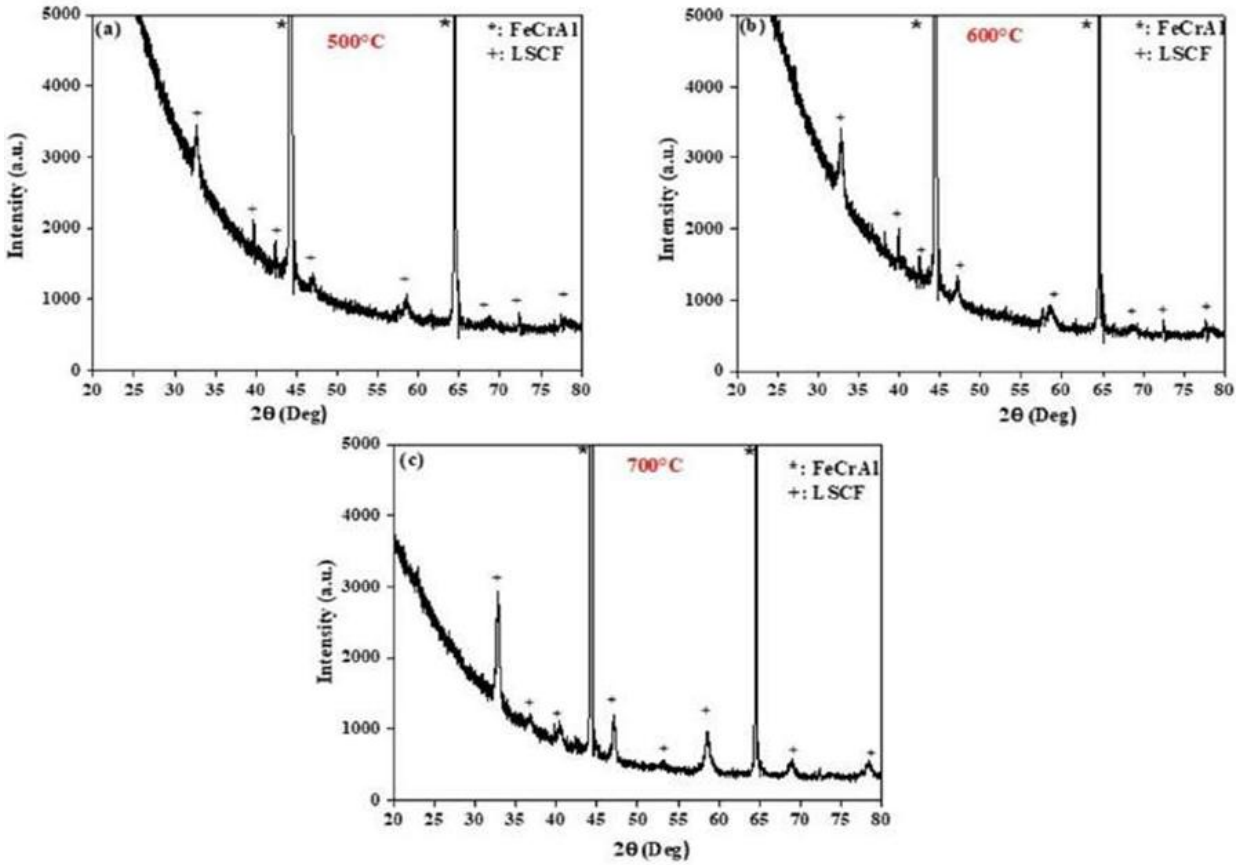

Figure 33. Diffractogrammes des rayons X du FeCrAl imprégné de LSCF(FeCrAl/LSCF) puis traité à 500°C, 600°C, 700°C pendant 50h sous air.

En outre, les paramètres structuraux tels que la taille cristalline, la densité de dislocation et la micro-déformation ont été calculés à l'aide des diagrammes DRX afin de comprendre l'impact de la température sur ces paramètres.

La taille des cristallites a été calculée à l'aide de la formule de Scherrer :

$$D = \frac{0{,}9\lambda}{\beta \cos\theta} \qquad (1)$$

Où λ est la longueur d'onde des rayons X, βest la largeur totale à mi-hauteur, θ est l'angle de Bragg du pic intense.

La taille des cristallites augmente de 33 nm à 39 nm entre 500°C et 600°C, ce qui peut être attribué à une diffusion atomique accrue, facilitant la coalescence des cristallites. En revanche,

à 700°C, une diminution de la taille des cristallites à 30 nm a été observée. Ce phénomène peut s'expliquer par la formation de nouveaux joints de grains ou de défauts qui inhibent la croissance des cristallites.

La figure 34 a, b et c représente le FeCrAl imprégné dans le BSCF (FeCrAl/BSCF) exposé ensuite à l'air à 500°C, 600°C et 700°C pendant 50 heures. Contrairement à la couche d'oxyde LSCF, la formation de la couche d'oxyde BSCF n'a pas été couronnée de succès en raison du plus grand nombre de phases secondaires appartenant aux espèces de carbonate de baryum et de strontium (Ba, Sr) CO_3. Ces phases secondaires augmentent avec les températures de 500°C à 700°C. Les pics associés aux impuretés (Ba, Sr) CO_3 apparaissent à des positions similaires dans les trois spectres à 500°C, 600°C et 700°C, ce qui indique qu'il n'y a pas de changement d'angle significatif. Sous forme de poudre, le BSCF nécessite la température la plus élevée pour la calcination. Ainsi, les conditions de recuit appliquées à tous les échantillons après l'imprégnation complète, c'est-à-dire 750°C pendant 2 h, n'étaient pas adaptées à la couche de BSCF enduite sur les fibres de support métalliques.

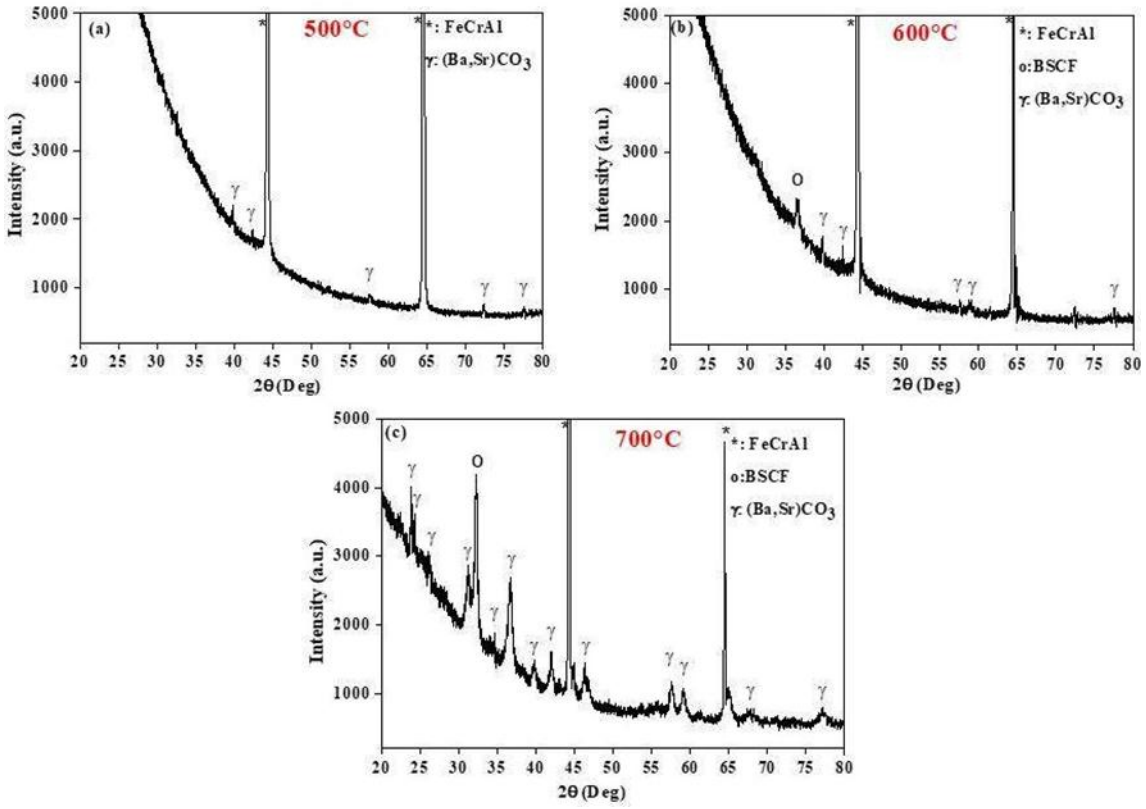

Figure 34. Diffractogrammes des rayons X du FeCrAl imprégné de LNF (FeCrAl/LNF) puis traité à 500°C, 600°C, 700°C pendant 50h sous air.

La taille des cristallites FeCrAl/BSCF varie de manière significative avec la température. À 500°C, la taille des cristallites est de 42 nm, passant à 47 nm à 600°C, ce qui indique une croissance cristalline facilitée par une diffusion atomique accrue. Cependant, à 700°C, la taille des cristallites diminue pour atteindre 34 nm. Cela peut être dû à l'augmentation des phases secondaires, qui peuvent inhiber la croissance des cristallites à des températures plus élevées.

En fait, tous les pics ont une intensité plus élevée à 700°C, ce qui révèle que l'exposition a déclenché une recristallisation de la couche d'oxyde.

La figure 35 a, b et c représente le FeCrAl imprégné dans le LNF (FeCrAl/LNF) puis exposé à l'air à 500°C, 600°C et 700°C pendant 50 heures, respectivement.

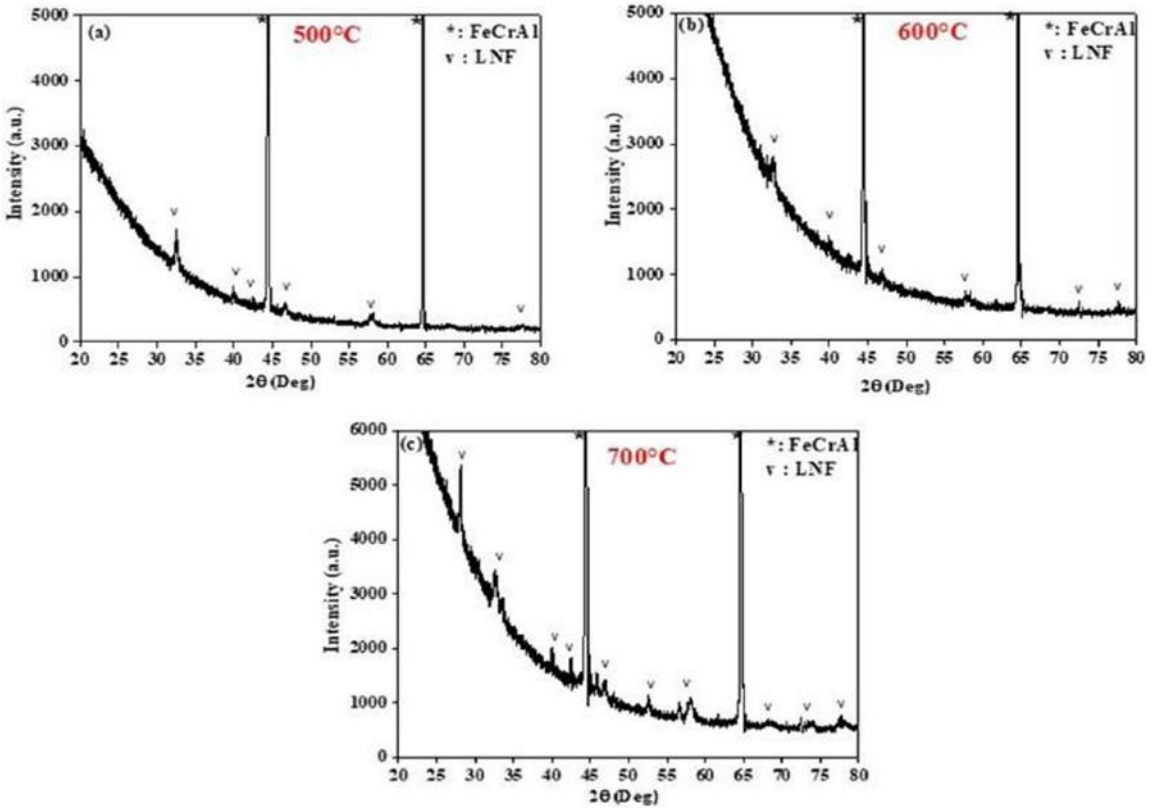

Figure 35. Diffractogrammes des rayons X du FeCrAl imprégné de BSCF (FeCrAl/BSCF) puis traité à 500°C, 600°C, 700°C pendant 50 h sous air.

La figure 36 a, b et c représente le FeCrAl imprégné dans le LSCM (FeCrAl/LSCM) et exposé ultérieurement à l'air à 500°C, 600°C et 700°C pendant 50 h, respectivement.

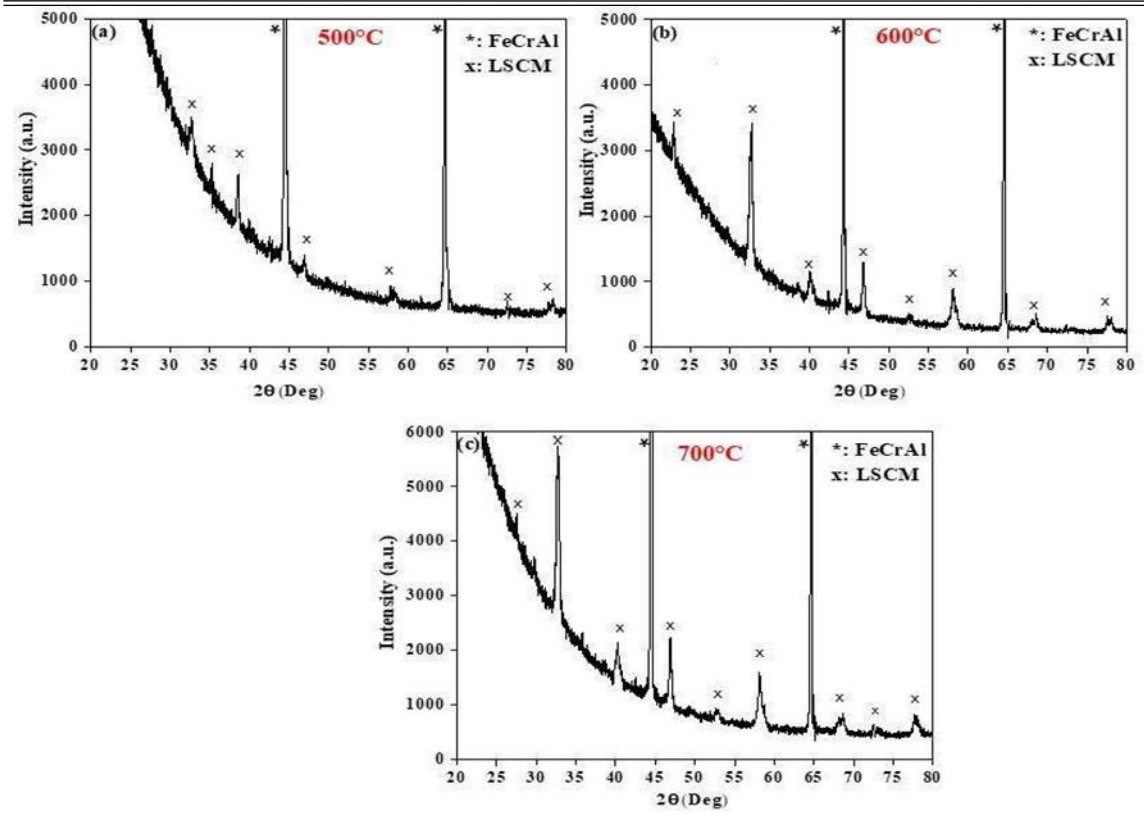

Figure 36. Diffractogrammes de rayons X du FeCrAl imprégné de LSCM (FeCrAl/LSCM) puis traité à 500°C, 600°C, 700°C pendant 50h sous air.

En ce qui concerne les supports imprégnés d'oxydes LNF et LSCM, les diagrammes DRX montrent clairement la formation d'une couche d'oxyde améliorée avec une augmentation des températures de 500°C à 700°C sans aucune phase secondaire. En outre, la couche d'oxyde s'est bien améliorée avec l'augmentation de la température de 500°C et 600°C pour le support imprégné d'oxyde LSCM. Cependant, à 700°C, l'intensité des pics du LSCM et du LNF devient plus importante, ce qui révèle leur meilleure cristallisation.

Dans le cas du FeCrAl/LNF, il n'y a pas de différence notable dans l'intensité des pics pour les températures de 500°C et 600°C. Comme les échantillons ont été initialement recuits à 750°C pendant 1 h, cela signifie que les longues expositions à 500°C et 600°C n'ont pas vraiment modifié les propriétés cristallines de la couche d'oxyde recouvrant les fibres métalliques. En effet, de nombreux oxydes à structure pérovskite ne commencent à cristalliser qu'à 700°C. Pour le support FeCrAl/LNF, à 500°C, la taille initiale des cristallites est relativement importante ~ 36 nm. À 600°C, la taille des cristallites est diminuée à ~ 31 nm. Cette réduction peut être due à un processus de recristallisation au cours duquel les cristallites se restructurent pour

former une configuration plus stable, ce qui se traduit temporairement par une taille moyenne de cristallite plus petite. À 700°C, la taille des cristallites augmente à nouveau pour atteindre une valeur proche de ~ 36 nm. Cela suggère qu'à cette température plus élevée, la croissance cristalline reprend de manière plus significative en raison d'une diffusion atomique accrue. Une température plus élevée favorise la coalescence de cristallites plus petites pour former des structures plus grandes. Ceci est confirmé par les pics plus nombreux et plus intenses. La taille des cristallites du support FeCrAl/LSCM à différentes températures est la suivante : ~ 35 nm, ~ 35 nm et ~ 40 nm à 500°C, 600°C et 700°C, respectivement. À 50°C, l'oxyde LSCM présente une taille de cristallite de ~ 35 nm, ce qui indique une bonne cristallisation initiale. Lorsque la température est augmentée à 600°C, une légère réduction de la taille des cristallites de ~ 35,2 nm a été observée. Cette faible réduction pourrait être attribuée à des ajustements structuraux conduisant à une configuration cristalline plus stable. Cependant, à 700°C, on observe une augmentation significative de la taille des cristallites de ~ 40 nm. Cette croissance notable à des températures plus élevées suggère une amélioration de la diffusion atomique, qui facilite la coalescence et la croissance des cristallites en structures plus grandes. La température élevée favorise un développement cristallin plus efficace, ce qui se traduit par des cristallites plus grandes. Les tailles des cristallites pour les 4 supports différents sont indiquées dans le tableau (Réf. Tableau 9). L'effet du signal de fond est entièrement pris en compte pour la surestimation des valeurs de taille des cristallites.

Remarque:

Il convient de souligner que les tailles de cristallites estimées à partir de la formule de Scherrer doivent être interprétées avec prudence, cette approche semi-empirique ne fournissant qu'un ordre de grandeur. En effet, dans notre cas, certains pics de diffraction sont peu intenses et partiellement noyés dans le bruit de fond, ce qui rend leur élargissement difficile à déterminer avec précision et augmente les incertitudes sur les calculs. Par conséquent, une précision fine des valeurs (notamment après la virgule) ne peut être garantie. Les résultats présentés doivent ainsi être considérés comme une estimation semi-quantitative visant principalement à dégager des tendances d'évolution, plutôt qu'à fournir des valeurs absolues précises, ce qui limite la portée de la discussion en l'absence d'un affinement de type Rietveld.

Tableau 9. Taille des cristallites pour les supports imprégnés dans les différents oxydes LSCF, BSCF, LNF et LSCM à trois températures différentes.

Type de Support / T(°C)	Taille des cristallites de FeCrAl/LSCF (nm)	Taille des cristallites de FeCrAl/BSCF (nm)	Taille des cristallites de FeCrAl/LNF (nm)	Taille des cristallites de FeCrAl/LSCM (nm)
500	33	42	36	35
600	39	47	31	35
700	30	34	36	40

II.2. Caractérisations Morphologiques - Microscopie Electronique à Balayage :

La figure 38 montre l'image MEB du support métallique FeCrAl brut (sans imprégnation), qui présente une porosité élevée et une structure fibreuse compacte. D'après ces photos MEB les fibres de FeCrAl possèdent un diamètre de 25 µm. Le flux de gaz pendant le fonctionnement de la pile à combustible sera garanti par cette porosité élevée, qui est d'environ 70 %. La composition du support FeCrAl est conforme à l'analyse EDX (voir tableau 10 et figure 37). Il est composé des éléments suivants avec leurs pourcentages massiques respectifs : Fer (Fe) : 70,09 %, chrome (Cr) : 21,59 %, aluminium (Al) : 6,84 %, Carbone (C) : 0,78 % et Oxygène (O) : 0.71%.

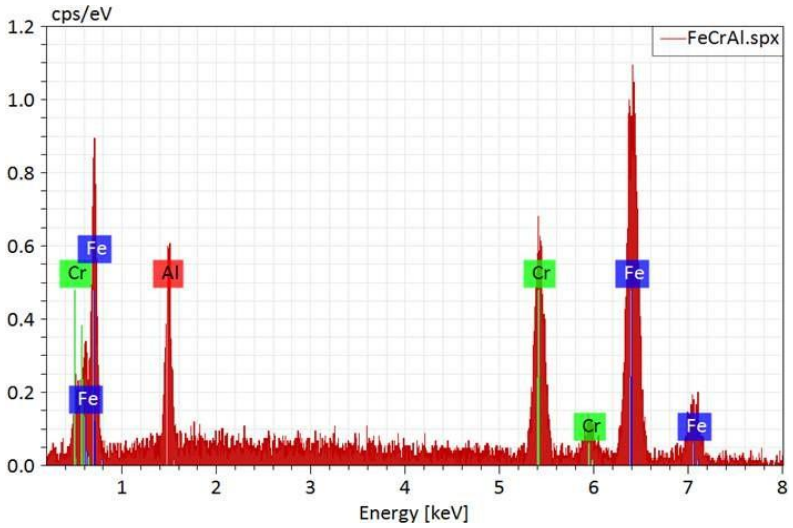

Figure 37. Spectres EDS effectués sur la fibre de l'acier FeCrAl brut

Tableau 10. Analyse EDX du support FeCrAl.

Eléments	Fe	Cr	Al	C	O
Masse %	70,09	21,59	6,84	0,78	0,71

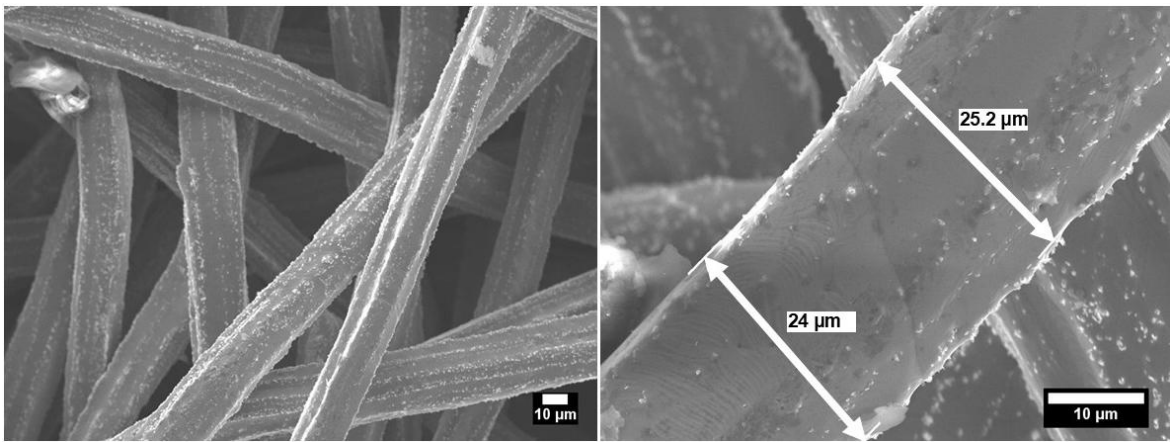

Figure 38. Images de Microscopie Électronique à Balayage de FeCrAl brut (sans imprégnation).

Dans le cadre du protocole de Dip-coating, il est attendu que le diamètre des fibres formant le support métallique FeCrAl (taille initiale de diamètre environ 25 µm) augmente progressivement avec le nombre de couches appliquées par trempage dans les différentes solution sol-gel utilisées (LSCF, BSCF, LNF et LSCM). Ce procédé repose sur la logique d'accumulation successive des couches : à chaque trempage, une fine couche de matériau est déposée sur la surface des fibres, contribuant ainsi à une augmentation graduelle de leur diamètre. En répétant le cycle de trempage et de séchage, on s'attend donc à observer un épaississement continu des fibres, avec une croissance progressive du diamètre qui est directement liée au nombre de couches déposées. Cette tendance est cruciale pour ajuster les propriétés structurelles et fonctionnelles du support en fonction des exigences de l'application finale. Il est important de noter que les images MEB (figures 16 ,17 18 et 19) des échantillons FeCrAl imprégnés dans les différentes solutions sol- gel (LSCF, BSCF, LNF et LSCM) ont été obtenues à partir d'échantillons traités selon le premier protocole.

La figure 39 (A, B et C) présente les images MEB de FeCrAl imprégné avec 5 (5T), 10 (10T) et 15 (15T) trempages respectivement dans le LSCF (FeCrAl/LSCF), puis exposé à l'air à 500°C sous air pendant 50 heures. Ces images MEB révèlent une évolution des diamètres en fonction du nombre de trempages, bien qu'une tendance linéaire d'augmentation ne soit pas

strictement observée. Après 5 trempages, le diamètre des fibres atteint environ 14 µm. Avec 10 trempages, le diamètre passe à 26,5 µm, montrant une augmentation significative qui correspond à l'accumulation progressive des couches de matériau lors des cycles supplémentaires de trempage. Cependant, après 15 trempages, le diamètre diminue légèrement à 24 µm.

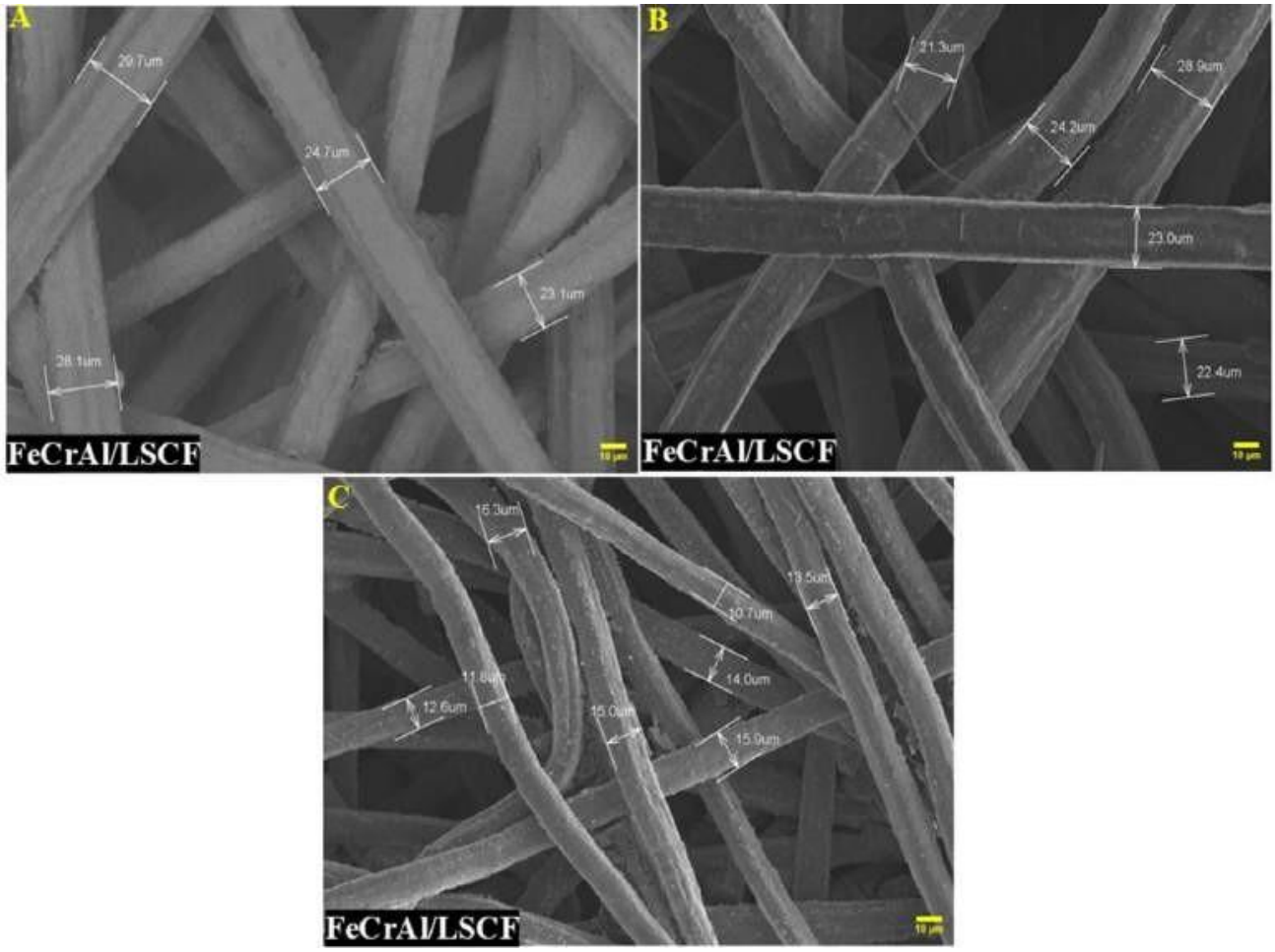

Figure 39. Images de Microscopie Électronique à Balayage de FeCrAl/LSCF, 50h sous air, à 500°C A) 5T, B) 10T et C) 15 T

La figure 40 (A, B et C) présente les images MEB de FeCrAl imprégné avec 5, 10 et 15 trempages respectivement dans le BSCF (FeCrAl/ BSCF), puis traité à 500°C sous air pendant 50 heures. Ici, l'analyse MEB révèle des comportements variés des fibres FeCrAl/BSCF en fonction du nombre de cycles de trempage, avec des diamètres initiaux des fibres non imprégnées (aux alentours 25 µm). Après 5 trempages, le diamètre des fibres atteint 27 µm, montrant un léger gain par rapport au diamètre de référence (de FeCrAl non imprégné). Cela suggère que les premières couches de BSCF s'accumulent de manière homogène sur la surface des fibres, augmentant légèrement leur épaisseur. Avec 10 trempages, le diamètre des fibres diminue à 14 µm, soit une réduction importante par rapport aux fibres non imprégnées. Après 15 trempages, le diamètre remonte à 25 µm, se rapprochant ainsi du diamètre initial des fibres non imprégnées. Ce comportement peut indiquer une réorganisation du dépôt, où les couches additionnelles de BSCF viennent combler ou lisser la surface, contribuant à un regain de volume.

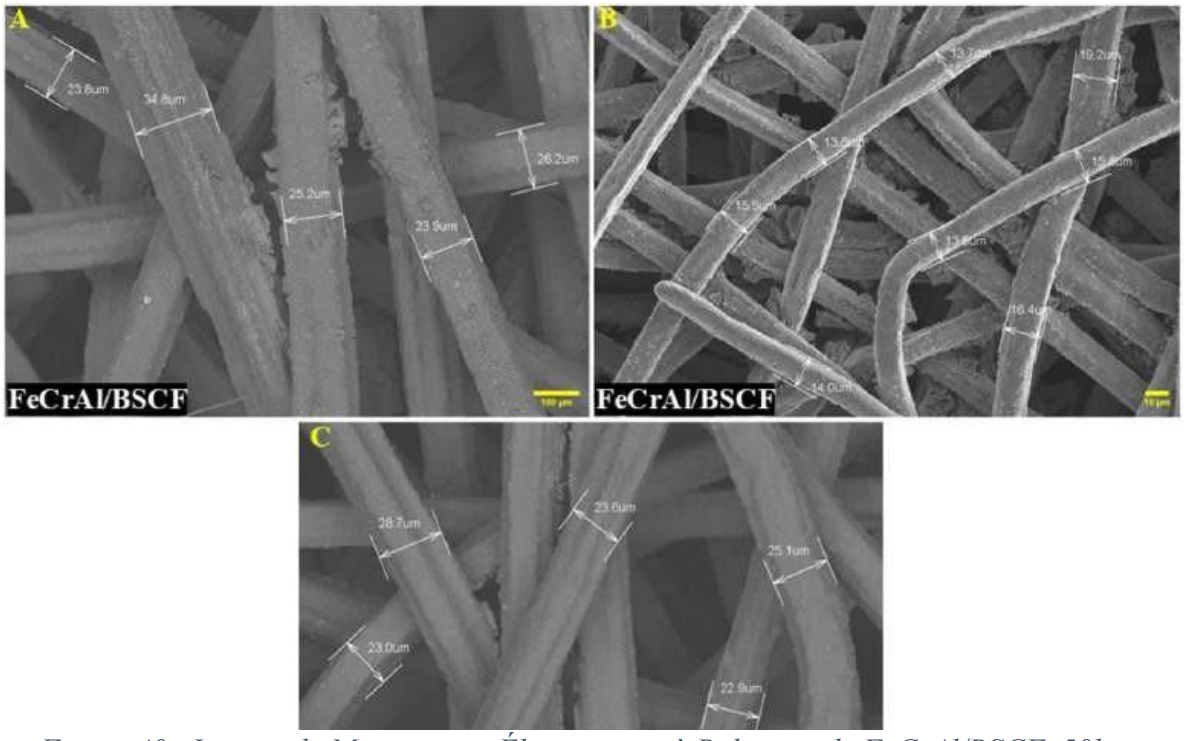

Figure 40. Images de Microscopie Électronique à Balayage de FeCrAl/BSCF, 50h sous air, à 500°C A) 5T, B) 10T et C) 15 T

La figure 41 (A, B et C) présente les images MEB de FeCrAl imprégné avec 5, 10 et 15 trempages respectivement dans le LNF (FeCrAl/ LNF), puis traité à 500°C sous air pendant 50 heures. Après 5 trempages, le diamètre des fibres diminue à 13,5 µm. À la suite de 10 trempages, le diamètre des fibres atteint 26 µm, ce qui correspond pratiquement au diamètre initial des fibres non imprégnées. Cette augmentation suggère un dépôt stabilisé de LNF qui forme une couche uniforme autour des fibres de FeCrAl. Enfin, après 15 trempages, le diamètre se stabilise autour de 25 µm, se rapprochant de nouveau de la valeur de référence (diamètre de fibres avant l'imprégnation 25 µm) sans la dépasser. Ce léger ajustement pourrait être lié à une saturation dans le dépôt de LNF, où la surface atteint un état d'équilibre, limitant l'absorption de nouvelles couches.

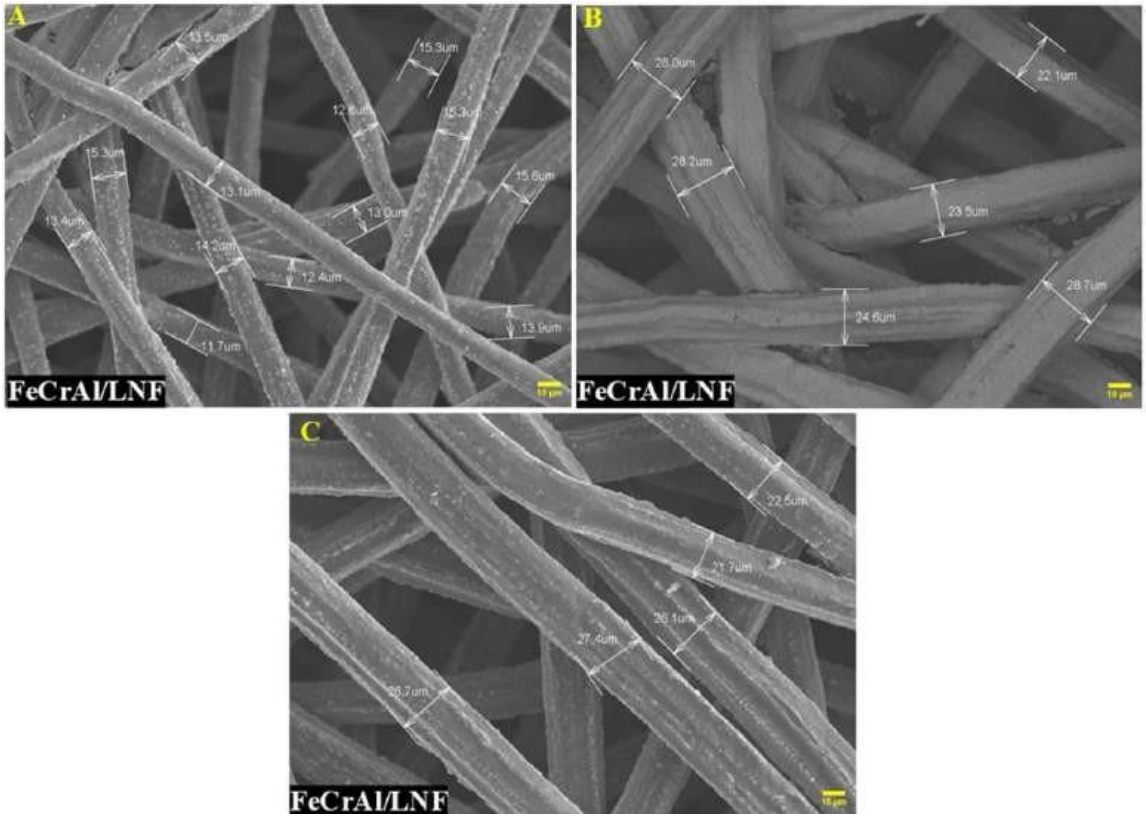

Figure 41. Images de Microscopie Électronique à Balayage de FeCrAl/LNF, 50h sous air, à 500°C A) 5T, B) 10T et C) 15T

La figure 42 (A, B et C) présente les images MEB de FeCrAl imprégné avec 5, 10 et 15 trempages respectivement dans le LSCM (FeCrAl/ LSCM), puis traité à 500°C sous air pendant 50 heures. L'analyse des images MEB met en évidence une réduction progressive et significative des diamètres des fibres FeCrAl imprégnées en fonction du nombre de cycles de

trempage, comparativement aux fibres non imprégnées dont le diamètre initial est de l'ordre de 25 µm. Après 5 trempages, le diamètre diminue à 14 µm, ce qui suggère un effet de dissolution de la surface des fibres lors de l'imprégnation initiale. Avec 10 trempages, le diamètre reste relativement stable à 14 µm, indiquant que le processus d'imprégnation n'ajoute pas de couche significative, mais pourrait plutôt créer une légère restructuration en surface. Enfin, après 15 trempages, le diamètre diminue encore pour atteindre 12 µm.

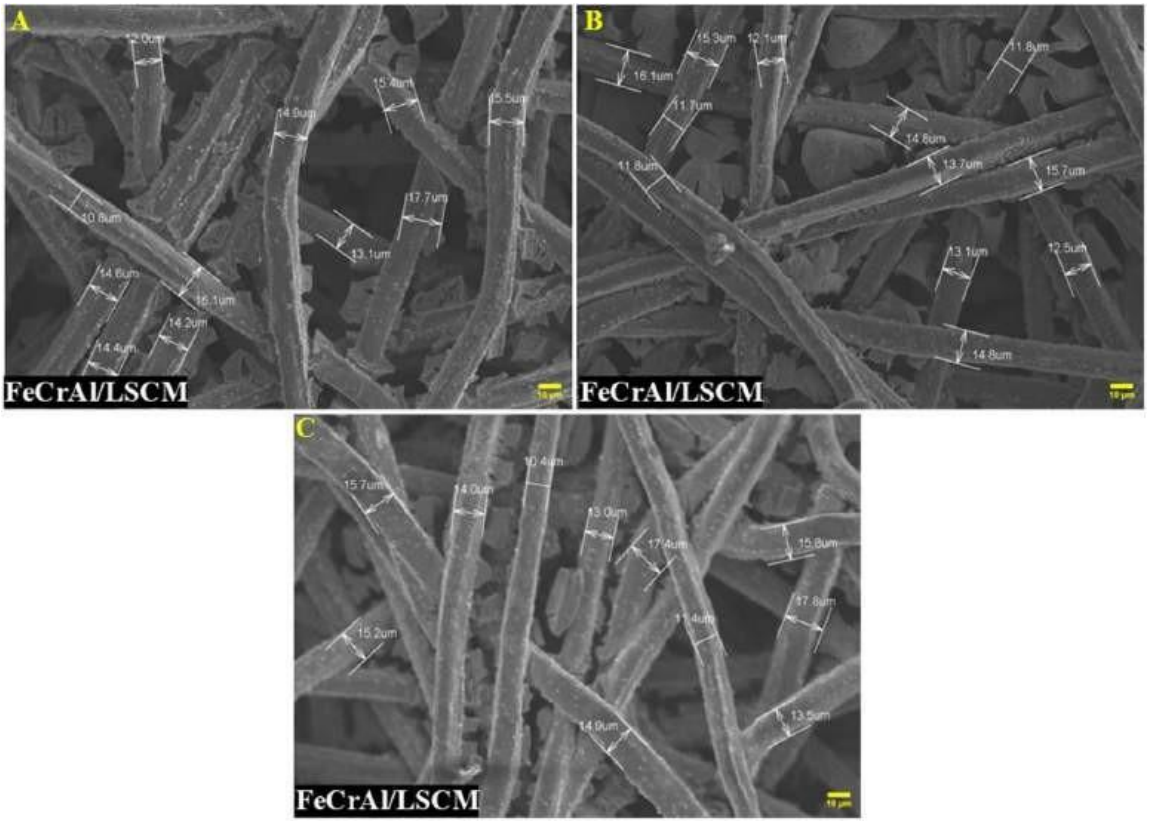

Figure 42. Images de Microscopie Électronique à Balayage de FeCrAl/LSCM, 50h sous air, à 500°C A) 5T, B) 10T et C) 15 T

En conclusion, lors du processus de trempage des fibres FeCrAl (protocole 1) dans diverses solutions sol-gel (LSCF, BSCF, LNF et LSCM), les images MEB révèlent des phénomènes variés influençant le diamètre des fibres en fonction du nombre de trempages et de la nature de la solution utilisée. Contrairement aux attentes d'une augmentation systématique du diamètre, plusieurs comportements ont été observés : un effet de réduction initiale, une stabilisation partielle, puis parfois une nouvelle diminution du diamètre.

Ces variations de diamètre s'expliquent par des interactions centre le matériau de la fibre et les solutions de trempage. Nous considérons qu'il existe quelques hypothèses qui expliquent la

variation illogique de la taille de diamètres des fibres imprégnées. Ces variations de diamètre s'expliquent par des interactions entre le matériau de la fibre et les solutions de trempage. Nous formulons plusieurs hypothèses pour expliquer la variation apparemment illogique du diamètre des fibres imprégnées. Dans certains cas, les premières couches de sol-gel semblent provoquer une dissolution partielle ou une érosion de la surface des fibres, réduisant leur diamètre. Avec l'augmentation du nombre de cycles, des phénomènes de saturation et de compaction des couches peuvent également se produire, limitant l'accumulation de matière en surface. Enfin, certaines solutions sol-gel favorisent des réactions chimiques entraînant des réorganisations structurelles, ce qui peut expliquer les réductions de diamètre observées après de multiples trempages.

Pour cela nous avons optimisé le processus d'imprégnations de support métallique FeCrAl en suivant le deuxième protocole.

Les microstructures de surface des supports FeCrAl/ LSCF, FeCrAl/ LSCF, FeCrAl/ LSCF et FeCrAl/ LSCF après une exposition à l'air à 600°C et 700°C pendant 50 h sont illustrées aux figures 43 à 50 (A-C), correspondant respectivement aux nombres de trempages de 5T, 10T et 15T.

Malgré les modifications apportées au protocole d'imprégnation, nous observons que la taille des fibres reste inférieure à 25 µm, ce qui correspond au diamètre moyen des fibres métalliques non imprégnées. En effet, pour certains échantillons, le diamètre des fibres imprégnées n'augmente pas systématiquement avec le nombre de trempages, quelle que soit la solution sol-gel utilisée pour l'enrobage. Pour investiguer davantage, nous avons découpé un échantillon de la deuxième plaque de FeCrAl (autre plaque de FeCrAl). L'image MEB de la figure 51 montre que les fibres de FeCrAl brut ont un diamètre de l'ordre de 13 à 14 µm, avec certaines zones où le diamètre atteint seulement 10 µm. Cela pourrait expliquer pourquoi les fibres imprégnées ne montrent pas une augmentation régulière de taille en fonction du nombre de trempages.

Remarque importante : Il faut noter que, dans le cadre du processus d'imprégnation avec différentes solutions sol-gel, *deux plaques de FeCrAl* ont été utilisées. Suite aux incohérences observées sur le diamètre des fibres recouvertes après les différents trempages, des observations MEB complémentaires ont été faites. Il est apparu que la taille moyenne des fibres diffère d'une plaque à l'autre. Et, pour chaque plaque, nous avons observé des variations de diamètre. Le processus de fabrication (Bekaert Corp.)

induit une variation de la taille des fibres (jusqu'à 20%), ce qui entraîne une non-uniformité dans le diamètre des fibres compactés formant le FeCrAl brut. Mais, quelle que soit la plaque utilisée, le diamètre maximal de FeCrAl brut est de l'ordre de 25 µm.

En comparant le support FeCrAl brut (support sans imprégnation) et les supports FeCrAl/LSCF et FeCrAl/LNF, nous observons que le diamètre des fibres a augmenté à la suite du dépôt de la couche d'oxyde. De plus, la structure poreuse de ces supports semble rester

inchangée même après le dépôt de la couche d'oxyde. Ceci est essentiel pour le transport des molécules de gaz dans les SOFC. Dans le cas du support FeCrAl/LSCF, le diamètre des fibres varie de 22 à 31 µm (figure 44). De même, pour le support FeCrAl/LNF, le diamètre des fibres est compris entre 22 et 28 µm (figure 48).

D'autre part, l'analyse de la microstructure de FeCrAl/BSCF (Figures 45 et 45) et FeCrAl/LSCM (Figures 49 et 50) révèle une distribution inhomogène des grains d'oxyde. Des agglomérats de grains sont visibles entre les fibres métalliques. Premièrement, pour FeCrAl/BSCF, cela peut être lié à la présence de phases supplémentaires de carbonate de baryum et de strontium comme observé sur le diagramme DRX (Figure 34) [32]. Deuxièmement, pour FeCrAl/LSCM, cela pourrait être lié aux différences de coefficient d'expansion thermique de deux produits intermédiaires différents pendant la formation de la phase LSCM. Selon les rapports, la phase $SrCrO_4$ a un coefficient de dilatation thermique significativement plus élevé que $LaCrO_3$, ce qui entrave le processus de frittage des céramiques dopées avec des métaux alcalino-terreux [33]. En outre, l'intégrité de la structure poreuse a été dégradée. Pour ces deux supports, FeCrAl/BSCF et FeCrAl/LSCM, nous affirmons finalement que la structure obtenue après imprégnation n'est pas adaptée aux SOFC.

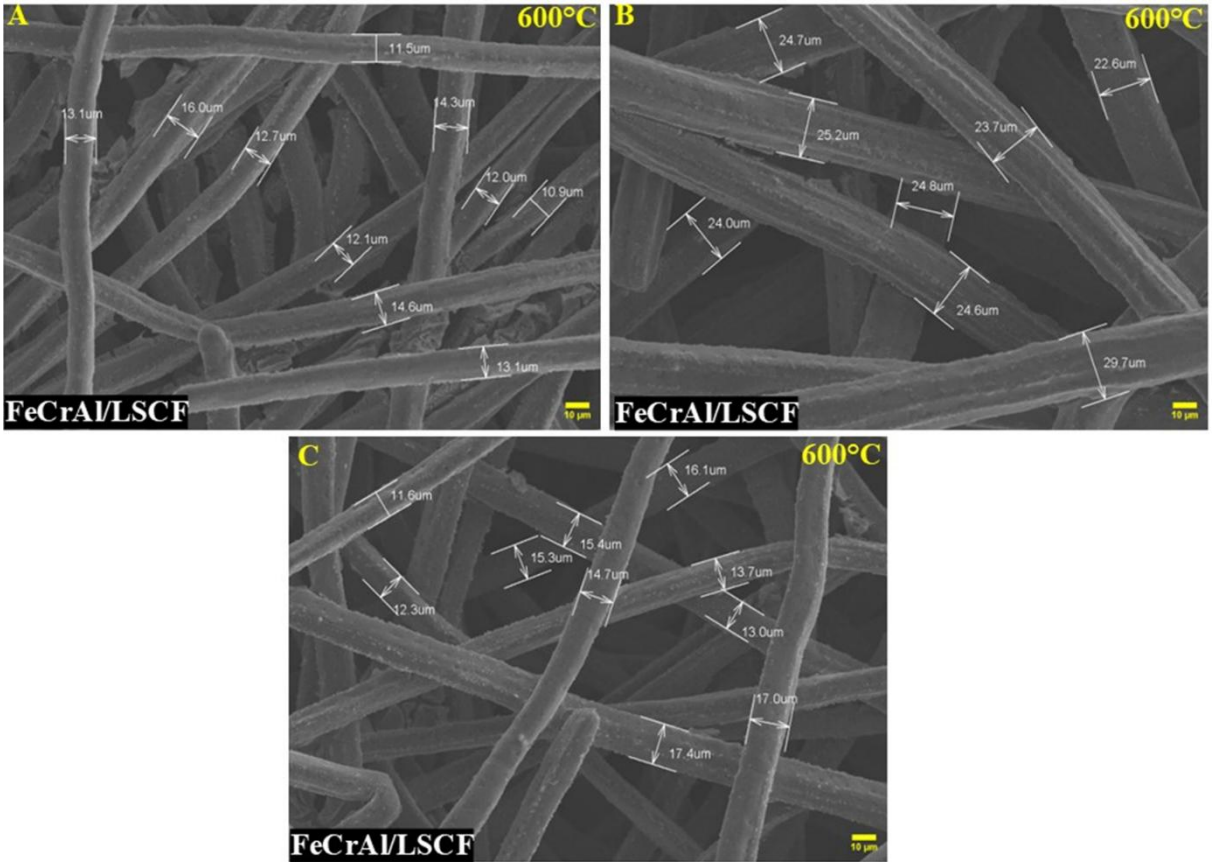

Figure 43. Images de Microscopie Électronique à Balayage de FeCrAl/LSCF, 50h sous air, à 600°C A) 5T, B) 10T et C) 15 T

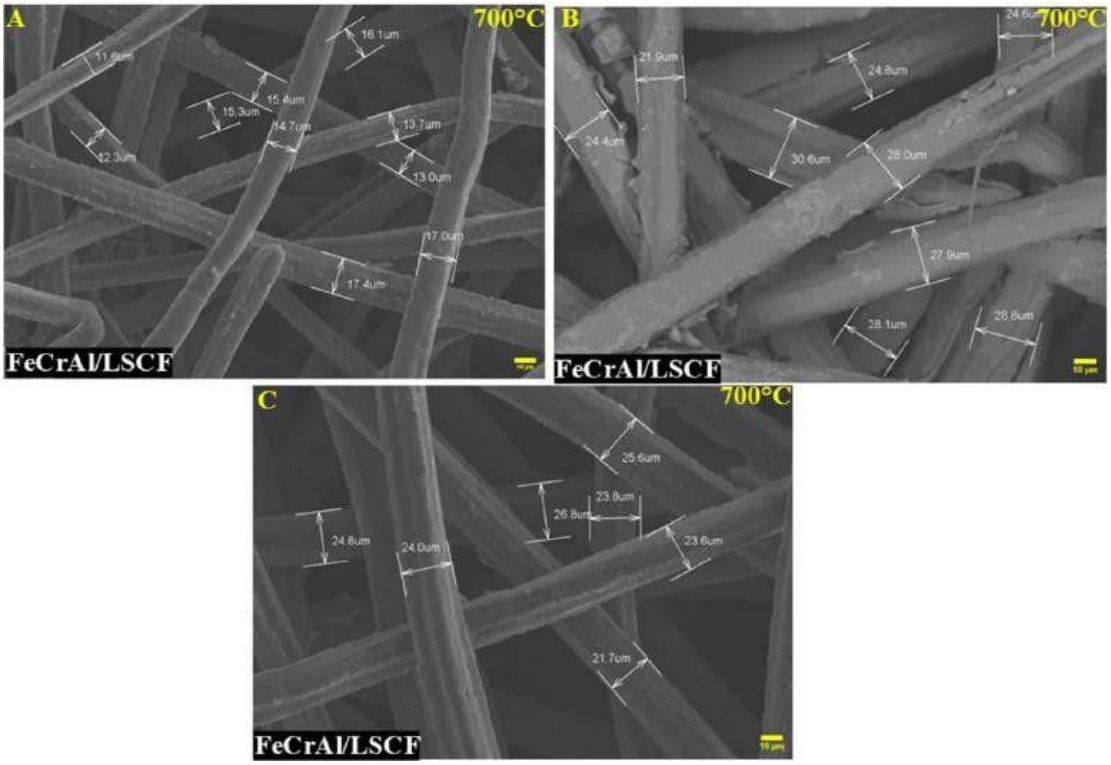

Figure 44. Images de Microscopie Électronique à Balayage de FeCrAl/LSCF, 50h sous air, à 700°C A) 5T, B) 10T et C) 15 T

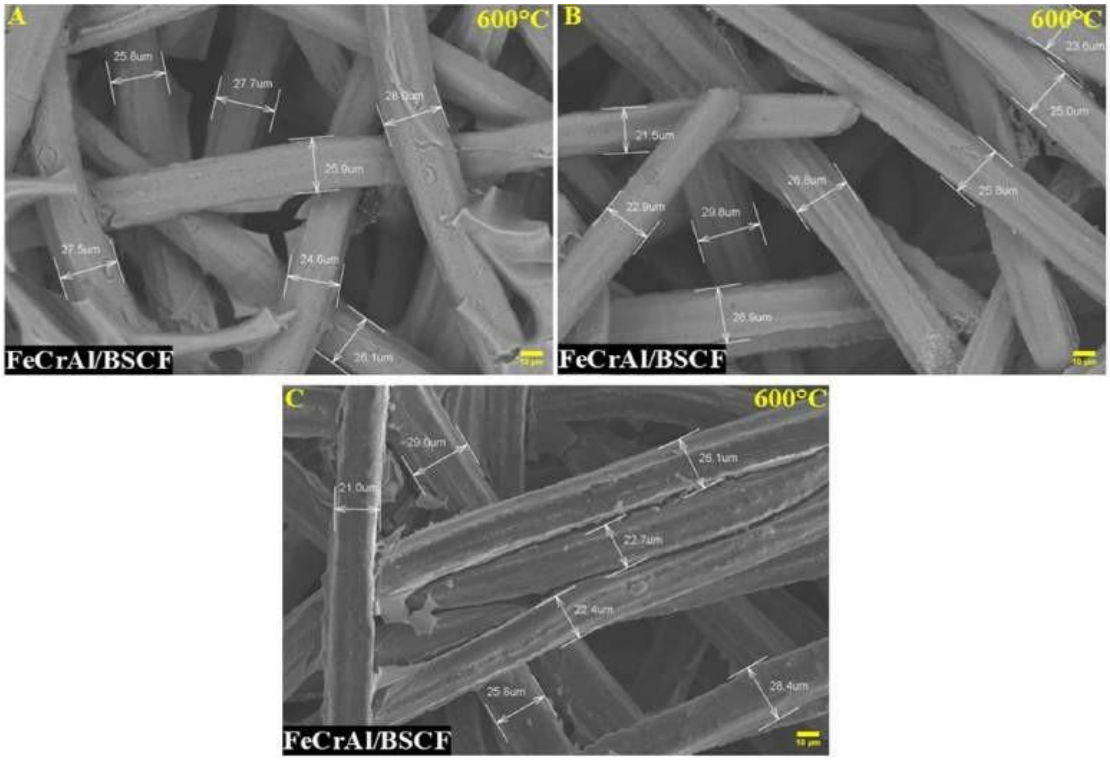

Figure 45. Images de Microscopie Électronique à Balayage de FeCrAl/BSCF, 50h sous air, à 600°C A)5T, B) 10 T et C) 15T

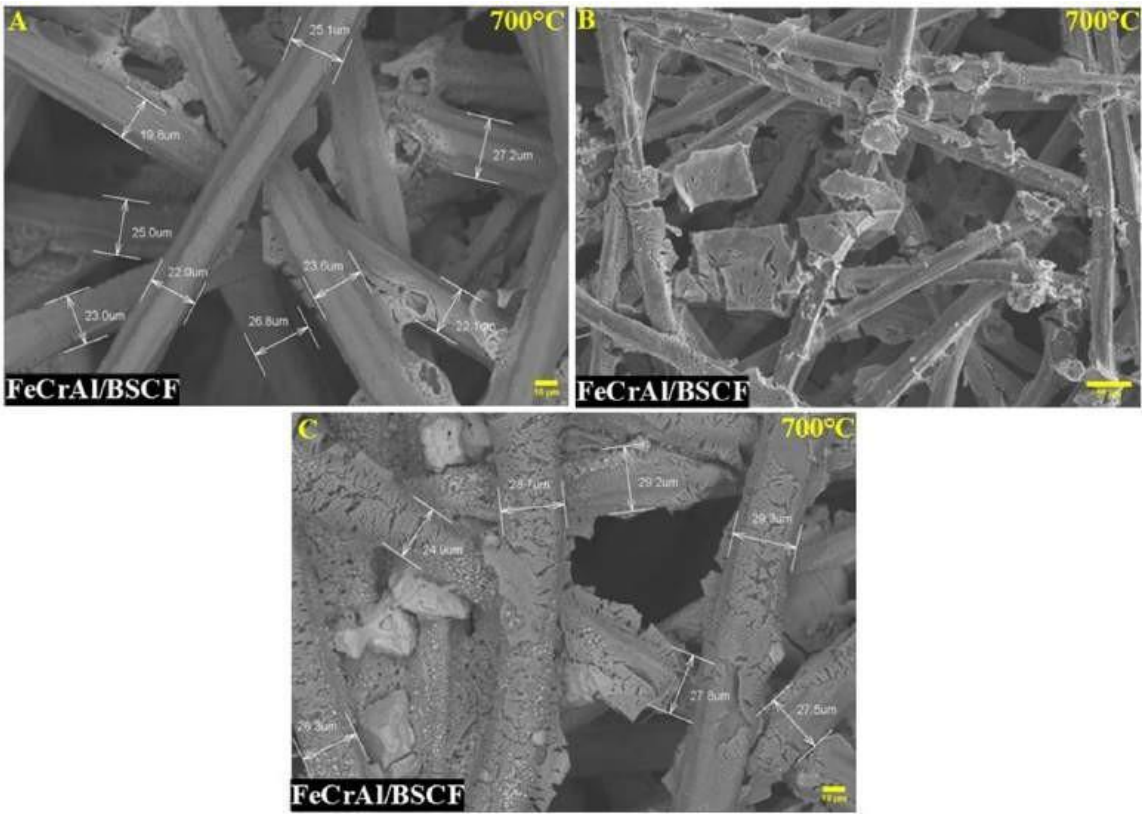

Figure 46. Images de Microscopie Électronique à Balayage de FeCrAl/BSCF, 50h sous air, à 700°C A) 5T, B) 10T et C) 15 T

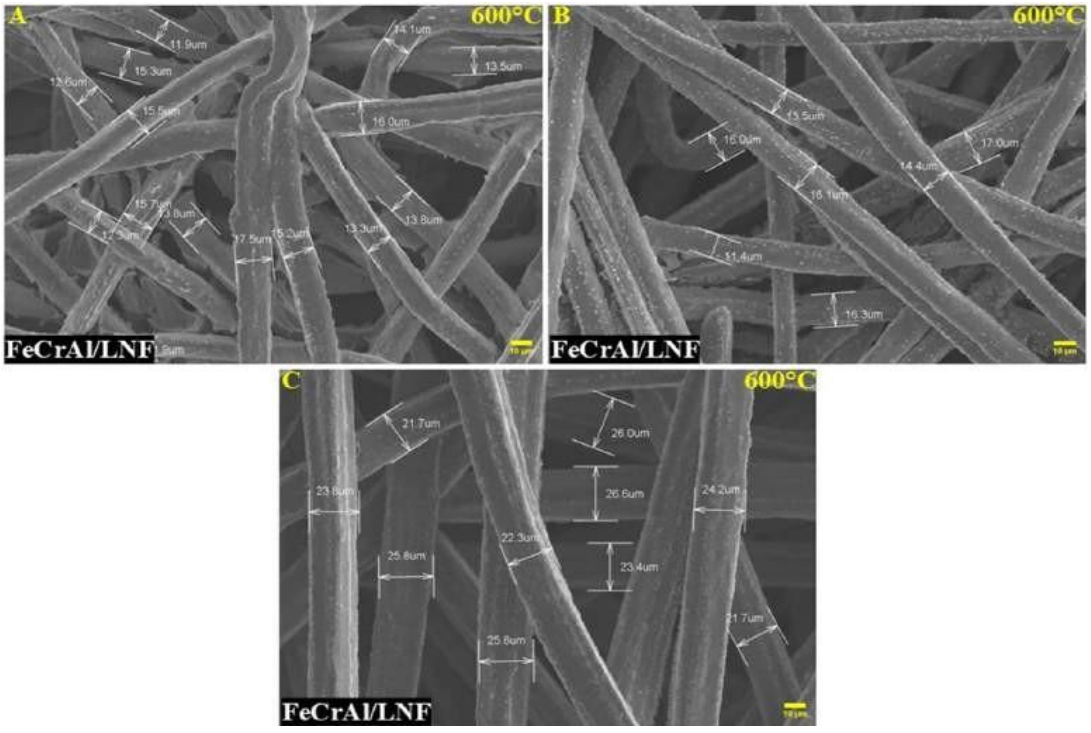

Figure 47. Images de Microscopie Électronique à Balayage de FeCrAl/LNF, 50h sous air, à 600°C A) 5T, B) 10T et C) 15 T

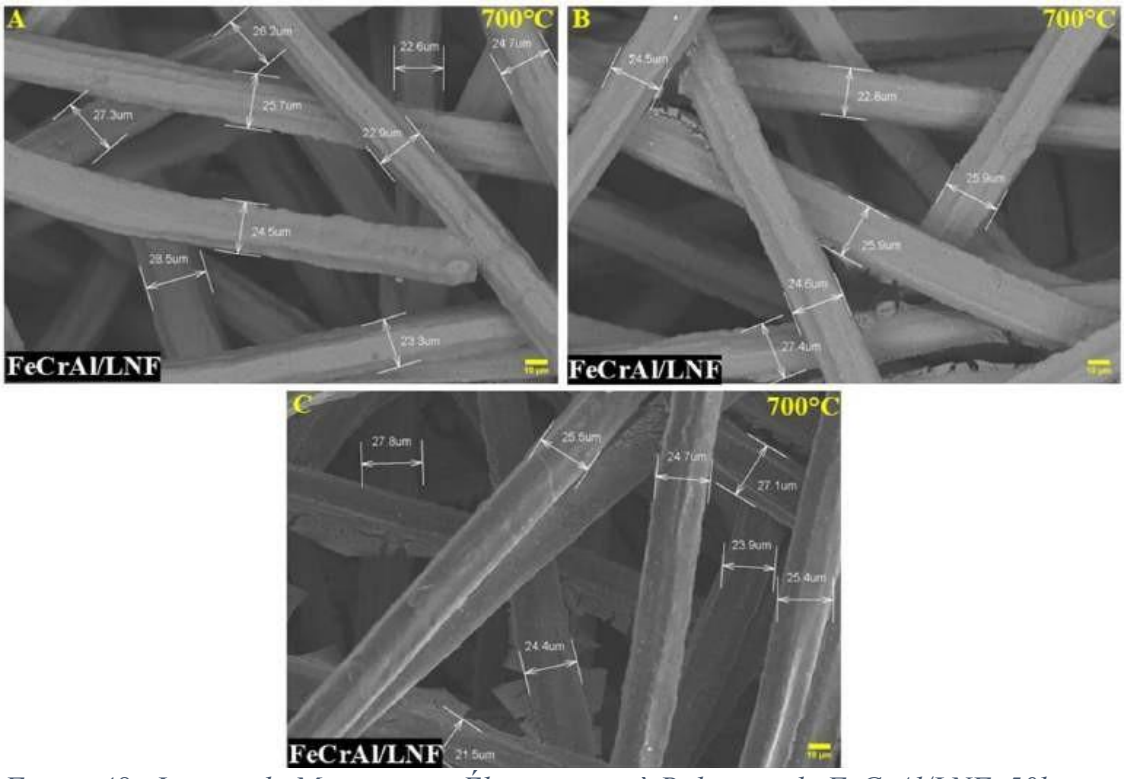

Figure 48. Images de Microscopie Électronique à Balayage de FeCrAl/LNF, 50h sous air, à 700°C A) 5T, B) 10T et C) 15 T

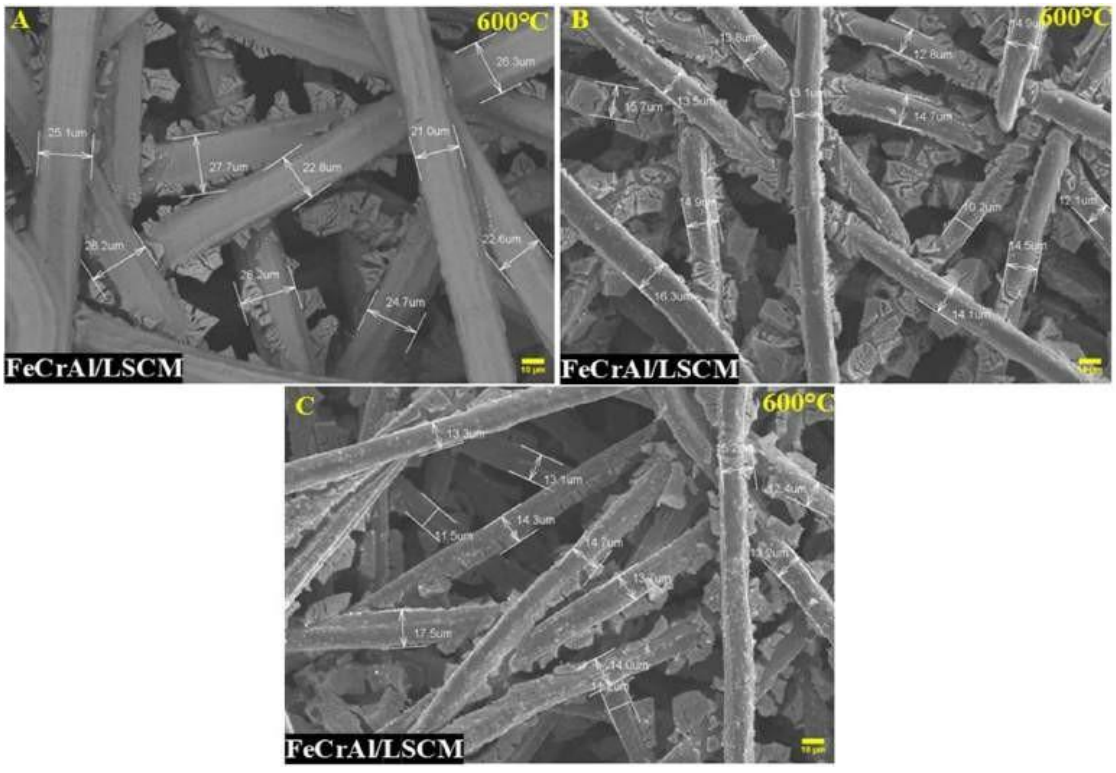

Figure 49. Images de Microscopie Électronique à Balayage de FeCrAl/LSCM, 50h sous air, à 600°C A) 5T, B) 10T et C) 15T

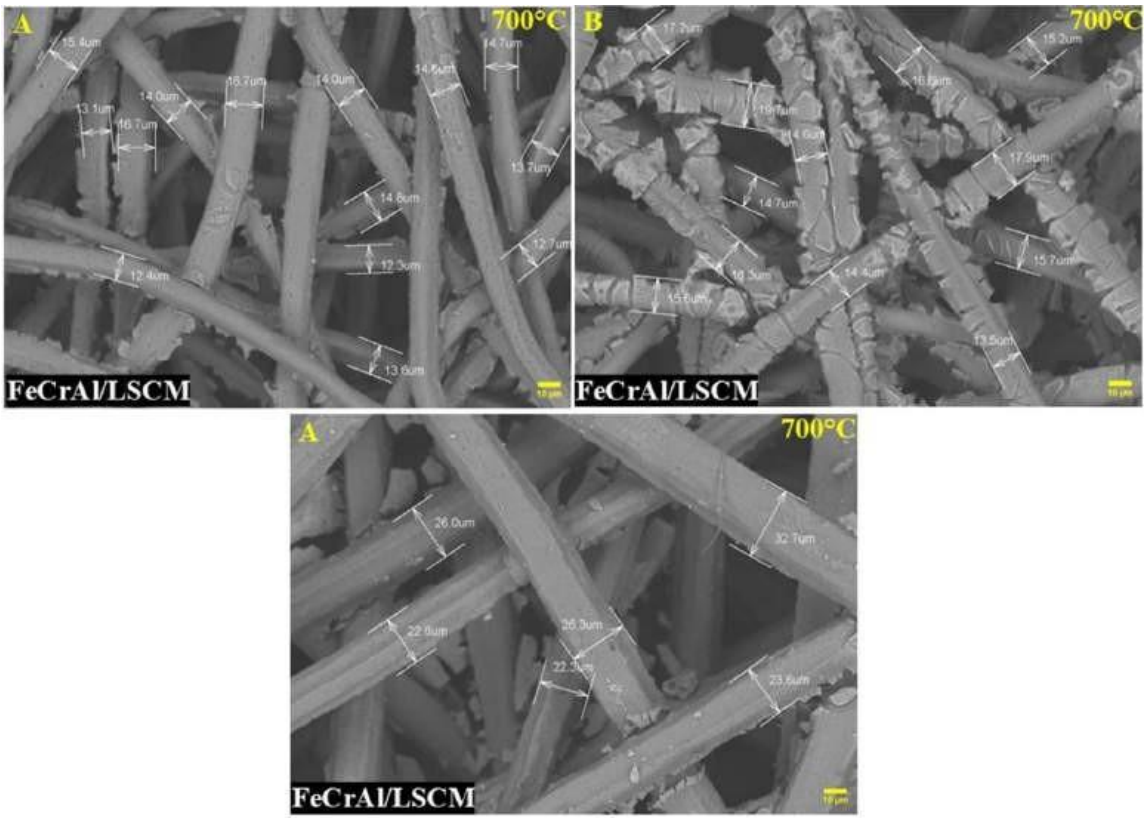

Figure 50. Images de Microscopie Électronique à Balayage de FeCrAl/LSCM, 50h sous air, à 600°C A) 5T, B) 10T et C) 15 T

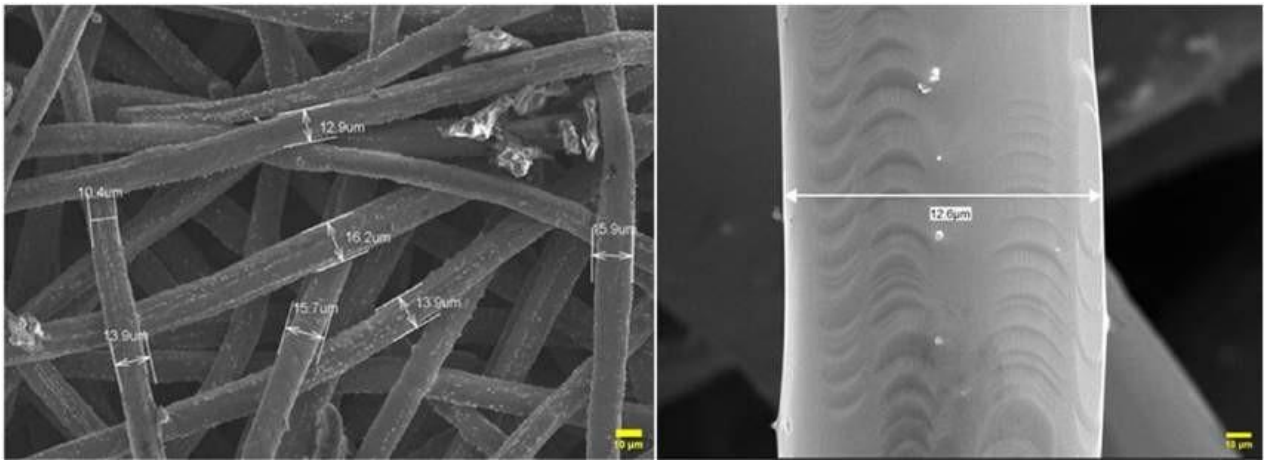

Figure 51. Images de Microscopie Électronique à Balayage de FeCrAl brut sans imprégnation

Pour mieux observer les couches d'oxyde, nous avons utilisé un fort niveau de grossissement. Les figures 52 a, b, c et d montrent des micrographies MEB de FeCrAl/LSCF, FeCrAl/BSCF, FeCrAl/LNF et FeCrAl/LSCM, respectivement. Les images ont été capturées à 40×10^3 avec une échelle de 100 nm. Les grains d'oxyde sont clairement visibles pour les couches LSCF, LNF et LSCM. Cette observation est en bon accord avec ce que nous avons mis en évidence par les caractérisations XRD. La taille des grains pour les couches LSCF, LNF et LSCM est comprise entre ~58 et ~68 nm, ~90 et ~127 nm et ~85 ~97 nm respectivement.

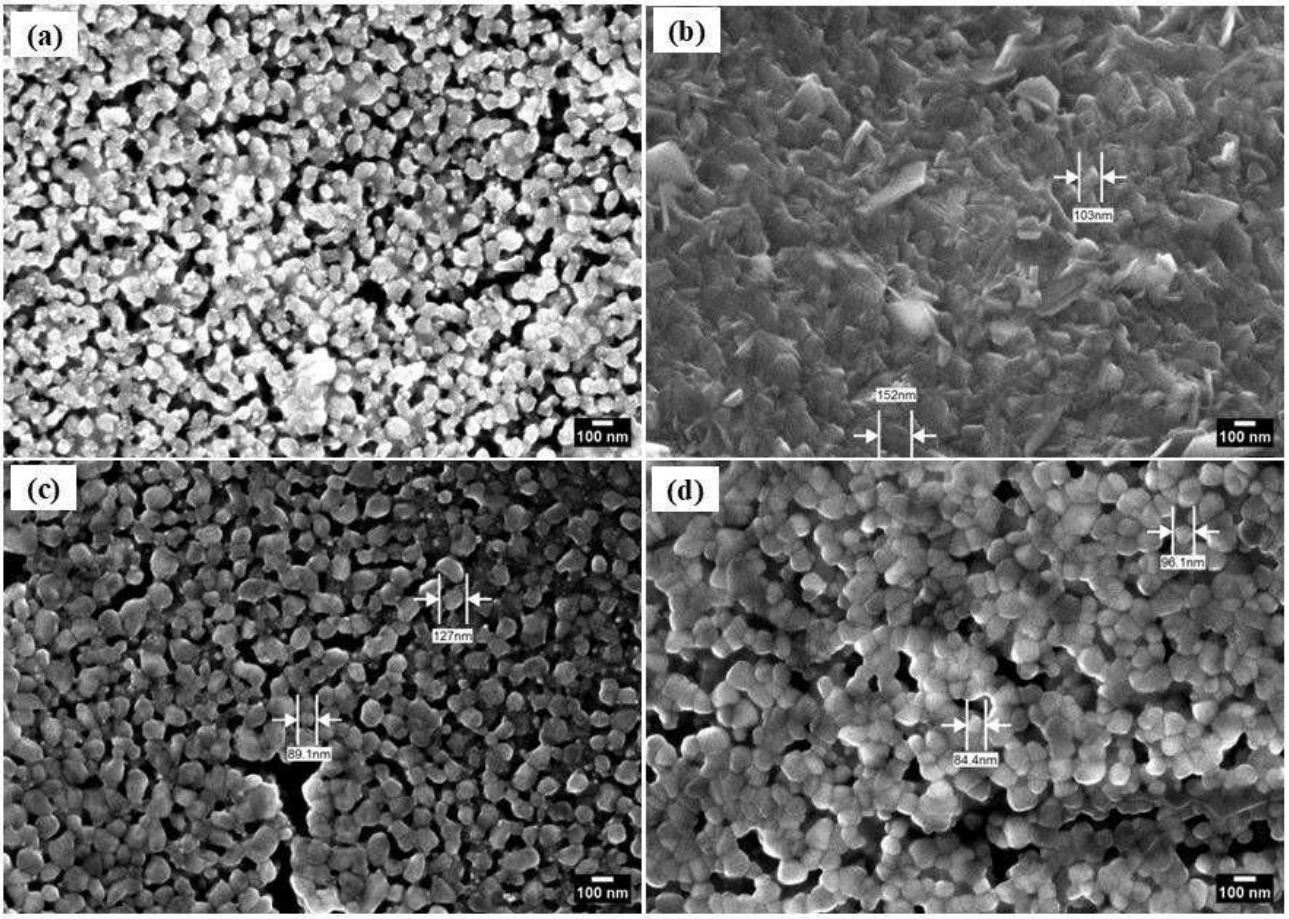

Figure 52(a- d). Images de Microscopie Électronique à Balayage MEB de a)FeCrAl/LSCF, b)FeCrAl/BSCF, c)FeCrAl/LNF et d)FeCrAl/LSCM après exposition à l'air à 700°C pendant 50 h.

III. Propriétés électriques

La méthode Van der Pauw a été utilisée pour mesurer la résistivité de l'échantillon à température ambiante. Un courant est injecté à travers deux contacts adjacents (contacts 1 et 2) et la tension est mesurée entre les deux autres contacts adjacents (contacts 3 et 4). Ce processus est répété en injectant un courant à travers différentes paires de contacts et en mesurant les tensions correspondantes, comme le montre la figure 53.

La résistivité est calculée à l'aide de la formule suivante :

$$\rho = \frac{(R_A+R_B)e}{2ln2}$$

Avec $R_A = V_{43}/I_{12}$; $R_B = V_{23}/I_{14}$; V : Tension; I : Courant, ρ : Résistivité (mm) et e : épaisseur de l'échantillon (mm).

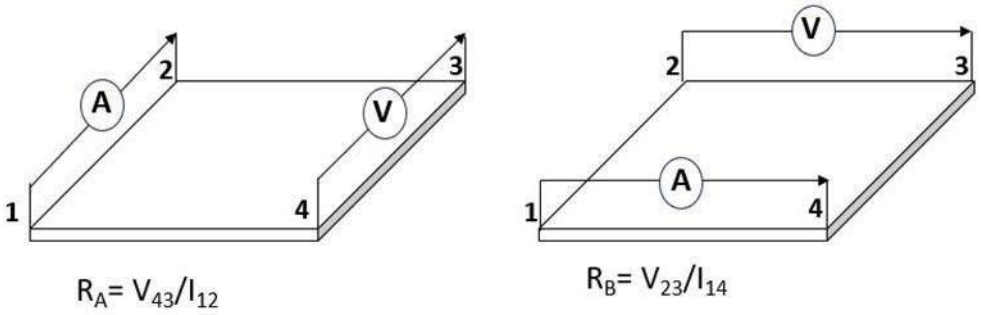

Figure 53. Principe de la méthode van der Pauw.

Les performances opérationnelles de la cellule MS-SOFC sont fortement influencées par la corrosion des supports métalliques. L'évolution des caractéristiques du support peut être quantifiée par des mesures telles que la conductivité, les propriétés thermomécaniques et les propriétés mécaniques. Dans notre travail, la résistivité du support FeCrAl à température ambiante est d'environ 15 $\times 10^{-6}$ Ω.m.

La figure 54 montre l'évolution de la résistivité DC, mesurée à l'ambiante, en fonction du traitement thermique à haute température appliqué aux échantillons. En effet, tous les échantillons ont été soumis à un traitement thermique à longue durée à 500, 600 ou 700°C, pendant 50 h sous air. Après refroidissement à température ambiante, la résistivité DC a été mesurée sur chaque échantillon par la méthode van der Pauw. Il est important de noter que ces mesures ont été répétées 8 fois. Les valeurs affichées sont donc la moyenne des 8 mesures

effectuées sur chaque échantillon. Pour les 3 oxydes LSCF, LNF et LSCM, la résistivité des substrats imprégnés reste inférieure à la valeur mesurée sur les substrats non imprégnés (FeCrAl non imprégné). En fait, la différence de résistivité pour les 3 oxydes LSCF, LNF et LSCM est très faible. Les valeurs sont proches. Pour 500°C, les valeurs de résistivité pour LSCF, LNF et LSCM sont d'environ 14,5 × 10^{-6} Ω.m, légèrement inférieures à la résistivité du FeCrAl non revêtu de (15,6) ×10^{-6} Ω. m [13]. Ces valeurs sont en bon accord avec les rapports précédents [13]. Cela montre une conductivité électrique améliorée grâce aux procédures de revêtement. En revanche, le support revêtu de BSCF présente une résistivité plus élevée d'environ 24 × 10^{-6} Ω.m à 500°C, ce qui signifie une conductivité très réduite. Cette valeur de résistivité plus élevée pour le BSCF est attribuée à sa cristallisation imparfaite, avec la présence de phases secondaires, comme souligné précédemment. Ces résultats suggèrent que le BSCF n'est pas une bonne option pour avoir opté pour l'imprégnation des supports FeCrAl car il nécessite sûrement une température de recuit plus élevée et n'est pas compatible avec la plage de fonctionnement du FeCrAl.

La résistivité des échantillons imprégnés de LSCF, LNF et LSCM a continué de diminuer à 600°C et 700°C, avec des valeurs allant de 14.10^{-6} Ω.m à 13,8 × 10^{-6} Ω.m. Ces valeurs sont inférieures à celles du support FeCrAl non revêtu, c'est-à-dire 15,60 × 10^{-6} Ω.m et 16,60 × 10^{-6} Ω.m à 600°C et 700°C, respectivement, rapportées dans les études précédentes [13]. Par conséquent, il est évident que l'imprégnation du support FeCrAl a affecté la résistivité. En conséquence, la conductivité globale a été améliorée, même après une longue exposition à l'air à haute température. Dans nos travaux de recherche précédents (thèse de S. Belakry), nous avons observé l'évolution de supports métalliques, qui ont été exposés à un traitement thermique à différentes températures pendant une longue durée (50 h) [13]. En conséquence, la résistivité a augmenté, ce qui est attribué à l'oxydation du support FeCrAl non revêtu en présence d'air. Cependant, dans le cas de supports FeCrAl imprégnés avec des solutions sol-gel, la résistivité reste stable quelle que soit la température et les longues heures de chauffage. Ce comportement indique clairement que le support métallique a été protégé par imprégnation contre l'oxydation et la corrosion à des températures plus élevées. Il a été observé que les revêtements LSCF, LNF et LSCM améliorent significativement les performances électriques des supports FeCrAl à des températures élevées. De plus, la protection contre la corrosion à haute température est très efficace car la valeur de résistivité reste stable et inférieure à la valeur de référence du support FeCrAl non revêtu. Par conséquent, il est suggéré que les solutions LSCF, LNF et LSCM peuvent être utilisées pour imprégner des supports poreux FeCrAl dédiés aux cellules MS-IT-

SOFC. Néanmoins, comme le montrent les micrographies MEB, FeCrAl/LSCM a révélé une distribution inhomogène de la couche d'oxyde de revêtement avec une agglomération du matériau de revêtement entre les fibres métalliques. Ainsi, en considérant tous ces résultats présentés, nous avons décidé de ne conserver que LSCF et LNF pour nos futurs développements, c'est-à-dire pour l'imprégnation de supports poreux FeCrAl dédiés à nos cellules MS-SOFC. En complément de la discussion précédente, nous souhaitons souligner que le support FeCrAl est constitué de fibres micrométriques compactées. Cet arrangement de fibres se comporte différemment d'un alliage massif. Ainsi, les variations de résistivité de nos supports métalliques dépendent de la microstructure poreuse et de l'imprégnation. En fonction de la microstructure du support, le courant électrique suit des chemins entièrement distincts. Dans le métal massif, deux caractéristiques différentes sont à souligner : le courant continu circule uniformément dans toute la section de l'échantillon ; une couche protectrice ne peut être déposée qu'à la surface de l'échantillon. Dans une structure poreuse composée de fibres micrométriques compactées, la conductivité de l'échantillon dépendra de plusieurs caractéristiques liées à la microstructure poreuse (taille des fibres, connectivité entre les fibres compactées et densité). Par conséquent, le chemin du courant dans une telle microstructure diffère grandement de celui du FeCrAl massif. Ainsi, pour ce type de structure poreuse, le revêtement par immersion agit comme une technique très efficace pour l'imprégnation de supports métalliques poreux.

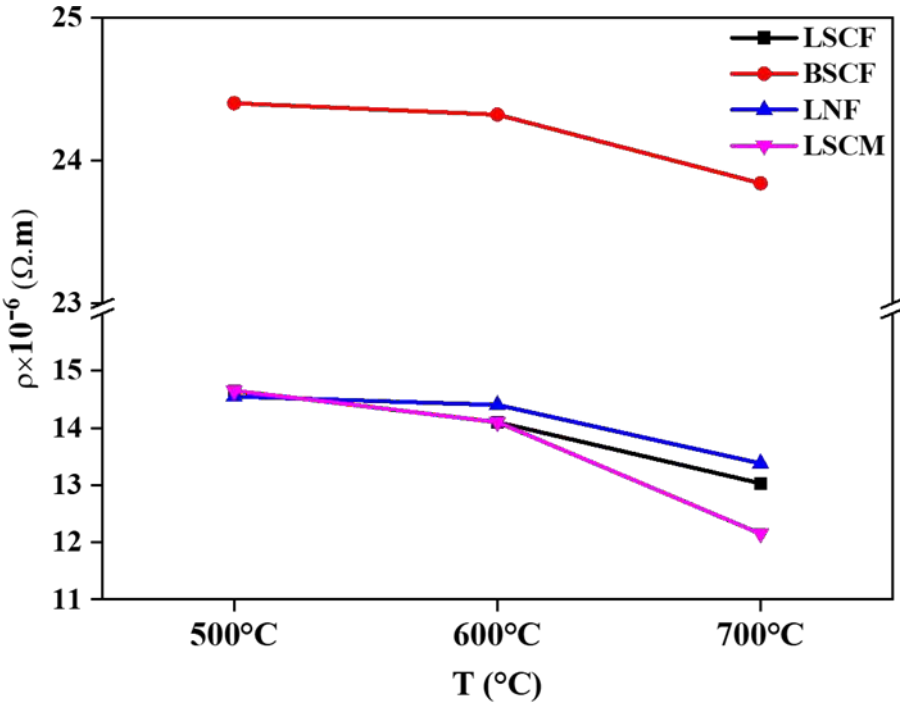

Figure 54. Evolution de la résistivité de FeCrAl/LSCF, FeCrAl/BSCF, FeCrAl/LNF et FeCrAl/LSCM après exposition à l'air à 500°C, 600°C et 700°C pendant 50h.

Conclusion :

En résumé, quatre oxydes pérovskites différents, à savoir les poudres $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_3$ (LSCF), $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_3$ (BSCF), $LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O_3$ (LNF) et $La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,5}Mn_{,.5}O_3$ (LSCM), ont été synthétisés par la méthode de Pechini. Les supports poreux en FeCrAl ont été enduits par immersion dans la solution sol-gel de ces matériaux, puis recuits pour obtenir des couches d'oxyde. Pour étudier l'effet de l'oxydation et de la corrosion sur nos supports poreux, tous les échantillons imprégnés ont été soumis à une longue exposition à l'air, à différentes températures (500°C, 600°C et 700°C). Les caractérisations structurales, morphologiques et électriques ont été effectuées pour tous les supports imprégnés de LSCF, BSCF, LNF et LSCM. L'étude DRX révèle qu'une longue exposition à des températures élevées n'a pas généré d'interactions entre le support et la couche d'oxyde qui recouvre les fibres métalliques. En effet, seule la phase d'oxyde primaire a été observée pour LSCF, LNF et LSCM. Cependant, des phases secondaires (Ba, Sr) CO_3 ont été observées pour le BSCF en raison de conditions de recuit non optimisées. Les images MEB de FeCrAl/LSCF, FeCrAl/BSCF, FeCrAl/LNF et FeCrAl/LSCM montrent que les supports FeCrAl revêtus de LSCF et de LNF présentent des fibres revêtues de manière homogène, tandis que les revêtements BSCF et LSCM présentent des agglomérations. Comme l'application MS-SOFC du support métallique étudié peut être influencée de manière significative par le mécanisme de corrosion à haute température, la caractérisation électrique a été réalisée à température ambiante pour tous les échantillons. Les valeurs les plus basses ont été mesurées sur les échantillons exposés à 700°C pendant 50 h : ~ 13,03 × 10^{-6} Ω.m, ~ 23,84 × 10^{-6} Ω.m, ~ 13,38 × 10^{-6} Ω.m, et ~ 12,15 × 10^{-6} Ω.m, pour FeCrAl/LSCF, FeCrAl/BSCF, FeCrAl/LNF, et FeCrAl/LSCM, respectivement. La conductivité des supports FeCrAl/LSCF, FeCrAl/LNF et FeCrAl/LSCM a augmenté par rapport au support FeCrAl non revêtu après une exposition à des températures élevées. La protection contre la corrosion à haute température est donc très efficace car la valeur de résistivité est restée inférieure à la valeur de référence, c'est-à-dire la valeur de résistivité du support FeCrAl brut non traité, quelle que soit la température pendant l'exposition. De plus, le revêtement des fibres par une couche d'oxyde conducteur a permis de diminuer la valeur de résistivité du support imprégné. La meilleure qualité de revêtement a été observée sur le support FeCrAl imprégné avec les solutions sol-gel LSCF et LNF en raison de l'homogénéité de l'imprégnation et de la conductivité élevée des échantillons concernés. L'approche de revêtement par immersion, étudiée dans cette thèse, est un outil prometteur pour protéger les

fibres des supports métalliques poreux contre la corrosion coté air et augmenter la durée de vie des MS- IT-SOFC.

Annexes :

- **Diffraction des Rayons X :**

Pour étudier la cristallisation des poudres et identifier les phases associées, les échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX). Les diagrammes XRD ont été obtenus à l'aide de deux diffractomètres différents. Pour les poudres, la DRX a été réalisée par un diffractomètre Brüker D8 Advance équipé d'une anode en cuivre émettant un rayonnement Cu Kα (λ_Cu Kα = 1,5406 Å) dans une plage angulaire de $20° \leq 2\theta \leq 80°$ avec un pas de $\Delta(2\theta) = 0{,}02°$. Pour les échantillons imprégnés dans les solutions sol-gel, nous avons utilisé un diffractomètre Rigaku Smartlab (figure55), muni d'une anode rotative (Cu, 9 kW, 45 kV, 200 mA). Le détecteur a été conçu pour diminuer la fluorescence due au fer (dans l'échantillon) en utilisant la discrimination énergétique. La collecte des données a été effectuée avec une vitesse d'acquisition par pas de 0,01°, sur une plage de 20° à 90°, à température ambiante et sous air. Les différentes phases ont été identifiées à l'aide du logiciel HighScore Plus.



Figure 55. Diffractomètre Rigaku Smartlab (UCCS, Centrale Lille)

- **Microscopie Electronique à Balayage :**

Pour les images de la microstructure, le microscope électronique à balayage JEOL JSM-7100F a été utilisé avec une tension d'accélération de 15 kV. L'examen des images à grande échelle a été effectué à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB). Les images ont été prises

avec un MEB Hitachi (S-3400N) (figure 56) à une tension d'accélération de 15 kV. L'analyse EDX a été réalisée à l'aide du système de détection Bruker QUANTAX (3x XFLASH 6130). Pour examiner les effets des différents revêtements par immersion utilisant diverses solutions d'oxyde sol-gel sur des supports métalliques, les microstructures ont induit des modifications de surface, telles que la formation de couches de croissance d'oxyde.

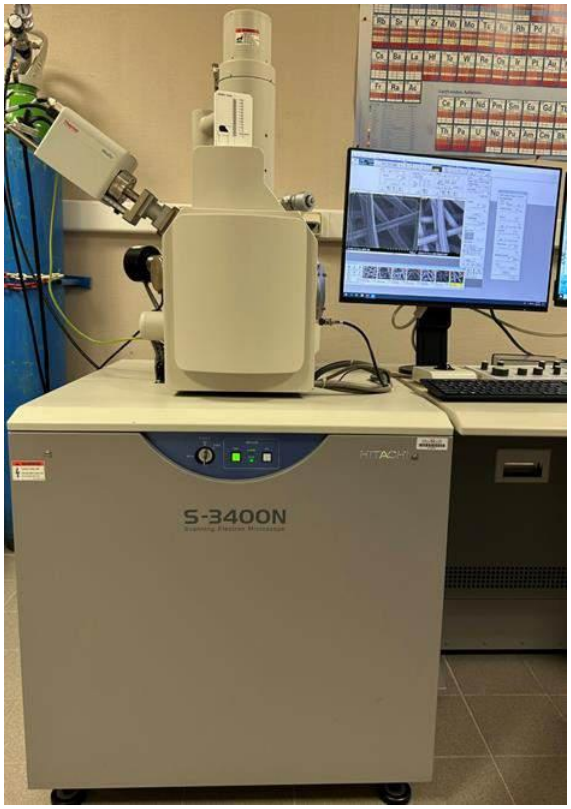

Figure 56. Microscope électronique à balayage Hitachi (S-3400N)

Bibliographie

[1] J. Mao, E. Wang, H. Wang, M. Ouyang, Y. Chen, H. Hu, L. Lu, D. Ren, Y. Liu, Progress in metal corrosion mechanism and protective coating technology for interconnect and metal support of solid oxide cells, Renew. Sustain. Energy Rev. 185 (2023) 113597. https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113597.

[2] A. Kruk, A. Adamczyk, A. Gil, S. Kąc, J. Dąbek, M. Ziąbka, T. Brylewski, Effect of Co deposition on oxidation behavior and electrical properties of ferritic steel for solid oxide fuel cell interconnects, Thin Solid Films 590 (2015) 184–192. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.07.023.

[3] X. Zhang, H.L. Zhang, X.G. Yang, C.L. Zeng, Evaluation of electroplated Co-Cu metallic coatings for intermediate-temperature solid oxide fuel cells, Int. J. Hydrog. Energy 43 (2018) 22458–22466. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.103.

[4] Z. Yang, G. Xia, J.W. Stevenson, $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$ Spinel Protection Layers on Ferritic Stainless Steels for SOFC Interconnect Applications, Electrochem. Solid-State Lett. 8 (2005) A168. https://doi.org/10.1149/1.1854122.

[5] N. Hosseini, M.H. Abbasi, F. Karimzadeh, G.M. Choi, Development of $Cu_{1.3}Mn_{1.7}O_4$ spinel coating on ferritic stainless steel for solid oxide fuel cell interconnects, J. Power Sources 273 (2015) 1073–1083. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.10.017.

[6] B. Hua, W. Zhang, J. Wu, J. Pu, B. Chi, L. Jian, A promising $NiCo_2O_4$ protective coating for metallic interconnects of solid oxide fuel cells, J. Power Sources 195 (2010) 7375–7379. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.05.031.

[7] A. Magrasó, H. Falk-Windisch, J. Froitzheim, J.-E. Svensson, R. Haugsrud, Reduced long term electrical resistance in Ce/Co-coated ferritic stainless steel for solid oxide fuel cell metallic interconnects, Int. J. Hydrog. Energy 40 (2015) 8579–8585. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.04.147.

[8] Y. Pan, S. Geng, G. Chen, F. Wang, $CuFe_2O_4$/CuO coating for solid oxide fuel cell steel interconnects, Int. J. Hydrog. Energy 46 (2021) 22942–22955. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.04.117.

[9] S. Geng, Y. Pan, G. Chen, F. Wang, $CuFe_2O_4$ protective and electrically conductive coating thermally converted from sputtered CuFe alloy layer on SUS 430 stainless steel interconnect, Int. J. Hydrog. Energy 44 (2019) 9400–9407. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.117.

[10] Y.T. Yu, J.H. Zhu, Communication—Reactive Sintering of a $CoFe_2O_4$ Coating on Ferritic Stainless Steels for SOFC Interconnect Application, J. Electrochem. Soc. 165 (2018) F297. https://doi.org/10.1149/2.0521805jes.

[11] X. Ren, W. Bao, Influence of Post-Treatment on the Performances of Plasma Spraying $La_{0.8}Sr_{0.2}CrO_3$ Coating Layer on Ferritic Stainless Steel as Interconnects for Solid Oxide Fuel Cells, Asian J. Chem. 26 (2014) 1816–1818. https://doi.org/10.14233/ajchem.2014.17365.

[12] M. Stange, C. Denonville, Y. Larring, A. Brevet, A. Montani, O. Sicardy, J. Mougin, P.O. Larsson, Improvement of corrosion properties of porous alloy supports for solid oxide fuel cells, Int. J. Hydrog. Energy 42 (2017) 12485–12495. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.03.170.

[13] S. Belakry, A. Rolle, E. Capoen, R. Vannier, D. Fasquelle, Characterization of Stainless-Steel Grids Dedicated to Cost-Effective Metal-Supported IT-SOFC, ECS J. Solid State Sci. Technol. 11 (2022) 023014. https://doi.org/10.1149/2162-8777/ac557c.

[14] A.M. Huntz, L. Maréchal, B. Lesage, R. Molins, Thermal expansion coefficient of

alumina films developed by oxidation of a FeCrAl alloy determined by a deflection technique, Appl. Surf. Sci. 252 (2006) 7781–7787. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.08.116.

[15] C. Jin, J. Liu, W. Guo, Y. Zhang, Electrochemical characteristics of an $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$–$La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ multi-layer composite cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells, J. Power Sources 183 (2008) 506–511. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.05.049.

[16] S.P. Jiang, A comparison of O_2 reduction reactions on porous (La,Sr)MnO_3 and (La,Sr)(Co,Fe)O_3 electrodes, Solid State Ion. 146 (2002) 1–22. https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00997-3.

[17] J. Liu, A.C. Co, S. Paulson, V.I. Birss, Oxygen reduction at sol–gel derived $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ cathodes, Solid State Ion. 177 (2006) 377–387. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.11.005.

[18] Z. Xie, X. Feng, T. Zhang, Z. Wang, Y. Li, T. Chen, Improved thermal expansion and electrochemical performance of $La_{1-x}Sr_xFe_{0.7}Ni_{0.3}O_{3-\delta}$ cathodes for intermediate-temperature SOFCs, Solid State Sci. 108 (2020) 106356. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106356.

[19] B. Fan, J. Yan, X. Yan, The ionic conductivity, thermal expansion behavior, and chemical compatibility of $La_{0.54}Sr_{0.44}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ as SOFC cathode material, Solid State Sci. 13 (2011) 1835–1839. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2011.07.007.

[20] S. Sun, Z. Cheng, $SrCo_{0.8}Nb_{0.1}Ta_{0.1}O_{3-\delta}$ Based Cathodes for Electrolyte-Supported Proton-Conducting Solid Oxide Fuel Cells: Comparison with $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ Based Cathodes and Implications, J. Electrochem. Soc. 167 (2020) 024514. https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab6bba.

[21] X. Xu, C. Su, Z. Shao, Fundamental Understanding and Application of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ Perovskite in Energy Storage and Conversion: Past, Present, and Future, Energy Fuels 35 (2021) 13585–13609. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c02111.

[22] S. Li, Z. Lü, X. Huang, B. Wei, W. Su, Thermal, electrical, and electrochemical properties of Lanthanum-doped $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$, J. Phys. Chem. Solids 68 (2007) 1707–1712. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.04.014.

[23] T. Zhang, H. Chen, C. Xiao, P. Qiu, H. Qi, B. Tu, Comparative investigation of composition, microstructure and property influences on electrocatalysis of two representative cathodes: $BaCo_{0.4}Fe_{0.4}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ versus $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$, J. Electroanal. Chem. 975 (2024) 118735. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2024.118735.

[24] R. Chiba, F. Yoshimura, Y. Sakurai, An investigation of $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$ as a cathode material for solid oxide fuel cells, Solid State Ion. 124 (1999) 281–288. https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00222-2.

[25] R. Chiba, F. Yoshimura, Y. Sakurai, Properties of $La_{1-y}Sr_yNi_{1-x}Fe_xO_3$ as a cathode material for a low-temperature operating SOFC, Solid State Ion. 152–153 (2002) 575–582. https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00374-0.

[26] H. Orui, K. Watanabe, R. Chiba, M. Arakawa, Application of LaNi (Fe) O 3 as SOFC Cathode, J. Electrochem. Soc. 151 (2004) A1412. https://doi.org/10.1149/1.1779628.

[27] R.K. Lenka, P.K. Patro, J. Sharma, T. Mahata, P.K. Sinha, Evaluation of $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ protective coating on ferritic stainless steel interconnect for SOFC application, Int. J. Hydrog. Energy 41 (2016) 20365–20372. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.08.143.

[28] S. Zha, P. Tsang, Z. Cheng, M. Liu, Electrical properties and sulfur tolerance of $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{1-x}Mn_xO_3$ under anodic conditions, J. Solid State Chem. 178 (2005) 1844–1850. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.03.027.

[29] B. Fan, J. Yan, X. Yan, The ionic conductivity, thermal expansion behavior, and chemical compatibility of $La_{0.54}Sr_{0.44}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ as SOFC cathode material, Solid State Sci. 13 (2011) 1835–1839. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2011.07.007.

[30] K. Dumaisnil, Élaboration et caractérisations de matériaux de cathode et d'électrolyte pour pile à combustible à oxyde solide, phdthesis, Université du Littoral Côte d'Opale, 2015. https://theses.hal.science/tel-01333241 (accessed October 23, 2024).

[31] R. Campana, R.I. Merino, A. Larrea, I. Villarreal, V.M. Orera, Fabrication, electrochemical characterization and thermal cycling of anode supported microtubular solid oxide fuel cells, J. Power Sources 192 (2009) 120–125. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.12.107.

[32] K.H. Tan, H.A. Rahman, H. Taib, $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$-$Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$ carbonate perovskite coating on ferritic stainless steel interconnect for low temperature solid oxide fuel cells, Mater. Chem. Phys. 254 (2020) 123433. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123433.

[33] E. A Lee, S. Lee, H.J. Hwang, J.-W. Moon, Sol–gel derived $(La_{0.8}M_{0.2})CrO_3$ (MCa, Sr) coating layer on stainless-steel substrate for use as a separator in intermediate-temperature solid oxide fuel cell, J. Power Sources 157 (2006) 709–713. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.12.030.

Chapitre III :

Etudes des anodes et cathodes supports et réalisation des électrodes

Chapitre III : Etudes des anodes et cathodes supports et réalisation des électrodes

I. Réalisation et étude de l'anode support :

En général, la principale difficulté rencontrée lors de la création d'une couche anodique sur une base métallique poreuse consiste à s'assurer que la température de frittage de l'anode reste inférieure à 900°C. Cette contrainte de température est cruciale pour prévenir la corrosion du substrat métallique et minimiser les interactions potentielles entre le substrat et l'anode. Le support FeCrAl sans revêtement présente une bonne résistance à la corrosion jusqu'à 900°C sous air et jusqu'à 800°C dans une atmosphère d'hydrogène (H_2). Cela a été démontré au laboratoire UDSMM en 2022 dans la thèse de S. Belakry.

Dans notre étude, nous avons choisi le support FeCrAl imprégné dans la solution LNF (FeCrAl/LNF) comme support anodique (placé du côté anode dans la pile MS-SOFC), comme démontré dans les études présentées dans le chapitre II. Ce choix s'explique par sa résistance élevée à la corrosion sous air (test sous hydrogène non réalisé à cause de la quantité trop importante d'hydrogène requise), sa qualité supérieure d'enrobage et sa conductivité électrique importante.

Durant le processus de dépôt des couches anodiques sur des supports FeCrAl imprégnés par des solutions sol-gel LNF, plusieurs problèmes et contraintes expérimentales ont été constatés, influant sur la qualité des dépôts des encres NiO et NiO-CGO sur les supports anodiques (FeCrAl/LNF). On peut citer par exemple les traces de tamis sur la surface anodique (figure 57).

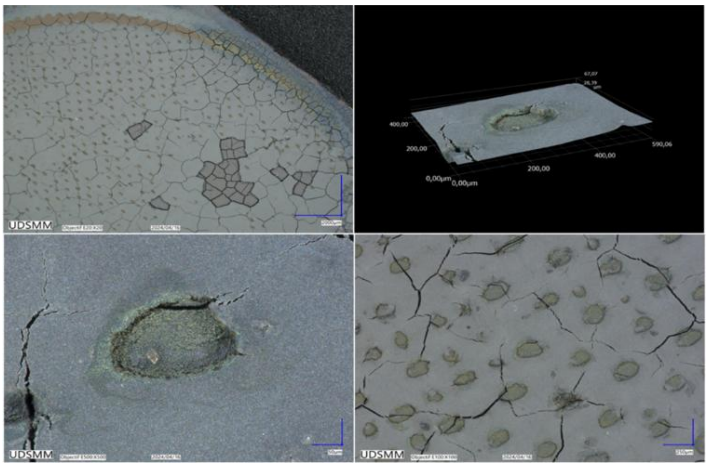

Figure 57. Image de microscopie optique de la surface anodique NiO-CGO

Pour cela, nous avons dû modifier à plusieurs reprises le réglage de la sérigraphie, tester différents tamis, afin d'optimiser le dépôt (Figure 58).

Dans cette partie, l'attention est portée sur l'obtention d'une surface uniforme et lisse pour l'anode. À cet effet, l'amélioration de la procédure de préparation du support d'anode a été étudiée à travers deux approches distinctes.

- Optimisation de la porosité du support métallique
- Optimisation des conditions de frittage du NiO-CGO



Figure 58. Schéma d'anode support FeCrAl/LNF/NiO-NiO-CGO

I.1. Optimisation de la surface de l'anode support :

L'optimisation de la surface de l'anode support a été réalisée sur des cellules symétriques (support FeCrAl non imprégné) en faisant varier quelques paramètres comme la forme de la cellule et la rugosité, en conservant les mêmes encres de nickel NiO et cermet NiO-CGO :

Au départ, sur des cellules de forme carrée (2*2cm), la sérigraphie a été utilisée pour déposer trois couches d'encre de NiO, suivies de deux couches composées de NiO (60 %) et de CGO (40 %), sur le substrat métallique poreux imprégné FeCrAl dans la solution d'oxyde LNF. Les encres NiO et NiO-CGO ont été fournies par Fiaxell (Suisse). Chaque couche a été séchée pendant 10 minutes à 80°C, puis pendant 10 minutes supplémentaires à 120°C pour éliminer partiellement les solvants. Ensuite, les revêtements ont subi une heure de pyrolyse à 500°C pour éliminer les composants organiques (plastifiant, liant, etc.) présents dans l'encre. Pour éviter l'oxydation des substrats, l'anode a été frittée pendant deux heures à 800°C en présence de gaz H_2.

Après le frittage et la réduction des échantillons, une observation au microscope électronique à balayage a été effectuée.

Les images MEB (figure 59 : a, b) montrent qu'il y a des traces apparentes de fibres métalliques ainsi que des rugosités et des fissures considérables dans la couche anodique. La porosité du

support métallique, et sa dilatation thermique, semblent être à l'origine de ces fissures, plutôt que la qualité de l'encre. En effet le support et les couches à base de nickel ont des coefficients de dilatation différents. Nous rappelons que les valeurs de CTE (coefficient de dilatation thermique) de FeCrAl est 10,6 $\times 10^{-6}$ K^{-1} et celui de NiO-CGO est de l'ordre de 13,5$\times 10^{-6}$ K^{-1} entre 500 et 700°C [1].

Trois phases dans le processus de fabrication de l'anode ont été introduites pour résoudre ce problème. Dans un premier temps, quatre couches de NiO ont été déposées par sérigraphie, avec des temps de séchage alternés de dix minutes à 80°C et 120°C. Ensuite, une pyrolyse a été réalisée sous air pendant une heure à 500°C, puis un frittage/réduction a été effectué dans un environnement H_2 pendant deux heures à 800°C. Du papier de verre (papier abrasif au SiC) à grain très fin (2000) a été utilisé pour lisser la surface au cours de l'étape suivante. Le NiO a été déposé de nouveau au cours de la troisième étape, suivie du NiO-CGO. Les procédures de séchage et de traitement thermique ont été les mêmes que pour la première étape. Finalement, les échantillons ont été soumis à un traitement thermique comprenant une heure de pyrolyse dans un environnement d'air à 500°C, suivie de deux heures de frittage ou de réduction dans un environnement d'hydrogène à 800°C.

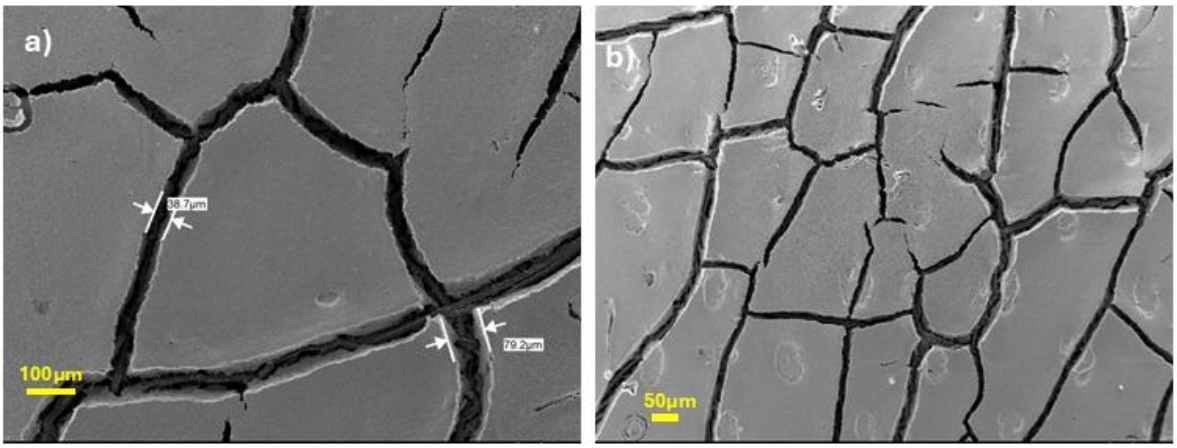

Figure 59. Images de microscopie électronique à balayage de dépôts de NiO-CGO déposés sur FeCrAl/LNF par sérigraphie : a, b) dépôt sans polissage

Les images MEB (figure 60 : a, b) montrent que les fissures présentes sur la surface de l'anode peuvent être diminuées en polissant le dépôt initial de nickel (NiO) mais elles ne disparaissent pas complètement. L'approche envisagée consiste à remplir les pores à l'intérieur des supports (distance inter-fibres) en appliquant quatre couches de NiO, au lieu des trois initiales.

Néanmoins, le processus de polissage révèle que l'intégrité d'origine du dépôt de NiO-CGO est compromise, car une perte de matériau se produit, entraînant un changement de la surface même avec un polissage léger. De plus, cette perte n'est pas uniforme sur la totalité de la surface, ce qui indique un manque de contrôle du processus de polissage sur l'ensemble de la surface. Ce problème peut être attribué au frittage du NiO-CGO, car on observe qu'à 800°C, les particules de poudre de NiO-CGO ne parviennent pas à s'agglomérer ou à fusionner complètement, laissant la surface poudreuse même après avoir subi un traitement thermique à cette température.

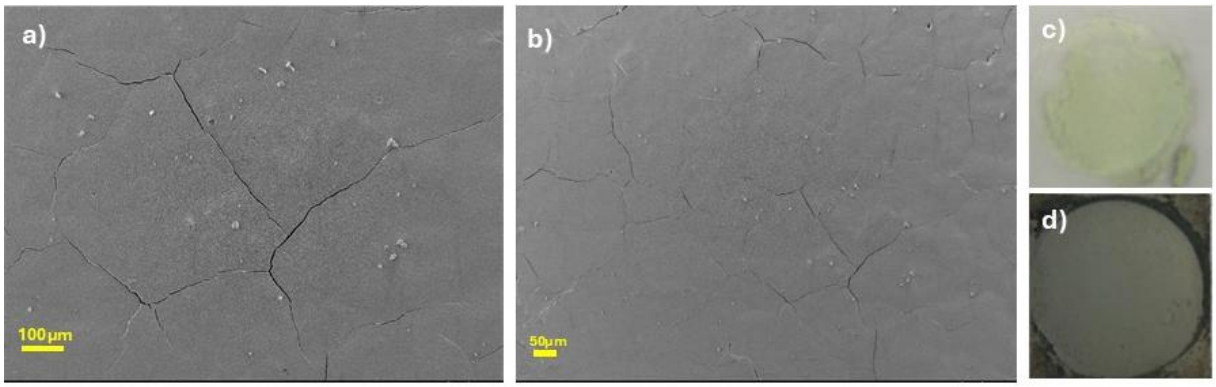

Figure 60. Images de microscopie électronique à balayage de dépôts de NiO-CGO déposées sur FeCrAl/LNF par sérigraphie : a, b) dépôt avec polissage

Ensuite, l'optimisation de l'état de surface a été envisagée à travers deux solutions possibles.

- ✓ Optimisation de la porosité du support métallique
- ✓ Optimisation des conditions de frittage de la couche NiO-CGO

I.1.a. Optimisation de la porosité du support métallique :

Il est établi que la porosité a un impact sur le processus de frittage et sa réduction peut le modifier de diverses façons. Par conséquent, on suppose que l'optimisation de la porosité de support va impacter directement l'amélioration de son état de surface même après le dépôt de NiO-CGO. En effet, la réduction de la porosité des supports métalliques peut améliorer la densité, la résistance mécanique, ainsi que réduire les défauts et favoriser une meilleure densification.

Le support métallique brut (sans revêtement ou imprégnation) présente une porosité très élevée, d'environ 71 % (donnée BEKAERT Corp). Pour réduire sa porosité on a utilisé une technique

très simple qui consiste à presser le support à 5 Tonnes pendant une à deux minutes (presse uniaxiale).

Dans cette étape, des échantillons de forme circulaire, de diamètre 20 mm, ont été découpés pour réduire les risques de déformation lors du dépôt. Cette démarche était nécessaire car les échantillons de forme carrée présentaient des problèmes de déformation importante dans les angles lors des traitements thermiques.

Comme le montre la figure 61, l'épaisseur du FeCrAl brut (sans imprégnation) avant le pressage est de 0,686 mm, tandis qu'après pressage, elle est réduite à 0,330 mm.

L'image MEB (figure 62) révèle qu'après le pressage de l'échantillon sous une force de 5 tonnes, la structure conserve une porosité notable au niveau du support métallique et des fibres micrométriques. Les fibres, bien que compactées, n'ont pas été entièrement densifiées, ce qui laisse des espaces inter-fibres visibles (figure 63). Cette porosité est essentielle pour la diffusion de gaz. Le maintien de cette structure poreuse suggère que le pressage n'a pas provoqué de fusion ou d'effondrement des fibres, permettant ainsi au support FeCrAl de conserver ses propriétés mécaniques.

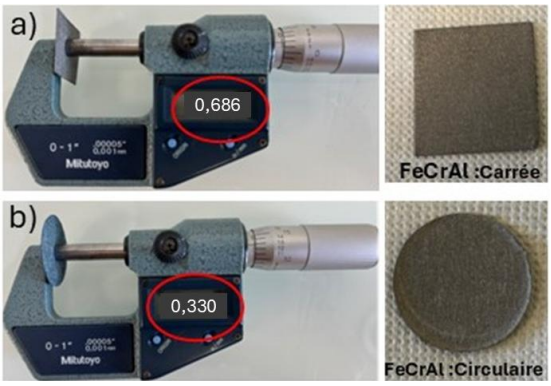

Figure 61. Photos réelles indiquant les épaisseurs de FeCrAl brut : a) avant pressage de 0,68 *mm b) après pressage de 0,33 mm*

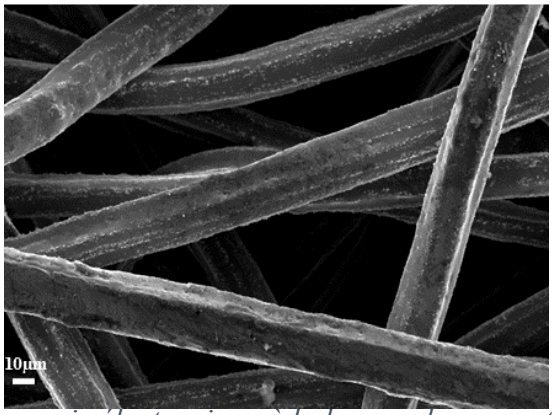

Figure 62. Image de microscopie électronique à balayage de support métallique FeCrAl après le pressage à 5 Tonnes

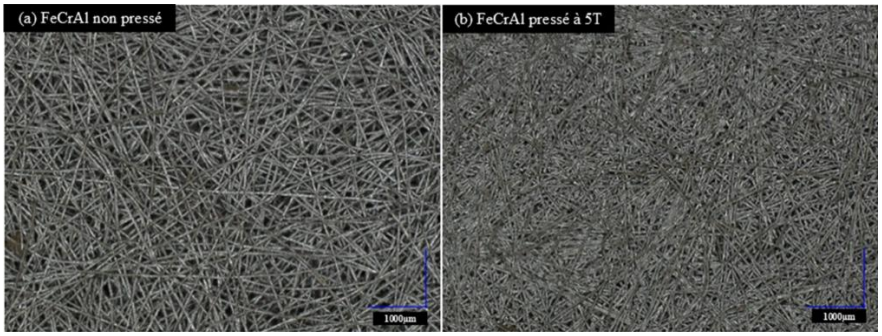

Figure 63. Image de microscopie optique de FeCrAl brut : a) avant pressage

I.1.b. Optimisation des conditions de frittage de la couche NiO-CGO :

D'après les résultats de traitement thermique des cellules anodiques mentionnés dans le premier paragraphe (I), ainsi que sur la majorité des publications traitant de la fabrication de cellules SOFC contenant de la cérine stabilisée, qui utilisent des températures de frittage variant entre 1100°C et 1400°C [2,3], trois essais de frittage ont été réalisés à 1000°C, 1100°C et 1200°C, en tenant compte de la résistance thermique du support FeCrAl sous air. Pour optimiser le frittage du NiO-CGO, nous avons adopté une rampe de 5°C.min^{-1} pour le chauffage, avec un palier d'une heure à chaque température.

Après ces essais de frittage, il a été observé que la surface du NiO-CGO est devenue nettement plus fissurée. De plus, les supports FeCrAl se sont révélés très déformés et cassables, ce qui compromet leur intégrité mécanique. Ces résultats suggèrent que les conditions de frittage appliquées ne permettent pas de préserver la stabilité structurelle des couches anodiques et des supports FeCrAl. Le fait qu'ils soient cassants après ces traitements au-delà de 1000°C démontrent qu'ils se sont fortement oxydés. Il faut donc faire un ajustement des paramètres de frittage pour améliorer la qualité finale de dépôt.

Les figures 64 et 65 montrent les analyses DRX des échantillons anodiques, sur les faces sans dépôt de NiO-CGO, traités à 1100°C et 1200°C respectivement. A 1100°C (Figure 64) Les petits pics qui apparaissent en amont des pics intenses sont dus à l'émission de la raie Lα de tungstène. Le FeCrAl imprégné dans le LNF (FeCrAl/LNF) forme une couche d'alumine Al_2O_3. En général, les alliages à base d'aluminium développent une fine couche protectrice d'alumine (Al_2O_3) lors de leur oxydation. Cette couche de passivation est continue, adhérente, et se caractérise par une faible vitesse de croissance, permettant l'utilisation des alliages

FeCrAl à très haute température [4]. Wood et al [5] et R. Prescott et al[6] ont observé que la formation de la phase α de l'alumine débute à partir de 800°C. L'étude de Zhang et al. [7 sur les alliages Fe-10Al montre qu'à 1000°C, sous une atmosphère d'oxygène, une couche d'alumine (Al_2O_3) se forme initialement.

A 1200°C, d'autres couches d'oxyde se forment. L'alliage FeCrAl imprégné dans LNF forme une couche d'oxyde Fe_2O_3 avec des pics clairement visibles dont les intensités dépassent parfois 20000 u.a. (figure 65). On peut déduire que la couche d'oxyde est épaisse. Atlas et Sumida ont étudié les alliages Fe-Al-O[6,8] et ils concluent que les seules phases oxydes qui peuvent exister à des températures allant jusqu'à 1250°C sont FeO (wüstite), Fe_3O_4 (magnétite), Fe_2O_3 (hématite), $FeA1_2O_4$ (her-cynite), et $A1_2O_3$ (alumine).

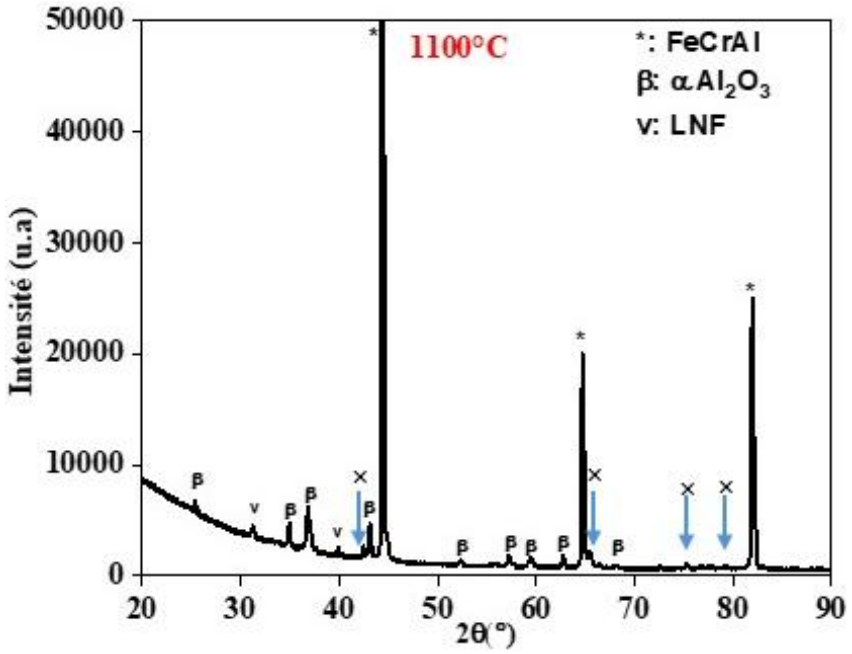

Figure 64. Diffractogramme du support anodique FeCrAl/LNF fritté à 1100°C, sur la face sans dépôt de NiO-CGO (×), issu de l'émission de la raie Lα de tungstène

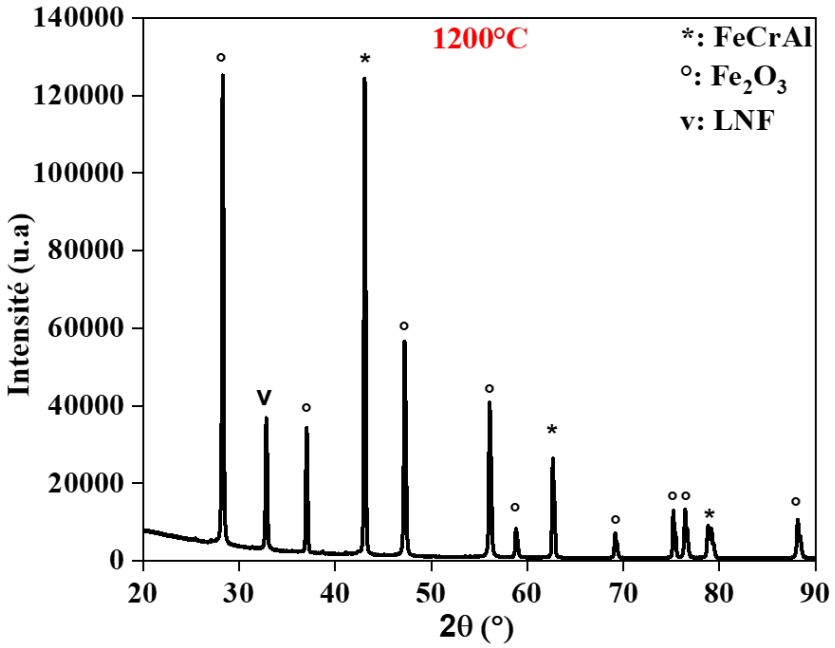

Figure 65. Diffractogramme du support anodique FeCrAl/LNF fritté à 1200°C, sur la face sans dépôt de NiO-CGO

Les images MEB (figure 66) de la surface anodique de la couche de NiO-CGO déposée sur FeCrAl imprégné dans du LNF, prises après frittage à des températures de 1000°C, 1100°C et 1200°C pendant 1h sous hydrogène, révèlent une dégradation progressive de la couche d'anode avec l'augmentation de la température. À 1000°C, les fissures observées sur la surface sont relativement petites, mesurant environ 3 µm. À 1100°C, on constate une augmentation significative de la taille des fissures, atteignant environ 8 µm, indiquant que des contraintes thermiques commencent à altérer significativement la structure de la surface. A 1200°C, la surface anodique montre une dégradation beaucoup plus marquée, avec des fissures de taille plus importante, variant entre 22 µm et 50 µm. Cette évolution indique que la montée en température entraîne une perte de cohésion structurelle accrue, probablement due aux contraintes thermomécaniques et à la dilatation thermique, augmentant ainsi la fragilité de la surface anodique.

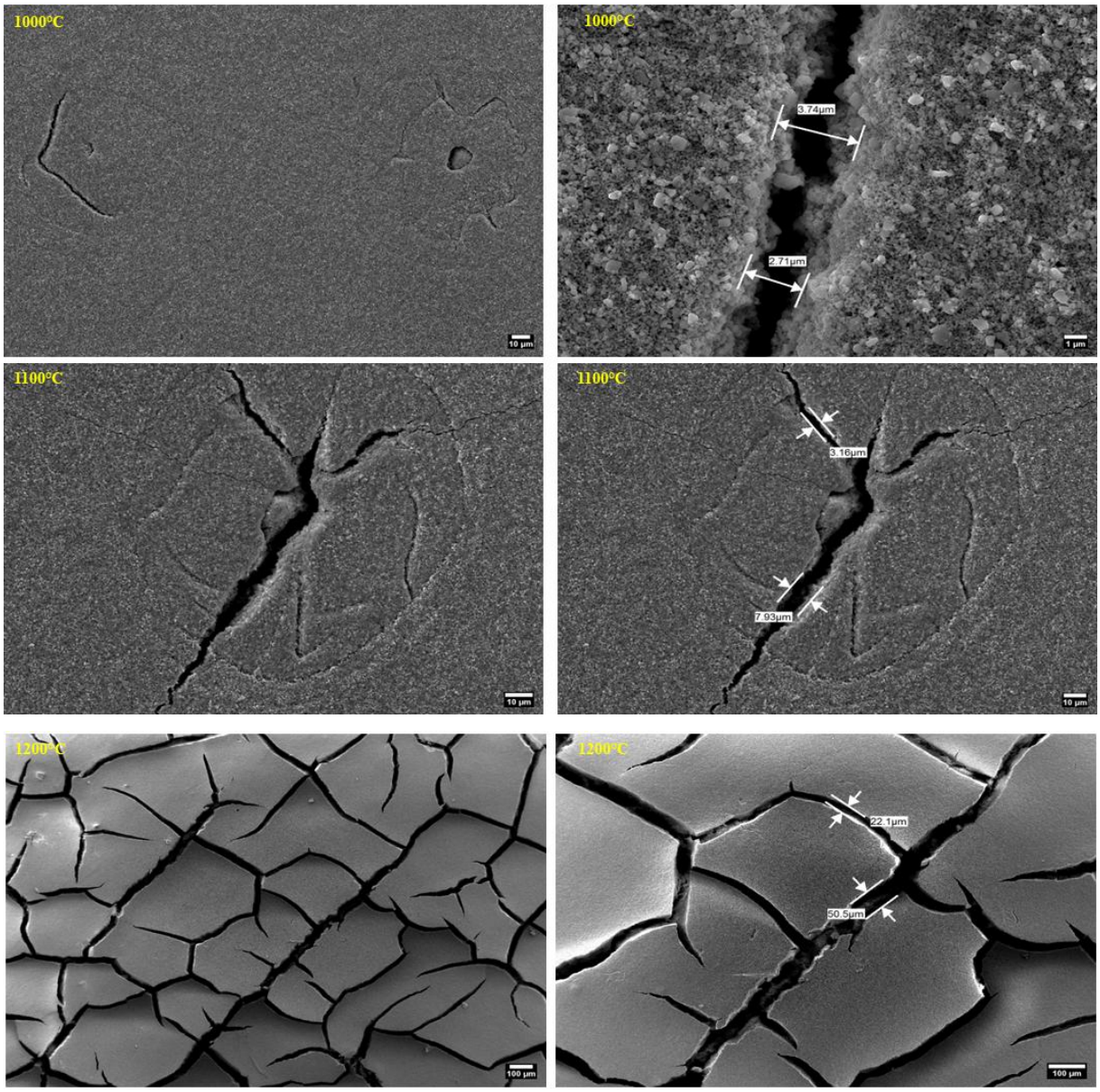

Figure 66. Images de microscopie électronique à balayage de la surface de la couche anodique Ni-CGO (déposée sur FeCrAl/LNF) à différentes températures pendant 1h.

Bien que l'augmentation de la température soit souvent envisagée comme une méthode d'optimisation du frittage, notamment pour le NiO-CGO, les résultats observés sur notre support FeCrAl tels que l'apparition de fissures importantes et la fragilisation de la structure montrent que cette approche n'est pas efficace dans ce cas. L'idée d'améliorer le frittage en augmentant la température doit être reconsidérée, car cela entraîne une fragilité mécanique accrue du support et une dégradation de ses propriétés mécaniques et électriques par forte oxydation.

I.2. Piste d'optimisation de la surface anodique NiO-CGO :

Comme évoqué dans ce chapitre (paragraphe 1), la principale difficulté lors de la fabrication d'une couche anodique sur une base métallique poreuse FeCrAl réside dans le maintien de la température de frittage de l'anode en dessous de 900°C sous hydrogène. En prenant en compte les résultats obtenus à différentes températures (1000°C, 1100°C et 1200°C), nous n'avons pas réussi à obtenir les propriétés mécaniques et morphologiques souhaitées pour la surface anodique FeCrAl/LNF/NiO-CGO.

L'objectif principal de ces optimisations était de permettre le dépôt d'un électrolyte très mince en oxyde de cérium dopé au gadolinium (CGO) (1-20 µm) par PVD (Physical Vapor Deposition) ou par dépôt chimique sol-gel, afin d'atteindre des performances élevées tout en minimisant les taux de dégradation [9].

En ce qui concerne l'optimisation de la surface anodique, le chauffage par micro-ondes occupe une place particulière dans les applications de traitement thermique, en se distinguant fondamentalement des méthodes de chauffage conventionnelles. Ces dernières reposent sur la transmission de l'énergie thermique à la surface du matériau par une source de chaleur externe, avec un transfert interne de chaleur par conduction. En revanche, le chauffage par micro-ondes résulte de l'interaction directe entre une onde électromagnétique et le matériau, interaction qui dépend des propriétés de ce dernier, permettant parfois un chauffage sélectif selon sa capacité à absorber les micro-ondes. Une autre spécificité des micro-ondes est leur capacité à pénétrer profondément dans la matière, transmettant ainsi l'énergie à l'ensemble du volume. Ce caractère volumique et direct du chauffage par micro-ondes présente des avantages importants, notamment en termes de réduction des coûts énergétiques et du temps de traitement. Contrairement au chauffage conventionnel, il permet de chauffer une masse thermique réduite, en limitant les éléments chauffants et l'isolation. En outre, la pénétration en volume peut offrir un chauffage plus homogène, permettant des vitesses de chauffage plus élevées. Ces caractéristiques ont motivé, dès la fin des années 60, l'étude de cette technologie pour le frittage des céramiques [10,11].

En plus de ses avantages économiques, le frittage par micro-ondes peut générer des microstructures plus fines, favorisant ainsi de meilleures propriétés mécaniques. De plus, le chauffage sélectif des micro-ondes permet de concentrer l'énergie thermique là où elle est la plus nécessaire, notamment dans les pièces constituées de matériaux ayant des interactions variées avec le rayonnement [12,13].

Gomasu et al. ont rapporté que, tandis que le BFO ($BiFeO_3$) se fritte généralement entre 850 et 900°C, le CTO ($CaTiO_3$) nécessite une température beaucoup plus élevée, autour de 1350°C, rendant difficile une bonne densification du mélange BFO-CTO par des méthodes conventionnelles. Des essais de frittage dans un four résistif, entre 1100 et 1280°C sur 4 heures, ont montré une amélioration progressive de la densité relative frittée (% RSD) pour des compositions de x = 0,6, 0,7, et 0,8, avec une augmentation respective de 84 % à 93 %, 72 % à 90 %, et 68 % à 80 % (Figure 67). Cependant, ce frittage conventionnel a produit une microstructure poreuse et une croissance inégale des grains. Le frittage par micro-ondes, appliqué sur 20 minutes à des températures similaires (1100-1280°C), a significativement amélioré la densité. En particulier, pour x = 0,6, un RSD de 95 % a été atteint à 1140°C, démontrant ainsi une plus grande efficacité de la méthode par micro-ondes. Cette méthode a permis d'améliorer la croissance des grains, la densité et l'homogénéité de la surface avec une microstructure poreuse [14].

Pour 20 minutes de frittage par micro-ondes, la diffusion du matériau semble inhibée et la possibilité de fusion du matériau n'a pas été observée.

Cette méthode pourrait être utilisée pour le frittage de la surface anodique NiO-CGO, dont la température de frittage conventionnelle se situe entre 1100°C et 1400°C, déposée sur notre support métallique FeCrAl stable jusqu'à 900°C. En réalisant le frittage de la surface anodique NiO-CGO déposé sur FeCrAl/LNF à une température plus basse comparée à la technique de frittage conventionnelle (900°C pendant 30 minutes par exemple), pourra être une bonne piste pour une surface de bonne qualité, sans fissures.

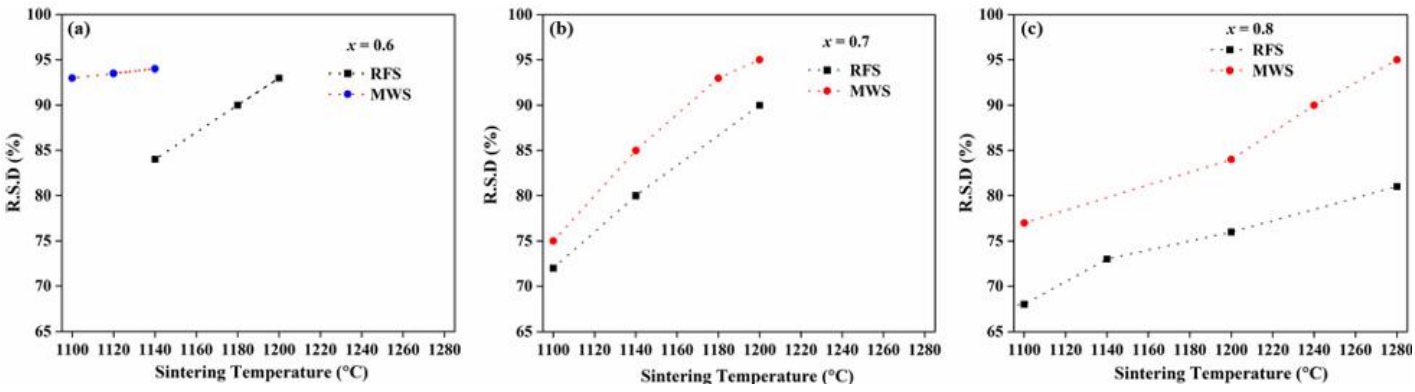

Figure 67. Densité frittée relative de $(BiFeO_3)_{(1-x)}$-$(CaTiO_3)_x$, MWS vs RFS pour a x = 0,6, b x = 0,7, et c x = 0,8 [14].

II. Réalisation et étude d'une cathode support :

Comme détaillé dans le deuxième chapitre, à la suite de l'analyse comparative des propriétés structurelles, morphologiques et électriques de l'alliage FeCrAl imprégné dans diverses solutions gel, le choix s'est porté sur le support métallique FeCrAl, imprégné dans le matériau cathodique LSCF ($La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_3$). Ce dernier a été sélectionné pour être utilisé comme cathode support dans les cellules SOFC, en raison de ses propriétés favorables et de sa compatibilité avec les autres composants de la cellule.

Dans ce contexte, le contrôle de la microstructure de cathode est très important pour obtenir des bonnes performances. Par exemple, en 2008, L. Baqué et al [15] ont montré que les performances de cathodes pour des utilisations dans les IT-SOFCs dépendent fortement de la microstructure.

Il existe plusieurs techniques de dépôt pour la couche de cathode, parmi lesquelles on peut citer les suivantes :

- La sérigraphie
- L'induction par centrifugation : spin-coating en anglais
- L'induction par trempage : dip-coating en anglais
- La pulvérisation cathodique, ….

II.1 Optimisation de cathode support :

Dans ce paragraphe, nous étudions l'optimisation de dépôt de cathode sur le support métallique FeCrAl imprégné dans LSCF (FeCrAl/LSCF). Pour cela, nous avons besoin de déposer la cathode sous deux formes : en encre pour une couche massive LSCF et en film mince pour LSCF mince. Ces deux types de LSCF ont été préparés selon les étapes suivantes.

- **Encre LSCF :**

Le dépôt d'une couche épaisse et poreuse de LSCF par sérigraphie nécessite la préparation préalable d'une encre à partir des poudres synthétisées. La formulation de cette encre est une étape cruciale pour réussir le dépôt par sérigraphie. Elle se compose de trois éléments principaux : la poudre du matériau à déposer, un solvant agissant comme vecteur de dépôt, et un liant organique garantissant la stabilité mécanique durant la phase de séchage [16]. La cohésion des grains de céramique après l'évaporation du solvant est directement influencée par la quantité de liant utilisée. En effet, si la quantité de liant est insuffisante, le dépôt devient

fragile, avec une cohésion réduite entre les grains. Après dépôt, le traitement thermique modifie la porosité de la couche, ce qui peut affecter sa résistance mécanique si la porosité est trop élevée.

L'encre utilisée est composée de poudre de LSCF, d'un solvant (alpha-terpinéol), d'un liant (polyvinyle butyral, PVB), d'un dispersant (2-(2-Butoxyethoxy) acetate d'éthyle) et d'un plastifiant (polyéthylène glycol). Le rapport massique entre les composants organiques et inorganiques est un facteur clé déterminant la qualité finale du dépôt ainsi que sa porosité. Un rapport de 65/35 entre la matière inorganique et organique, optimisé par K. Dumaisnil [17], a été adopté pour la formulation de l'encre LSCF. Le processus débute par la dissolution du liant dans le solvant à 60°C sous agitation. Ensuite, la poudre et le dispersant sont mélangés, puis introduits dans la solution (liant + solvant). Une fois le mélange homogène, le plastifiant est ajouté pour épaissir l'encre. Enfin, l'encre est passée au broyeur tri-cylindre pour homogénéiser le mélange et briser les agglomérats.

- **LSCF en film mince :**

La solution de LSCF a été chauffée à 80°C, des mesures de viscosité ont été effectuées toutes les 15 minutes jusqu'à atteindre la viscosité désirée. Ensuite, la solution a été laissée refroidir naturellement à température ambiante avant d'être mesurée au viscosimètre (AND VIBRO VISCOMETER SV-10).

Dans le cadre du protocole d'optimisation de la surface cathodique, le dépôt de film mince LSCF a été réalisé par sérigraphie en utilisant une solution de viscosité de 30 cP, cette valeur ayant été optimisée dans le cadre de la thèse de S. Belakry [18].

II.1.a. Fabrication et optimisation des supports cathodiques :

Deux couches d'encre LSCF sont déposées par sérigraphie sur l'une de deux faces de support métallique poreux FeCrAl imprégné dans du LSCF (FeCrAl/LSCF) (Figure 68), une étape de séchage à 80°C pendant 10 min puis 150°C pendant 10 min est faite après le dépôt de chaque couche. Puis, les dépôts ont été pyrolysés à 500°C pendent 1h et frittés à 850°C pendant 2h.



Figure 68. Schéma de cathode support FeCrAl/LSCF/LSCF massive

Pour ce type d'échantillons (figure 69), la surface cathodique présente de petites dislocations au sein de la porosité globale qui résulte de l'élimination des produits organiques lors du frittage.

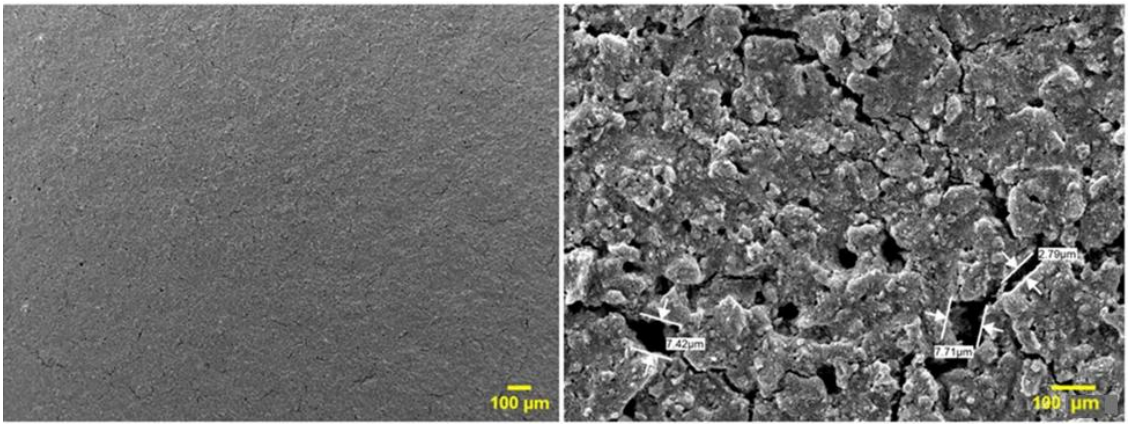

Figure 69. Images de Microscopie Electronique à Balayage de cathode support FeCrAl/LSCF/LSCF massive.

En conséquence, des alternatives de dépôt ont été envisagées afin d'améliorer la surface cathodique FeCrAl/LSCF/LSCF $_{massive}$: dépôt de couche épaisse, dépôt de film mince LSCF par dip-coating et dépôt de fil mince par spin-coating.

- **Dépôt de couches additionnelles au-dessus de la cathode massive :**

Ce dépôt consiste à appliquer une couche de LSCF sous forme de gel, c'est-à-dire avec une viscosité élevée d'environ 30 cP, sur la surface cathodique FeCrAl/LSCF/LSCF$_{massive}$. L'objectif est de combler les fissures visibles sur la surface cathodique.

Le dépôt par spin-coating a été réalisé en mode dynamique, une vitesse de rotation finale de 3000 tr.min^{-1} et une accélération est de 1000 tr.min^{-1}/s. La vitesse de rotation (3000 tr min^{-1}) a été choisie afin d'assurer une répartition uniforme du gel sur la surface cathodique. Le frittage

de l'échantillon (FeCrAl/LSCF/LSCF $_{massive}$/ LSCF$_{sol-gel}$) a été réalisé à 750°C pendant 2h30 en passant par un palier à 500°C pendant 1 h. L'étape de pyrolyse, qui permet d'éliminer tous les composés organiques, est nécessaire avant le frittage du matériau.

L'image MEB (figure 70) montre des fissures larges (largeur d'environ 7,5 µm) et ramifiées traversant la surface. Ces fissures sont probablement dues aux contraintes thermiques ou mécaniques subies par le matériau, ce qui peut indiquer une faible résistance à la dilatation thermique. Néanmoins, la couche épaisse semble être répartie de manière relativement uniforme. Cela indique que le dépôt d'une couche supplémentaire à la surface de la cathode par spin-coating ne fournit pas une solution efficace permettant d'améliorer l'état de surface. Une optimisation du profil de frittage pourrait être une piste d'amélioration.

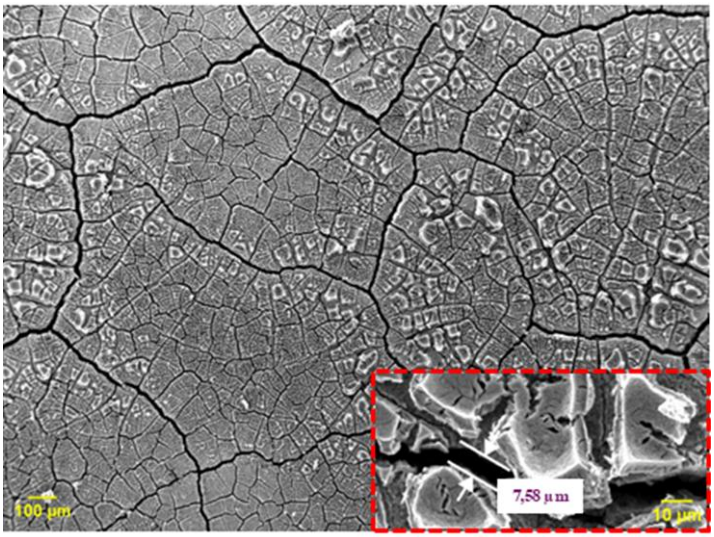

Figure 70. Images de microscopie électronique à balayage du dépôt de couche sol-gel sur la surface de la cathode massive.

- **Optimisation de la surface de cathode par dip-coating :**

Dans l'optique de comprendre les mécanismes à l'origine de l'apparition des fissures et d'améliorer la surface cathodique, nous avons étudié l'influence du dépôt d'une couche LSCF en film mince par dip-coating. Pour cela, 5 couches de solution LSCF avec une viscosité de 10 cP ont été déposées par dip-coating sur le support cathodique FeCrAl/LSCF/LSCF$_{massive}$.

En effet, l'échantillon a été trempé dans une solution LSCF d'une viscosité de 10 cP par dip-coating afin d'obtenir une bonne répétabilité de cette imprégnation. Ici, la vitesse de trempage a été choisie à 5 mm/s et la durée de trempage était de 30 s. L'opération est ensuite répétée 5 fois avec une étape de séchage après chaque trempage à 80°C pendant 10 min sur une plaque

chauffante. Finalement, l'échantillon a été pyrolysé à 500°C pendant 1 heure, puis cristallisé à 750°C pendant 2h30.

L'image MEB de la figure 71 montre la surface cathodique avec dépôt d'un film mince de LSCF: FeCrAl / LSCF / LSCF $_{massive}$ / LSCF $_{film\text{-}mince}$ (**dip-coating**). La surface est parcourue de fissures profondes et interconnectées, dont les largeurs atteignent jusqu'à 28 µm, formant une sorte de réseau. Ces fissures résultent très certainement de contraintes thermo-mécaniques.

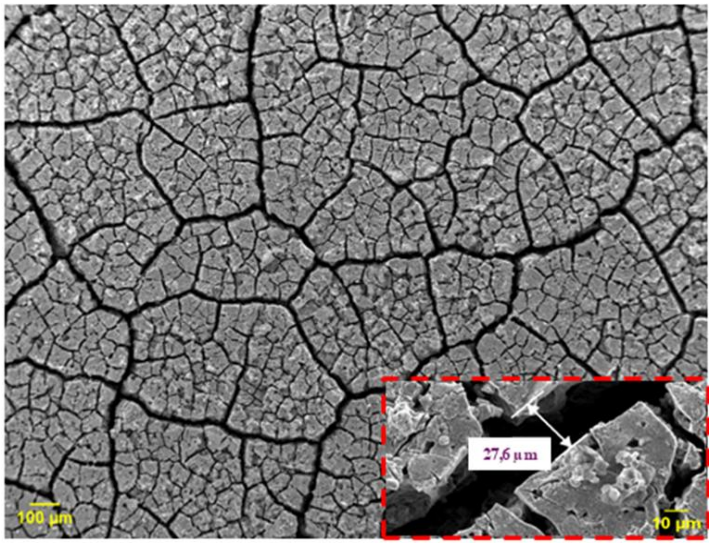

Figure 71. Images de Microscopie Électronique à Balayage de dépôt de film mince LSCF sur la surface de cathode (par dip-coating)

- **Optimisation de la surface de cathode par spin-coating :**

Toujours dans le but d'améliorer la qualité de la surface, nous avons cette fois-ci opté pour un dépôt de fil mince LSCF par spin-coating en utilisant une solution à très faible viscosité.

Ici, la solution sol-gel utilisée pour déposer le film mince de LSCF est moins visqueuse que celle destinée au dépôt d'une couche (plus épaisse) de LSCF, avec une viscosité de l'ordre de 10 cP contre 30 cP. Cela vise à obtenir une couche LSCF plus fine que celle produite avec un dépôt épais. L'objectif est d'étudier l'influence de l'épaisseur de la couche additionnelle de LSCF, déposée par spin-coating, sur l'état de surface de la cathode. Deux couches de LSCF ont été déposées par spin-coating avec une vitesse de rotation de 3000 tr.min^{-1} et une accélération est de 1000 tr.min^{-1}/s. Après chaque dépôt, l'échantillon (FeCrAl/LSCF/LSCF $_{massive}$/ LSCF $_{film\text{-}mince}$ **(spin-coating)**) a été séché sur une plaque chauffante à 80°C pendant 10 minutes, puis soumis à un frittage à 750°C pendant 2h30 en passant par un palier à 500°C pendant 1 h.

L'image MEB de la figure 72 de l'échantillon FeCrAl/LSCF/LSCF $_{massive}$/ LSCF $_{film\text{-}mince}$ **(spin-coating)** montre que les fissures persistent toujours sur la surface. En somme, malgré l'utilisation de diverses méthodes de dépôt de couche LSCF additionnelle sur le support cathodique FeCrAl/LSCF/LSCF $_{massive}$, la formation de fissures dans les couches déposées reste un problème persistant. Ce phénomène peut être attribué à plusieurs facteurs, dont les contraintes thermomécaniques liées aux différences de dilatation thermique entre le LSCF (CTE de 14-15 $\times 10^{-6}\,K^{-1}$ entre 500 et 700°C) et le support FeCrAl (CTE de $10{,}6\times 10^{-6}\,K^{-1}$ entre 500 et 700°C), ce qui génère des tensions lors des cycles de chauffage et de refroidissement.

De plus, l'épaisseur de la couche joue aussi un rôle crucial : plus elle est épaisse, plus les tensions internes augmentent, rendant la couche plus fragile. Enfin, des vitesses inappropriées de chauffage et de refroidissement lors du frittage peuvent accentuer ces tensions, favorisant l'apparition de fissures.

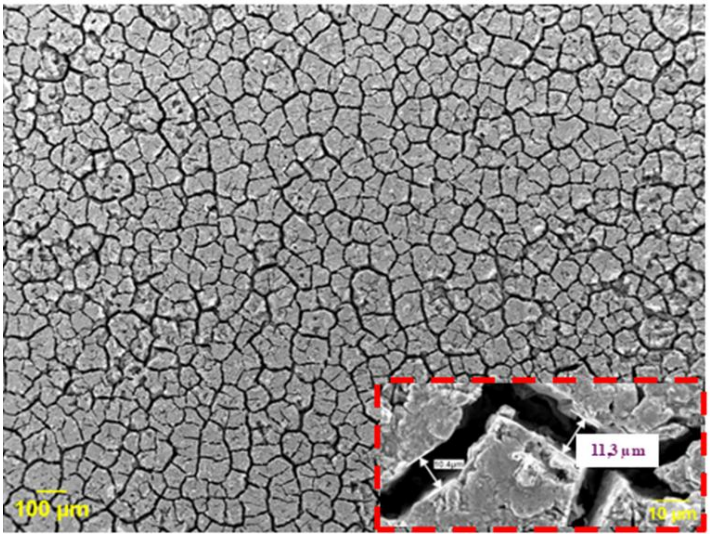

Figure 72. Images de Microscopie Électronique à Balayage de dépôt de film mince LSCF sur la surface de cathode (par spin-coating)

III. Mise en forme de demi-cellules symétriques :

Pour fabriquer des cellules symétriques SOFC avec différentes architectures, il est nécessaire de synthétiser et fabriquer : de l'encre LSCF et des films minces de LSCF (selon les méthodes de synthèse décrites précédemment), ainsi que des encres et pastilles de CGO.

L'encre CGO ($Ce_{0,9}\,Gd_{\,0,1}O_{1,95}$) est préparée dans le but de réaliser une cathode avec une couche intermédiaire imprégnée. En effet, l'encre CGO va être déposée par sérigraphie sur l'électrolyte, afin d'élaborer une couche CGO avec une porosité élevée : « un squelette de CGO

» qui sera imprégné par la solution LSCF. La différence entre une couche poreuse classique et un squelette est que ce dernier devra avoir une porosité plus importante pour que la solution LSCF puisse s'infiltrer dans le squelette. L'ajout de porogènes dans l'encre est le procédé le plus répandu pour augmenter la porosité. Généralement, ce sont des charges organiques qui vont brûler pendant le traitement thermique, et laisser des pores supplémentaires en leur position. La porosité peut être contrôlée avec la quantité de porogènes à ajouter à l'encre.

- **Encres CGO :**

Pour la préparation de l'encre CGO, une poudre commerciale de $Ce_{0,9}$ Gd $_{0,1}O_{1,95}$ a été utilisée (Rhodia HSA 90/10), un porogène, ici de la cellulose superfine (Arbocel® UFC M8) de taille 8 µm, un solvant (alpha-terpinéol), un liant polyvinyle butyral (PVB), un dispersant (2 (2-Butoxyethoxy) ethyl acetate) et un plastifiant (polyéthylène glycol). Grâce aux optimisations des porosités et des rapports massiques entre la poudre d'oxyde et les composants organiques (incluant le porogène) réalisées par S. Belakry dans sa thèse [192], le rapport massique de 30/70, avec 10 % de porogène, est considéré comme le plus adapté pour nos dépôts. Le porogène et le CGO sont mélangés dans un broyeur pendant deux heures afin de répartir le porogène de manière homogène. Ensuite, le dispersant est ajouté au mélange. Parallèlement, le liant est dissous dans le solvant chauffé à 60°C sous agitation magnétique, puis le mélange de CGO avec porogènes et dispersant est incorporé. Une fois le tout homogénéisé, on ajoute le plastifiant. L'encre de CGO est maintenue en agitation magnétique pendant 2 heures à température ambiante

- **Préparation de la pastille CGO :**

Les pastilles de $Ce_{0,9}$ Gd $_{0,1}O_{1,95}$ jouant le rôle d'électrolyte, sont obtenues à partir d'une poudre commerciale de CGO (Rhodia HSA 90/10) et sont fabriquées au sein du laboratoire UCCS à Lille. Suivant le protocole du laboratoire UCCS, la première étape consiste à broyer la poudre CGO, puis la mise en forme de la poudre est faite à l'aide d'une presse uniaxiale à 2,5 tonnes pendant 5 minutes pour donner la forme d'une pastille. Cette dernière est ensuite pressée iso statiquement pendant 15 minutes à 2000 bars pour obtenir une compacité d'environ 70 %. Elle est enfin frittée à 1200°C pendant 2 heures. La compacité de la pastille après frittage est d'environ 95 % [19].

III.1. Demi-cellule cathodique avec support cathodique FeCrAl/LSCF :

Pour cette architecture, deux couches d'encre CGO avec 10 % de porogène ont été déposées par sérigraphie sur les deux faces des pastilles CGO. Les dépôts ont été ensuite séchés à 80°C

pendant 10 min puis 150°C pendant 10 min, puis pyrolisés à 500°C pendant 1h et frittés à 1200°C pendant 2h. L'étape suivante consiste à infiltrer la solution de LSCF dans les squelettes de CGO. L'échantillon a été trempé dans une solution de LSCF d'une viscosité de 10 cP par dip-coating, afin d'assurer une imprégnation homogène et répétable. Cette opération a été répétée 5 fois, avec un séchage entre chaque cycle à 80°C pendant 10 min sur une plaque chauffante, puis à 400°C pendant 20 min dans un four tubulaire. Ensuite, l'échantillon est recuit à 750°C pendant 1 h. Enfin, une couche d'encre de LSCF a été appliquée par sérigraphie sur chaque face de l'échantillon, puis les dépôts ont été frittés à 850°C pendant 2 h.

Pour obtenir une cellule symétrique avec support FeCrAl, l'échantillon a été assemblé avec deux cathodes supports (FeCrAl/LSCF/LSCF massive). De l'encre LSCF a été appliquée à la spatule sur l'échantillon ainsi que sur les supports cathodiques pour les solidariser. Une pièce spécialement conçue pour nos cellules a été utilisée afin de garantir l'assemblage de l'ensemble (voir Figure 73). L'échantillon symétrique (Figure 74) est ainsi mis sous pression pour assurer le maintien des sous-ensembles de la demi-cellule. Ensuite l'ensemble (presse + cellule) a été mis dans un four à 80°C pendant 20 min puis à 200°C pendant 20 min pour éliminer les solvants et maintenir la cellule.



Figure 73. Pièce métallique pour assembler les cellules MS-IT-SOFC

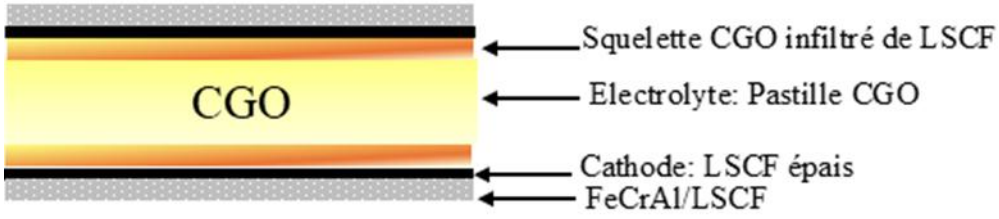

Figure 74. Cellule cathodique symétrique

*FeCrAl/**LSCF**/LSCF/CGO squelette-infiltré/CGO/CGO squelette-infiltré/LSCF/FeCrAl/**LSCF***

La figure 75 présente les épaisseurs mesurées des cellules symétriques, constituées d'une pastille de CGO recouverte de deux couches d'encre CGO, après infiltration de LSCF suivie du dépôt de LSCF massive. L'épaisseur de l'électrolyte CGO est l'ordre de 1,5 mm. L'épaisseur des dépôts, constitués de squelettes de CGO contenant 10 % de porogène et de LSCF massive est d'environ 110 µm.

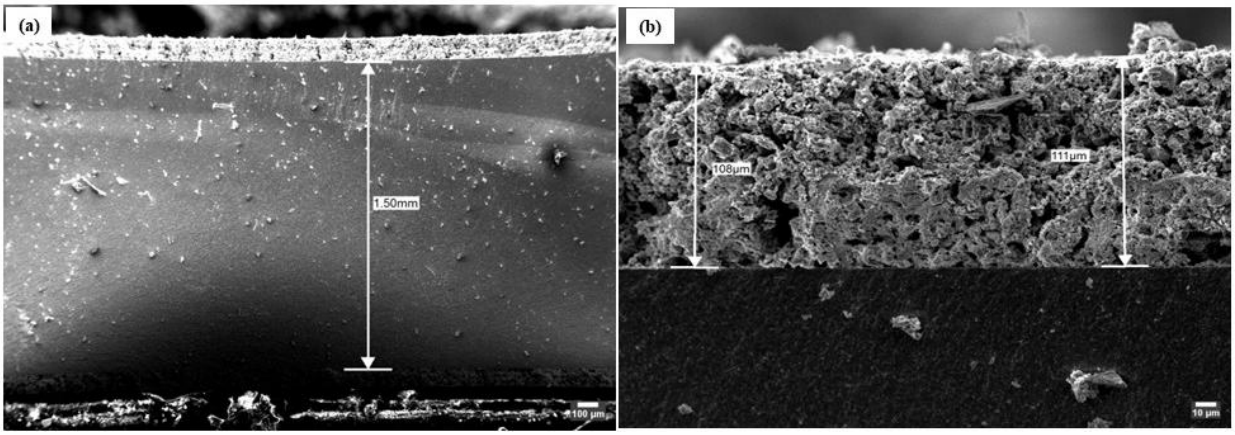

Figure 75.Photographies MEB de cellule symétrique avant l'assemblage avec du FeCrAl imprégné

Une estimation de l'épaisseur du squelette de CGO infiltré par le LSCF a été tentée, bien que cette étape se soit révélée délicate, car les observations en microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées après le dépôt de la cathode LSCF massive. Néanmoins, sur la figure 76-a, il est possible d'observer, à l'interface entre le squelette de CGO et la cathode, une fine couche présentant une texture distincte de celle du LSCF massif. Cette couche fine correspond au LSCF issu de l'infiltration. Par ailleurs, selon les travaux de S. Belakry [18] , cette couche présente une épaisseur de l'ordre de 20 µm, comme le confirme l'image MEB de la figure 77. Afin de confirmer la présence de LSCF infiltré, une analyse EDX (Figure 78) a été réalisée au niveau de l'interface (Figure 76-b). Les résultats révèlent clairement la présence conjointe des éléments caractéristiques du LSCF (La, Sr, Co, Fe) et du CGO (Ce, Gd, O), confirmant ainsi de la réussite de l'étape d'infiltration de CGO avec de LSCF.

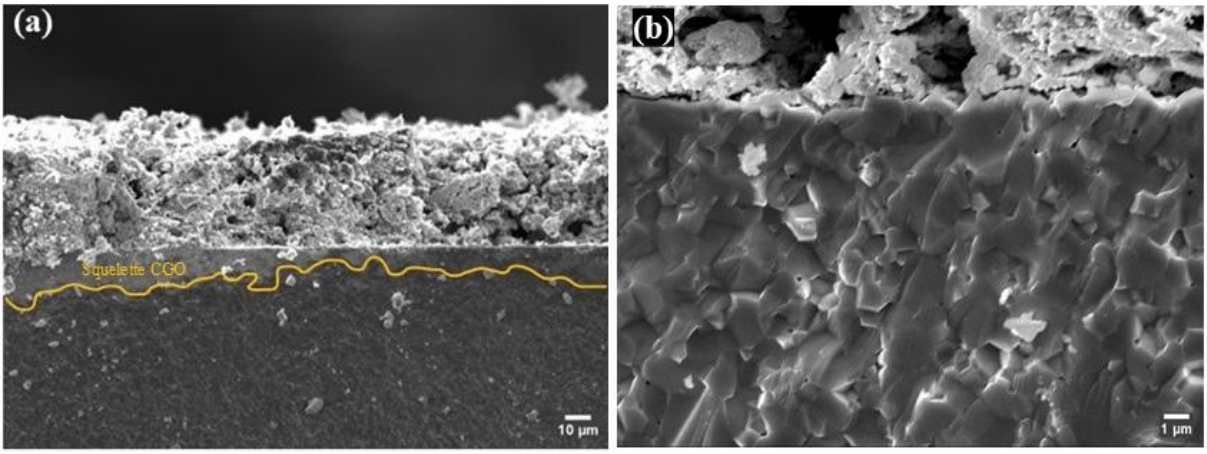

Figure 76. Photographies MEB (a) : CGO /CGO squelette infiltré /LSCFmassive (b) interface CGO /CGO squelette infiltré

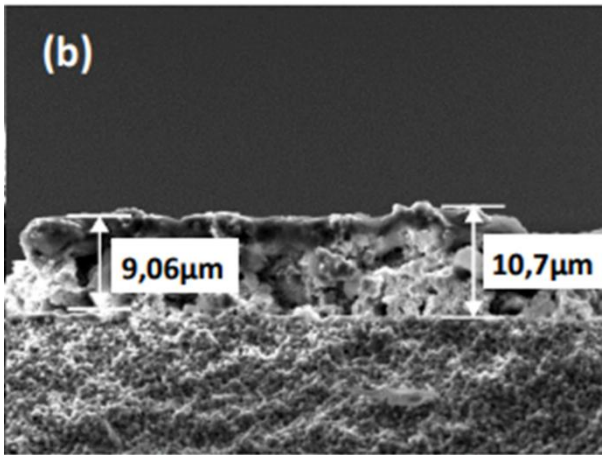

Figure 77Photographies MEB des tranches des squelettes CGO après l'infiltration du LSCF avec 10% de porogène (thèse S. Belakry) [18]

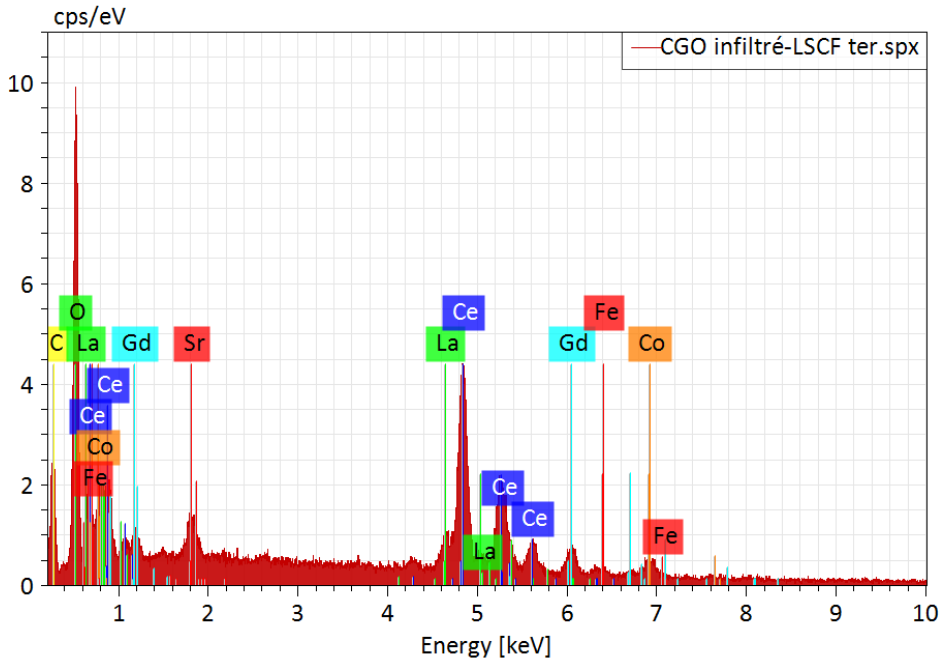

Figure 78. Analyse EDX à l'interface CGO /CGO squelette infiltré

III.2. Demi-cellule cathodiques avec supports cathodiques FeCrAl/LNF :

Pour cette architecture, nous avons suivi le même protocole que celui utilisé pour fabriquer une cellule symétrique avec cathode support imprégné dans LSCF :

FeCrAl/**LSCF**/LSCF/CGO $_{\text{squelette-infiltré}}$/CGO/ CGO $_{\text{squelette-infiltré}}$ /LSCF/FeCrAl/**LSCF**

Cependant, dans cette configuration, le support cathodique est imprégné de LNF servant ainsi de support. L'architecture prend alors la forme suivante :

FeCrAl/**LNF**/LSCF/CGO $_{\text{squelette-infiltré}}$/CGO/ CGO $_{\text{squelette-infiltré}}$ / LSCF/FeCrAl/**LNF** (Figure 79)

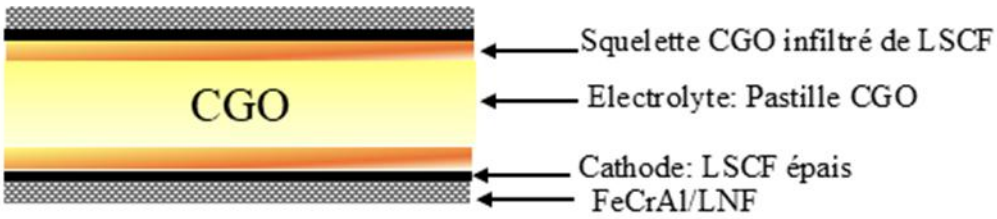

Figure 79. Cellule cathodique symétrique

*FeCrAl/**LNF**/LSCF/CGO $_{\text{squelette-infiltré}}$/**CGO**/CGO $_{\text{squelette-infikltré}}$/LSCF/FeCrAl/**LNF***

VI. Caractérisation par spectroscopie d'impédance :

Les demi-cellules symétriques préparées ont été caractérisées par spectroscopie d'impédance au sein de l'UCCS, à Lille. Le dispositif de mesure, configuré en pseudo 4 points, permet l'analyse simultanée de trois demi-cellules. Les échantillons ont été positionnés entre deux électrodes en or massif, faisant office d'électrode de travail et de contre-électrode. Des grilles en or ont été intercalées entre la cellule et les électrodes afin de faciliter la diffusion de l'air. L'ensemble a été placé dans un four vertical à haute température. Les mesures ont été effectuées en atmosphère d'air libre à l'aide d'un analyseur d'impédance Solartron 1260, sous une tension sinusoïdale de 50 mV, pour des fréquences comprises entre 0,1 Hz et 1 MHz, avec un temps de stabilisation de 1h30 entre chaque variation de température. Les mesures de spectroscopie d'impédance ont été effectuées selon trois cycles thermiques, comme illustré sur la figure 80. Elles ont été réalisées dans une plage de température allant de 500 à 800°C, avec des paliers de stabilisation d'une heure tous les 25°C. Entre chaque palier, une rampe de chauffe de 5°C.min^{-1} a été appliquée. Afin de garantir la stabilité du système, chaque mesure a été répétée après un délai de 15 minutes entre deux acquisitions consécutives.

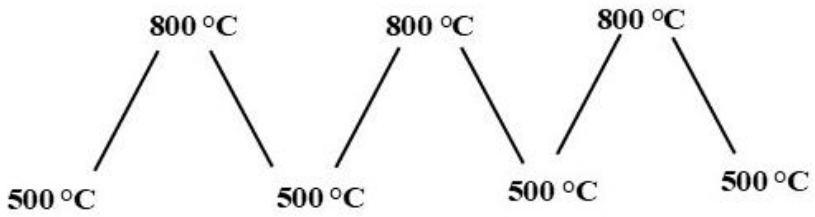

Figure 80. Cycle de mesures EIS pour l'étude de la stabilité de support imprégné.

Dans cette étude, deux circuits équivalents (Figure 81) ont été proposés afin de modéliser la réponse des demi-cellules symétriques. Le premier circuit (a) comprend une inductance L_1, représentant l'effet inductif des câbles, ainsi qu'une résistance R, associée à la résistance de l'électrolyte et aux résistances de contact. Il intègre également deux circuits R//CPE, correspondant à la réponse de la cathode. Le second circuit (b) reprend les mêmes éléments que le circuit (a), mais inclut un troisième circuit R//CPE, également associé à la réponse de l'électrode. Tous les ajustements ont été réalisés à l'aide du logiciel Zview.

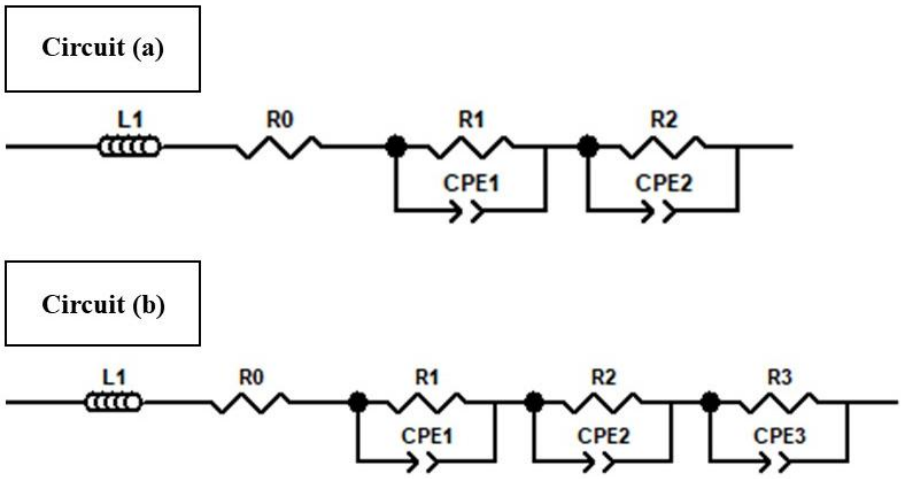

Figure 81. Circuits équivalents utilisés pour modéliser la réponse de la cathode.

Pour déterminer graphiquement la résistance spécifique de surface (ASR) d'une cellule, la résistance de polarisation (R_p) est définie comme la différence entre les points d'intersection du dernier demi-cercle à basse fréquence et du premier demi-cercle à haute fréquence sur l'axe des abscisses (Figure 82). La valeur de R_p est ensuite normalisée par rapport à la surface de la demi-cellule symétrique afin d'obtenir l'ASR, selon la relation suivante :

$$ASR = \frac{R_P \times s}{2}$$

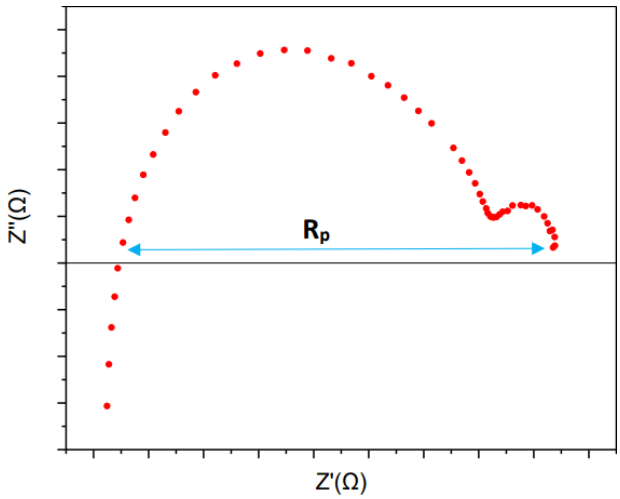

Figure 82. Exemple de spectre d'impédance expérimental (cas du système symétrique)[18].

Dans cette étude, la surface des demi-cellules considérées est de 1,77 cm² car nos grilles d'or (collecteurs) ont un diamètre de 15 mm.

La fiabilité des données expérimentales a été évaluée à l'aide du logiciel de B. A. Boukamp, qui applique les transformations de Kramers-Kronig [20,21]. L'analyse du graphe des erreurs résiduelles (*residual plot*) permet d'apprécier la qualité des mesures obtenues. À titre d'exemple, la figure 83 illustre un test de Kramers-Kronig (*KK-test*) réalisé sur une demi-cellule simple à 600°C. Ce graphique représente la distribution des résidus sur les parties réelle Δreal(ω) et imaginaire Δimag(ω), tracées en fonction de la fréquence [22].

$$\Delta_{real}(\omega) = \frac{z_{real}(\omega) - zkk_{real}(\omega)}{|KK(\omega)|}$$

$$\Delta_{imag}(\omega) = \frac{z_{imag}(\omega) - zkk_{imag}(\omega)}{|KK(\omega)|}$$

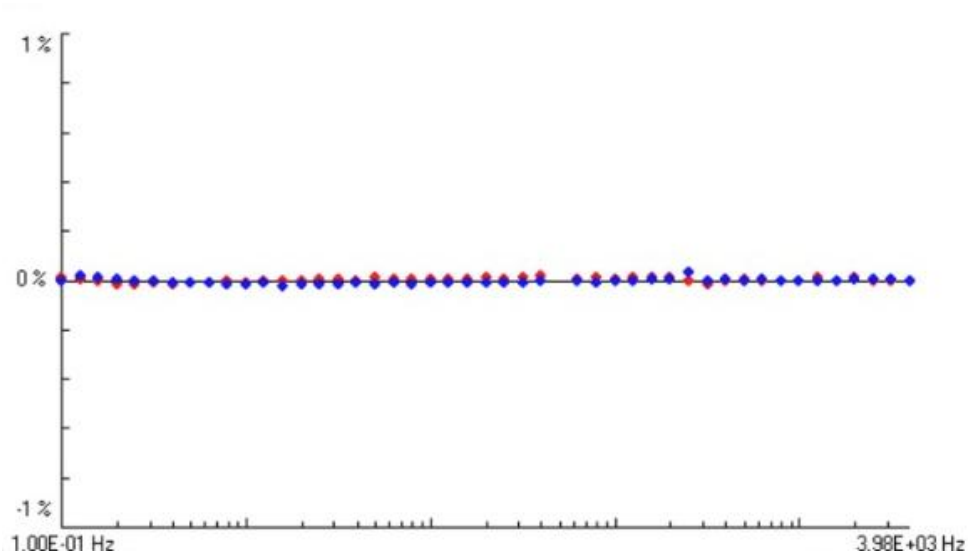

Figure 83. Erreurs résiduelles après transformation de Kramers-Kronig, à 600°C pour une cellule symétrique.

Dans cette partie de la thèse, plusieurs difficultés ont été rencontrées pour maintenir l'ensemble des échantillons en un seul bloc, sans que les différentes composantes (les électrolytes, la cathode et les supports métalliques imprégnés) ne se séparent. Plusieurs échantillons se sont cassés à différentes étapes du processus. En effet, certaines ruptures sont survenues dès l'étape d'assemblage, tandis que d'autres ont eu lieu dans le four sous l'effet des contraintes

mécaniques exercées. La pression appliquée lors du serrage (assemblage) des cellules symétriques a parfois induit des microfissures au sein de l'échantillon, fragilisant ainsi la structure. Sous l'effet de la température, ces microfissures ont évolué, conduisant à la casse de nombreuses demi-cellules.

La figure 84 a, b et c présente les diagrammes de Nyquist enregistrés à 600, 650, 700 et 750°C pour les trois cellules symétriques respectivement :

- FeCrAl/LNF/LSCF/CGO $_{\text{squelette-infiltré}}$/CGO/ CGO $_{\text{squelette-infiltré}}$ / LSCF/ FeCrAl/LNF (des mesures d'impédances ont été fait sur **deux** cellules symétriques de ce type figure 28a-b).
- FeCrAl/LSCF/LSCF/CGO $_{\text{squelette-infiltré}}$/CGO/ CGO $_{\text{squelette-infiltré}}$ / LSCF/ FeCrAl/LSCF

On remarque une augmentation significative de la résistance mesurée, traduisant une mauvaise conduction électrique. En effet, un mauvais contact entre le support métallique et l'interface cathode/électrolyte a perturbé le passage des électrons dans la cathode, ce qui a empêché une bonne réaction électrochimique et a augmenté la résistance globale du système.

Ceci a été expliqué en récupérant ces cellules symétriques à l'issue des mesures où on observe que les supports métalliques imprégnés (FeCrAl/ LSCF et FeCrAl/LNF) se sont détachés complètement de l'interface cathode /électrolyte comme le montre la figure 85. Ces problèmes d'adhérence ont donc fortement impacté la stabilité mécanique du système et, par conséquent, la fiabilité des mesures électrochimiques obtenues.

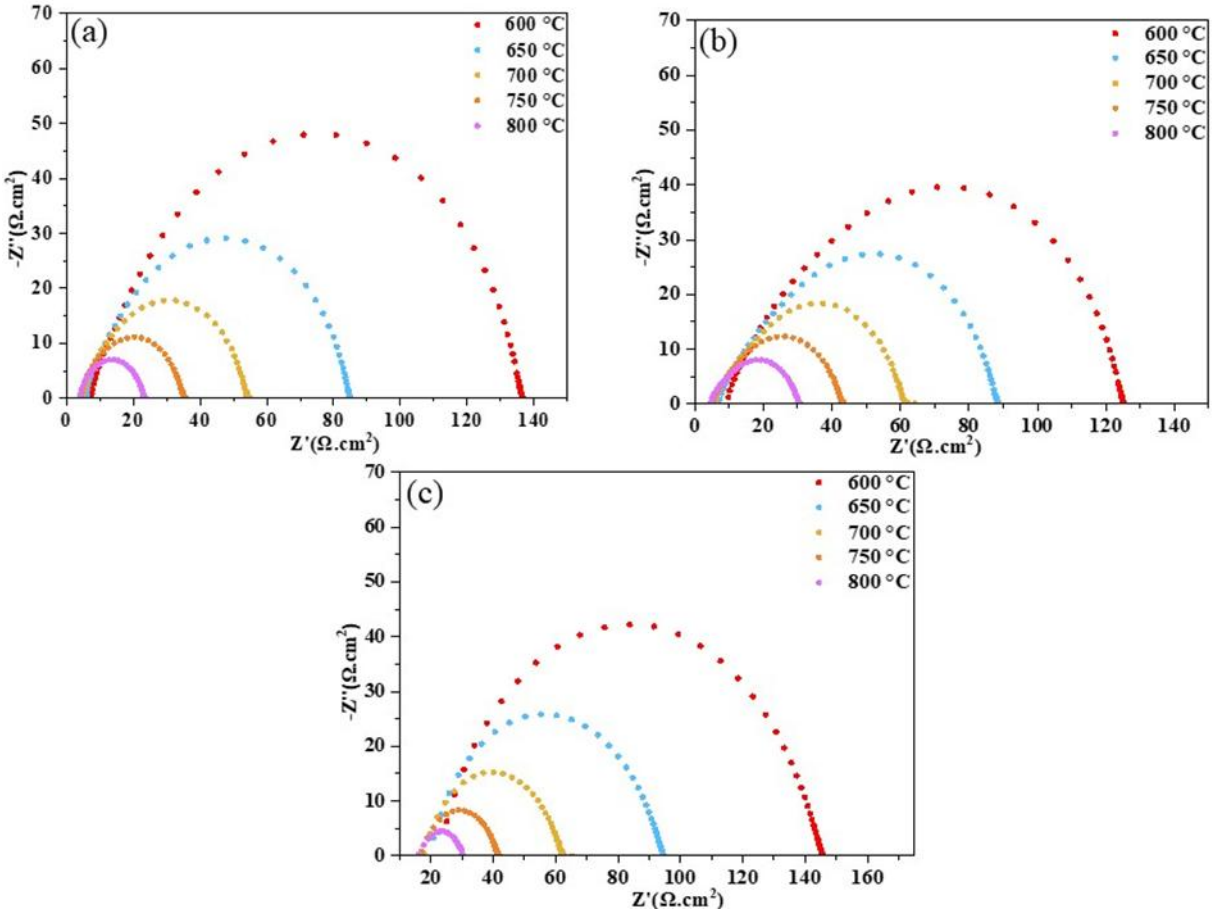

Figure 84(a-c). Diagrammes de Nyquist enregistrés à 600, 650, 700 et 750 et 800°C pour les demi-cellules : (a,b) FeCrAl/LNF/LSCF/CGO squelette-infiltré/CGO/ CGO squelette-infiltré / LSCF/ FeCrAl/LNF ; (c) FeCrAl/LSCF/LSCF/CGO squelette-infiltré/CGO/ CGO squeletet infiltré / LSCF/ FeCrAl/LSCF

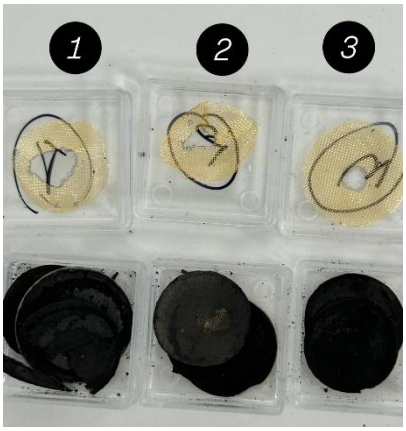

Figure 85. Image des cellules symétriques en post-mesure

Après plusieurs optimisations, tant au niveau de l'assemblage (serrage) des cellules symétriques que de la qualité de l'encre de cathode, nous avons réussi à obtenir des échantillons plus stables. Les résultats des mesures de spectroscopie d'impédance réalisées à différentes températures sur les demi-cellules symétriques optimisées sont présentés sur les figures 86 et 87.

FeCrAl/LNF/LSCF/CGO $_{squelette\text{-}infiltré}$/CGO/ CGO $_{squelette\text{-}infiltré}$ / LSCF/ FeCrAl/LNF

FeCrAl/LSCF/LSCF/CGO$_{squelette\text{-}infiltré}$/CGO/CGO$_{squelette\text{-}infiltré}$ /LSCF/ FeCrAl/LSCF

La résistance haute fréquence a été soustraite de manière à déplacer les diagrammes en abscisse à zéro pour présenter uniquement la réponse des électrodes.

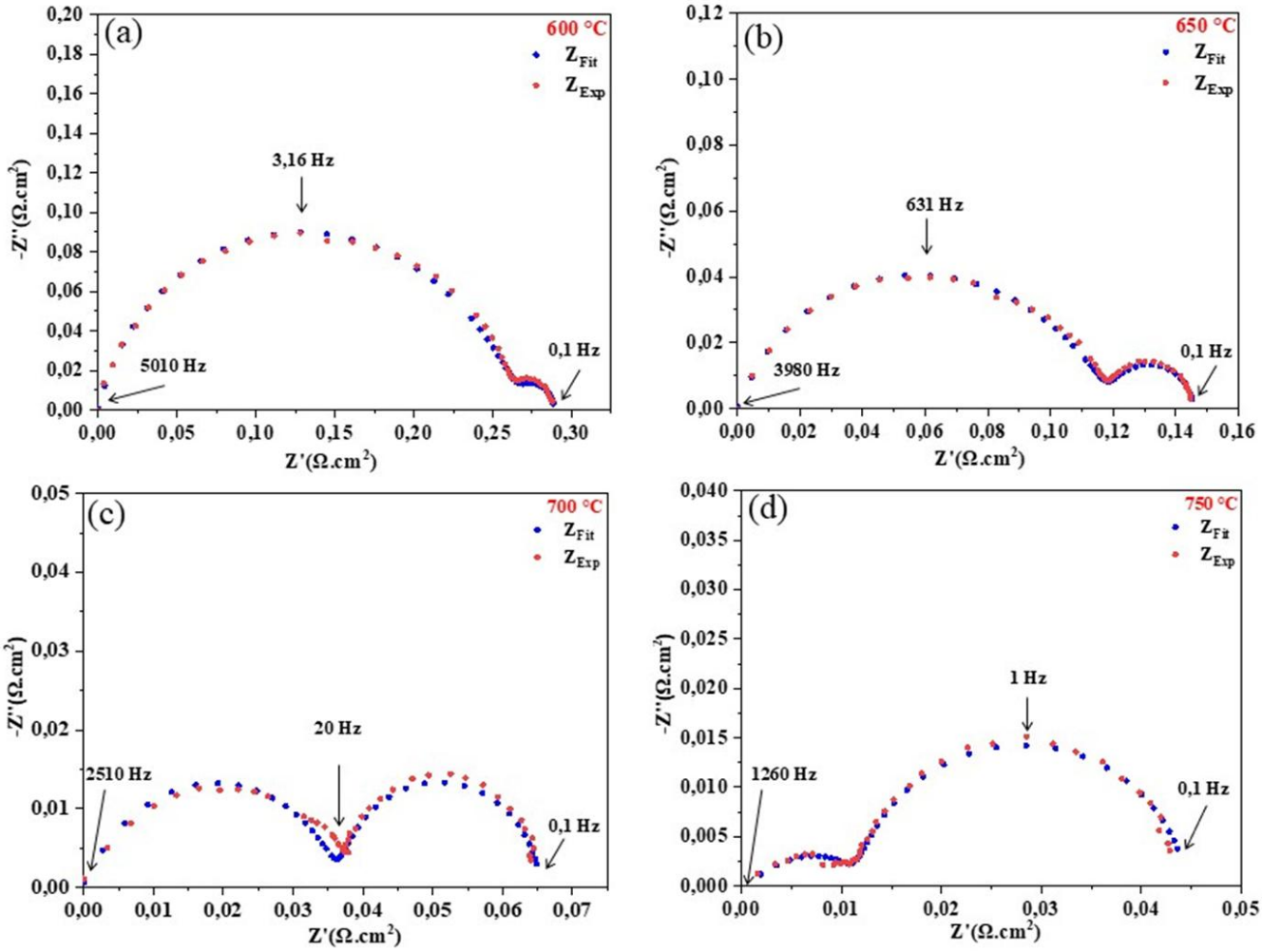

Figure 86. Diagrammes de Nyquist enregistrés à 600, 650, 700 et 750 et 800°C pour la demi-cellule FeCrAl/LSCF/LSCF/CGO squelette-infiltré/CGO/ CGO squelette-infiltré / LSCF/ FeCrAl/LSCF

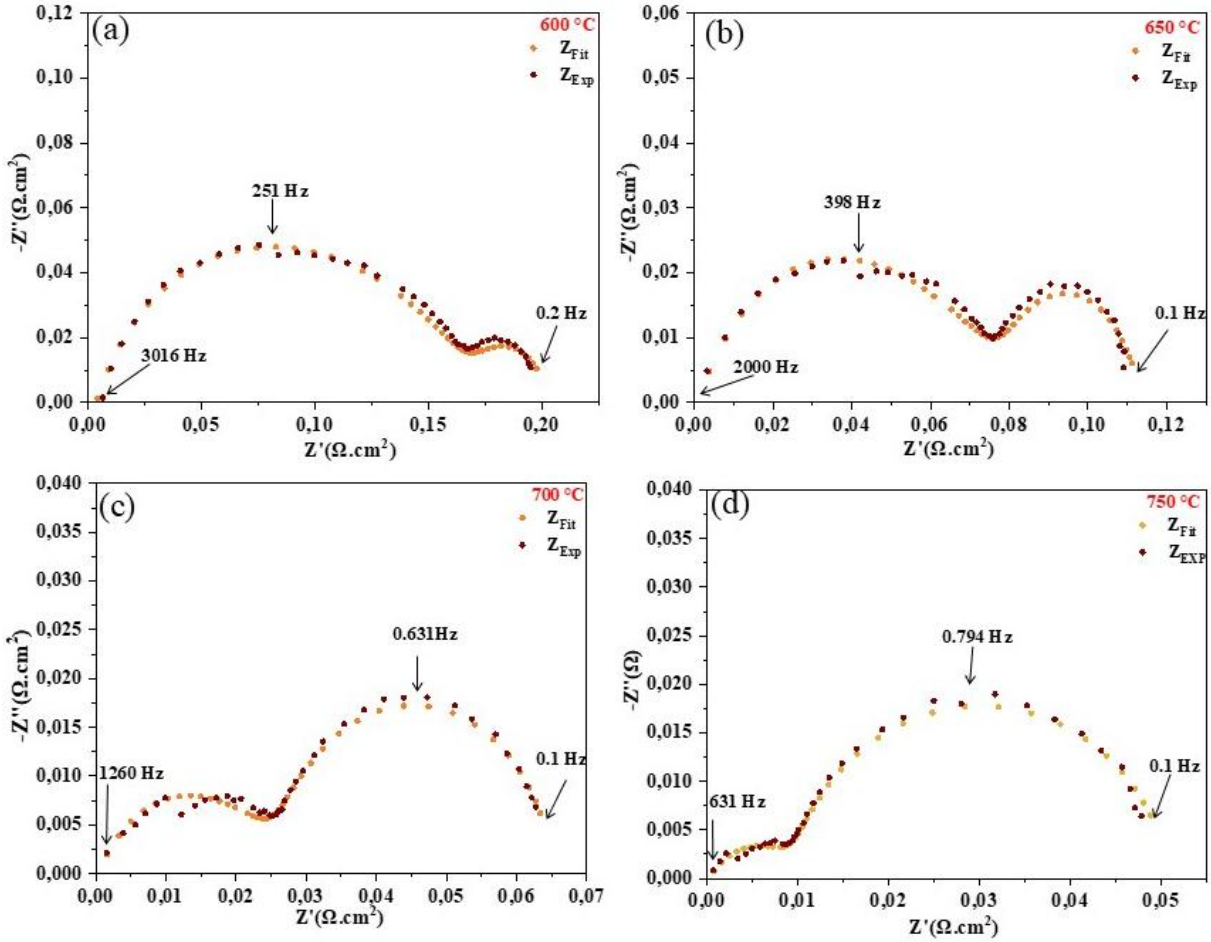

Figure 87. Diagrammes de Nyquist enregistrés à 600, 650, 700 et 750 et 800°C pour la demi-cellule FeCrAl/LSCF/LNF/CGO$_{squelette-infiltré}$/CGO/CGO$_{squelette-infiltré}$/LSCF/ FeCrAl/LNF

Pour chaque température, on observe que les diagrammes d'impédance pour les deux cellules ont des allures identiques. Cependant, une diminution d'amplitude est observée avec l'augmentation la température de 600°C à 750°C. En effet, les diagrammes obtenus des deux cellules montrent deux contributions à 600, 650, 700 et 750°C. On remarque une diminution de la contribution aux moyennes fréquences lorsque la température augmente, dans les deux cas, une diminution progressive de l'ASR est observée en fonction de la température. Cependant, des différences notables apparaissent aux températures les plus basses. À 600°C, l'échantillon 2 (cellule symétrique avec support FeCrAl imprégné de LNF : FeCrAl/LNF) présente une ASR significativement inférieure (0,19 Ω.cm²) à celle de l'échantillon 1 (cellule symétrique avec support FeCrAl imprégné de LSCF : FeCrAl/LSCF) (0,29 Ω.cm²), soit une réduction de près de 34 %. Cette tendance se confirme à 650°C, avec des valeurs respectives de 0,111 Ω.cm² et 0,14 Ω.cm². Ces résultats indiquent une meilleure performance électrochimique de l'échantillon 2 à 600°C et 650°C. Ce qui peut être attribué aux propriétés

intrinsèques du matériau utilisé pour l'imprégnation de support métallique FeCrAl. En effet, les deux échantillons reposant sur un même support, il est raisonnable de considérer que les différences microstructurales sont minimes. Ainsi, la diminution de l'ASR observée pour l'échantillon 2 pourrait résulter d'une meilleure conductivité électronique du matériau d'imprégnation qui est $LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O_3$ (LNF) pour l'échantillon 2, ou d'une meilleure activité électro-catalytique aux interfaces.

En revanche, à partir de 700°C, les deux échantillons présentent des performances électrochimiques similaires, avec une ASR de 0,07 puis 0,05 Ω.cm² à 750°C. Cela suggère qu'à haute température, les mécanismes limitants deviennent communs aux deux cellules symétriques. Selon Adler [24], la limitation peut être au niveau du transfert de charge à l'interface solide/électrolyte, rendant les différences liées à la nature du support imprégné moins déterminantes.

Les valeurs de l'ASR obtenues graphiquement sont plus petites que celles obtenues par ajustement, pour un facteur de fiabilité χ^2 donné par ZView de l'ordre de 10^{-8}.

Un modèle de circuit équivalent composé d'un élément de résistance/inductance (LR_0) en série avec deux ou trois éléments parallèles R_0//CPE (c'est-à-dire LR_0 (R_1//CPE_1) (R_2//CPE_2) (R_3//CPE_3)) a été utilisé pour ajuster les données spectroscopiques d'impédance électrochimique EIS, comme le montre la figure 81. L'élément LR_0 tient compte de l'inductance des fils conducteurs et de la résistance ohmique totale associée à l'électrolyte, R_1, R_2 et R_3 sont les résistances liées au processus des supports cathodiques à haute, moyenne et basse fréquence, respectivement, tandis que CPE_1, CPE_2 et CPE_3 sont les éléments à phase constante correspondants. Les données EIS ont été modélisées en utilisant le circuit (a) (figure 81) pour les températures de 700°C et 750°C, et le circuit (b) (figure 81) pour 600°C et 650°C. Les valeurs des résistances basses et moyennes fréquences ainsi que les fréquences propres sont reportées dans les tableaux 11.

Tableau 11. Valeurs de l'ASR graphiques et simulées pour les cellules symétriques avec support imprégné dans LSCF (FeCrAl/LSCF) et support imprégné dans LNF (FeCrAl/LNF)

T(°C)	**ASR (Ω.cm²)** Demi-cellule avec FeCrAl/LSCF		**ASR (Ω.cm²)** Demi-cellule avec FeCrAl/LNF	
	Zview	**Graphique**	**Zview**	**Graphique**
600	**0,31**	**0,29**	**0,191**	**0,19**
650	**0,145**	**0,14**	0,125	**0,111**
700	0,078	**0,07**	0,079	**0,07**
750	**0,059**	**0,05**	0,057	**0,05**

Tableau 12. Résistances moyennes fréquences (R1 et R2), résistances basses fréquences (R3), fréquences propres et capacités propres obtenues à différentes températures pour les cellules symétriques étudiées.

T	**R_1.(Ω.cm²)**	**f_1(Hz)**	**C_1 (F. cm²)**	**R_2 (Ω.cm²)**	**f_2(Hz)**	**C_2 (F. cm²)**	**R_3 (Ω.cm²)**	**f_3(Hz)**	**C_3 (F. cm²)**
Cellule symétrique : FeCrAl/**LSCF**/LSCF/CGOsquelette-infiltré/CGO/CGOsquelette-infiltré /LSCF/ FeCrAl/**LSCF**									
600	0,1101	1 743	$8{,}30\times 10^{-4}$	0,12	170	0.00781	0,0605	0,98	2,69
650	0,045	2000	0,0017374	0,05	205,87	0,01546	0,05	0,82	3,88
700	-	-	-	0,0285	312,27	0,0179	0,0521	0,77	3,97
750	-	-	-	0,0261	220	0,0257	0,0561	0,86	3,30
Cellule symétrique : FeCrAl/**LNF**/LSCF/CGO squelette-infiltré/CGO/ CGO squelette-infiltré / LSCF/ FeCrAl/**LNF**									
600	0,07	1340	0,001696	0,069	209,9	0,010988	0,05	0,86	3,70
650	0.045	1260	0,00284	0,03	140	0.0379	0,0446	0,75	4,76
700	-	-	-	0,01976	133.30	0.0606	0,038	0,7596	5,518
750	-	-	-	0,01623	124	0.0650	0,0409	0,6583	5,91

L'analyse des fréquences caractéristiques permet d'associer les résistances R_1 et R_2 aux phénomènes apparaissant dans la gamme des moyennes fréquences, tandis que la résistance R_3 est liée aux basses fréquences. Les phénomènes observés à basses fréquences (de l'ordre de 10^{-1} à 1 Hz dans le cas de nos cellules) sont généralement attribués à la diffusion gazeuse de l'oxygène. En revanche, la réponse dans la plage des moyennes fréquences (environ 10^2 à 10^3 Hz) peut être associée à l'adsorption et à la dissociation de l'oxygène, au transfert de charge au niveau des interfaces triple phase, ainsi qu'à la diffusion en surface [23].

La figure 32 montre les étapes de la réaction de réduction de l'oxygène (ORR) en fonction de la fréquence.

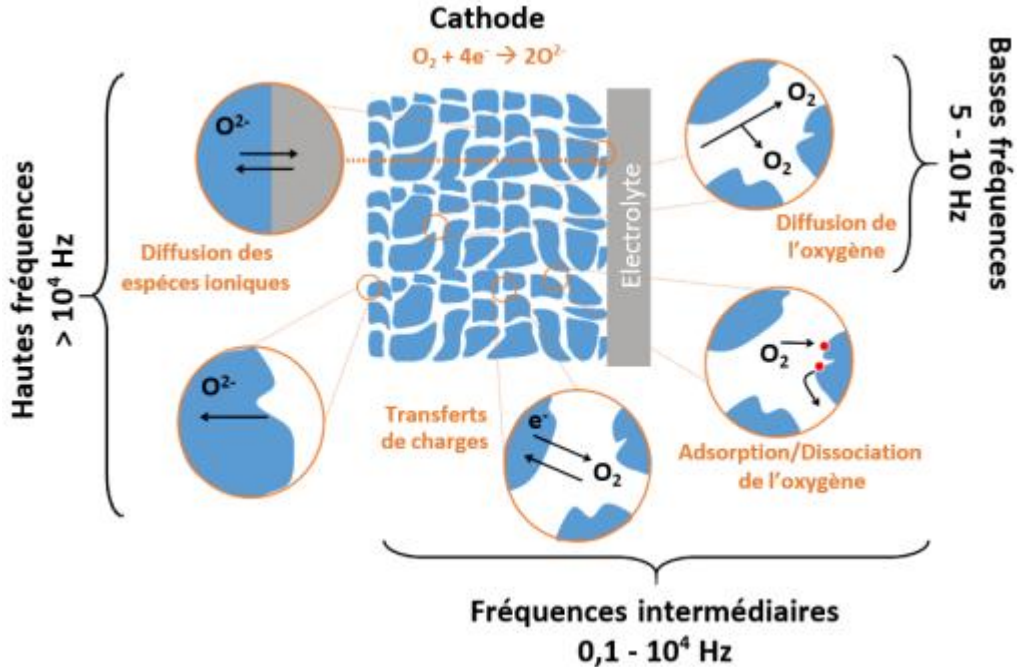

Figure 88. Etapes de la réaction de réduction de l'oxygène (ORR) en fonction des gammes de fréquences associées [24].

Comme illustré par la figure 88, la réduction de l'oxygène (ORR) implique une série de réactions complexes. Les contributions observées dans la plage des basses fréquences sont probablement liées aux phénomènes de transfert de masse, notamment à la diffusion des gaz à travers la porosité des électrodes. Les réponses situées dans la gamme des moyennes fréquences peuvent être attribuées aux étapes d'adsorption et de dissociation de l'oxygène, ainsi qu'au transfert de charges. Enfin, les réponses à hautes fréquences sont généralement associées à la migration des espèces ioniques à l'intérieur du matériau d'électrode, ainsi qu'à leur transfert à l'interface électrode-électrolyte.

D'après le tableau 12, on constate une évolution similaire des capacités chimiques à moyennes fréquences C_{MF} et à basses fréquences C_{BF} en fonction de la température. On peut noter que les

capacités chimiques à basse fréquence ont des valeurs très élevées qui dépassent 1 $F.cm^2$ de 500°C à 750°C. Ces valeurs considérables montrent bien qu'il ne s'agit pas de capacité d'origine électrostatique, compte-tenu de la surface et de l'épaisseur de cathode. Adler [25] attribue ces grandes capacités non pas à des effets électrostatiques classiques, mais à une accumulation d'espèces réactives (comme des lacunes d'oxygène ou des ions O^{2-}) à l'intérieur du volume du matériau conducteur mixte. Ce phénomène, connu sous le nom de capacité chimique, traduit la capacité du matériau à modifier sa stœchiométrie en oxygène sous l'effet d'un stimulus électrochimique.

Ce phénomène est particulièrement pertinent dans notre configuration expérimentale : les demi-cellules ont été montées sur des supports imprégnés des deux côtés, ce qui induit une épaisseur effective de matériau actif plus importante que celle des demi-cellules classiques. Cette augmentation d'épaisseur, selon l'approche d'Adler [25], se traduit mécaniquement par une augmentation de la capacité chimique volumique, dans la mesure où l'ensemble du volume participe aux processus de stockage. Cette géométrie spécifique contribue donc à expliquer les valeurs exceptionnellement élevées de capacité chimique observées dans nos expériences, et renforce l'idée que le volume de la cathode est fortement impliqué dans les mécanismes de transport et de réaction de l'oxygène.

Afin de mieux appréhender l'influence de supports métalliques imprégnés dans les deux différentes solutions sol gel LSCF et LNF sur la réponse électrochimique de la cathode, une comparaison des résistances aux basses fréquences (R_{BF}) et aux moyennes fréquences (R_{MF}) a été réalisée pour les deux cellules symétriques. Les figures 89 et 90 illustrent l'évolution de ces résistances en fonction de la température pour deux demi-cellules possédant deux supports métalliques imprégnés FeCrAl/LSCF et FeCrAl/LNF.

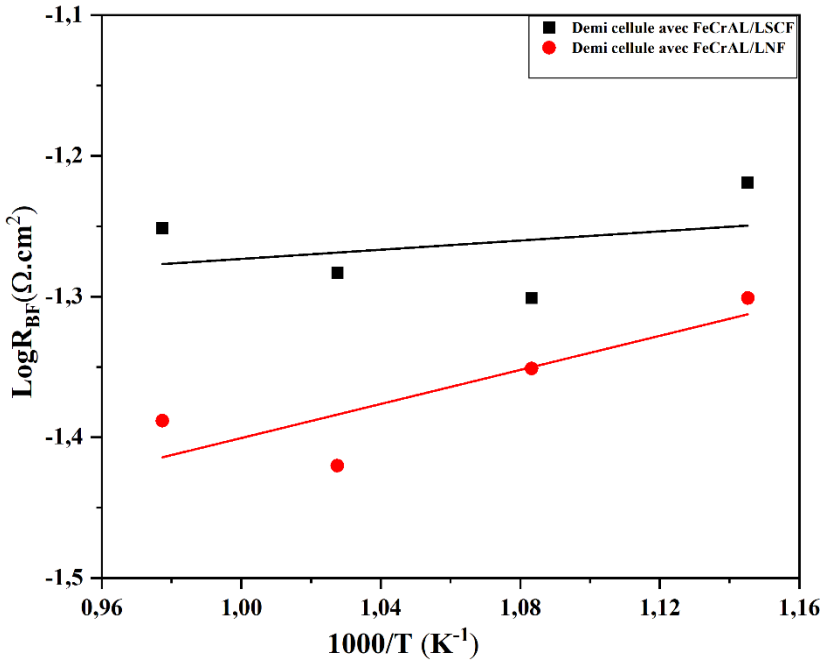

Figure 89. Évolution de la résistance basse fréquence en fonction de la température de fonctionnement des deux cellules symétriques : avec FeCrALl/LSCF et FeCrAl/LNF

D'après la figure 89, la température n'a pas d'effet très significatif sur la résistance aux basses fréquences (R_{BF}) pour les deux demi-cellules, qu'il s'agisse de cellule symétrique avec FeCrAl/LSCF ou celle avec FeCrAl/LN. En revanche, le type de support imprégné de la cathode a une influence sur la R_{BF}. Les demi-cellules ayant un support FeCrAl imprégné LNF (FeCrAl/LNF) présentent des valeurs de R_{BF} environ 23 % plus faibles que celles observées pour la cellule symétrique avec un support FeCrAl imprégné LSCF (FeCrAl/LSCF). La diminution de la résistance aux basses fréquences observée pour la demi-cellule basée sur un support imprégné différent, bien que présentant une architecture cathodique identique, peut être liée à une amélioration des phénomènes de transport de masse (des ions O^{2-}). Cette amélioration pourrait résulter d'une meilleure homogénéité d'imprégnation conduisant à une activité électrochimique accrue aux basses fréquences. Ces effets sont particulièrement significatifs dans le cadre de la diffusion gazeuse de l'oxygène, majoritairement responsable de la R_{BF}.

Enfin une autre explication pourrait venir d'une meilleure conductivité à haute température du support FeCrAl/LNF. Des mesures de conductivité entre 500 et 750°C seront conduites à l'avenir pour éclairer cette hypothèse.

Les résistances moyennes (R_{MF}) des demi-cellules étudiées (Figure 90) diminuent avec l'élévation de la température. Le support imprégné utilisé, FeCrAl/LSCF ou FeCrAL/LNF,

joue un rôle déterminant pour les valeurs de R_{MF}. En effet, les plus faibles résistances sont obtenues pour la cellule avec le support FeCrAl imprégné LNF (FeCrAL/LNF).

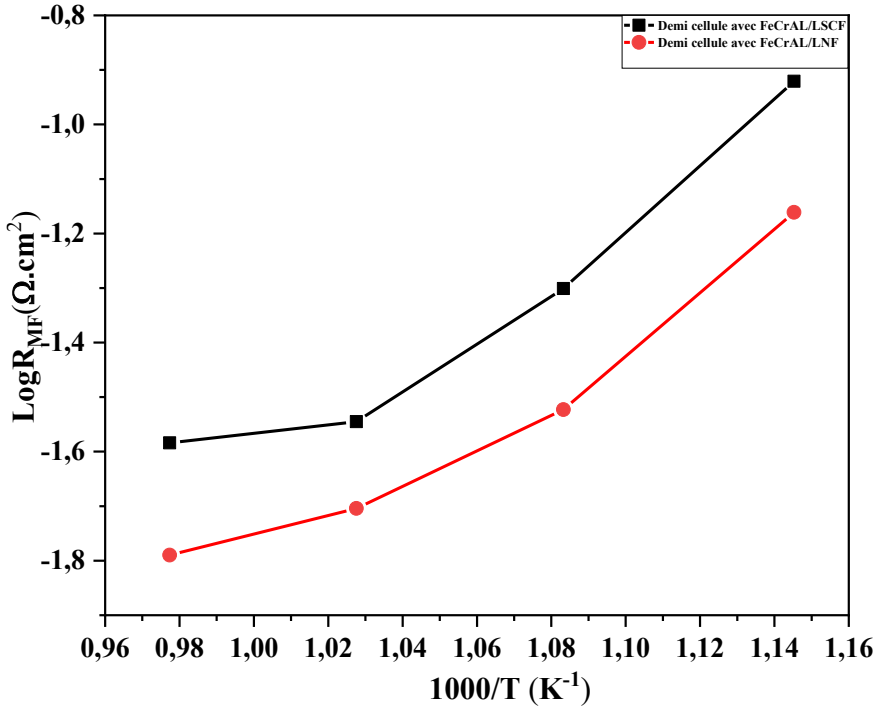

Figure 90. Évolution de la résistance moyenne fréquence en fonction de la température de fonctionnement des deux cellules symétriques : avec FeCrAL/LSCF et FeCrAL/LNF

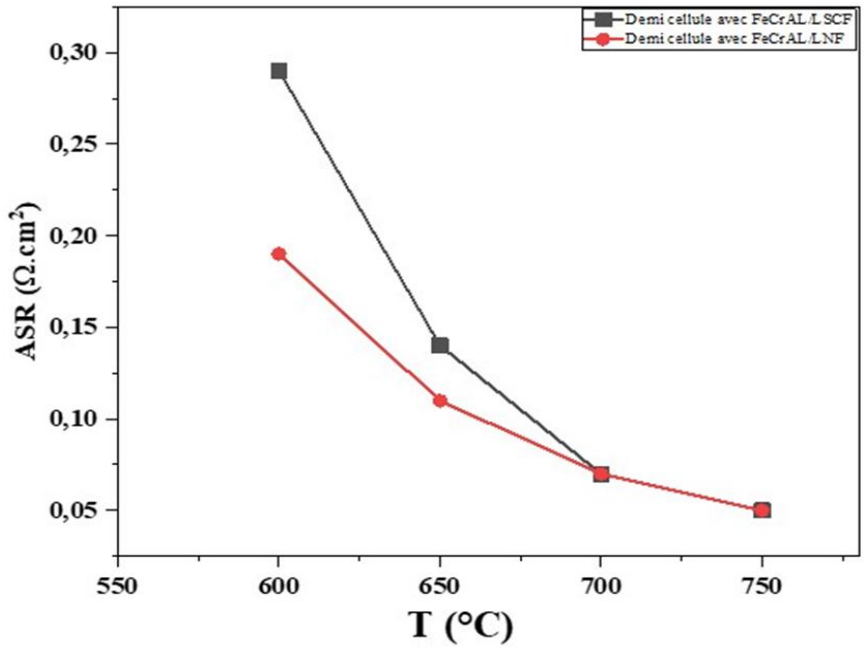

Figure 91. Évolution de l'ASR des deux demi-cellules en fonction de la température de mesure

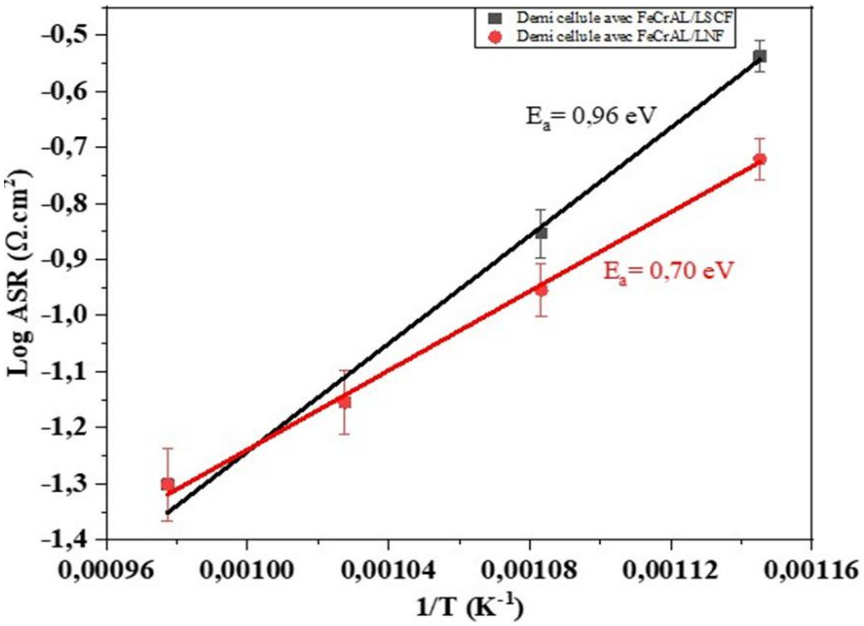

Figure 92. Évolution de l'ASR des deux demi-cellules en fonction de la température de mesure

L'analyse des courbes présentées dans les figures 91 et 92 met en évidence l'évolution des ASR des deux cellules symétriques en fonction de la température. A 600 et 650°C, la pente extraite de la courbe noire qui correspond à la demi-cellule avec FeCrAl/LSCF a une énergie d'activation de Ea = 0,96 eV, tandis que celle de la courbe rouge est nettement plus faible avec Ea = 0,70 eV. Cette différence significative indique que la configuration rouge FeCrAl/LNF présente une cinétique électrochimique plus favorable, avec une meilleure capacité à réduire l'oxygène ou à transporter les espèces ioniques et électroniques aux températures réduites, ici entre 600 et 700°C. Au-delà de 700°C, comme expliqué précédemment, les mécanismes limitants deviennent communs aux deux cellules symétriques.

Malgré la complexité de l'architecture de nos cellules et la difficulté de leur assemblage sur des supports métalliques, les résultats obtenus sont très encourageants. Les valeurs d'ASR mesurées pour les trois cellules restent globalement faibles à des températures supérieures à 600°C, ce qui témoigne d'un bon comportement électrochimique. Il est particulièrement intéressant de noter que ces valeurs sont, dans l'ensemble, inférieures à celles rapportées par d'autres auteurs ayant étudié des configurations comparables en termes de matériau cathodique (voir tableau 13). Cependant, la comparaison avec la littérature reste délicate, car les systèmes étudiés dans les publications ne correspondent pas à l'architecture spécifique développée. En particulier, Aucune étude portant sur des cellules symétriques assemblées sur un support métallique n'a été trouvée, ce qui rend l'interprétation comparative des performances plus complexe.

Tableau 13. Comparaison des valeurs d'ASR obtenues à différentes températures pour les cellules symétriques : avec FeCrAl/LNF et FeCrAl/LSCF à des valeurs d'ASR publiées.

T (°C)	600	650	700		750		
ASR ($\Omega.cm^2$)						**Composition LSCF**	**Référence**
	0,225	0,09	0,05		0,044	$La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$	[18]
	0,159	0,122	0,118		-	$La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$	[17]
	0,67	-	-		-	$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$	[26]
	0,21	-	-		-	$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$	[27]
	0,1327	0,0572	0,0315		0,027	$La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$	[18]
	0,125	0,107	0,099		-	$La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$	[17]
	0,21	-	-		-	$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$	[26]
	0,272	0,116	0,063		0,039,	$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$	[28]
	0,127	0,054	0,026		0,025	$La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$	[18]
	Avec support métallique imprégné						
	0,19	0,11	0,07		0,05	$La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$	Ce travail (FeCrAl/LNF)
	0,29	0,14	0,07		0,05	$La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$	Ce travail (FeCrAl/LSCF)

Conclusion :

Dans ce chapitre, le développement des anodes supports (FeCrAl/Ni-CGO) et cathodes supports (FeCrAl/LSCF) a été entamé, avec pour objectif de s'affranchir de l'utilisation d'un électrolyte commercial en déposant nous-mêmes un électrolyte mince (1- 20 µm environ) CGO par pulvérisation cathodique magnétron ou chimie douce. Pour atteindre cet objectif, il a été nécessaire de maîtriser et d'optimiser la fabrication des supports métallique FeCrAl imprégnés d'anode et de cathode, en particulier la qualité de leurs surfaces, afin de permettre un dépôt homogène et exempt de fissures. Concernant les supports anodiques, plusieurs optimisations ont été menées, notamment le polissage des surfaces et l'ajustement des paramètres de dépôt. Toutefois, l'étape de frittage s'est révélée particulièrement critique : le frittage du composite Ni-CGO nécessite des températures supérieures à 1050°C, alors que les supports métalliques ne sont stables que jusqu'à environ 900°C. Malgré l'imprégnation aves des solutions sol-gel (LSCF et LNF) pour tenter de protéger le support métallique à haute température, les échantillons (anode support : FeCrAL/LNF/ Ni-CGO) frittés à 1100 ou 1200°C ont conduit à l'apparition de phases isolantes (Al_2O_3, Fe_2O_3, FeO…), à une déformation mécanique des supports et à la persistance de fissures en surface. Ces limitations orientent les travaux futurs vers l'exploration, , d'un frittage par micro-ondes, une technique qui a montré dans la littérature sa capacité à améliorer la croissance des grains, la densité, l'homogénéité des surfaces, tout en conservant une microstructure poreuse adaptée aux électrodes. Du côté des supports cathodiques, plusieurs techniques de dépôt ont été testées, dont le spin-coating, la sérigraphie et le dip-coating. Malgré ces optimisations expérimentales, les surfaces obtenues présentaient systématiquement des fissures, rendant impossible un dépôt mince par pulvérisation cathodique magnétron pour l'électrolyte. En conséquence, et afin de poursuivre l'avancement du la thèse dans des délais raisonnables, le choix a été fait d'utiliser, pour nos cellules complètes, un électrolyte commercial (chapitre 4).

Dans la seconde partie de ce chapitre, l'étude de faisabilité d'un support imprégné FeCrAl/LSCF et FeCrAl/LNF a été réalisée dans le cadre de demi-cellules SOFC. Cette approche, bien que délicate d'un point de vue expérimental, a été explorée en profondeur à travers la fabrication de nombreuses demi-cellules symétriques, afin d'assurer la reproductibilité des performances et une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu.

À l'issue de ces travaux, des résultats très encourageants ont été obtenus, en particulier sur les demi-cellules symétriques imprégnées, dont les performances électrochimiques se sont révélées cohérentes avec celles rapportées dans la littérature, notamment par S. Belakry [18]. Sur la demi-cellule avec le support FeCrAl/LSCF, les valeurs d'ASR ont montré une nette diminution avec l'augmentation de la température, passant de 0,29 $\Omega.cm^2$ à 0,05 $\Omega.cm^2$ entre 600 et 750°C, traduisant une amélioration progressive de la cinétique électrochimique. Sur la deuxième cellule symétrique avec FeCrAl/LNF, une tendance similaire a été observée, avec une évolution de l'ASR de 0,29 $\Omega.cm^2$ à 0,05 $\Omega.cm^2$ entre 600 et 750°C, confirmant la bonne reproductibilité du protocole expérimental mis en place.

Il est particulièrement intéressant de noter que les deux échantillons présentent des valeurs d'ASR quasi identiques à 700 et 750°C, ce qui suggère qu'à ces températures élevées, les mécanismes limitants sont similaires, probablement dominés par les phénomènes de surface ou de transfert de charge, comme suggéré par Adler [25]. Cette convergence des performances démontre non seulement la robustesse de l'approche par imprégnation, mais également la stabilité thermique et la répétabilité des résultats obtenus sur différents échantillons, malgré la complexité des procédures de fabrication.

Annexe :

Frittage par micro-ondes : une solution pour des températures plus basses :

Contrairement au frittage conventionnel, où la chaleur est transférée à travers le matériau par conduction de l'extérieur vers l'intérieur du matériau, dans le processus de chauffage par micro-ondes, l'énergie est absorbée par le matériau et la chaleur générée à l'intérieur est transférée à l'extérieur (figure ci-dessous). Le chauffage par micro-ondes est fonction du matériau traité. Dans le cas du chauffage par micro-ondes, la conversion de l'énergie électromagnétique en chaleur est presque totale, en grande partie dans le matériau fritté lui-même, alors que dans le cas du chauffage conventionnel, il y a d'importantes pertes d'énergie thermique. Le chauffage par micro-ondes présente de nombreux avantages, tels que des économies de temps et d'énergie, des vitesses de chauffage très élevées (> 400 °C/min), une réduction considérable du temps et de la température de traitement, des microstructures fines et, par conséquent, des propriétés mécaniques améliorées [29]

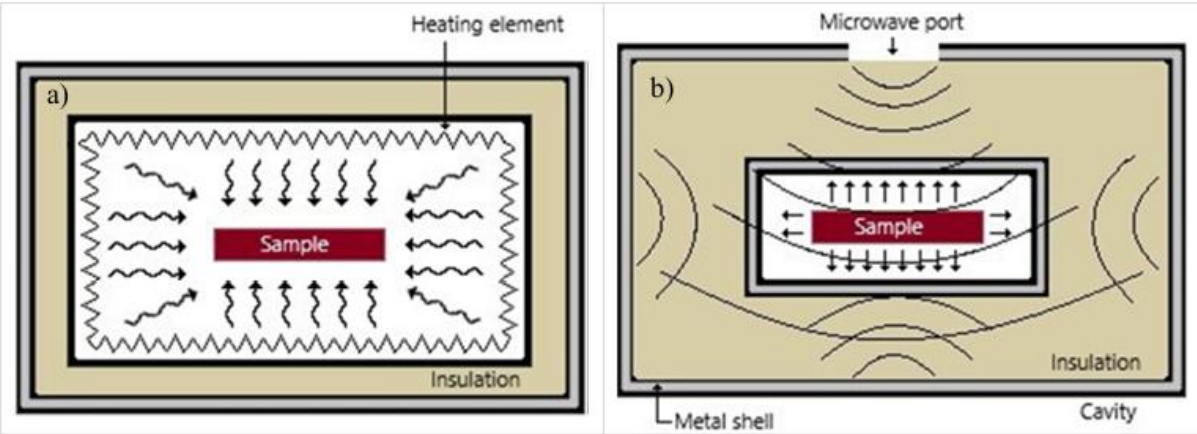

Figure : Modèles de chauffage dans : a) un four conventionnel et b) un four à micro-ondes [30].

Références

[1] E. Imen, R. Aurélie, D. Benoit, V. Maxence, L. Karmazin, F. Didier, Impregnation of FeCrAl porous metallic support in perovskite oxides by dip-coating for metal-supported intermediate temperature SOFC applications, J. Solid State Electrochem. (2025). https://doi.org/10.1007/s10008-025-06215-2.
[2] A.S. Bagishev, I.M. Mal'bakhova, A.M. Vorob'ev, T.A. Borisenko, A.D. Asmed'yanova, A.I. Titkov, A.P. Nemudryi, Layer-by-Layer Formation of the NiO/CGO Composite Anode for SOFC by 3D Inkjet Printing Combined with Laser Treatment, Russ. J. Electrochem. 58 (2022) 600–605. https://doi.org/10.1134/S1023193522070047.
[3] W. Sitte, R. Merkle, eds., High-Temperature Electrolysis: From fundamentals to applications, IOP Publishing, 2023. https://doi.org/10.1088/978-0-7503-3951-3.
[4] S.E. Messki, Etude des mécanismes d'oxydation des alliages FeCrAl et de l'acierAISI 316L à haute température (700-1300°C). Influence du mode d'introduction du lanthane et du Cerium. Protection par des couches d'oxydes thermiques contre la corrosion aqueuse, phdthesis, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2007. https://theses.hal.science/tel-00718195 (accessed October 23, 2024).
[5] G.C. Wood, F.H. Stott, Oxidation of alloys, Mater. Sci. Technol. 3 (1987) 519–530. https://doi.org/10.1080/02670836.1987.11782263.
[6] R. Prescott, M.J. Graham, The oxidation of iron-aluminum alloys, Oxid. Met. 38 (1992) 73–87. https://doi.org/10.1007/BF00665045.
[7] Z.G. Zhang, F. Gesmundo, P.Y. Hou, Y. Niu, Criteria for the formation of protective Al2O3 scales on Fe–Al and Fe–Cr–Al alloys, Corros. Sci. 48 (2006) 741–765. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.01.012.
[8] L.M. Atlas, W.K. Sumida, Solidus, Subsolidus, and Subdissociation Phase Equilibria in the System Fe-Al-O, J. Am. Ceram. Soc. 41 (1958) 150–160. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1958.tb13532.x.
[9] M. Riegraf, F. Han, N. Sata, R. Costa, Intercalation of Thin-Film Gd-Doped Ceria Barrier Layers in Electrolyte-Supported Solid Oxide Cells: Physicochemical Aspects, ACS Appl. Mater. Interfaces 13 (2021) 37239–37251. https://doi.org/10.1021/acsami.1c11175.
[10] J.D. Katz, Microwave Sintering of Ceramics, Annu. Rev. Mater. Res. 22 (1992) 153–170. https://doi.org/10.1146/annurev.ms.22.080192.001101.
[11] D.E. Clark, W.H. Sutton, Microwave Processing of Materials, Annu. Rev. Mater. Res. 26 (1996) 299–331. https://doi.org/10.1146/annurev.ms.26.080196.001503.
[12] D. Feng, D. Xu, Q. Wang, P. Liu, Highly stretchable electromagnetic interference (EMI) shielding segregated polyurethane/carbon nanotube composites fabricated by microwave selective sintering, J. Mater. Chem. C 7 (2019) 7938–7946. https://doi.org/10.1039/C9TC02311A.
[13] R. Silberglitt, I. Ahmad, W.M. Black, J.D. Katz, Recent Developments in Microwave Joining, MRS Bull. 18 (1993) 47–50. https://doi.org/10.1017/S0883769400038537.
[14] Investigation of structural, electrical, and dielectric properties of lead-free (BiFeO3)(1-x) – $(CaTiO_3)_x$ ceramics | Journal of Materials Science: Materials in Electronics, (n.d.). https://link.springer.com/article/10.1007/s10854-022-09205-6 (accessed October 14, 2024).
[15] L. Baqué, A. Caneiro, M.S. Moreno, A. Serquis, High performance nanostructured IT-SOFC cathodes prepared by novel chemical method, Electrochem. Commun. 10 (2008) 1905–1908. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.10.010.

[16] C. Nicollet, Nouvelles électrodes à oxygène pour SOFC à base de nickelates $Ln_2NiO_{4+\delta}$ (Ln = La, Pr) préparées par infiltration, phdthesis, Université de Bordeaux, 2016. https://theses.hal.science/tel-01373967 (accessed October 23, 2024).
[17] K. Dumaisnil, Élaboration et caractérisations de matériaux de cathode et d'électrolyte pour pile à combustible à oxyde solide, phdthesis, Université du Littoral Côte d'Opale, 2015. https://theses.hal.science/tel-01333241 (accessed October 23, 2024).
[18] S. Belakry, Développement d'électrodes Innovantes pour piles à combustible réalisés sur support métallique poreux, These de doctorat, Littoral, 2022. https://theses.fr/2022DUNK0614 (accessed October 24, 2024).
[19] K. Dumaisnil, J.-C. Carru, D. Fasquelle, M. Mascot, A. Rolle, R.-N. Vannier, Promising performances for a $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ cathode with a dense interfacial layer at the electrode-electrolyte interface, Ionics 23 (2017) 2125–2132. https://doi.org/10.1007/s11581-017-2061-6.
[20] B.A. Boukamp, A package for impedance/admittance data analysis, Solid State Ion. 18–19 (1986) 136–140. https://doi.org/10.1016/0167-2738(86)90100-1.
[21] B.A. Boukamp, A Linear Kronig-Kramers Transform Test for Immittance Data Validation, J. Electrochem. Soc. 142 (1995) 1885. https://doi.org/10.1149/1.2044210.
[22] B.A. Boukamp, D.H.A. Blank, High-precision impedance spectroscopy: a strategy demonstrated on PZT, IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control 58 (2011) 2521–2530. https://doi.org/10.1109/TUFFC.2011.2115.
[23] Y. Chen, Y. Bu, Y. Zhang, R. Yan, D. Ding, B. Zhao, S. Yoo, D. Dang, R. Hu, C. Yang, M. Liu, A Highly Efficient and Robust Nanofiber Cathode for Solid Oxide Fuel Cells, Adv. Energy Mater. 7 (2017) 1601890. https://doi.org/10.1002/aenm.201601890.
[24] C. Laberty-Robert, M.O. Joubert, M.G. Dezanneau, Nouveaux matériaux à conduction mixte à basse température pour pile à combustible de type SOFC à base de bismuth, (n.d.).
[25] S.B. Adler, Factors Governing Oxygen Reduction in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes, Chem. Rev. 104 (2004) 4791–4844. https://doi.org/10.1021/cr020724o.
[26] C.-S. Hsu, B.-H. Hwang, Y. Xie, X. Zhang, Enhancement of Solid Oxide Fuel Cell Performance by $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ Double-Layer Cathode, J. Electrochem. Soc. 155 (2008) B1240. https://doi.org/10.1149/1.2981039.
[27] N. Hildenbrand, B.A. Boukamp, P. Nammensma, D.H.A. Blank, Improved cathode/electrolyte interface of SOFC, Solid State Ion. 192 (2011) 12–15. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.01.028.
[28] S.A. Muhammed Ali, M. Anwar, N.A. Baharuddin, M.R. Somalu, A. Muchtar, Enhanced electrochemical performance of LSCF cathode through selection of optimum fabrication parameters, J. Solid State Electrochem. 22 (2018) 263–273. https://doi.org/10.1007/s10008-017-3754-5.
[29] L. Ćurković, R. Veseli, I. Gabelica, I. Žmak, I. Ropuš, M. Vukšić, A Review of Microwave-Assisted Sintering Technique, Trans. FAMENA 45 (2021) 1–16. https://doi.org/10.21278/TOF.451021220.
[30] D. Agrawal, 9 - Microwave sintering of ceramics, composites and metal powders, in: Z.Z. Fang (Ed.), Sinter. Adv. Mater., Woodhead Publishing, 2010: pp. 222–248. https://doi.org/10.1533/9781845699949.2.222.

Chapitre IV:

Réalisations et études de cellules complètes MS-IT-SOFC

Chapitre IV : Réalisations et études de cellules complètes MS-IT-SOFC

Introduction

Dans le deuxième chapitre, la stabilité physique et chimique du support métallique poreux FeCrAl a été optimisée par une technique d'imprégnation dans les 4 différentes solutions sol-gel $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (LSCF), $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (BSCF), $LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O_{3-\delta}$ (LNF) et $La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_{3-\delta}$ (LSCM). Dans le troisième chapitre, nous avons pu fabriquer et caractériser différentes architectures des demi-cellules MS-IT-SOFC avec les deux supports imprégnés sélectionnés, qui sont le FeCrAl/LSCF et le FeCrAl/LNF. L'objectif de ce dernier chapitre est l'élaboration et le test des cellules complètes à support métallique poreux imprégné dans une solution LSCF et LNF, respectivement. Pour ce faire, deux types de cellules à support métallique ont été fabriqués : un support métallique côté anode et un support métallique côté cathode. D'une part, une cellule où le support métallique FeCrAl est imprégné par le LNF (FeCrAl/LNF) a été utilisée pour supporter l'anode. D'autre part, une cellule où le support métallique est imprégné par le LSCF (FeCrAl/LSCF) a été utilisée pour supporter la cathode. Dans les deux cellules MS-SOFC fabriquées, l'électrolyte utilisé est le 6ScSZ (zircone stabilisée par du scandium), d'une épaisseur allant de 70 à 80 µm environ (figure93) et d'un diamètre de 25 mm, fabriqué et vendu par Fiaxell.

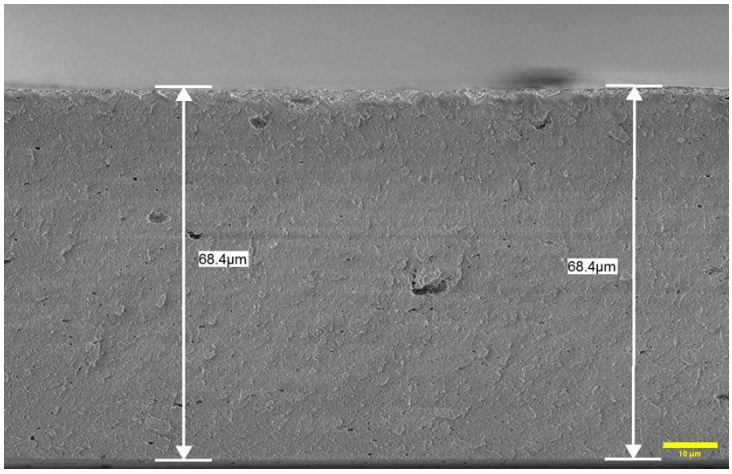

Figure 93. Images de microscopie électronique à balayage de l'électrolyte commerciale ScSZ

I. Préparation des cellules complètes (MS-IT-SOFC)

Rappel : les supports FeCrAl ont été pressés (presse uniaxiale à 5 T) pour rigidifier et densifier le support avant l'imprégnation. Cela permet de limiter la pénétration de l'encre dans la porosité inter-fibres.

Pour fabriquer les cellules complètes de type MS-IT-SOFC, Nous avons commencé par préparer les supports FeCrAl imprégnés dans LSCF et LNF, comme décrit dans le deuxième chapitre. Le nombre d'imprégnations par support a été fixé à 10 (voir article [175]).

Ensuite, nous avons préparé l'électrolyte ScSZ avec couche barrière CGO_{CB} (voir figure 94). En effet, deux couches d'oxyde de cérium dopé au gadolinium de composition $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$ (en utilisant de l'encre CGO avec 10 % de porogène présentée dans le chapitre III) ont été déposées par sérigraphie sur les deux faces de l'électrolyte commercial 6ScSZ. Les dépôts ont été frittés à 1200°C pendant 2h.

On obtient un électrolyte final : CGO_{CB} / ScSZ /CGO_{CB}. Cet électrolyte va être utilisé dans nos cellules complètes MS-IT-SOFC.

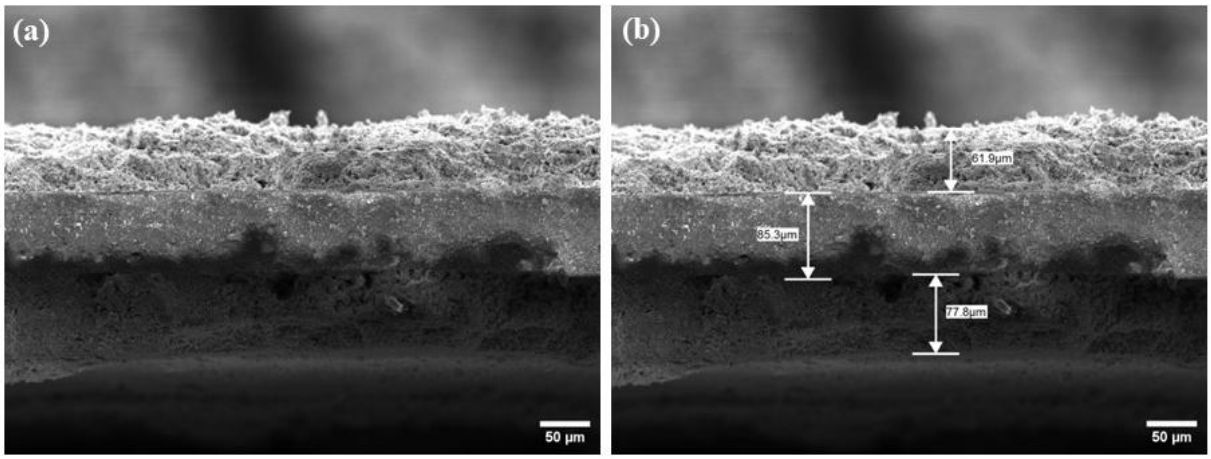

Figure 94. Photographies MEB de l'électrolyte ScSZ avec deux couches barrières CGO CGO_{CB}/ ScSZ/CGO_{CB}

Côté cathode, la couche poreuse CGO a été imprégnée par une solution LSCF, comme décrit dans le chapitre III. Ensuite, 2 couches de LSCF ont été déposées par sérigraphie pour constituer la cathode massive. Ces dépôts ont été frittés à 800°C pendant 2h.

I.1. Cellule MS-IT-SOFC: Support FeCrAl/LNF

I.1.1. FeCrAl/LNF Coté anode

Pour ce type de cellule, nous avons utilisé le FeCrAl imprégné par le LNF (FeCrAl/LNF) comme support anodique, et, au-dessus, l'anode Ni/Ni-10% CGO a été déposée, comme nous l'avons montré dans le troisième chapitre.

Ensuite, nous avons préparé la cathode. Le procédé est rappelé ci-dessus et détaillé dans le troisième chapitre.

Pour assembler les deux parties de la cellule, l'encre Ni-CGO a été déposée à l'aide d'une spatule sur la surface d'anode et sur la surface d'électrolyte, Ensuite le sous-ensemble NiO-CGOcrue/électrolyte/cathode a été posé sur le support anodique NiO CGOcrue/anode/FeCrAl/LNF. La cellule complète a été mise sous pression pour assurer le maintien des sous-ensembles de la cellule en utilisant la même pièce qui a été utilisée pour les assembler les demi-cellules (figure 74 chapitre III). Ensuite l'ensemble (presse + cellule) a été mis dans un four à 80°C pendant 20 min puis à 200°C pendant 20 min pour éliminer les solvants et maintenir la cellule. La cellule complète MS-IT-SOFC à support coté anode (figure 95) est structurée comme suit : FeCrAl/LNF| Ni/Ni-CGO | CGO_{CB} / ScSZ /CGO_{CB} | $CGO_{impregné\ LSCF}$ /LSCF dont la surface de la cathode active est de l'ordre de 1,77 cm^2.

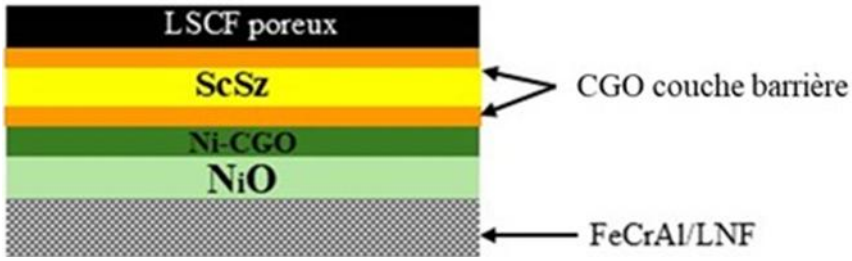

Figure 95. Schéma de la cellule complète de type MS-IT-SOFC à support FeCrAl/LNF coté anode.

I.1.2. FeCrAl/LNF Coté cathode

Pour cette architecture, deux couches de LSCF (encre présentée dans le chapitre III) ont été déposées, par sérigraphie, sur le support métallique FeCrAl imprégné par le LNF (étudiée dans le chapitre II), Les dépôts ont été frittés à 800°C pendant 2 h.

Par la suite, nous avons déposé l'anode Ni/Ni-CGO sur l'électrolyte auparavant préparé CGO $_{CB}$ / ScSZ / CGO $_{CB}$. Puis, une étape de frittage de l'anode a été réalisée à 1200°C pendant 2h. Pour associer deux parties de la cellule, l'encre LSCF a été déposée à l'aide d'une spatule sur la surface de cathode et sur la surface d'électrolyte, Ensuite le sous-ensemble LSCF cru/électrolyte/anode a été posé sur le support coté cathode LSCF cru/anode/ FeCrAl/LNF comme le montre la figure 96. Enfin, pour garantir le maintien des différents sous-ensembles de la cellule, nous avons appliqué le même protocole que celui utilisé précédemment. La cellule complète MS-IT-SOFC à support coté cathode adopte une architecture multicouche, organisée selon la séquence :

Ni/Ni-CGO | CGO_{CB} / ScSZ / CGO_{CB} | $CGO_{impregné\ LSCF}$ /LSCF | FeCrAl/LNF.

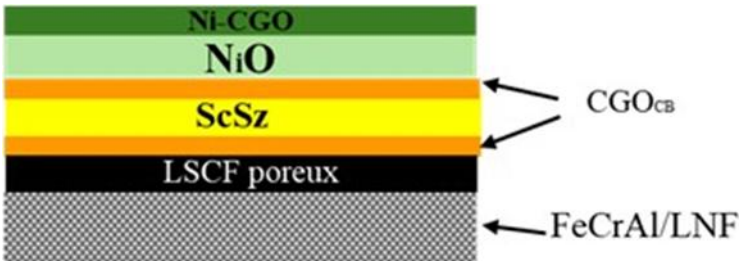

Figure 96. Schéma de la cellule complète de type MS-IT-SOFC à support FeCrAl/LNF coté cathode.

I.1.3. FeCrAl/LSCF coté cathode

Dans ce type de cellule MS-IT-SOFC, l'architecture adoptée est identique à celle de la cellule sur un support FeCrAl/LNF du côté cathode. Néanmoins, dans le cas présent, le support est imprégné par le LSCF (FeCrAl/LSCF). La structure finale de la cellule est donc la suivante : Ni/Ni-CGO | CGO_{CB} / ScSZ / CGO_{CB} | $CGO_{imprégnée\ LSCF}$ /LSCF | FeCrAl/LSCF (figure 97).

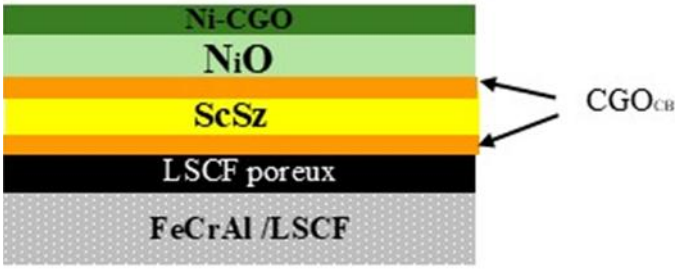

Figure 97. Schéma de la cellule complète de type MS-IT-SOFC à support FeCrAl/LSCF coté cathode.

II. Dispositif et protocole de mesure de performances

Les mesures de performance (présentées dans ce chapitre) des cellules complètes ont été effectuées à l'UCCS à Lille. Le dispositif utilisé dit "open-flange" est commercialisé par la société Fiaxell (figure 98). Ce banc présente l'avantage de pouvoir éliminer l'excès d'hydrogène en le brûlant directement au contact de l'air sur les extrémités de la cellule.

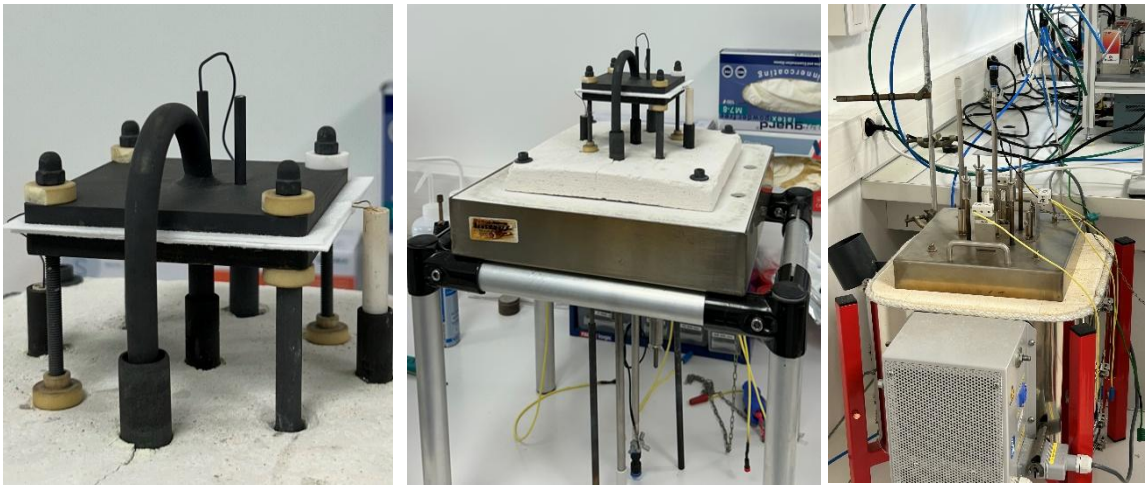

Figure 98. « Open flange set-up »Fiaxell Futilisé pour la caractérisation des cellules sous gaz

La figure 99 illustre le dispositif Fiaxell. Dans ce système, la cellule MS-SOFC est positionnée sur un porte-échantillon diffuseur d'hydrogène, entre une mousse de nickel au niveau de l'anode et une grille d'or du côté de la cathode, permettant ainsi le collectage du courant. Le maintien de l'ensemble est assuré par des feuillets en feutre d'alumine, suivis d'un diffuseur d'air, qui bloquent la cellule contre le porte-échantillon. L'assemblage mécanique est consolidé grâce à un système de vis-ressorts, garantissant une pression constante et une répartition uniforme de la force sur la cellule. Enfin, le porte-échantillon est inséré dans le four Fiaxell.

Les mesures de performances ont été réalisées en suivant les conditions expérimentales suivantes : l'anode a été balayée avec de l'azote avec un débit de 200 ml/min. Ensuite, on augmente la température (5°C/min) jusqu'à 700°C et en parallèle, l'azote est remplacé progressivement par H_2 sec pour avoir un débit de 200 ml/min. La température est maintenue à 700°C pendant 2 h afin de fritter et réduire la couche Ni-CGO. Du côté cathodique, le débit de l'air synthétique a été réglé à 400 ml/min. Après la réduction, les mesures de puissance ont été réalisées plusieurs fois jusqu'à ce que les valeurs relevées soient constantes.

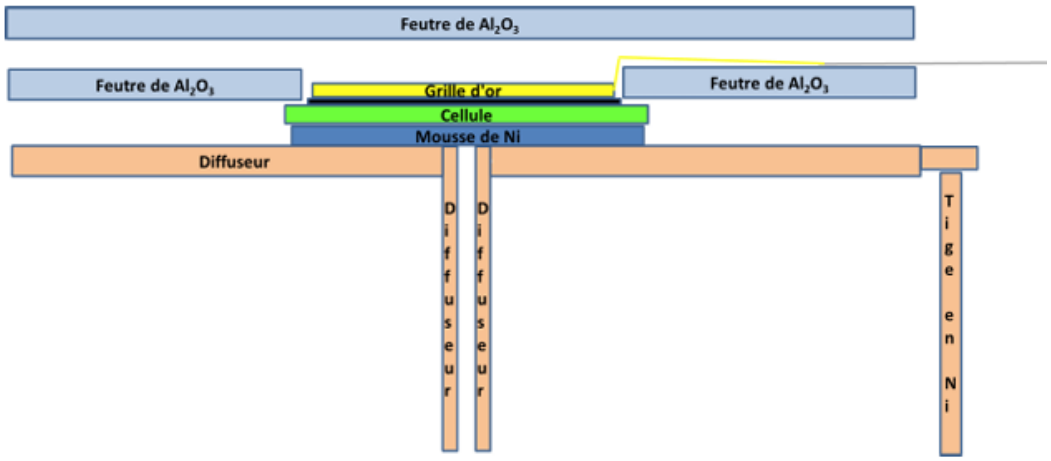

Figure 99. Vue en coupe du montage d'une cellule dans le four (« open-flange set-up » FIAXELL [2]

III. Évaluation des performances des cellules

III.1. Evaluation des performances de la cellule à support FeCrAl/LNF Coté anode :

La figure100 présente les courbes tension-courant à 600°C, 650°C, 700°C et 750°C sur la cellule à support FeCrAl/LNF coté anode : FeCrAl/LNF| Ni/Ni-CGO | CGO_{CB} / ScSZ / CGO_{CB} | $CGO_{\text{imprégnée LSCF}}$ /LSCF. A 600°C la cellule présentent un OCV de l'ordre de 1,12 V, indiquant une bonne étanchéité de la cellule.

Lors de l'augmentation de la température de 600 °C à 750 °C, une légère variation de l'OCV est constatée, passant de 1,12 V à 1,07 V.

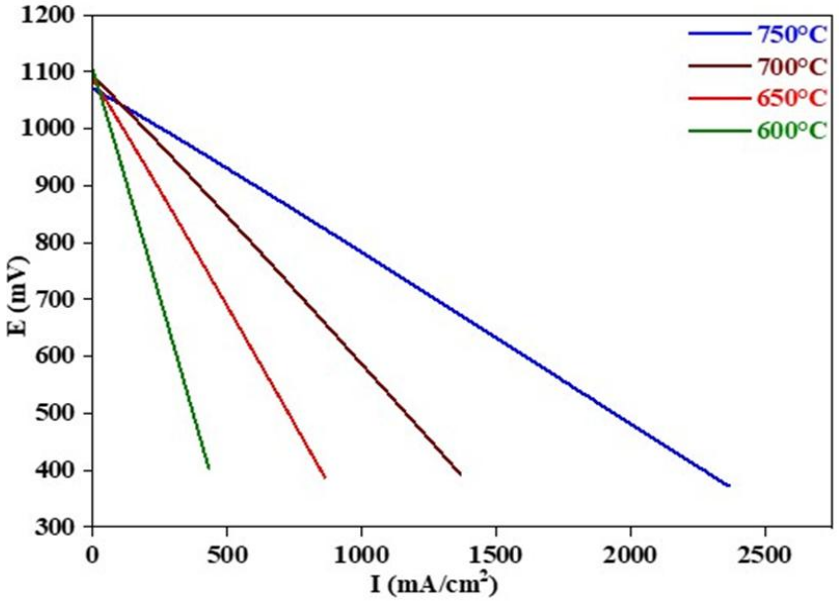

Figure 100. Courbes tension-courant obtenues avec la cellule :

FeCrAl/LNF| Ni/Ni-CGO | CGO_{CB} / ScSZ /CGO_{CB}| CGO $_{imprégnée\ LSCF}$/ LSCF

La figure 101 présente les courbes des densités de puissance mesurées à 600°C, 650°C, 700°C et 750°C sur la cellule FeCrAl/LNF| Ni/Ni-CGO | CGO_{CB} / ScSZ / CGO_{CB} | $CGO_{imprégnée\ LSCF}$ /LSCF. Quand la température augmente, les valeurs de densités de puissance maximale pour la cellule à support coté anode augmentent jusqu'à 0,98 W.cm^{-2} à 750°C. Le tableau 14 montre les valeurs des densités de puissance maximale mesurées à différentes températures.

Tableau 14. Valeurs des densités de puissance maximales à différentes températures fournies par la cellule : FeCrAl/LNF| Ni/Ni-CGO | CGO_{CB} / ScSZ / CGO_{CB} | $CGO_{imprégnée\ LSCF}$ /LSCF

T (°C)	P_m (W/cm^2)
600	0,210
650	0,405
700	0,647
750	0,983

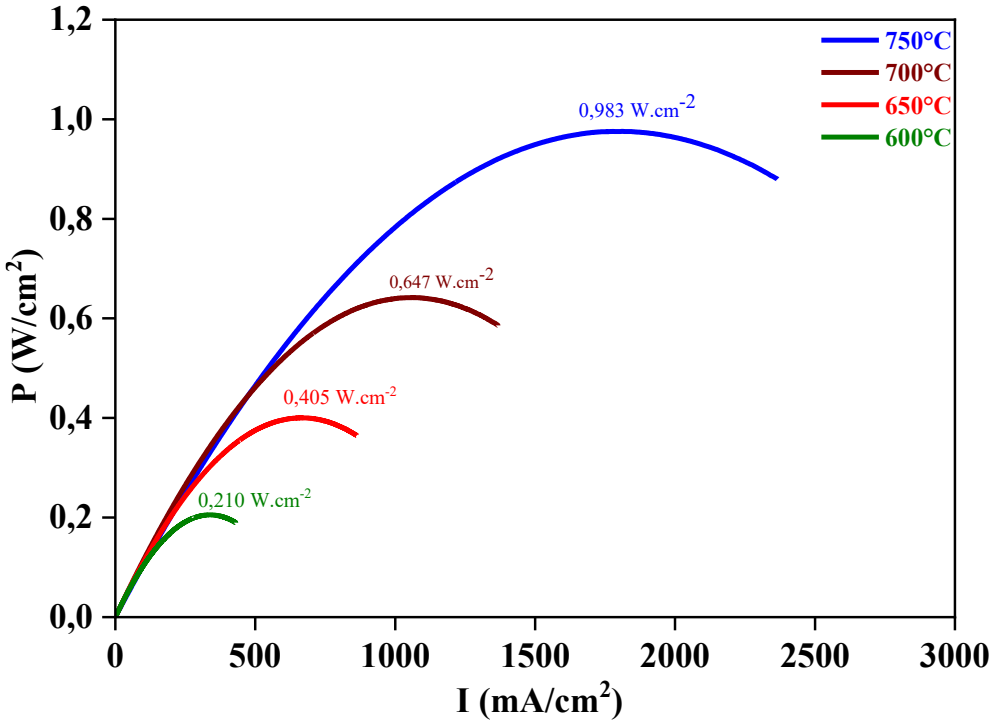

Figure 101. Courbes de performance de la cellule à support coté anode : FeCrAl/LNF| Ni/Ni-CGO | CGO_{CB} / ScSZ / CGO_{CB} | $CGO_{imprégnée}$ LSCF /LSCF

Dans ce paragraphe, nous souhaitons comparer notre cellule à celles fabriquées par Sarah Belakry (thèse ULCO, 2022), qui a utilisé le **même support métallique sans imprégnation** : FeCrAl/Ni/Ni-CGO/CGO/LSCF et FeCrAl/Ni/Ni-CGO/CGO_{CB}/YSZ/CGO_{CB}/ $CGO_{imprégnée\ LSCF}$ /LSCF [204].

Le tableau 15 montre une progression constante des valeurs de la puissance maximale de notre cellule FeCrAl/LNF| Ni/Ni-CGO | CGO_{CB}/ ScSZ /CGO_{CB}| $CGO_{imprégnée\ LSCF}$ /LSCF avec l'augmentation de la température, démontrant une nette amélioration des performances.

Tableau 15: Tableau comparatif des valeurs de puissance maximale à différentes températures pour notre cellule et celles fabriquées par S. Belakry [2].

T (°C)	P_m (W/cm^2) [Notre travail]	$\mathbf{P_{m(CGO)}}$(W/cm^2)[2]	Ecart %	Pm(YSZ)(W/cm^2) [2]	Ecart %
600	0,210	-	-	-	-
650	0,405	0,30	25,92	0,12	70,37
700	0,647	0,42	35,08	0,15	76,81
750	0,983	0,52	47,10	0.21	78,63

Les mesures de performance ont montré que notre cellule avec le FeCrAl imprégné dans du LNF a fourni des densités de puissance plus élevées (par rapport aux cellules de S. Belakry): 210, 405, 647 et 983 mW/cm^2 à 600°C, 650, 700 et 750°C, respectivement. En effet, en comparaison avec les cellules fabriquées par S. Belakry, quel que soit l'électrolyte utilisé (CGO ou YSZ), notre cellule présente des performances supérieures à toutes les températures étudiées. Les différences entre les performances de notre cellule et celles fabriquées par S. Belakry sont visibles à toutes les températures étudiées, avec des écarts de pourcentage significatifs. À 650°C, notre cellule présente un écart de 26 % par rapport à la cellule avec CGO et de 70,4 % par rapport à la cellule avec YSZ. À 700°C, ces écarts atteignent 35 % pour la cellule avec CGO et 76,8 % pour la cellule avec YSZ. Enfin, à 750°C, les écarts sont particulièrement marqués : 47 % pour la cellule avec CGO et 78,6 % pour la cellule avec YSZ. Ces résultats mettent en évidence l'efficacité des améliorations apportées dans notre travail, en particulier grâce à l'imprégnation du support métallique FeCrAl. Cette technique a démontré son efficacité en limitant la corrosion du support, mais aussi en augmentant sa conductivité à haute température, ce qui contribue directement à l'augmentation des performances de la cellule.

Le tableau 16 présente une comparaison des densités de puissance maximales obtenues pour nos cellules avec d'autres rapportées dans la littérature. Toutes ces cellules ont été élaborées avec un électrolyte ScSZ. Cette analyse comparative montre que, malgré la complexité de la structure de nos cellules MS-IT-SOFC et les conditions expérimentales parfois plus contraignantes, les performances obtenues demeurent très intéressantes et prometteuses. À 600°C, la densité de puissance maximale mesurée 0,210 W·cm^{-2} dépasse certaines valeurs

rapportées 0,161 W·cm⁻², tandis qu'à 650 °C, la valeur atteinte (0,405 W·cm⁻²) reste proche de celles issues d'autres études 0,49 W·cm⁻². Pour des températures supérieures, notamment à 700 et 750°C, nos cellules affichent respectivement 0,647 et 0,983 W·cm⁻², des valeurs supérieures à la majorité de celles rapportées dans la littérature, même pour des mesures réalisées à 800°C. Ces résultats traduisent la pertinence de l'architecture mise en œuvre, ainsi que l'efficacité du support métallique fibreux optimisé dans l'amélioration des performances électrochimiques des SOFC à support métallique.

Tableau 16. Tableau comparatif des valeurs de puissance maximale à différentes températures pour notre cellule et quelques références de la littérature.

T (°C)	P_m (W/cm^2) [Notre travail]	Epaisseur électrolyte	$\mathbf{P_{m(ScSZ)}}$(W/cm^2) (comparaison à la littérature)	Ecart %	Epaisseur électrolyte	Réf
600	0,210	68 µm	0,161	4,9	2 µm	[3]
650	0,405	68 µm	0,49	8,5	100 µm	[4]
700	0,647	68 µm	-	-		
750	0,983	68 µm	-	-		
800	-	-	0,61 0,97	-	100 µm 33 -65 µm	[4] [5]

III.2. Evaluation des performances de la cellule à support FeCrAl/LNF coté cathode :

Dans un premier essai, lors du test de la pile à support cathodique, un court-circuit s'est produit dès la première mesure. Cette défaillance s'explique par l'architecture inversée de la cellule par rapport à celle à support anodique, ce qui a conduit à une inversion des côtés air et hydrogène sur le banc. Par conséquent, le support cathodique semble avoir touché le banc de test, provoquant ainsi le court-circuit. Il est important de souligner qu'avant ce test, la cellule était pleinement fonctionnelle, comme confirmé par les mesures effectuées au multimètre.

Pour optimiser l'architecture de la cellule à support cathodique et éviter les risques de court-circuit dus au contact du support métallique avec le banc d'essai, nous avons fabriqué une

nouvelle cellule complète de type Ni/Ni-CGO | CGO_{CB} / ScSZ /CGO CGO_{CB} | $CGO_{imprégnée\ LSCF}$ /LSCF | FeCrAl/LNF. Cette fabrication suivra le même empilement et les étapes déjà décrites dans le paragraphe 1.b de ce chapitre. Cependant, une modification clé sera apportée : le diamètre du support métallique imprégné FeCrAl/LNF sera réduit. Cette adaptation vise à éliminer le risque de contact direct entre le support métallique et le banc, tout en maintenant la même architecture. Cette optimisation est essentielle pour garantir une meilleure fiabilité et des performances élevées lors des tests.

La figure 102 illustre les courbes tension-courant à 600°C, 650°C, 700°C et 750°C sur la cellule à support FeCrAl/LNF coté cathode : Ni/Ni-CGO | CGO_{CB} / ScSZ / CGO_{CB} | $CGO_{imprégnée\ LSCF}$ /LSCF | FeCrAl/LNF. A 600°C la cellule présente une tension en circuit (OCV) de l'ordre de 1,07 V, traduisant une bonne étanchéité. Lorsque la température augmente de 600°C à 750°C, une légère diminution de l'OCV est observée, celle-ci passant de 1,07 V à 1 V.

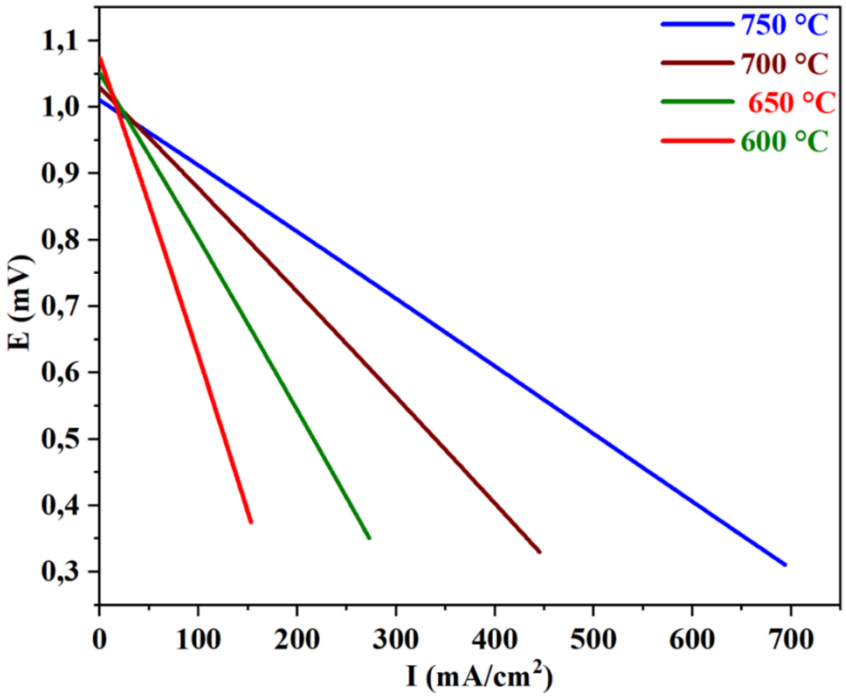

Figure 102. Courbes tension-courant obtenues avec la cellule :

Ni/Ni-CGO | CGO_{CB} / ScSZ / CGO_{CB} | $CGO_{imprégnée\ LSCF}$ /LSCF | FeCrAl/LNF

La Figure 103 présente les courbes des densités de puissance obtenues à 600°C, 650°C, 700°C et 750°C sur la cellule FeCrAl/LNF Ni/Ni-CGO | CGO_{CB} / ScSZ / CGO_{CB} | $CGO_{imprégnée\ LSCF}$ /LSCF | FeCrAl/LNF. L'élévation de la température conduit à une augmentation progressive des valeurs de densité de puissance maximale, atteignant 0,255 $W.cm^{-2}$ à 750°C. Le tableau 17 récapitule les valeurs des densités de puissance maximale mesurées à différentes températures.

Tableau 17. Valeurs des densités de puissance maximales à différentes températures fournies par la cellule : FeCrAl/LNF Ni/Ni-CGO | CGO_{CB} / ScSZ / CGO_{CB} | $CGO_{imprégnée\ LSCF}$ /LSCF | FeCrAl/LNF.

T (°C)	P_m (W/cm^2)
600	0,0654
650	0,109
700	0,171
750	0,255

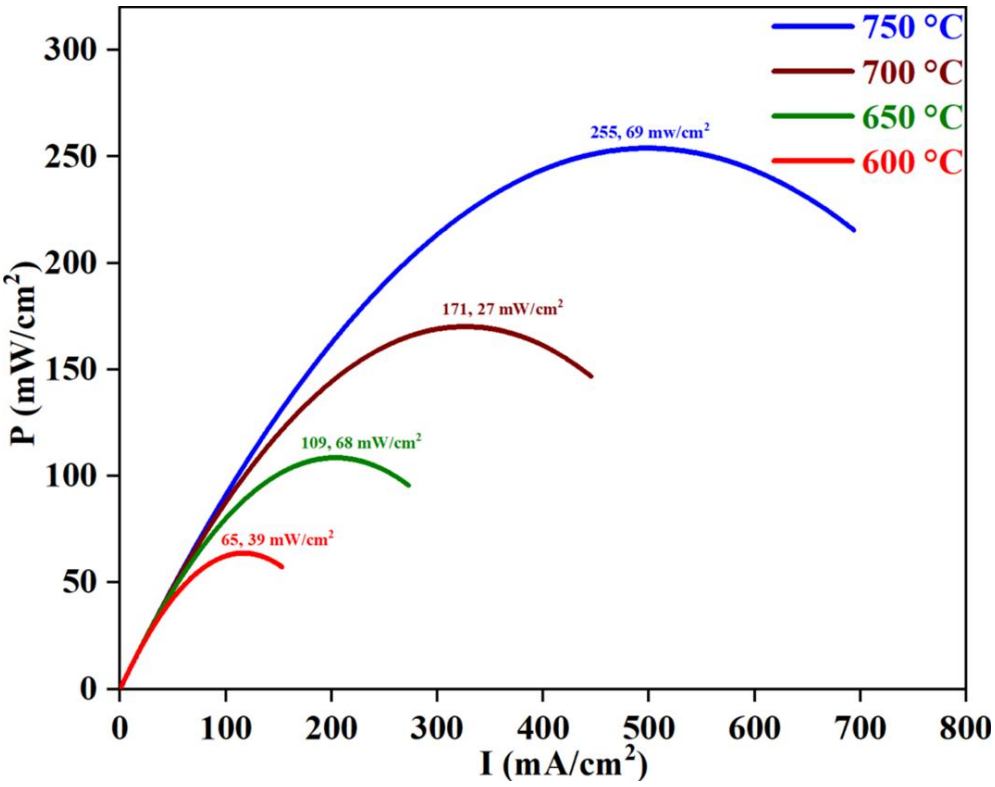

Figure 103. Courbes de performance de la cellule à support coté anode : Ni/Ni-CGO | CGO_{CB} / ScSZ / CGO_{CB} | $CGO_{imprégnée\ LSCF}$ /LSCF | FeCrAl/LNF

Le tableau 18 présente une synthèse des écarts de performance constatés pour nos deux cellules, fabriquées à partir d'un même support FeCrAl imprégné du matériau LNF, et utilisées successivement comme support côté anode puis côté cathode.

Tableau 18. Tableau comparatif des valeurs de puissance maximale à différentes températures pour nos cellules FeCrAl coté anode et coté cathode

T (°C)	$\mathbf{P_m}$ (W/cm^2) FeCrAl/LNF coté cathode [Notre travail]	$\mathbf{P_m}$ (W/cm^2) FeCrAl/LNF coté anode [Notre travail]	Ecart %
600	0,0654	0,210	14,4
650	0,109	0,405	29,6
700	0,171	0,647	47,6
750	0,255	0,983	72,8

Lorsque le support est placé côté cathode, les puissances maximales enregistrées sont plus faibles, avec des valeurs de 0,0654 ; 0,109 ; 0,171 et 0,255 W.cm^{-2} aux températures de 600°C, 650°C, 700°C et 750°C respectivement. En revanche, lorsque le même support est positionné côté anode, les puissances maximales atteignent 0,210 ; 0,405 ; 0,647 et 0,983 W.cm^{-2}, traduisant une amélioration significative des performances. Ces résultats démontrent que, bien que les deux cellules soient élaborées à partir du même support imprégné FeCrAl/LNF, le positionnement de celui-ci exerce une influence déterminante sur le comportement électrochimique global, le placement côté anode favorisant une densité de puissance nettement supérieure à celle obtenue côté cathode. Cette différence correspond à des écarts de l'ordre de 14,4 %, 29,6 %, 47,6 % et 72,8 % en passant de 600°C à 750°C, mettant en évidence une augmentation progressive de l'efficacité du support FeCrAl/LNF côté anode. Cette supériorité peut être attribuée à une meilleure conductivité ionique et électronique ainsi qu'à une cinétique des réactions électrochimiques plus favorable sur la surface anodique, qui réduit les pertes ohmiques et les polarisations, tandis que le côté cathode reste plus limité par la diffusion des espèces réactives. Il faut aussi rappeler que le support métallique associé à la cathode génère des valeurs d'ASR plus élevées, comme décrit dans le troisième chapitre.

III.2. Evaluation des performances de la cellule à support FeCrAl/LSCF coté cathode :

La figure 104 présente les courbes tension-courant à 600°C, 650°C, 700°C et 750°C sur la cellule à support FeCrAl/LSCF coté cathode : Ni/Ni-CGO | CGO_{CB} / ScSZ / CGO_{CB} | $CGO_{imprégnée\ LSCF}$ /LSCF | FeCrAl/LSCF. A 600°C la cellule présentent un OCV de l'ordre de 1,09 V, indiquant une bonne étanchéité de la cellule lorsque le support FeCrAl/LSCF est placé coté cathode.

Lors de l'augmentation de la température de 600°C à 750°C, une légère variation de l'OCV est constatée, passant de 1,09 V à 1,05 V.

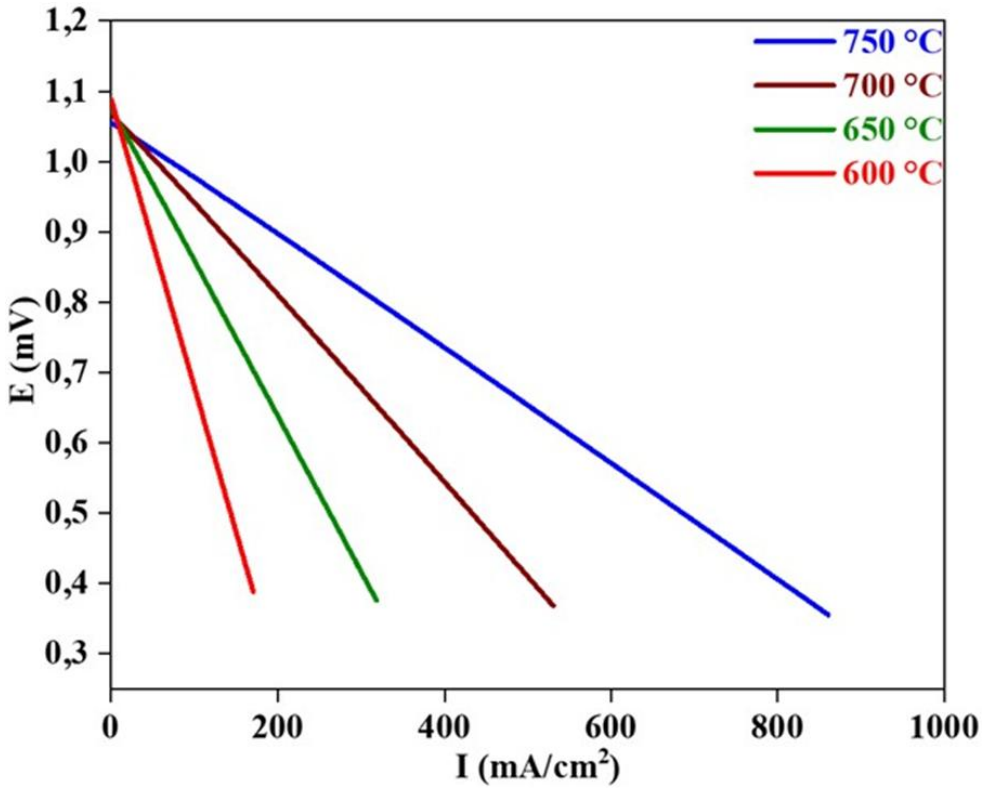

Figure 104. Courbes tension-courant obtenues avec la cellule :

Ni/Ni-CGO | CGO_{CB} / ScSZ / CGO_{CB} | $CGO_{imprégnée\ LSCF}$ /LSCF | FeCrAl/LSCF

Tableau 19. Valeurs des densités de puissance maximales à différentes températures fournies par la cellule : FeCrAl/LNF| Ni/Ni-CGO | CGO_{CB} / ScSZ / CGO_{CB} | CGOimprégnée LSCF /LSCF

T (°C)	P_m (W/cm^2)
600	0,074
650	0,132
700	0,219
750	0,346

Sur la figure 105, les courbes des densités de puissance à 600°C, 650°C, 700°C et 750°C de la cellule FeCrAl/LNF Ni/Ni-CGO | CGO_{CB} / ScSZ / CGO_{CB} | $CGO_{imprégnée\ LSCF}$ /LSCF | FeCrAl/LNF montrent une augmentation de la température qui conduit à une augmentation des valeurs de densité de puissance maximale, passant de 0,074 W.cm^{-2} à 600°C à 0,346 W.cm^{-2} à 750°C.

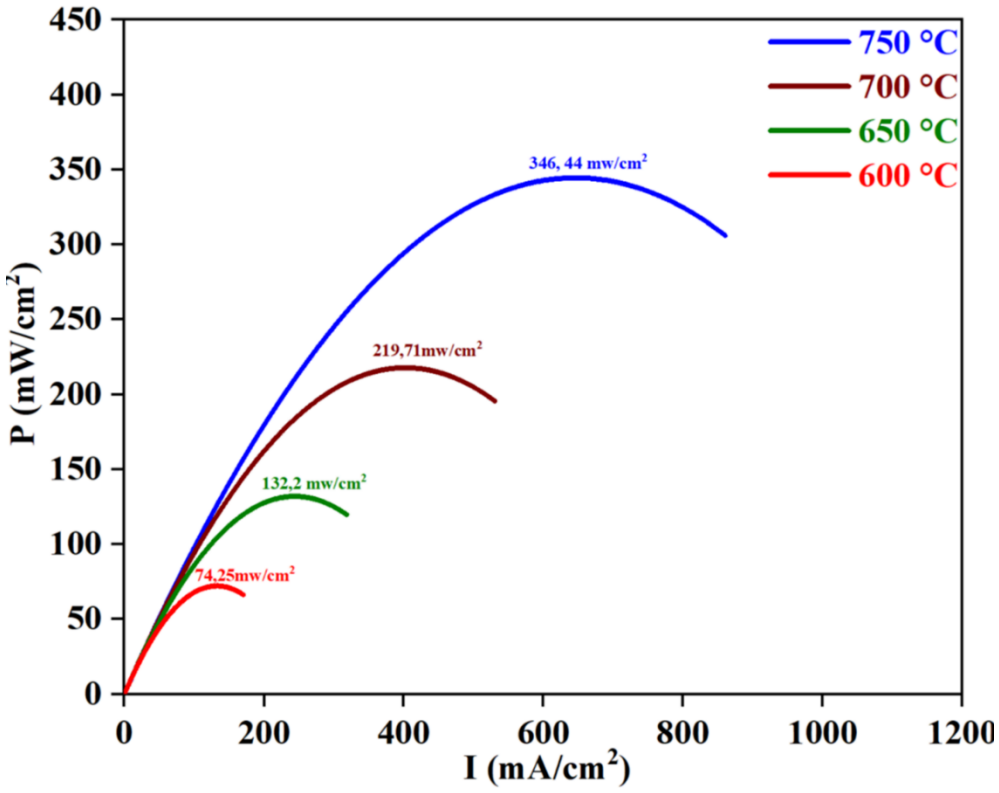

Figure 105. Courbes de performance de la cellule à support coté anode : Ni/Ni-CGO | CGO_{CB} / ScSZ / CGO_{CB} | CGO /LSCF | FeCrAl/LSCF

Le tableau 20 présente la comparaison des densités de puissance maximales (P_{max}) pour nos deux cellules de même architecture, utilisant le même support imprégné par deux matériaux différents, LSCF et LNF, placés côté cathode.

Tableau 20. Tableau comparatif des valeurs de puissance maximale à différentes températures pour nos cellules à support imprégné coté cathode

T (°C)	**P_m** (W/cm^2) FeCrAL/LSCF coté cathode [Notre travail]	**P_m** (W/cm^2) FeCrAL/LNF coté cathode [Notre travail]	Ecart %
600	0,074	0,0654	1,8
650	0,132	0,109	2,3
700	0,219	0,171	4,8
750	0,346	0,255	9,1

Pour la cellule avec support FeCrAl imprégné dans LSCF, les P_{max} mesurées sont de 0,074 ; 0,132 ; 0,219 et 0,346 W.cm^{-2} aux températures de 600°C, 650°C, 700°C et 750°C, tandis que la cellule avec support imprégné dans LNF présente des valeurs plus faibles, de 0,0654 ; 0,109 ; 0,171 et 0,255 W.cm^{-2}. Les écarts relatifs correspondants sont de 1,8 %, 2,3 %, 4,8 % et 9,1 %, indiquant que l'oxyde LSCF confère une efficacité supérieure lorsqu'il est utilisé pour imprégner le support FeCrAl placé côté cathode. Cette différence progressive des performances peut être attribuée à une meilleure conductivité ionique et à une cinétique électrochimique plus favorable du matériau LSCF, qui réduit les pertes ohmiques et optimise la conversion électrochimique par rapport au matériau LNF. Ainsi, le choix du matériau d'imprégnation influence de manière significative le comportement électrochimique global de la cellule, même lorsque l'architecture reste identique.

IV. Comparaison des résultats à la littérature

Le tableau 21 donne une comparaison entre les performances de nos cellules et celles rapportées dans la littérature. L'analyse montre que les puissances maximales sont généralement obtenues avec des électrolytes de faible épaisseur (10 à 30 µm), qui se révèlent supérieures à celles observées dans nos travaux. Ce constat souligne le rôle déterminant de

l'épaisseur de l'électrolyte dans l'optimisation des performances des IT-SOFC. Néanmoins, notre meilleure valeur de puissance maximale, atteignant 983 $mW.cm^{-2}$ à 750°C, constitue un résultat particulièrement intéressant malgré les limites imposées par l'utilisation d'un électrolyte commercial épais.

Tableau 21. Comparaison de valeurs de densité de puissances maximales fournies par nos cellules avec les valeurs publiées.

Structure de la cellule	**Epaisseur (µm)**	**T (°C)**	**P_{max} (mW/cm^2)**	**Gaz**	**[Réf]**
C : LSCF E : ScSZ A : Ni-ScSZ SM : 430L	30 55 21 -	700	1079	Tape-casting	[6]
C : LSCF-CGO E : CGO A : Ni-CGO SM : Ni-Fe	25 25 20 -	700	998	Tape-casting	[7]
C : LSCF E : CGOCB/YSZ/CGO_{CB} A : Ni-CGO SM : FeCrAl	50 4/68/4 - 280	650 700 750	124 154 219	Commercial	[2]
C: LSCF E: CGO A: Ni-CGO SM: FeCrAl	50 100 - 280	650 700 750	308 421 523	Commercial	[2]
C : $LSCF_{film-mince}$/LSCF E : CGOCB/YSZ/CGO_{CB} A : Ni-CGO SM : FeCrAl	0,2/50 4/68/4 - 280	650 700 750	132 181 269	Commercial	[2]
C : $CGO_{squeletteinfiltré}$/LSCF E : CGO_{CB}/YSZ/CGO_{CB} A : Ni-CGO SM : FeCrAl	10 /50 4/68/4 – 280	650 700 750	159 242 342	Commercial	[2]

C: LSM-BSCF E: CGO A: Ni-CGO SM: Ni-Fe	- ~10 ~10 ~1000	650	1001	Tape casting	[8]
C: CGOsquelette $_{infiltré}$ /LSCF E : CGO_{CB} /ScSZ/CGO_{CB} A : Ni-CGO SM: FeCrAl/$LNF_{coté\text{-}anode}$	60 + 50 60/70/60 - ~330	700 750	983 747	Commercial/dip-coating	[Notre travail]
C : $CGO_{squelette\ infiltré}$ /LSCF E : CGO_{CB} /ScSZ/CGO_{CB} A : Ni-CGO SM: FeCrAl/$LSCF_{coté\text{-}cathode}$	60+50 60/70/60 _ ~330	700 750	219 346	Commercial/dip-coating	[Notre travail]
C : $CGO_{squelette\ infiltré}$ /LSCF E : CGO_{CB} /ScSZ/CGO_{CB} A : Ni-CGO SM : FeCrAl/$LNF_{coté\text{-}cathode}$	60+50 60/70/60 _ ~330	700 750	171 255	Commercial/dip-coating	[Notre travail]

A notre connaissance, aucune étude de performance de MS-SOFC n'a été rapportée dans la littérature en utilisant l'alliage FeCrAl comme support métallique. Il convient également de souligner que la microstructure spécifique de notre support, constituée de microfibres compactées, n'a jamais été mise en œuvre dans d'autres travaux sur les MS-SOFCs. Néanmoins, en comparant les densités de puissance obtenues avec celles rapportées dans la littérature (Tableau 7), nos résultats apparaissent particulièrement prometteurs. En effet, malgré l'utilisation d'un électrolyte relativement épais, nos cellules atteignent une puissance maximale de 983 $mW.cm^{-2}$, ce qui demeure une performance très intéressante et compétitive au regard des valeurs publiées, démontrant ainsi le potentiel de cette architecture innovante. S. Belakry [204] a déjà exploité ce type de support FeCrAl et a obtenu une densité de puissance maximale d'environ 523 $mW.cm^{-2}$, mais avec d'autres électrolytes. Dans notre travail, l'utilisation de la technique de dip-coating pour imprégner les supports FeCrAl dans différentes solutions d'oxydes a certainement contribué fortement à élever cette valeur jusqu'à 980 $mW.cm^{-2}$ soit

une amélioration presque doublée par rapport aux meilleurs résultats rapportés par **S**. Belakry en 2022. Cette nette progression met en évidence l'efficacité du traitement du support métallique poreux par imprégnation, une méthode simple, économique et facilement applicable à des supports fibreux, ce qui confirme sa faisabilité et son fort potentiel pour améliorer significativement les performances des MS-SOFC. Cependant,ce n'est très certainement pas la seule origine de l'amélioration des performances de nos cellules. Nous allons discuter de cet aspect dans le paragraphe suivant.

V. Discussion sur les performances des cellules avec support coté anode

L'objectif de cette discussion est de faire une analyse de comparaison entre les cellules de S. Belakry et mes cellules.

Les différences entre les cellules se regroupent en 3 parties :

- Différences sur l'électrolyte
- Différences sur la cathode
- Différences sur le support métallique

V.1. Différences sur l'électrolyte

S. Belakry a utilisé deux types d'électrolyte :

- ✓ Des disques massifs de CGO d'épaisseur ~100 µm
- ✓ Des disques massifs de YSZ avec couches barrières de CGO d'épaisseur ~4/68/4 µm

Dans ce chapitre nous avons utilisé des électrolytes ScSZ avec des couches barrières CGO d'épaisseur 60/70-80/60 µm (Fig 94).
Puisque notre densité de puissance maximale, proche de 1 W/cm^2 a été obtenue à 750°C, nous allons comparer les conductivités de différents matériaux à 750°C.

Selon la figure 106, les conductivités ioniques des électrolytes CGO[211,212], et du 6ScSZ [211,213] utilisé dans nos cellules présentent des valeurs comparables à 750°C. En effet, la conductivité du CGO se situe dans l'intervalle 0,05 – 0,10 S.cm^{-1}, tandis que celle du ScSZ varie entre 0,08 – 0,10 S·cm^{-1}. À 750°C, la conductivité de l'YSZ se situe entre 7,8 × 10^{-4} S.cm^{-1} et 0,012 S.cm^{-1}. [214,215] En comparaison, celle du ScSZ à la même température atteint 0,08 à 0,10 S·cm^{-1}. Ainsi, la zircone stabilisée à l'oxyde de scandium présente une conductivité nettement supérieure à celle du YSZ.

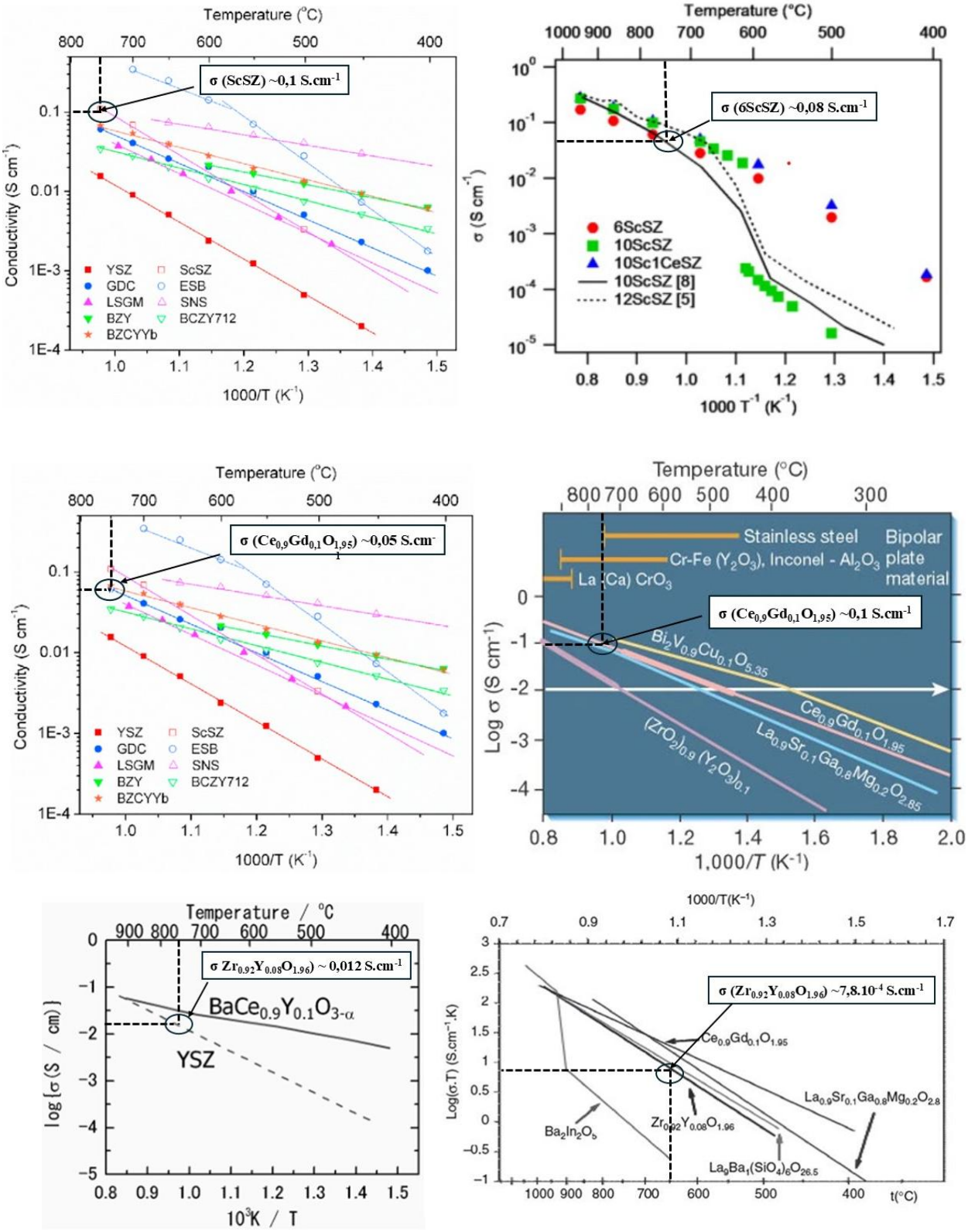

Figure 106. Conductivité ionique de différents matériaux d'électrolyte en fonction de la température [9-13]

V.2. Différences sur la cathode

S. Belakry a utilisé trois types de cathode :

- ✓ LSCF d'épaisseur ~50 µm
- ✓ $LSCF_{film\text{-}mince}$/LSCF d'épaisseur ~ 0,2/50 µm
- ✓ $CGO_{squelette\text{-}infiltré}$/LSCF dépaisseur ~ 10/50 µm

Pour nos cellules, nous avons utilisé le $CGO_{squelette\ infiltré}$ /LSCF comme cathode d'épaisseur ~ 60 et 50 µm (voir Fig 75 et 94). La densité de puissance maximale mesurée par Sarra a été obtenue avec une cathode de même structure ($CGO_{squelette\ infiltré}$ /LSCF). Donc, la différence de puissance mesurée entre les cellules (celle de Sarra et la mienne) n'est pas due à la cathode.

V.3. Différences sur le support

Les différences se situent au niveau de l'épaisseur et sur la préparation. En effet, S. Belakry a utilisé un support FeCrAl non imprégné et non pressé d'épaisseur proche de 300 µm.

Dans ce travail un support FeCrAl d'épaisseur initiale 680 µm, réduite à 330 µm après pressage uniaxial. Le support a été imprégné dans une solution LNF.

La comparaison des valeurs de conductivité montre que le support FeCrAl imprégné dans le LNF présente une résistivité plus faible $13{,}38 \times 10^{-6}$ Ω.m (mesure après traitement thermique à l'ambiante) [1] que le support non imprégné $16{,}60 \times 10^{-6}$ Ω.m [14]. Cette amélioration traduit une meilleure conductivité électrique après imprégnation, suggérant que la solution déposée par dip-coating forme une couche protectrice homogène limitant la corrosion du support métallique.

L'imprégnation a donc permis d'augmenter la conductivité et de protéger le support de la corrosion.

Il faut aussi souligner que le pressage de support a très certainement entrainé une diminution de la résistance électrique de support. Nous sommes en train de vérifier cette possibilité via des mesures comparatives.

VI. Analyse et discussion

Le tableau 22 ci-dessous résume les principales caractéristiques des cellules de S. Belakry et de notre meilleure cellule.

Pour les cellules de S. Belakry repérées 1 et 2, les matériaux de cathode, d'anode et de support métallique sont identiques ; les différences proviennent uniquement de l'électrolyte. La première cellule présente une densité de puissance de 523 mW.cm^{-2}, contre 219 mW.cm^{-2} pour la seconde. L'électrolyte CGO massif permet donc une amélioration significative de la puissance maximale.

Entre les cellules repérées 2 et 3, seule la cathode diffère (LSCF dans la cellule 2 et $CGO_{squelette\ infiltré}$ /LSCF dans la cellule 3). L'augmentation de la densité de puissance, de 219 mW.cm^{-2} à 342 mW.cm^{-2} à 750°C, est ainsi attribuée au changement d'architecture de cathode.

En comparant la cellule 1 de S. Belakry (P_{max} = 520 mW/cm^2 à 750°C) avec la nôtre, qui atteint une densité de puissance proche de 1000 mW.cm^{-2} à 750°C, on observe que les épaisseurs des couches sont comparables. Cependant, notre cellule se distingue par l'utilisation d'un support métallique FeCrAl pressé à 5 T et imprégné de LNF, contrairement au support FeCrAl brut et non pressé des cellules de S. Belakry. Une autre différence notable se situe au niveau de la structure de cathode. Comme nous avons montré que les électrolytes utilisés ont sensiblement la même conductivité à 750°C, le doublement de la puissance max est donc dû principalement à l'utilisation d'une cathode plus performante ($CGO_{squelette\ infiltrée}$ /LSCF) et à l'imprégnation du support métallique FeCrAl par le LNF.

Enfin, la cellule 3 de référence (S. Belakry) et notre cellule possèdent les mêmes cathode et anode, mais diffèrent sur deux points : l'électrolyte et le support. En effet, la conductivité du ScSZ (0,08 - 0,10 S.cm^{-1}) est nettement supérieure à celle du YSZ (7,8 × 10^{-4} -0,012 S.cm^{-1}). De plus, dans la cellule 3 de S. Belakry, le support FeCrAl est non pressé et non imprégné, alors que dans notre travail, le FeCrAl est pressé et imprégné dans une solution LNF. Ainsi, à 750°C, nous avons mesuré une densité de puissance proche de 1 W·cm^{-2}, soit presque le triple de celle obtenue sur la troisième cellule (342 mW.cm^{-2}). Cette amélioration est très certainement due au choix de l'électrolyte ScSZ, ainsi qu'à l'imprégnation du support métallique.

Par conséquent, l'amélioration significative des performances électrochimiques observée (la densité de puissance triplée et doublée, passant de 269 mW.cm^{-2} à près de 1 W.cm^{-2} dans un premier cas, et de 520 mW/cm^2 à près de 1 W.cm^{-2} dans l'autre cas) ne peut être attribuée uniquement au choix de l'électrolyte ou de cathode mais certainement à la contribution majeure du support FeCrAl optimisé par imprégnation et pressage (compaction plus forte des fibres).

Tableau 22. Comparaison des structures des cellules complètes

Numéro de la cellule	Structure de la cellule	Epaisseur (µm)	T (°C)	P(max) (mW/cm^2)	Référence
1	C : LSCF (cathode massive) E : CGO A : Ni-CGO SM : $FeCrAl_{non\ pressé,\ non\ imprégné}$	~50 ~100 - ~280	650 700 750	308 421 523	S. Belakry
2	C : LSCF E : CGO_{CB}/YSZ/ CGO_{CB} A : Ni-CGO SM : $FeCrAl_{non\ pressé,\ non\ imprégné}$	~50 ~4/68/4 - ~280	650 700 750	124 154 219	S. Belakry
3	C : $CGO_{squelette\ infiltré}$ /LSCF E : CGO_{CB}/YSZ/ CGO_{CB} A : Ni-CGO SM : $FeCrAl_{non\ pressé,\ non\ imprégné}$	~10/50 ~4/68/4 - ~280	650 700 750	159 242 342	S. Belakry
4	C : $CGO_{squelette\ infiltré}$ /LSCF E : CGO_{CB} /ScSZ/CGO_{CB} A : Ni-CGO SM :FeCrAl/$LNF_{coté\text{-}anode}$	60/ 50 60/70/60 - ~330	650 700 750	405 647 983	Notre travail

Conclusion

Dans cette partie de l'étude, des cellules complètes MS-IT-SOFC ont été fabriquées. L'optimisation de la surface Ni-CGO de l'anode visait initialement à permettre le dépôt d'une couche de CGO par pulvérisation. Cependant, la persistance de fissures au niveau de l'anode n'a pas permis d'envisager des cellules MS-IT-SOFC avec un électrolyte mince. Compte tenu également des contraintes de temps liées à la finalisation de la thèse, nous avons alors décidé de réaliser des cellules complètes en utilisant un électrolyte commercial ScSZ. Trois cellules de ce type ont ainsi été élaborées : deux cellules où le support métallique imprégné (technique optimisée dans chapitre II) est placé du côté cathode, et la troisième cellule où le support métallique imprégné est placé coté anode.

- FeCrAl/LNF| Ni/Ni-CGO | CGO_{CB} / ScSZ / CGO_{CB} | $CGO_{imprégnée\ LSCF}$/LSCF

- Ni/Ni-CGO | CGO_{CB} / ScSZ / CGO_{CB} | $CGO_{imprégnée\ LSCF}$/LSCF | FeCrAl/LNF

- Ni/Ni-CGO | CGO_{CB} / ScSZ / CGO_{CB} | $CGO_{imprégnée\ LSCF}$/LSCF | FeCrAl/LSCF

L'évaluation des performances de nos cellules complètes MS-SOFC reposant sur un support métallique en alliage FeCrAL imprégné dans différentes solutions d'oxydes (LSCF et LNF dans ce chapitre) a mis en évidence l'efficacité de la technique d'imprégnation du support par dip-coating pour améliorer significativement la puissance des cellules.

Les résultats comparatifs montrent que l'amélioration notable des performances électrochimiques des cellules ne provient pas uniquement du choix de l'électrolyte ou du matériau de cathode, mais résulte surtout de l'optimisation du support métallique. En effet, le pressage (densification du support) et l'imprégnation du FeCrAl par le LNF favorisent une meilleure conduction électronique et un meilleur contact interfacial, conduisant à une densité de puissance jusqu'à trois fois supérieure à celle des cellules de référence (S. Belakry). Cette synergie entre la microstructure du support et les propriétés intrinsèques de l'électrolyte et de la cathode constitue donc le principal facteur de l'amélioration observée.

Toutes les structures et techniques mises en œuvre dans ce travail ont permis d'atteindre une densité de puissance proche de $1 W.cm^{-2}$ à 750°C. Ce résultat est remarquable pour une cellule de type MS-IT-SOFC, au regard des autres travaux de la littérature.

Ces résultats démontrent la faisabilité et l'efficacité de l'imprégnation du support par dip-coating pour l'amélioration des performances des MS-SOFCs et fournissent des indications

claires pour l'optimisation future des supports et des matériaux d'imprégnation. Ils ouvrent ainsi la voie à de nouvelles stratégies visant à maximiser la puissance des générations futures de cellules.

De plus, un point particulièrement original de cette étude réside dans le développement d'empilements inversés, consistant à placer le support métallique du côté anode ou du côté cathode. Cette approche, unique à ce jour dans la littérature, a permis de démontrer de manière expérimentale l'effet direct de la position du support sur les performances électrochimiques, constituant un apport novateur significatif à la conception et à l'optimisation des MS-IT-SOFCs.

Références

[1] S. Belakry, Développement d'électrodes Innovantes pour piles à combustible réalisés sur support métallique poreux, These de doctorat, Littoral, 2022. https://theses.fr/2022DUNK0614 (accessed January 7, 2025).

[2] S. (Rob) Hui, D. Yang, Z. Wang, S. Yick, C. Decès-Petit, W. Qu, A. Tuck, R. Maric, D. Ghosh, Metal-supported solid oxide fuel cell operated at 400–600°C, Journal of Power Sources 167 (2007) 336–339. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.02.070.

[3] S.C. Park, J.J. Lee, S.H. Lee, J. Moon, S.H. Hyun, Design and preparation of SOFC unit cells using scandia-stabilized zirconia electrolyte for intermediate temperature operation, Journal of Fuel Cell Science and Technology 8 (2011). https://doi.org/10.1115/1.4003611.

[4] G. Yu, S. Chen, C. Dan, L. Kaisheng, D. Ke, Z. Zhigang, L. Taikai, W. Kui, L. Min, L. Hanlin, Low-pressure plasma sprayed dense scandia-stabilized zirconia electrolyte and its effect on SOFC performance, Journal of Alloys and Compounds 977 (2024) 173276. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.173276.

[5] J. Lin, H. Li, W. Wang, P. Qiu, G. Tao, K. Huang, F. Chen, Atmospheric plasma spraying to fabricate metal-supported solid oxide fuel cells with open-channel porous metal support, Journal of the American Ceramic Society 106 (2023) 68–78. https://doi.org/10.1111/jace.18450.

[6] C. Hwang, C.-H. Tsai, C.-H. Lo, C.-H. Sun, Plasma sprayed metal supported YSZ/Ni–LSGM–LSCF ITSOFC with nanostructured anode, Journal of Power Sources 180 (2008) 132–142. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.01.075.

[7] W. Ni, T. Zhu, X. Chen, C. Jin, Y. Bu, Q. Zhong, M. Han, Coupling decreased polarization resistance $Sr_{0.95}Ti_{0.3}Fe_{0.6}Ni_{0.1}O_{3-\delta}$ cathode with efficient metal supported Solid Oxide Fuel Cell, Journal of Power Sources 489 (2021) 229490. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229490.

[8] H. Shi, C. Su, R. Ran, J. Cao, Z. Shao, Electrolyte materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells, Progress in Natural Science: Materials International 30 (2020) 764–774. https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2020.09.003.

[9] B.C.H. Steele, A. Heinzel, Materials for fuel-cell technologies, Nature 414 (2001) 345–352. https://doi.org/10.1038/35104620.

[10] T. Sakai, J. Hyodo, M. Ogushi, A. Inoishi, S. Ida, T. Ishihara, Evaluation of isotope diffusion coefficient and surface exchange coefficient of ScSZ series oxide by oxygen isotope exchange method, Solid State Ionics 301 (2017) 156–162. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.02.002.

[11] G. Mignardi, L'université de Lille 1 - Sciences et Technologies, (n.d.).

[12] N. Torino, Beyond average crystal structures: understanding extended and local environments in proton-conducting Sc-substituted $BaTiO_3$ perovskites, (n.d.).

[13] E. Imen, R. Aurélie, D. Benoit, V. Maxence, L. Karmazin, F. Didier, Impregnation of FeCrAl porous metallic support in perovskite oxides by dip-coating for metal-supported intermediate temperature SOFC applications, J Solid State Electrochem (2025). https://doi.org/10.1007/s10008-025-06215-2.

[14] S. Belakry, A. Rolle, E. Capoen, R. Vannier, D. Fasquelle, Characterization of Stainless-Steel Grids Dedicated to Cost-Effective Metal-Supported IT-SOFC, ECS Journal of Solid State Science and Technology 11 (2022) 023014. https://doi.org/10.1149/2162-8777/ac557c.

[15] J. Li, Q. Cai, B.A. Horri, Highly conductive and stable electrolytes for solid oxide electrolysis and fuel cells: fabrication, characterisation, recent progress and challenges, Materials Advances 6 (2025) 39–83. https://doi.org/10.1039/D4MA00690A.

Conclusion générale :

Les premières études sur les SOFC à support métallique poreux FeCrAl menées dans notre laboratoire UDSMM ont été initiées dans le cadre de la thèse de S. Belakry [204]soutenue en 2022. Ces travaux ont porté sur l'évaluation des performances électrochimiques de différentes architectures d'électrodes, appliquées à des piles à combustible à oxyde solide (MS-IT-SOFC) opérant dans le domaine des températures intermédiaires (500–750 °C), avec l'alliage FeCrAl utilisé comme support métallique poreux. Parmi les résultats obtenus, une cellule de configuration FeCrAl/Ni/Ni-CGO/CGOCB/YSZ/CGOCB/LSCF a présenté une densité de puissance maximale de 523 $mW.cm^{-2}$ à 750 °C. Il est intéressant de noter, à titre de comparaison, qu'un panneau solaire fournit en moyenne une densité de puissance comprise entre 15 et 20 $mW.cm^{-2}$, selon son rendement et son exposition. La densité de puissance fournie par une pile SOFC est donc du plus grand intérêt pour la production d'énergie électrique.

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans la continuité de la recherche engagée précédemment, en poursuivant l'exploration de l'utilisation du support métallique fibreux déjà étudié par S. Belakry. L'accent a été mis sur l'optimisation des conditions expérimentales, avec pour objectif d'atteindre une densité de puissance de l'ordre de 1 $W.cm^{-2}$ pour une cellule MS-IT-SOFC. L'amélioration des performances visée s'inscrit dans une démarche d'augmentation du rendement global des piles à combustible à support métallique poreux FeCrAl.

Dans ce contexte, une technique d'imprégnation par trempage a été envisagée comme solution de protection du support métallique poreux en alliage FeCrAl. Ce procédé a été retenu en raison de sa simplicité de mise en œuvre, de son coût relativement faible et de sa capacité à déposer de manière homogène des couches minces sur une structure poreuse. L'objectif principal était de limiter la corrosion du support à haute température par l'application de couches protectrices d'oxydes conducteurs. À cette fin, quatre matériaux d'oxydes $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (LSCF), $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF), $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$ (LNF) $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$ (LSCM) ont été sélectionnés en raison de leurs propriétés chimiques et structurales, susceptibles de constituer une barrière efficace contre la dégradation du FeCrAl dans les conditions de fonctionnement des MS-SOFCs (présence de H_2, hautes températures...). Les oxydes sélectionnés ont été synthétisés par la méthode Pechini. Les résultats ont montré qu'une exposition (50 h) à des températures élevées n'induisait pas d'interaction notable entre le support métallique et la couche d'oxyde déposée sur les fibres de FeCrAl. En revanche, des phases secondaires de type (Ba, Sr) CO_3 ont été détectées dans l'oxyde BSCF, et les

revêtements à base de BSCF et de LSCM présentaient des agglomérations. La meilleure qualité de revêtement a été obtenue avec les solutions sol-gel LSCF et LNF. Le matériau LSCF, reconnu pour son excellente conductivité électrique aux gammes intermédiaires de température, a montré une activité électrochimique élevée pour la réduction de l'oxygène, tandis que le matériau LNF s'est distingué par sa forte activité électrochimique dans la génération d'électricité. Ces performances sont attribuées à l'homogénéité du revêtement obtenu ainsi qu'aux faibles valeurs de la résistivité mesurées sur les échantillons : 13×10^{-6} Ω.m pour LSCF et $13{,}4 \times 10^{-6}$ Ω.m pour LNF. Dans l'ensemble, ces résultats mettent en évidence que la technique d'imprégnation de notre support FeCrAl constitue une approche prometteuse pour la protection des fibres métalliques poreuses contre la corrosion et, par conséquent, pour l'amélioration de la durabilité des MS-IT-SOFC.

La suite de ce travail de thèse a été consacrée à l'optimisation des dépôts de cathode et d'anode sur des supports FeCrAl imprégnés de LSCF (FeCrAl/LSCF) et de LNF (FeCrAl/LNF), dans l'objectif de développer différentes architectures de piles à combustible à oxydes solides (MS-IT-SOFC), respectivement avec un support imprégné côté cathode et un support imprégné côté anode. L'enjeu principal de cette étape était de s'affranchir de l'utilisation d'un électrolyte commercial en déposant un électrolyte mince de CGO (1–10 µm) par pulvérisation cathodique magnétron ou par des approches de chimie douce. Toutefois, malgré plusieurs optimisations expérimentales, incluant l'évaluation de différentes techniques de dépôt pour la cathode poreuse LSCF et l'anode commerciale Ni-CGO, les surfaces obtenues présentaient systématiquement des fissures de plusieurs micromètres de largeur, rendant impossible le dépôt d'un électrolyte mince par pulvérisation cathodique. Face à ces limitations, l'étude s'est orientée vers l'analyse de faisabilité des supports imprégnés FeCrAl/LSCF et FeCrAl/LNF, en les testant sous forme de demi-cellules SOFC. Les résultats obtenus avec la demi-cellule basée sur FeCrAl/LSCF ont montré une nette diminution de la résistance surfacique (ASR) avec l'élévation de la température, passant de 0,29 Ω.cm² à 0,05 Ω.cm² entre 600 et 750 °C, traduisant une amélioration progressive de la cinétique électrochimique. Une tendance similaire a été observée sur la cellule symétrique FeCrAl/LNF, avec une évolution identique de l'ASR passant de 0,29 à 0,05 Ω·cm² entre 600 et 750 °C, confirmant la bonne reproductibilité du protocole expérimental mis en place. Ces résultats nous ont confirmé la faisabilité des supports imprégnés utilisés en collecteur de courant. Cette étape a permis d'orienter la suite de l'étude vers l'évaluation de cellules complètes intégrant un électrolyte massif en ScSZ

(commercial, fourni par Fiaxell), associé à des supports métalliques imprégnés. Les essais électrochimiques ont confirmé l'intérêt de cette approche, avec des performances remarquables avoisinant 1 W.cm^{-2} à 750 °C pour une cellule MS-IT-SOFC comportant un support métallique imprégné FeCrAl/LNF côté anode FeCrAl/LNF| Ni/Ni-CGO | CGO_{CB} / ScSZ / CGO_{CB} | $CGO_{imprégnée\ LSCF}$/LSCF.

De plus, bien que des différences existent dans les structures des différentes couches fonctionnelles — principalement liées à la cathode, à l'électrolyte et au support — entre les cellules fabriquées dans cette thèse et celles réalisées par Sarra Belakry (thèse UDSMM soutenue en 2022 à l'ULCO), l'amélioration notable de la densité de puissance, triplée (de ~1 W.cm^{-2} à par rapport à 269 mW·cm^{-2} à 750 °C) ou doublée (~1 W.cm^{-2} par rapport à 523 mW·cm^{-2} à 750 °C), reste très certainement attribuée à la technique d'imprégnation du support FeCrAl imprégné dans la solution LNF. Ces résultats confirment l'efficacité de cette technique pour protéger le support contre la corrosion et améliorer les performances globales de la cellule MS-SOFC.

Ces résultats sont particulièrement significatifs puisqu'ils répondent à l'objectif initial de performance, fixé à 1 W. cm^{-2}. Cet objectif atteint souligne l'avancée substantielle apportée par ce travail dans la fabrication d'une cellule MS-IT-SOFC.

Electrodes Innovantes pour Piles à Combustible à Oxydes Solides à Support Métallique poreux

Résumé :

Les piles à combustible à oxydes solides à support métallique (MS-SOFC) suscitent un intérêt croissant en raison de leurs avantages potentiels, tels qu'un coût réduit, une meilleure tolérance aux cycles redox et thermiques, ainsi qu'une robustesse accrue par rapport aux architectures conventionnelles. Dans ce cadre, l'objectif est de développer une pile à combustible à oxydes solides fonctionnant à température intermédiaire (500–750°C) reposant sur un support métallique poreux (MS-IT-SOFC). Pour atteindre cet objectif, des supports en alliage FeCrAl ont été imprégnés par *dip-coating* avec des solutions sol-gel d'oxydes $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_3$ (LSCF), $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_3$ (BSCF), $LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O_3$ (LNF) et $La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$ (LSCM), afin de lutter contre la corrosion et d'augmenter la durée de vie du FeCrAl. Les solutions LSCF et LNF ont donné les résultats les plus prometteurs pour le développement de propriétés anticorrosion. Le procédé d'imprégnation a permis de réduire la résistivité du support poreux par rapport au support non imprégné. En conséquence, les fibres métalliques revêtues ont été efficacement protégées contre la corrosion à haute température. Les mesures réalisées sur cellules symétriques à supports métalliques imprégnés FeCrAl/LSCF et FeCrAl/LNF ont révélé une nette diminution de la résistance surfacique (ASR), passant de 0,29 Ω·cm² à 600 °C à 0,05 Ω·cm² à 750 °C, confirmant la faisabilité des supports imprégnés et la reproductibilité du protocole. Les dépôts de couches minces de CGO par pulvérisation cathodique magnétron et chimie douce ont été rendus impossible par l'apparition de fissures sur les électrodes, ce qui a conduit à l'utilisation d'électrolytes commerciaux ScSZ (Fiaxell). L'une des cellules complètes ainsi fabriquées sur support métallique imprégné FeCrAl/LNF| Ni/Ni-CGO | CGO_{CB} / ScSZ / CGO_{CB} |/ $CGO_{impregnéeLSCF}$ /LSCF a atteint une densité de puissance maximale de 0,983 $W \cdot cm^{-2}$, soit une valeur très proche de l'objectif fixé (1 $W \cdot cm^{-2}$). La performance de la cellule a donc été doublée par rapport aux travaux antérieurs menés dans l'équipe MOFA-UDSMM (thèse S. Belakry, ULCO, 2022). Ces résultats mettent en évidence le potentiel des supports métalliques imprégnés pour améliorer à la fois les performances électrochimiques et la durabilité des MS-IT-SOFC, ouvrant la voie au développement de systèmes énergétiques plus compétitifs et fiables.

Mots clés: Dip-coating, corrosion, oxydes, MS-IT-SOFC, FeCrAl, LSCF, BSCF, LNF, LSCM

Abstract

Metal-supported solid oxide fuel cells (MS-SOFCs) have attracted increasing interest due to their potential advantages, such as lower cost, improved tolerance to redox and thermal cycles, and enhanced robustness compared to conventional SOFC architectures. In this context, the objective was to develop intermediate-temperature solid oxide fuel cells (500–750 °C) based on a porous metallic support (MS-IT-SOFC). To this end, FeCrAl alloy supports were impregnated by *dip-coating* with sol–gel oxide solutions of $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ (LSCF), $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ (BSCF), $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_3$ (LNF), and $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ (LSCM), in order to prevent corrosion and increase the lifespan of the FeCrAl support. LSCF and LNF showed the most promising results in terms of anti-corrosion properties. The impregnation

process reduced the resistivity of the porous support compared to the non-impregnated one. It also protected the metallic fibers against high-temperature corrosion. Measurements on symmetrical cells with impregnated FeCrAl/LSCF and FeCrAl/LNF supports revealed a significant decrease in area-specific resistance (ASR), from 0.29 Ω.cm² at 600 °C to 0.05 Ω·cm² at 750 °C, confirming the feasibility and reproducibility of the impregnation protocol. Attempts to deposit thin CGO layers using magnetron sputtering and soft chemistry methods were unsuccessful due to the formation of cracks on the electrodes, leading to the use of commercial ScSZ electrolytes (Fiaxell) for the development of complete cells. One of our MS-IT-SOFC cell achieved a maximum power density of 0.983 W.cm^{-2}, very close to the initial target value (1 W.cm^{-2}) and almost twice the performance reported in previous work carried out within the MOFA-UDSMM group (thesis S. Belakry, ULCO, 2022). These results highlight the potential of impregnated metallic supports to improve both the electrochemical performance and durability of MS-IT-SOFCs, paving the way for the development of more efficient and reliable energy systems.

Keywords: Dip-coting, corrosion, oxides, MS-IT-SOFC, FeCrAl, LSCF, BSCF, LNF, LSCM