



Université  
de Toulouse

# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Université Paul Sabatier – Toulouse III*

Discipline ou spécialité : *Sciences et Génie des Matériaux*

---

Présentée et soutenue par *Jean PUIG*  
Le 7 Décembre 2012

### Titre :

Développement de verres de scellement par voie sol-gel en vue de l'élaboration d'une  
Serial Repeat Unit (SRU) pour piles à combustible SOFC

---

### JURY

<i>L. MONTAGNE</i>	<i>Professeur, UCCS, Université de Lille</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>P. THOMAS</i>	<i>Directeur de Recherches CNRS, SPCTS, Université de Limoges</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>E. DJURADO</i>	<i>Professeur, LEPMI, Université de Grenoble</i>	<i>Examineur</i>
<i>T. CUTARD</i>	<i>Professeur, ICA, Albi</i>	<i>Examineur</i>
<i>L. ANTOINE</i>	<i>Ingénieur, ADEME, Angers</i>	<i>Invité</i>
<i>J. DAILLY</i>	<i>Docteur-Ingénieur, EDF-EIFER, Karlsruhe, Allemagne</i>	<i>Invité</i>
<i>M. MARRONY</i>	<i>Docteur-Ingénieur, EDF-EIFER, Karlsruhe, Allemagne</i>	<i>Invité</i>
<i>F. ANSART</i>	<i>Professeur, CIRIMAT, Université de Toulouse</i>	<i>Directeur de thèse</i>
<i>P. LENORMAND</i>	<i>Maître de Conférences, CIRIMAT, Université de Toulouse</i>	<i>Directeur de thèse</i>

---

**Ecole doctorale :** *Sciences de la Matière*  
**Unité de recherche :** *CIRIMAT - Institut Carnot - UMR 5085*  
**Directeurs de Thèse :** *Florence ANSART et Pascal LENORMAND*



## **Remerciements**

Ces travaux ont été menés au sein du Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des MATériaux (CIRIMAT) de l'Université Paul Sabatier à Toulouse. Je remercie chaleureusement Philippe Tailhades, Directeur du laboratoire, pour m'y avoir accueilli.

Je remercie Thierry Cutard, Professeur à l'ICA d'Albi, qui a accepté de présider ce jury de thèse. Je remercie également Lionel Montagne, Professeur à l'université de Lille 1 et Philippe Thomas, Directeurs de Recherche CNRS, pour avoir accepté de juger ce travail en la qualité de rapporteurs. Je tiens aussi à remercier Elisabeth Djurado pour avoir pris part à ce jury et pour les travaux qui ont pu être réalisés au LEPMI à Grenoble. Par ailleurs, je remercie l'ADEME, qui a financé cette thèse, ainsi que son représentant Loic Antoine, Ingénieur, qui a également accepté de participer au jury et qui a incité la collaboration avec le LEPMI. Cette thèse a également été financée par EDF-EIFER et je remercie Julian Dailly et Mathieu Marrony, Docteur-Ingénieurs, pour avoir accepté de prendre part à ce jury et pour leur disponibilité et les tests d'étanchéité réalisés dans leurs locaux lors de cette étude.

Il est maintenant temps de remercier mes co-directeurs de thèse : Florence Ansart, Professeur à l'Université Paul Sabatier, et Pascal Lenormand, Maître de Conférences en cette même université. Je les remercie pour leur soutien et leurs conseils avisés autant sur les plans scientifiques que humains au cours de ces trois années. Les échanges avec eux ont toujours été constructifs et la liberté d'action qu'ils m'ont octroyée, autant que les recadrages ponctuels, ont été nécessaires pour mener à bien ce projet.

Au cours de cette étude, j'ai eu l'occasion d'effectuer un séjour en Allemagne au laboratoire GHI d'Aachen, sous la direction du Professeur Reinhardt Conrad (Université d'Aachen). Je le remercie chaleureusement de m'avoir accueilli et de m'avoir fait partager sa large expérience des verres de scellement. Je remercie également Sonja Michaela Gross, Docteur au sein du centre de recherche de Jülich, et Beatriz Cela, doctorante à Aachen, pour m'avoir encadré lors des tests de scellement mais également pour avoir pris le temps de prolonger l'étude prévue pour parvenir à réaliser une publication commune.

J'adresse aussi un grand merci à Samuel Georges, Professeur à l'Université de Grenoble, et à Nicolas Bailly, tout récemment Docteur issu de cette même université, pour leur accueil et leur collaboration dans le cadre des tests électriques réalisés au LEPMI qui ont permis de conclure positivement mes travaux de thèse.

Je remercie également Alain Pagès du LMPG de Toulouse pour m'avoir accordé de son temps pour réaliser les mesures granulométriques.

Au laboratoire, je remercie Christophe Tenailleau pour la formation à l'analyse structurale. Egalement merci à Jean-Jacques Demai et à Lucien Datas pour la formation (et les nombreux conseils) à l'utilisation du microscope électronique à balayage.

Un grand merci à Pascal Lenormand, à Barbara Daffos et à Jean-Pierre Bonino pour toute la patience et toute la disponibilité dont ils ont fait preuve lors des séances de microscopie.

Merci également à Marie-Claire pour ses conseils avisés lors des manipulations techniques ou encore pour m'avoir formé à la dilatométrie. Merci évidemment à Pierre, Abdé et Vincent pour leur soutien technique important.

Merci également à l'équipe du secrétariat et de la comptabilité. Sans leur support technique et leur bonne humeur, rien n'aurait été possible ! Merci donc à Nicole, Christiane, Isabelle, Murielle et Nabila.

Je remercie chaleureusement Cyril, Bertrand et Anaïs, stagiaires qui ont pris part à l'étude. Merci à Hélène et à tous mes collègues de bureau (Vincent M., Olivier, Nicolas et Benjamin) pour leurs apports moraux et scientifiques, ainsi que pour leur patience dont j'ai tenté de m'inspirer !

Je remercie Mathilde qui m'a mis sur de bons rails au début de cette thèse et dont le sérieux et la rigueur ont été une motivation pour améliorer ma façon de faire de la recherche.

Je remercie également toute la grande bande du midi (et parfois du soir): Fred, Pablo, Jeremy, JB, Dexter, Bryan, Eric, Benjamin, Lorie, Lucie, Lisa, Guillaume, Alexis, ... Les parties de cartes et les fous rires ont été de bonnes soupapes de décompression que je n'oublierai pas.

Enfin, merci aux membres de ma famille pour leur soutien entre quelques glissades sur les pistes de la chimie des matériaux. Un énorme merci à mes parents qui m'ont véritablement poussé vers le midi toulousain et vers ces belles années d'études. Merci à mon partenaire toulousain qui n'est autre que mon petit frère pour ces moments vécus ensemble. Le dernier remerciement revient à une personne qui m'a beaucoup apporté et avec qui, je l'espère, la vie continuera d'être aussi belle que lors de ces 3 années...

# Table des matières

<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I - BIBLIOGRAPHIE</b> .....	<b>7</b>
<b>I. PILES A COMBUSTIBLE ET TECHNOLOGIES ASSOCIEES</b> .....	<b>9</b>
<b>I.1 Principe de fonctionnement d'une PAC</b> .....	<b>9</b>
<b>I.2 Les différents types de PAC</b> .....	<b>10</b>
<b>I.3 Les piles SOFC</b> .....	<b>11</b>
I.3.1 Généralités.....	11
I.3.2 Evolution des technologies .....	13
I.3.3 Les constituants d'un cœur de pile SOFC planaire .....	15
<b>I.4 Les Electrolyseurs Haute Température (EHT)</b> .....	<b>17</b>
<b>II. ETAT DE L'ART DU SCHELLEMENT POUR SOFC</b> .....	<b>18</b>
<b>II.1 Propriétés requises des joints de scellement</b> .....	<b>19</b>
<b>II.2 Les différents types de scellement pour piles SOFC</b> .....	<b>19</b>
II.2.1 Brasages métalliques .....	20
II.2.2 Scellements compressifs.....	21
II.2.3 Verres et vitrocéramiques .....	23
II.2.3.1 Définitions et généralités sur les verres.....	23
II.2.3.2 Propriétés des verres .....	24
II.2.3.2.1 Propriétés spécifiques d'utilisation des verres .....	24
II.2.3.2.2 Structure des verres d'oxydes .....	25
II.2.3.3 Les vitrocéramiques .....	27
II.2.3.4 Les verres de scellement pour SOFC planaire.....	28
II.2.3.4.1 Définition du verre de scellement .....	28
II.2.3.4.2 Les différents verres de scellement pour les piles SOFC .....	28
II.2.4 Autres alternatives de scellement .....	40
II.2.5 Conclusion sur les différents types de scellement.....	41
<b>III. PROCEDE D'ELABORATION</b> .....	<b>42</b>
<b>III.1 Le procédé sol-gel</b> .....	<b>42</b>
III.1.1 Présentation et avantages du procédé sol-gel .....	42
III.1.2 La voie alcoxyde .....	42
<b>III.2 Elaboration de verres d'oxydes par voie sol-gel</b> .....	<b>44</b>
III.2.1 Cas de la silice .....	44
III.2.2 Aluminosilicates et gels/verres multicomposés .....	45
III.2.3 Transitions sol-gel et gel-verre .....	46
<b>REFERENCES</b> .....	<b>48</b>

<b>CHAPITRE II - TECHNIQUES EXPERIMENTALES MISES EN ŒUVRE LORS DE CES TRAVAUX .....</b>	<b>59</b>
<b>I. CARACTERISATIONS DES POWDRES.....</b>	<b>61</b>
I.1 Granulométrie laser .....	61
I.2 Analyses chimiques par ICP .....	61
<b>II. CARACTERISATIONS USUELLES.....</b>	<b>62</b>
II.1 Microscopie électronique à balayage .....	62
II.2 Diffraction des rayons X (DRX) .....	63
<b>III. CARACTERISATIONS DES PROPRIETES DES VERRES A HAUTE TEMPERATURE .....</b>	<b>64</b>
III.1 Dilatométrie (analyse thermomécanique).....	65
III.2 Analyse Thermo-Différentielle (ATD) .....	67
III.3 Analyse Thermo- Gravimétrie (ATG) .....	68
III.4 Microscopie chauffante (« Hot Stage Microscopy »).....	69
<b>IV. FONCTIONNALITES DES VERRES DE SCHEMMENT .....</b>	<b>70</b>
IV.1 Tests d'adhérence .....	71
IV.2 Mesures des taux de fuites .....	71
IV.2.1 A l'hélium .....	71
IV.2.1.1 Préparation des échantillons.....	71
IV.2.1.2 Mesures d'étanchéité.....	72
IV.2.2 A l'hydrogène .....	73
IV.2.2.1 Préparation des échantillons.....	73
IV.2.2.2 Mesures d'étanchéité.....	74
IV.3 Mesures électriques .....	75
IV.3.1 Résistivité électrique des verres à haute température.....	75
IV.3.2 Obtention de courbes de polarisation sur des cellules SOFC .....	78
<b>REFERENCES.....</b>	<b>79</b>

# CHAPITRE III - ELABORATION DE VERRES BXAS PAR VOIE

## SOL-GEL .....81

### I. ELABORATION DE MATERIAUX BAS PAR VOIE SOL-GEL ..... 83

#### I.1 Choix des précurseurs..... 83

I.1.1 Analyse de données pré-existantes ..... 83

I.1.2 Précurseurs de BaO..... 84

I.1.3 Précurseurs d' Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>..... 86

#### I.2 Synthèse et caractérisation de poudres d'oxydes BAS avec divers %BaO ..... 89

I.2.1 Protocole de synthèse ..... 90

I.2.2 Détermination de la température de calcination pour l'obtention des poudres d'oxydes 91

I.2.3 Analyse de la structure et de la microstructure des poudres d'oxydes BAS ..... 92

#### I.3 Vers les verres BAS ..... 94

I.3.1 Analyse de la microstructure et de la structure des matériaux BAS ..... 94

I.3.2 Propriétés thermomécaniques des matériaux formés..... 95

I.3.3 Discussion ..... 96

### II. OPTIMISATION DU PROTOCOLE EXPERIMENTAL AVEC

#### L'ADDITION D'OXYDES MODIFICATEURS ..... 97

#### II.1 Choix des précurseurs..... 98

II.1.1 Analyse de données préexistantes ..... 98

II.1.2 Synthèses de systèmes multicomposés BXAS ..... 99

#### II.2 Protocole optimisé d'élaboration des verres .....100

#### II.3 Caractérisation des poudres multicomposées d'oxydes BXAS .....100

#### II.4 Détermination de la température d'élaboration des verres multicomposés élaborés par voie sol-gel .....102

#### II.5 Test d'adhérence – Sélection des compositions chimiques.....107

#### REFERENCES ..... 111

<b>CHAPITRE IV - CARACTERISATION DES PROPRIETES INTRINSEQUES ET D'USAGE DES VERRES ELABORES.....</b>	<b>113</b>
<b>I. CARACTERISATION DES MATERIAUX ELABORES.....</b>	<b>115</b>
I.1 De la préparation des verres au contrôle de leur composition chimique .....	115
I.2 Taille des particules des poudres de verre.....	116
I.3 Caractérisation thermophysique des verres issus de la série $\alpha$ .....	117
I.3.1 Propriétés thermomécaniques .....	117
I.3.2 Analyse des résultats issus de la microscopie chauffante .....	119
I.3.3 Discussion sur les propriétés des verres de la série $\alpha$ .....	124
I.4 Caractérisation thermophysique des verres issus de la série $\beta$ et comparaisons avec la série $\alpha$ 127	
I.4.1 Analyses thermiques de poudres de verre de la série $\beta$ .....	127
I.4.2 Analyse des résultats issus de la microscopie chauffante .....	127
I.5 Sélection des verres adaptés et influence de la taille de grains .....	128
<b>II. PROPRIETES REQUISES VIS-A-VIS DE L'APPLICATION VERRE DE SCELLEMENT SOFC.....</b>	<b>129</b>
II.1 Choix des traitements thermiques de scellement et de vieillissement sur 100h.....	129
II.2 Tests avec les poudres de verre issues de la série $\alpha$ .....	131
II.2.1 Mesures d'étanchéité à l'hélium d'assemblages acier-verre-acier .....	131
II.2.2 Réactivités chimiques vis-à-vis de l'acier.....	132
II.3 Tests des verres issus des poudres de la série $\beta$ .....	135
II.3.1 Mesures d'étanchéité à l'hélium d'assemblages acier-verre-acier .....	135
II.3.2 Réactivités chimiques vis-à-vis de l'acier et de l'électrolyte YSZ.....	136
II.4 Mesures de résistivités électriques à haute température.....	137
<b>III. EVOLUTION DES PROPRIETES STRUCTURALES ET THERMOMECANIQUES DES VERRES SOUS AIR (SERIE B) .....</b>	<b>140</b>
III.1 Après l'opération de scellement .....	140
III.1.1 Identification des phases cristallines .....	140
III.1.2 Dilatation des verres .....	141
III.2 Après 100 heures de vieillissement.....	142
III.2.1 Evolution des phases cristallines .....	142
III.2.2 Evolution de la dilatation des verres.....	144
<b>IV. RECAPITULATIF – SELECTION DES FORMULATIONS .....</b>	<b>145</b>
<b>REFERENCES.....</b>	<b>148</b>

<b>CHAPITRE V - VERS LA REALISATION D'UNE SRU.....</b>	<b>151</b>
<b>I. TESTS DE VIEILLISSEMENT PROLONGE A 1000 HEURES SOUS DIFFERENTES ATMOSPHERES .....</b>	<b>153</b>
I.1 Tests de vieillissement de 1000 heures sous air à 700°C.....	153
I.2 Tests de vieillissement de 1000 heures sous air à 800°C.....	156
I.3 Vieillissement de 1000 heures sous H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O à 700°C.....	158
I.4 Sélection d'un verre en vue d'une application SOFC .....	164
<b>II. TESTS SUPPLEMENTAIRES SUR LE VERRE CM2 (SERIE β).....</b>	<b>166</b>
II.1 Evolution de plusieurs propriétés du verre sur un vieillissement prolongé .....	166
II.1.1 Contrôle de la formulation .....	166
II.1.2 Vers une stabilisation des propriétés thermomécaniques.....	167
II.1.3 Corrélation structure-propriétés thermomécaniques.....	168
II.2 Test d'étanchéité avec une pâte de verre « aqueuse ».....	169
II.3 Diminution de la température d'élaboration du verre CM2.....	170
<b>III. CARACTERISATIONS DES PROPRIETES ELECTRIQUES DE CELLULES SOFC SCELLEES AVEC LE VERRE CM2.....</b>	<b>171</b>
III.1 Préparation des cellules et réalisation du montage expérimental .....	171
III.2 Traitements thermiques initiaux .....	173
III.3 Propriétés électriques initiales des cellules .....	174
III.4 Evolution de la densité de courant à potentiel constant .....	175
III.5 Propriétés électriques à t = 2h de polarisation.....	176
III.6 Suite des tests électriques et caractérisations des cellules SOFC post-mortem .....	177
III.7 Discussion .....	180
<b>IV. CONCLUSION ET PERSPECTIVES SUR LE VERRE CM2 .....</b>	<b>182</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>184</b>
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>187</b>



## Glossaire

<b>AFC</b>	Alkaline Fuel Cell
<b>ASB</b>	Aluminium tri-sec-butoxide
<b>ATD (DTA)</b>	Analyse Thermique Différentielle
<b>ATM (TMA)</b>	Analyse ThermoMécanique
<b>CGO</b>	Cérine Gadolinée ( $Ce_xGd_yO$ )
<b>DMFC</b>	Direct Methanol Fuel Cell
<b>DRX</b>	Diffraction des Rayons X
<b>EDX</b>	Energy Dispersive X-ray
<b>EHT</b>	Electrolyseur Haute Température
<b>fem</b>	Force électromotrice
<b>FZJ</b>	Forschungszentrum Juelich (Germany)
<b>GHI</b>	Institut für Gesteinshüttenkunde (Aachen, Germany)
<b>HSM</b>	Hot Stage Microscopy
<b>ICP</b>	Induced Coupled Plasma
<b>INL</b>	Idaho National Laboratory
<b>LEPMI</b>	Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et Interfaces
<b>MEB</b>	Microscopie Electronique à Balayage
<b>MCFC</b>	Molten Carbonate Fuel Cell
<b>OCV</b>	Open Circuit Voltage
<b>PAC</b>	Pile A Combustible
<b>PACS</b>	Pile A Combustible, Systèmes
<b>PAFC</b>	Phosphoric Acid Fuel Cell
<b>PEMFC</b>	Polymer Exchange Membrane Fuel Cell
<b>rpm</b>	révolutions par minute
<b>TEOS</b>	TetraEthylOrthoSilicate
<b>SAXS</b>	Wide Angle X-ray Scattering
<b>SOFC</b>	Solid Oxide Fuel Cell
<b>IT-SOFC</b>	Intermediate Temperature - Solid Oxide Fuel Cell
<b>SRU</b>	Serial Repeat Unit
<b>WAXS</b>	Small Angle X-ray Scattering
<b>YSZ (8YSZ)</b>	Zircone Yttriée (8% molaire $Y_2O_3$ – 92% molaire $ZrO_2$ )

## Grandeurs caractéristiques

$\rho$	Résistivité électrique
$\eta$	Viscosité
$\theta$	Angle de diffraction ( $^{\circ}$ )
<b>CET ou CTE</b>	Coefficient d'Expansion Thermique
<b>E</b>	Potentiel électrique
<b>F</b>	Constante de Faraday ( $96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
<b>I</b>	Intensité électrique
<b>P</b>	Puissance
<b>R</b>	Résistance électrique
<b>T<sub>C</sub> ou T<sub>p</sub></b>	Température de cristallisation maximale (peak)
<b>T<sub>F</sub></b>	Température d'écoulement (Flow)
<b>T<sub>FS</sub></b>	Température de début de retrait (First Shrinkage)
<b>T<sub>g</sub></b>	Température de transition vitreuse (glass)
<b>T<sub>HB</sub></b>	Température de demi-sphère (Half-Ball)
<b>T<sub>j</sub></b>	Température de scellement (joining)
<b>T<sub>L</sub></b>	Température de Littleton
<b>T<sub>MS</sub></b>	Température de retrait maximale (Maximum Shrinkage)
<b>T<sub>S</sub></b>	Température de ramollissement (Softening)
<b>T<sub>SP</sub></b>	Température de sphère (sphere)
<b>T<sub>X</sub></b>	Température de début de cristallisation
<b>U</b>	Tension électrique
<b>Z'</b>	Partie réelle de l'impédance complexe
<b>Z''</b>	Partie imaginaire de l'impédance complexe

# **Introduction**



A l'heure actuelle, la principale ressource d'énergie utilisée provient des combustibles fossiles qui rejettent dans l'atmosphère de nombreux gaz polluants tels que  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CH}_4$  ou encore des chlorofluorocarbones et surtout un gaz à effet de serre : le  $\text{CO}_2$ . Afin de palier à des problèmes inhérents à l'utilisation de ces combustibles, plusieurs gouvernements tentent de réduire ces émissions notamment par la signature de protocoles (Kyoto en 1997 puis Copenhague en 2010). Cette diminution passe par la recherche et le développement de nouvelles sources d'énergies propres. Le contexte nucléaire actuel (accident de Fukushima en 2011) est susceptible d'accélérer la recherche dans ces domaines notamment au Japon.

Les piles à combustible (en particulier la filière Solid Oxide Fuel Cell) font partie des alternatives intéressantes à cause de leur rendement énergétique élevé et de leur possible industrialisation. De grands groupes industriels (Siemens, EDF, De Dietrich...) et de nombreux constructeurs automobiles (Toyota, PSA, ...) portent un intérêt grandissant à ces piles et contribuent aux avancées récentes de ce domaine. Le principe de ces piles est de convertir directement l'énergie chimique produite par une réaction en énergie électrique. La réaction chimique nécessite un combustible qui peut être l'hydrogène, le méthane, le gaz naturel, un hydrocarbure... (le comburant étant l'oxygène de l'air) [1]. Les applications visées sont de types stationnaires ou mobiles selon le type de pile utilisé.

Les piles à combustible à oxide solide (SOFC) fonctionnant à des températures de 800-1000°C sont destinées essentiellement à des applications stationnaires grâce à la cogénération qui permet de combiner source de courant électrique et source de chaleur. Plusieurs démonstrateurs ont déjà été mis en place en Europe (e.g. les programmes CALLUX et ENFIELD) et une commercialisation de piles pour des applications particulières (micro-cogénération...) a débuté au Japon. Une diminution des températures de fonctionnement des piles est devenue toutefois obligatoire pour rendre la filière compétitive. Les IT-SOFC (Intermediate Temperature) sont amenées à fonctionner à des températures comprises entre 600°C et 800°C.

En France, le GDR PACS [2] (Pile A Combustible, Système) fédère les acteurs de la recherche et œuvre pour développer les contacts entre les milieux universitaires et industriels. Le réseau ACTHYF a récemment rejoint ce groupement dans l'optique de créer un réseau français alliant la filière Hydrogène (production, stockage, distribution) et les piles à combustible qui permettront la conversion du vecteur hydrogène en énergie électrique. Des organismes publics comme l'ADEME [3] ou l'ANR (Agence Nationale de la Recherche) soutiennent financièrement des thèses et des projets et tentent de fixer les objectifs à tenir dans ces domaines. De récents travaux ont permis d'optimiser les matériaux et les méthodes

d'élaboration des constituants de ces piles pour diminuer leur coût et les rendre, à terme, commercialisables [2,4].

Dans le cadre de ce travail de thèse partenarial entre le laboratoire CIRIMAT, l'ADEME et EDF-EIFER, nous nous sommes concentrés particulièrement sur le développement de verres destinés à sceller une unité de cellule élémentaire de pile à combustible à oxyde solide (SOFC). Le scellement de la pile permet d'isoler les parties anodiques et cathodiques de la pile empêchant le courant de passer et les gaz de se mélanger. Dans le cadre de la poursuite des travaux de M. Rieu [5] au CIRIMAT, les verres ont été élaborés par voie sol-gel. Ce procédé, qui est utilisé pour la première fois afin d'élaborer ce type de matériaux SOFC, permet d'obtenir une homogénéité à l'échelle nanométrique et d'abaisser les températures d'élaboration des verres. Les matériaux choisis dans le cadre de cette étude sont des verres contenant majoritairement de la silice (élément formateur) et de l'oxyde de baryum pour garantir une dilatation compatible avec les autres matériaux de cellule. Les joints formés doivent résister chimiquement et thermiquement en milieu oxydant et réducteur. Il a ainsi été nécessaire de contrôler les caractéristiques rhéologiques, les propriétés thermomécaniques et l'inertie chimique de ces matériaux vis-à-vis des autres constituants de la pile SOFC sous différentes atmosphères. Un des enjeux de l'étude a notamment été d'évaluer la formation et l'évolution des phases cristallines au sein de verres élaborés lors de la dévitrification à haute température.

Un des critères essentiels pour que la filière SOFC soit viable est la durée de vie des systèmes. Celle-ci doit être au minimum de 3 à 5 ans voire plus selon les usages. Différents tests ont ainsi été réalisés sur les matériaux de scellement sur des durées plus courtes mais représentatives (100 heures à 1000 heures) avec des conditions (température, atmosphères) proches de celles utilisées pour le fonctionnement des cellules SOFC.

Ce manuscrit est composé de cinq parties :

- Une synthèse bibliographique (chapitre I) décrit les composants et les différentes configurations des piles SOFC existantes. Les différents types de scellement et les scellements rigides en particulier ont fait l'objet d'une revue détaillée. En fin de ce chapitre, le procédé de synthèse utilisé lors de ces travaux est également présenté.

- Les techniques expérimentales mises en œuvre lors des expérimentations font l'objet du deuxième chapitre.

- La troisième partie traite de l'élaboration des verres de scellement par voie sol-gel. De nombreux paramètres de cette synthèse en milieu liquide ont été optimisés afin de réaliser des verres à de plus basses températures que par voie solide conventionnelle.

- Dans le quatrième chapitre, plusieurs types de caractérisation ont permis de mesurer les propriétés intrinsèques (températures caractéristiques, dilatation...) et de vérifier les propriétés d'usage des verres élaborés (réactivités chimiques avec des constituants des piles, étanchéité...) lors d'une application en tant que scellement SOFC. Une première sélection de verres candidats à l'application a été établie.

- Enfin, la dernière partie (chapitre V) récapitule les caractérisations réalisées sur des assemblages (acier-verre-acier ou acier-verre-matériau électrolytique) qui ont subi des traitements thermiques de longues durées sous atmosphères réductrice et oxydante. Des tests supplémentaires ont été effectués sur le verre sélectionné à l'issue de ces caractérisations. Les performances électriques de cellules SOFC scellées avec ce matériau et avec un scellement commercial ont été comparées afin de conclure le projet.

## Références

- [1] P. Stevens, F. Novel-Cattin, A. Hammou, C. Lamy, M. Cassir,  
*Piles à combustible*  
Techniques de l'Ingénieur D3340, 2000
- [2] Site internet du GDR PACS,  
<http://www.gdr-pacs.cnrs.fr>
- [3] Site internet de l'ADEME,  
<http://www.ademe.fr>
- [4] F. Ansart, L. Dessemont, J.C. Grenier, C. Guizard, A. Julbe, M. Zahid, C. Viazzi,  
*ARMANASOL : Architecture de matériaux actifs nanostructurés élaborée par procédé sol-gel pour SOFC*  
Rapport de projet, Octobre 2009
- [5] M. Rieu,  
*Préparation par voie sol-gel et caractérisation d'une cellule complète SOFC sur support métallique poreux*  
Thèse, 2009



# **Chapitre I**

## **Bibliographie**



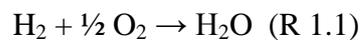
# I. Piles à combustible et technologies associées

## I.1 Principe de fonctionnement d'une PAC

Une pile à combustible (PAC) est un convertisseur qui transforme directement l'énergie chimique de la réaction entre un comburant et un combustible en énergie électrique.

C'est à Sir W.Grove que l'on attribue la première réalisation d'une PAC au milieu du 19<sup>ème</sup> siècle. Il s'agissait d'une pile hydrogène/oxygène en milieu acide dilué en contact avec des électrodes de platine. Ce n'est cependant qu'à partir de 1930, grâce aux travaux de Francis T. Bacon sur une pile à combustible hydrogène/oxygène en milieu KOH aqueux que l'essor industriel des piles à combustible va débiter. Un premier prototype de puissance notable ( $1A.cm^{-2}$  à  $0,8V$ ) a été utilisé dans les années 60 lors de missions spatiales APOLLO [1]. Il a fallu attendre les années 90 pour que l'on s'intéresse à nouveau aux piles à combustible avec le développement des PEMFC, notamment grâce à la société canadienne Ballard qui a réalisé des piles pouvant être utilisées pour fabriquer des véhicules électriques (voitures prototypes en 1991).

La réaction globale d'un système « hydrogène/oxygène » est :



L'enthalpie  $\Delta_R H$  d'une réaction chimique est la quantité totale de chaleur libérée (réaction exothermique) ou utilisée (réaction endothermique) pour réaliser la réaction. L'entropie  $\Delta_R S$  correspond à la dissipation de l'énergie de la réaction chimique à une température  $T$  donnée. La relation de Gibbs ( $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ ) permet de déterminer l'enthalpie libre  $\Delta G$  pour une température  $T$  donnée.

Pour un gaz à pression atmosphérique et à température ambiante ( $25^\circ C$ ) :

- l'enthalpie de (R 1.1) est :  $\Delta_R H = -285,83 \text{ kJ/mol}$
- l'entropie correspondant à (R 1.1) est :  $\Delta_R S = S_{H_2O} - \frac{1}{2} S_{O_2} - S_{H_2}$   
 $= 70,2 - 0,5 \times 205,2 - 130,7$   
 $= -163,1 \text{ J/mol/K,}$

Par conséquent, l'enthalpie libre de Gibbs de (R 1.1) :  $\Delta_R G = -237,23 \text{ kJ/mol}$ .

Cette réaction est spontanée car  $\Delta_R G < 0$  et la cellule dégage de la chaleur ( $\Delta H < 0$ ).

De même, la variation de l'enthalpie libre  $\Delta_R G^0$  (dans les conditions standards) d'une réaction d'oxydoréduction est liée à la force électromotrice ( $\Delta E^0$ ) de la pile par la relation :

$$\Delta_R G^0 = -nF\Delta E^0 \quad (R\ 1.2)$$

où  $n$  correspond au nombre d'électrons échangés lors de la réaction et  $F$  est la constante de Faraday. On en déduit le potentiel thermodynamique de la pile :

$$\Delta E^0 = - \Delta G^0 / nF = 237230 / 2 \times 96500 = 1,23 \text{ V} \quad (\text{R 1.2bis})$$

Cette tension correspond à la tension maximale délivrée par une cellule. La puissance électrique totale d'une cellule (en kW) est obtenue en multipliant la tension par le courant délivré. Plusieurs cellules sont reliées en série afin de former des empilements (stacks) avec des puissances plus élevées. Les densités de courant obtenues varient en fonction du type de pile, du catalyseur utilisé, de la température de fonctionnement, de la stœchiométrie de l'alimentation en gaz réactifs et de la géométrie des cellules.

Le cœur de pile est composé d'une anode, d'une cathode et d'un électrolyte. Des plaques bipolaires, ou interconnecteurs, sont accolées à la cellule élémentaire afin de collecter le courant produit et d'acheminer les flux de gaz (combustible et comburant). La surface totale des cellules (ou la surface totale des cathodes) détermine le courant électrique total.

## I.2 Les différents types de PAC

Il existe plusieurs types de PAC qui se différencient par leurs caractéristiques de fonctionnement, leurs applications, et les matériaux de cœur de pile (tableau I-1). L'intérêt commun à toutes les PAC est qu'elles ont des rendements énergétiques très élevés de l'ordre de 30 à 70 %. Il faut rappeler que des rendements de l'ordre de 20 à 30 % seulement sont obtenus pour un moteur thermique classique. Un autre intérêt majeur des PAC est le non-rejet de gaz ou particules polluantes lorsque le combustible utilisé est de l'hydrogène.

Type	Electrolyte	T <sup>o</sup> fonctionnement	Applications	Avantages	Inconvénients
AFC	Hydroxyde de potassium	60-220°C	Transports	/	Electrolyte corrosif, Gaz purs
DMFC	Membrane polymère	60-120°C	Mobiles	Longues durées de vie	Puissance limitée
PEMFC	Membrane polymère	40-100°C	Mobiles, stationnaires, transports	Durées de vie	Coûts des matériaux (Pt catalyseur) Durée de vie limitée, métaux nobles
PAFC	Acide phosphorique	200°C	Stationnaires	Cogénération	Durée de vie limitée, métaux nobles
MCFC	Métaux alcalins	650°C	Stationnaires	Cogénération	Electrolyte corrosif
SOFC, IT-SOFC	Céramique	600 -1000°C	Stationnaires, (transports)	Cogénération	Coûts des matériaux, étanchéité
PCFC	Céramique	400-750°C	Stationnaires, mobiles	Cogénération	Fortes surtensions cathodiques

Tableau I-1 : Propriétés des différents types de PAC

Au cours de leur utilisation, toutes les piles vont être soumises à de nombreux cycles thermiques qui correspondent aux phases d'allumage et d'arrêt des systèmes. Ces cycles vont endommager les matériaux de cellule sur des longues durées d'utilisation (quelques dizaines de milliers d'heures) et dégrader les performances électriques et la durée de vie des systèmes.

L'utilisation d'un électrolyte liquide corrosif limite la durée de vie des AFC et des MCFC, ce qui restreint les applications potentielles de ces types de pile. Les DMFC peuvent produire de faibles quantités d'énergie sur de longues périodes, ce qui en fait de bons candidats pour des applications pour les téléphones et les ordinateurs portables. Néanmoins l'utilisation du méthanol reste un point bloquant compte tenu de sa toxicité.

Les PAFC fonctionnent à des températures suffisantes pour faire de la cogénération (production simultanée d'électricité et récupération de la chaleur issue de la réaction exothermique) mais le fait que l'électrolyte soit liquide limite leur durée de vie (évaporation) et l'utilisation de métaux nobles comme catalyseurs d'électrodes est onéreuse.

Les PEMFC et les SOFC ont des perspectives d'avenir plus intéressantes dû au fait que les PEMFC peuvent être utilisées pour des applications variées et que les SOFC ont des rendements énergétiques globaux très élevés. Cependant, le principal défi pour ces piles est la réduction des coûts de leurs constituants. En effet, des métaux nobles sont utilisés comme catalyseurs d'électrodes dans les PEMFC (principalement du platine). De même, les SOFC sont constituées d'empilements de matériaux céramiques coûteux. Des matériaux de cœur de pile SOFC ont été optimisés lors de précédents travaux dans le but de réduire ces coûts [2,3].

### **I.3 Les piles SOFC**

#### **I.3.1 Généralités**

Une SOFC est constituée d'empilements de cellules élémentaires (ou monocellules), séparées par des interconnecteurs, formant des stacks (empilements) et permettant l'obtention d'une puissance électrique proportionnelle au nombre de cellules assemblées. Le cœur d'une pile à combustible à oxyde solide est constitué de 3 éléments céramiques : l'anode, l'électrolyte et la cathode (figure I-1). L'électrolyte doit être dense, alors que les deux électrodes sont poreuses afin d'acheminer efficacement les gaz. Ces piles fonctionnent à haute température (600-1000°C) pour que la conductivité ionique de l'électrolyte soit assez importante afin d'obtenir des performances électriques appropriées.

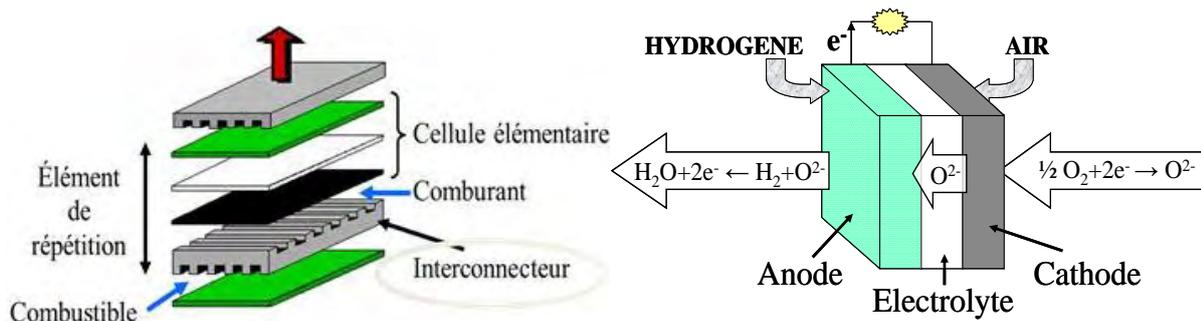
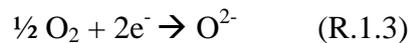
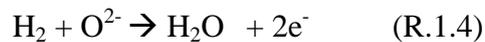


Figure I-1 : Schéma d'une SRU et réactions d'oxydoréduction au sein d'une monocellule

Le principe utilisé est décrit sur la figure I-1. L'oxygène est réduit à la cathode en ions oxonium grâce aux électrons issus de l'oxydation du combustible :



Ces ions traversent ensuite l'électrolyte et réagissent à l'anode avec le combustible  $\text{H}_2$ , préalablement oxydé en protons, ce qui permet d'assurer une production continue d'énergie :



Le développement des SOFC est récent et de nombreux prototypes de démonstration ont été réalisés afin de montrer que cette technologie est fiable. Les applications sont essentiellement stationnaires compte tenu de l'utilisation de hautes températures (exemple de chaudière en figure I-2). La filière SOFC présente un intérêt majeur pour 2 raisons :

- Divers types de combustible tels que le méthane (gaz naturel), l'hydrogène, les biocarburants ou des gaz de synthèse, peuvent être utilisés grâce aux capacités de reformage interne de ces piles (flexibilité du système). Les rendements électriques obtenus sont jusqu'à 2 fois plus élevés que ceux issus d'autres convertisseurs.

- L'utilisation de la chaleur produite par la réaction exothermique peut chauffer des systèmes de circulation d'eau, ce qui permet d'atteindre des rendements énergétiques globaux jusqu'à 3 fois un rendement obtenu avec un autre convertisseur (90%). La majeure partie des applications visées (par exemple, le projet européen ENFIELD pour la micro-cogénération) concerne une production d'énergie décentralisée. Il est également possible de faire tourner des turbines à l'aide du dégagement de chaleur afin d'atteindre des rendements énergétiques élevés de l'ordre de 80%. Cependant, ces applications, qui permettent de fournir une énergie centralisée, sont peu développées.

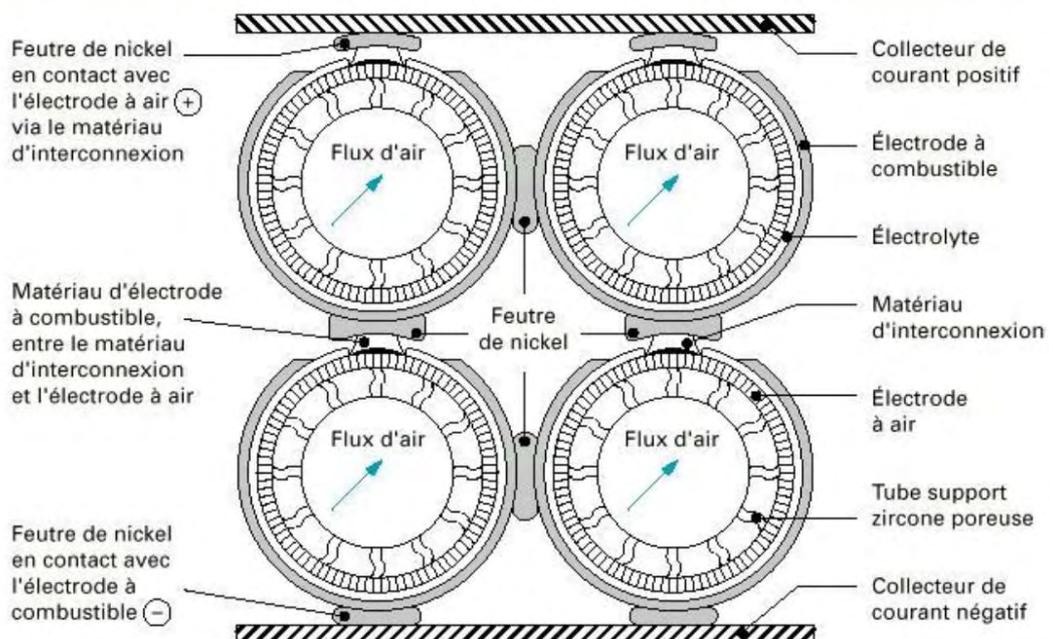
Une des contraintes majeures de l'utilisation des hautes températures est la réalisation de cycles thermiques plus ou moins rapides. Afin d'éviter une dégradation mécanique rapide des systèmes, les dilatations des différents matériaux de la pile SOFC doivent être proches. La géométrie des systèmes et la nature des matériaux constituant les SOFC ont également été étudiées à cette fin.



*Figure I-2 : Micro-cogénération / Chaudière développée par De Dietrich et Ceramic Fuel Cells et testée par GDF-SUEZ*

### **I.3.2 Evolution des technologies**

Il existe plusieurs géométries différentes des cellules de pile SOFC mais les plus développées à l'heure actuelle sont les configurations tubulaires et planaires [1]. La technologie tubulaire a été développée dès les années 1970 par des entreprises comme Siemens-Westinghouse soutenues par l'US Department of Energy [4]. Un cylindre en céramique poreuse est recouvert successivement des 3 couches de matériaux actifs de la cellule SOFC puis un autre dépôt servant d'interconnecteur est réalisé. Le combustible circule à l'extérieur du tube alors que le comburant est acheminé à l'intérieur.



*Figure I-3 : Agencement des tubes dans une cellule tubulaire Siemens-Westinghouse [1]*

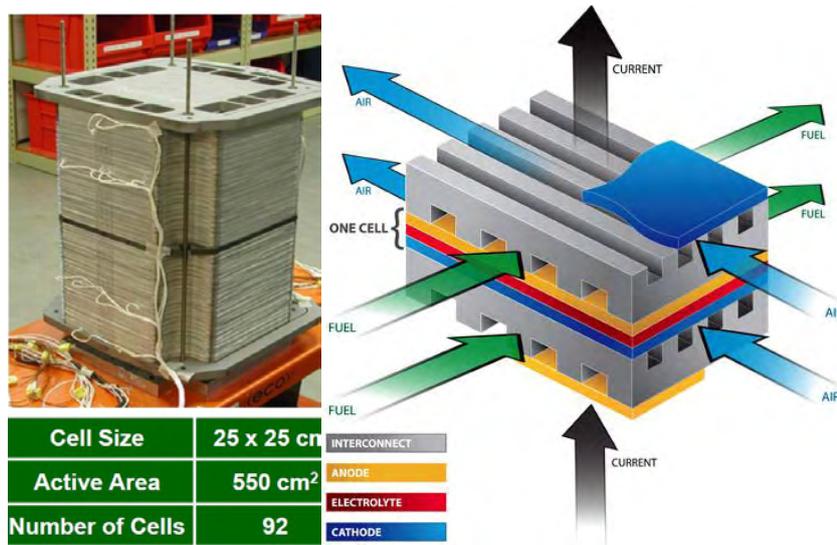


Figure I-4 : Photographie d'un stack et schéma d'une SOFC planaire réalisée par SECA [5]

L'avantage principal de cette technologie est qu'il n'y a pas de scellement. Ces systèmes ont été notamment testés sur plus de 50000 heures avec une faible dégradation des performances électriques (0,5%/1000h). Néanmoins le coût de leur fabrication demeure élevé et le rapport puissance/taille des systèmes est faible.

La technologie la plus récente et la plus prometteuse est la technologie planaire (fin des années 1990). Les blocs obtenus ont une plus grande compacité, ce qui permet de réduire l'encombrement et les pertes thermiques. Une première génération de SOFC planaire ayant l'électrolyte comme support mécanique de la cellule a été conçue (épaisseur de l'électrolyte entre 500µm et 1mm) mais compte tenu de l'épaisseur de zircone yttriée, il était nécessaire d'utiliser des températures de fonctionnement élevées (>1000°C) pour assurer d'une conductivité ionique suffisante (environ 10<sup>-2</sup> S.cm<sup>-1</sup>).

De nouvelles générations avec anode support (2G) et métal poreux support (3G) ont été développées pour abaisser la température de fonctionnement des systèmes et diminuer les quantités onéreuses de matière céramique ainsi que l'usure prématurée des composants [2,6]. Les évolutions technologiques apportées à ces cellules sont présentées sur la figure I-5.

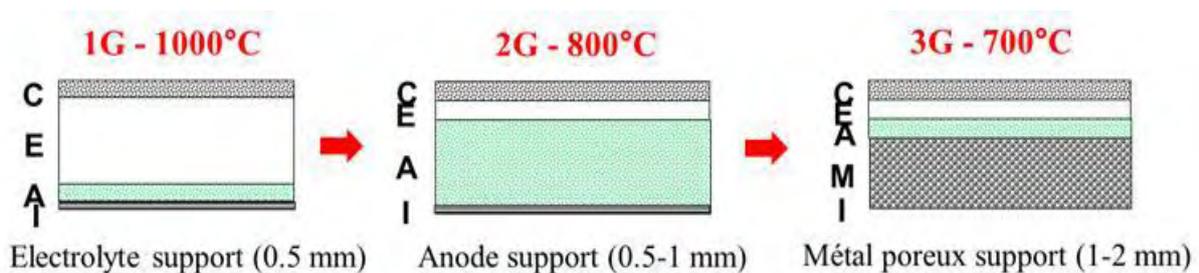


Figure I-5 : Les différentes générations de cellules SOFC et leur température de fonctionnement (C = cathode, E = électrolyte, A = anode, M = métal poreux, I = interconnecteur)

Diminuer la température de fonctionnement permet également de réduire les contraintes thermomécaniques issues des cycles thermiques et les éventuels problèmes de diffusion intermatériaux et de corrosion. L'utilisation de températures intermédiaires de fonctionnement entre 550°C et 750°C avec de nouvelles cellules IT-SOFC permet d'étendre le champ des applications au domaine embarqué mais cela nécessite le développement de nouveaux matériaux de cellules [7]. Certains instituts tels que le LBNL [8], préconisent l'utilisation des dépôts dits par voie « humide » pour que les coûts de fabrication des cellules rendent envisageable une future commercialisation. Afin de satisfaire à ces exigences, plusieurs études et projets ont été menés. C'est notamment le cas de l'étude menée lors de la thèse de M. Rieu au CIRIMAT et du projet ARMANASOL [2,3]. Le succès de la technologie planaire repose aussi sur la qualité des joints réalisés car cette configuration nécessite des scellements étanches aux gaz et isolants électriques afin de préserver les performances électriques des cellules.

La dernière configuration existante est appelée « monolithique ». Les canaux de gaz comburant et combustible sont formés de strates de matériaux de cathode et d'anode respectivement. Ces couches sont alternativement séparées par un ensemble multicouche plan mettant en jeu la séquence cathode/électrolyte/anode puis la séquence anode/matériau d'interconnexion/cathode. Les matériaux crus sont cofrittés au voisinage de 1400°C sous air. Même si les performances électriques de cette dernière technologie sont remarquables (rendement électrique de 65% et densité de puissance de 0,335 W.cm<sup>-2</sup>), le coût de la réalisation de ces assemblages est élevé. De plus, le matériau d'interconnexion n'est pas assez densifié lors de l'assemblage et il peut apparaître des problèmes de fissuration lors du fonctionnement des cellules.

La configuration planaire a été choisie pour le développement de nos travaux compte tenu du fait qu'elle cumule un grand nombre d'avantages par rapport à ses concurrentes notamment en termes d'encombrement, de mise en forme et de fiabilité.

### **1.3.3 Les constituants d'un cœur de pile SOFC planaire**

Il existe de nombreux matériaux qui peuvent constituer les couches céramiques de la cathode, de l'anode et de l'électrolyte d'une cellule SOFC [1].

La zircone yttrée à 8%mol. d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8YSZ ou YSZ) est le matériau d'électrolyte le plus employé dû à une conductivité ionique élevée et à sa faible inertie chimique vis-à-vis des autres matériaux céramiques. Des électrolytes à base de cerine gadolinée Ce<sub>0,9</sub>Gd<sub>0,1</sub>O<sub>1,95</sub> (10GCO) sont également utilisés pour leur bonne conductivité ionique à plus faible température [6]. Les matériaux électrolytiques doivent être parfaitement denses afin

d'empêcher le passage de gaz réactifs entre les compartiments anodique et cathodique. Il est nécessaire d'effectuer des traitements thermiques à haute température (de l'ordre de 1400°C ou au delà) afin de densifier au maximum ces matériaux, ce qui a notamment retardé l'évolution de la technologie planaire (figure I-5).

En ce qui concerne l'anode, les cermets Ni-YSZ sont très utilisés à cause de leurs très bonnes propriétés de conductivité électronique et de leur affinité chimique avec l'électrolyte YSZ. Des couches de NiO-YSZ sont déposées à l'aide de procédés physiques (pulvérisation cathodique, plasma flame spraying) ou chimiques (dip-coating, spin coating, screen printing) sur les matériaux électrolytiques (configuration 1G) [1,9] ou sur des supports métalliques poreux (configuration 3G) [2]. Si l'anode constitue le support mécanique de la cellule (configuration 2G), la mise en forme du cermet NiO-YSZ est généralement réalisée par tape-casting. Le NiO est ensuite réduit en Ni lors d'un traitement thermique de réduction sous hydrogène, ce qui permet d'obtenir un cermet poreux. Cette porosité (>30%) sert à l'acheminement des combustibles et à l'évacuation des produits de réaction. Cependant, une coalescence des particules de nickel sur des durées longues de fonctionnement de cellules SOFC a été observée (>1000h), ce qui entraîne une dégradation progressive des performances électriques des cellules.

Les manganites de lanthane substitués au strontium et/ou au calcium sont des matériaux de cathode prometteurs étant donné qu'ils ont des conductivités électroniques élevées à 800°C. Des matériaux du type  $(\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm})_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  sont également utilisés (conductivités électroniques encore plus élevées que  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ) [9] et la porosité de ces manganites est produite lors de la mise en œuvre de la cathode afin de garantir une bonne circulation du comburant. Ces matériaux ont d'excellentes propriétés électrocatalytiques pour réduire l'oxygène contenu dans l'air. Plus récemment, ce sont les nickelates de terres rares tels que  $\text{La}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$  qui ont été utilisés car ils ont des propriétés comparables aux manganites de lanthane avec toutefois des conductivités ioniques plus élevées [4]. Un des problèmes de ces composés à base de lanthane est la possible réactivité chimique avec le matériau électrolytique YSZ. En effet, la phase pyrochlore  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (couche isolante) peut se former à l'interface électrolyte/cathode. Une couche mince de CGO peut être ajoutée à l'interface électrolyte YSZ - cathode  $\text{La}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$  afin de limiter la diffusion des espèces et les réactions interfaciales qui pourraient dégrader les performances électriques des cellules [10].

Les interconnecteurs métalliques les plus utilisés sont des aciers inoxydables à bas coûts contenant 17% à 20% de chrome afin d'éviter une sensibilité à la corrosion trop importante. Le rôle de ces aciers, denses ou poreux, est de collecter le courant. Ils peuvent servir de

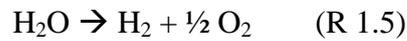
support mécanique dans la configuration 3G, ce qui permet de diminuer au maximum la part de matière céramique (Figure I-5). Parmi les plus courants, il y a le K41X ou le CROFER 22APU dont les compositions et utilisations seront détaillées dans les chapitres suivants.

Les joints de scellements, au centre de ces travaux, sont également décrits amplement dans la partie suivante (Chapitre I-2).

Tous les matériaux de cellule (cœur de pile, interconnecteur et joints de scellement) ont des coefficients d'expansion thermique compris entre  $10 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$  et  $13 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ , ce qui est nécessaire compte tenu des contraintes thermomécaniques induites par les cycles thermiques lors des arrêts/démarrage des systèmes.

#### I.4 Les Electrolyseurs Haute Température (EHT)

L'électrolyse de l'eau permet de produire de l'hydrogène selon la réaction :



Les EHT (ou SOEC) fonctionnent à des températures similaires aux piles SOFC (700-1000°C). Ainsi, les matériaux de cœur de cellule peuvent être identiques. La figure I-6 montre la réversibilité des réactions entre une SOFC et une SOEC. Seule la polarité est inversée lors des réactions. Par conséquent, l'anode et la cathode sont également inversées d'un mode à l'autre. Plusieurs systèmes ont été récemment développés. L'INL (Idaho National Laboratory) a fabriqué un système de 15kW comprenant plusieurs modules et composé au total de 720 cellules [11].

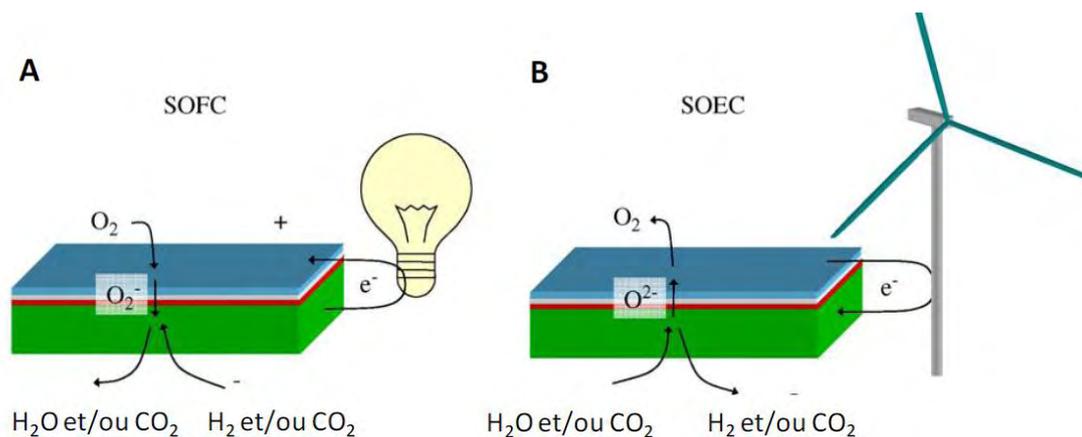


Figure I-6 : Réversibilité des réactions électrochimiques en mode SOFC (A) et SOEC (B).

Une utilisation des EHT en association avec des sources de chaleurs issues des centrales nucléaires mais aussi de fours verriers, usines de charbon, raffineries, ... est actuellement envisagée comme une future alternative énergétique. Cependant, il est nécessaire de résoudre les problèmes de dégradation des matériaux à haute température qui sont proches des problèmes rencontrés sur les systèmes SOFC. De possibles rapprochements peuvent être réalisés entre ces technologies. Notamment, les problèmes liés à l'étanchéité des cellules SOFC et SOEC sont identiques.

## II. Etat de l'art du scellement pour SOFC

L'action de « sceller » consiste à fixer un objet dans un matériau et/ou à fermer hermétiquement un espace. Dans une SOFC en fonctionnement, la fonction principale du joint de scellement est de séparer les compartiments anodique et cathodique (figure I-7). Ainsi, l'hydrogène du côté anodique ne sera pas en contact avec l'air du côté cathodique. Les fuites entre les deux compartiments dues aux dégradations des matériaux à haute température peuvent nuire aux performances électriques de la pile et, à terme, entraîner une dégradation de la cellule ou du stack. Des court-circuits peuvent se produire entre deux collecteurs de courant au niveau local, ce qui accélèrera également la dégradation des matériaux de cellule. Un autre problème majeur est lié à la stabilité chimique des matériaux sous différentes atmosphères. Le matériau de scellement final devra avoir une faible réactivité chimique sur de longues durées vis-à-vis notamment de l'électrolyte et de l'interconnecteur. Enfin, les CTE des matériaux de scellement devront être semblables à ceux des autres constituants de la cellule SOFC (différence  $< 1,5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ). Hormis les caractéristiques intrinsèques liées à ce matériau, il faut également prendre en compte la forme du futur système global de la pile SOFC qui dépendra elle-même de la future application.

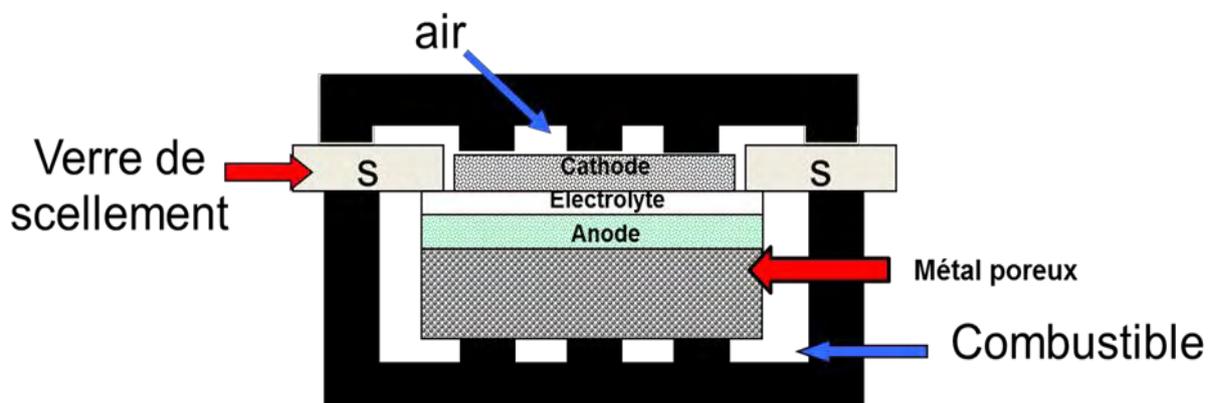


Figure I-7 : Position du verre de scellement dans une monocellule SOFC de 3<sup>ème</sup> génération

## II.1 Propriétés requises des joints de scellement

Les principales propriétés requises pour le matériau de scellement d'une monocellule SOFC fonctionnant entre 600°C et 800°C sont énumérées ci-dessous [12-15] :

- **Étanchéité aux gaz** ( $<10^{-7}$  mbar.l.s<sup>-1</sup>).
- Bonne **isolation électrique** ( $>10^4$  Ω.cm) sous peine de provoquer des court-circuits qui dégradent les performances électriques de la pile.
- **Stabilité physico-chimique** du joint sous atmosphère réductrice H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O et sous atmosphère oxydante.
- **Compatibilité chimique et adhérence** avec les autres matériaux céramiques et métalliques de la pile dont l'interconnecteur en acier inoxydable et l'électrolyte. Dans le cas d'un joint non adhérent ou peu lié avec les autres matériaux de cellules, il est également possible d'appliquer une charge en continu sur les cellules pour éviter les fuites de gaz réactifs.
- **Un coefficient d'expansion thermique du matériau utilisé compris entre  $10.10^{-6}$  K<sup>-1</sup> et  $13.10^{-6}$  K<sup>-1</sup>** pour induire un minimum de contraintes thermomécaniques sur les matériaux de la pile.
- **Une tenue mécanique à haute température sur de longues durées.** A terme, une pile SOFC devra fonctionner durant approximativement 40000h (5 ans) pour être compatible avec les exigences du marché.
- **Une bonne résistance en cyclage thermique** (20 cycles pour une application stationnaire et jusqu'à 2000 cycles pour des applications mobiles).
- **Une mise en œuvre facile** avec une température de scellement inférieure à 1000°C et une reproductibilité des performances.
- **Un coût le plus bas possible.** La technologie à adopter pour réaliser les joints doit être bon marché pour ne pas augmenter le coût de fabrication global de la pile.

## II.2 Les différents types de scellement pour piles SOFC

Le développement de joints de scellement pour piles à combustible SOFC de configuration planaire est récent (début dans les années 1990). Différentes approches parallèles ont été utilisées afin d'obtenir des adhérences adéquates sur les matériaux de pile SOFC ainsi qu'une stabilité mécanique des joints d'étanchéité. Une description des avantages et inconvénients des différentes techniques de scellement et leurs apports en termes d'étanchéité et d'isolation électrique aux piles SOFC est présentée ci-dessous. Les interactions chimiques avec les autres composants de la pile sont également évoquées.

### **II.2.1 Brasages métalliques**

Les scellements par brasage métallique sont des scellements rigides. Lorsque l'opération de scellement est achevée, la cellule et les joints ne forment qu'un seul bloc rigide. L'avantage de ce type de scellement est que les joints métalliques peuvent se déformer plastiquement et ont une dureté assez faible pour pouvoir s'accommoder des contraintes mécaniques et thermiques.

Les premiers métaux utilisés ont été l'or et l'argent car le métal est directement exposé à l'air et ne doit pas s'oxyder. Cependant, ces métaux sont coûteux et il subsiste des problèmes de fragilisation.

Récemment, une étude en atmosphère duale à 800°C sur les brasages Ag-CuO a été menée [16]. Il a été démontré qu'il n'y avait pas de dégradation du joint au bout de 100 heures mais qu'au bout de 1000 heures une porosité interne était créée dans le joint à cause de la réduction du CuO et de la fragilisation par l'hydrogène (fragilisation moins forte que dans Ag seul mais toujours présente). La fragilisation est un phénomène lié à l'adsorption d'hydrogène et à la diffusion de cet élément dans les alliages métalliques ou métaux. Cette fragilisation peut se produire de diverses façons : par précipitation d'hydrures métalliques, par décohésion du réseau cristallin ou par accumulation locale d'hydrogène. La conséquence est une délamination précoce du joint en contact avec les autres matériaux. Kuhn et al. [17] ont également élaboré des joints métalliques qui ont des propriétés mécaniques remarquables mais qui ne permettent pas d'éviter une dégradation sur le long terme de l'interface joint-CROFER22APU à haute température.

D'autres alliages ont été utilisés afin d'optimiser l'étanchéité des systèmes. Par exemple, Singh et al. [18] ont mis en oeuvre des alliages commerciaux à base de palladium. Ils ont évalué leur cinétique d'oxydation à 750°C et ont constaté qu'il y avait interdiffusion des éléments de l'acier et d'YSZ vers les joints et vice-versa, ce qui provoquait une bonne adhésion des joints mais également la création de nouvelles interfaces dont les conséquences sur le long terme ne sont pas connues. Cela pourrait également créer des lignes continues de matière par lesquelles le courant pourrait passer et court-circuiter la pile.

L'utilisation de métaux a été peu exploitée et les évolutions dans ce domaine sont assez limitées dû au fait que seul l'argent, l'or et le cuivre ont des températures de fusion comprises entre 900 et 1100 °C (idéales pour le scellement). L'utilisation de ces métaux nobles est coûteuse et n'est pas envisageable dans le cadre d'une future commercialisation.

### **II.2.2 Scellements compressifs**

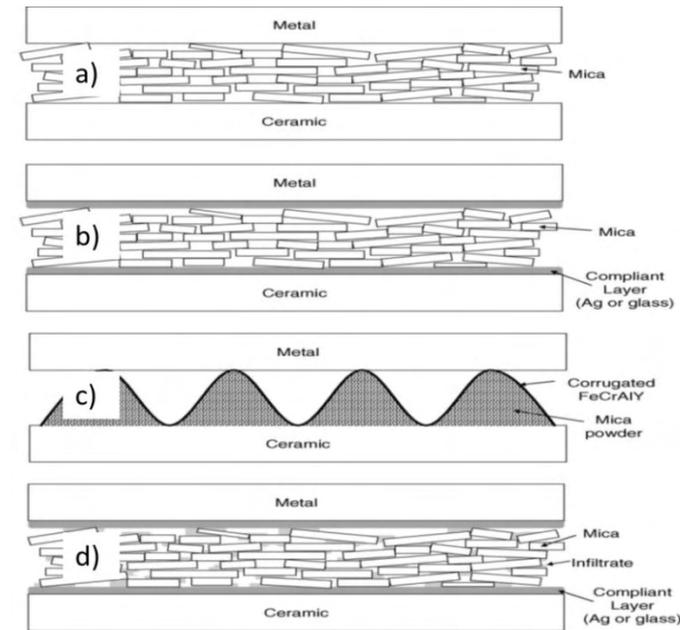
En parallèle aux brasages rigides à partir de métaux, un autre type de joint étanche basé sur des méthodes compressives a été développé. Un scellement « compressif » n'est pas fixé de façon rigide au support, ce qui permet de minimiser les contraintes thermiques. Ainsi, il n'est pas nécessaire que le coefficient d'expansion thermique du matériau coïncide exactement avec les CTE des matériaux constituant la cellule. De plus, la compression permet de réduire la porosité du matériau de scellement.

Les matériaux les plus utilisés sont constitués de mica qui se dégrade peu à 800°C. Deux familles de mica ont été testées : muscovite et phlogopite. Les tests de perméabilité sur ces micas ont permis de démontrer que les couches constituées de cristaux clivés de mica étaient plus efficaces contre les fuites de gaz que les couches de mica sous forme de feuilles [12]. Cependant, les taux de fuites n'étaient pas encore assez faibles par rapport au cahier des charges des piles SOFC. De nombreux scellements alternatifs ont alors été imaginés avec ces micas (voir figure I-8):

- Des scellements compressifs de mica avec des intercouches Ag ont de meilleures propriétés mécaniques et d'étanchéité en complément du mica [19]. Une des dernières études sur le vieillissement de ce type de joints démontre qu'au bout de ~28500 heures, le taux de fuites reste constant ( $1,7 \cdot 10^{-7} \text{ l.s}^{-1}$ ) dans des conditions proches du fonctionnement d'une SOFC [20]. Cela est dû au fait que le mica se dégrade peu. Néanmoins, une diffusion de l'argent au sein du mica a été constatée et cela peut engendrer des court-circuits (bien qu'un réseau percolé continu de l'argent n'ait pas été observé).

- Des scellements étanches avec des « feuilles » d'alliage FeCrAlY / mica avec une forme ondulée [19] ont également été réalisés. Néanmoins, ce montage est susceptible d'engendrer également des court-circuits.

- Des joints « feuilles de verre / mica », plus étanches que les hybrides « feuilles de verre/argent ont aussi été développés [21]. Des tests électriques d'OCV (open circuit voltage) ont montré qu'il était possible d'avoir un fonctionnement d'une pile SOFC sur plus de 1000 cycles sans détériorations des propriétés électriques (chaque cycle correspond à 800°C pendant 2h) avec l'utilisation d'un hybride « feuilles de verre / phlogopite ». Cependant, cela nécessite une forte compression de 0,69 MPa au cours de l'opération.



**Figure I-8: Scellements à base de mica [12] (a) mica seul (b) scellement hybride de mica avec intercouches (verre ou métal) (c) poudre de mica avec alliage ondulé (d) scellement hybride de mica avec une intercouche et du mica infiltré**

- Des composites « verre-mica / feuille de verre » ont également été élaborés. Le principe de ces nouveaux matériaux repose sur une infiltration de verre de 10 à 50 % en volume dans le mica (qui est déjà entre 2 couches de verre). Cela a permis de diminuer encore le taux de fuites des gaz. Chou et al. [22] ont alors utilisé une infiltration de silicate de Ba-Ca-Al dans du mica phlogopite. Sur une trentaine de cycles thermiques et sous certaines conditions de compression (0,34-0,69 MPa) et de pourcentage en volume de verre infiltré (20 à 30%), un taux de fuites assez faible (environ  $1.10^{-4}$  sccm.cm<sup>-1</sup>) a été maintenu. Cependant, des fractures entre les grains de mica et aux interfaces verre - inconel 600 (acier inoxydable utilisé dans l'étude) ont été observées, ce qui est néfaste pour une application sur des longues durées.

- Le et al. [23,24] ont élaboré de nouveaux joints étanches à partir de feuilles d'aluminosilicates (fibres céramiques résistantes à hautes températures mais très poreuses) infiltrées par de la silice « fumée ». La silice « fumée », à cause de sa haute dispersion dans l'eau et d'une morphologie de chaîne formée de silice colloïdale, a permis de combler les vides laissés par la porosité des fibres céramiques. Il est nécessaire d'exercer une pression de 1MPa durant les tests pour obtenir une meilleure étanchéité que celle qui résulte de l'utilisation de mica seul.

Les hybrides de « mica / intercouches d'argent » demeurent la meilleure alternative des scellements compressifs. L'inconvénient majeur de cette technologie est qu'il est nécessaire d'appliquer une pression constante nécessitant un apport énergétique sur le scellement afin d'assurer l'étanchéité de la pile SOFC en continu.

## II.2.3 Verres et vitrocéramiques

### II.2.3.1 Définitions et généralités sur les verres

La commercialisation des verres date de la fin du XVII<sup>ème</sup> siècle avec le procédé de coulée sur table qui permit une production intensive de verres à vitre. Des verres répondant à de nombreuses fonctions techniques (verres d'ampoules, fibre optique, verre de scellement, fibres de verre) ont ensuite été mis en œuvre.

La dénomination de « verre » est généralement réservée aux solides obtenus par refroidissement d'un liquide ayant acquis les propriétés d'un solide sans pour autant présenter un ordre cristallin [25]. En refroidissant, un matériau peut se retrouver dans un état métastable appelé « liquide surfondu ». Suivant la vitesse de refroidissement utilisée, la matière va s'organiser de manière différente. Si cette vitesse est très faible, les atomes s'ordonnent et il est possible d'obtenir un cristal. Dans le cas où cette vitesse est élevée, la matière va se figer dans un état moins ordonné et un verre sera formé.

Un matériau vitreux obtenu après refroidissement d'un liquide présente un phénomène caractéristique nommé transition vitreuse (figure I-9). La température de transition vitreuse  $T_g$  est définie comme l'intersection des courbes  $H=f(T)$  ou  $V_M=f(T)$  extrapolées à partir du liquide et du verre où  $H$  est l'enthalpie,  $V_M$  est le volume molaire et  $T$  est la température. Le domaine de transition vitreuse s'étend sur un intervalle de températures dépendant de la nature du verre et de la vitesse de refroidissement.

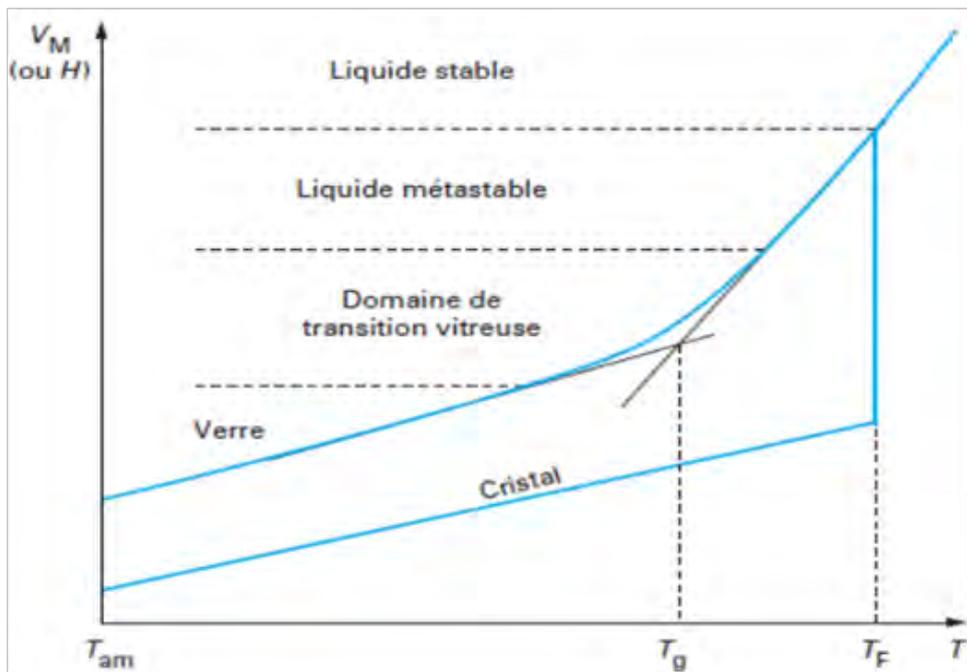


Figure I-9 : Illustration du phénomène de transition vitreuse [24]

## II.2.3.2 Propriétés des verres

### II.2.3.2.1 Propriétés spécifiques d'utilisation des verres

Les verres sont des matériaux homogènes et isotropes. D'un point de vue mécanique, le verre est un matériau fragile (rupture brutale sans plasticité). Néanmoins, dans le domaine de transition vitreuse, le comportement du matériau est viscoélastique. Par conséquent, la viscosité  $\eta$  est la propriété la plus importante pour la mise en forme des verres. Elle est mesurée en Pa.s bien que l'ancienne unité dénommée poise soit encore très utilisée. La viscosité évolue ainsi de manière continue depuis le liquide stable à haute température jusqu'au verre à température ambiante où celle-ci est supérieure à  $10^{19}$  Pa.s. Pour tous les verres, la viscosité associée à la température de transition vitreuse est proche de  $10^{12}$  Pa.s [25]. Plusieurs points caractéristiques de viscosité ont ainsi été fixés afin de faciliter les opérations de mise en forme et pour les applications qui utilisent des verres à haute température (tableau I-2). Notamment, par voie conventionnelle, il est nécessaire d'atteindre une viscosité de  $10^2$  Pa.s pour réaliser la fusion du verre afin d'obtenir un mélange homogène. Le verre est généralement travaillé à haute température à une viscosité de  $10^4$  Pa.s dans le milieu industriel. Différents types de recuits peuvent être réalisés dans le but de relâcher les contraintes induites à la trempe après le travail du verre. La température de Littleton  $T_L$  a été définie comme étant la température à partir de laquelle le verre se déforme sous son propre poids. Une viscosité normée de  $10^{6,6}$  Pa.s lui a été associée. La connaissance de la  $T_L$  est notamment utile dans le cadre de l'utilisation de verres à haute température afin d'avoir l'avantage de propriétés viscoplastiques sans déformations importantes du verre.

Viscosité ( $\log_{10}$ Pa.s)	Viscosité ( $\log_{10}$ poises)	Points caractéristiques
1	2	Fusion
3	4	Travail du verre (soufflage, pressage...)
4	5	Ecoulement
6,6	7,6	Point de Littleton (ISO7884-3)
8-10	9-11	Ramollissement dilatométrique dépendant de la charge mise sur l'échantillon
11-12,3	12-13,3	Transition vitreuse
12	13	Recuit rapide (quelques minutes)
13,5	14,5	Recuit lent (quelques heures)

Tableau I-2 : Viscosités associées à différentes opérations de mise en forme et d'application des verres [26]

Plusieurs appareillages permettent de mesurer des gammes différentes de viscosité des verres en fonction de la température (viscosimètre de Couette...). Les valeurs de viscosités sont généralement différentes et normées pour chaque technique associée. Des courbes viscosité-température peuvent être obtenues par le biais de l'équation de Vogel-Fulcher-Tamman [27] :

$$\text{Log } \eta = A + \frac{B}{T - T_0}$$

Où  $\eta$  est la viscosité et  $T$  est la température mesurée en K.  $T_0$ ,  $A$  et  $B$  sont des constantes calculées à partir de 3 valeurs de la viscosité. L'ajustement des courbes obtenues est particulièrement précis lorsque 15 points de viscosités ou plus sont utilisés.

Les verres sont très employés dans le domaine de l'optique pour leurs propriétés de transparence. Ils sont classés selon leur indice de réfraction et leur masse volumique. Les applications autres que l'optique concernent principalement les récipients, l'art, la décoration et le confinement de matières (scelllements pour des déchets radioactifs, produits pharmaceutiques...). Il existe plusieurs familles de verres : les fluorures, les oxydes, les oxyfluorures, les chalcogénures... Les plus utilisés et ceux décrits dans ces travaux sont les verres à base d'oxydes.

#### II.2.3.2.2 Structure des verres d'oxydes

Dans un solide cristallin, les atomes sont disposés régulièrement selon un réseau tridimensionnel. L'état amorphe est caractérisé, au contraire, par des atomes placés de façon plus irrégulière avec lesquels on ne peut construire aucun réseau à longue distance. Cependant, il est possible d'obtenir des informations sur les premiers voisins (ordre local) afin de déterminer des polyèdres de coordination formant la structure amorphe.

D'un point de vue chimique, Zachariasen a émis l'hypothèse du **réseau désordonné** dans les verres d'oxydes [28]. Pour former un verre avec un oxyde simple  $A_xO_y$ , il faut réunir les conditions suivantes :

- 1** - Chaque atome de A est entouré par un faible nombre d'atomes d'oxygène (3 ou 4) formant ainsi un polyèdre.
- 2** - Ces polyèdres sont reliés par leurs sommets et non par une arête ou une face.
- 3** - Au moins 3 sommets du polyèdre doivent être reliés aux polyèdres voisins pour former un réseau tridimensionnel.
- 4** - Un atome d'oxygène échange au maximum deux liaisons avec le cation A.

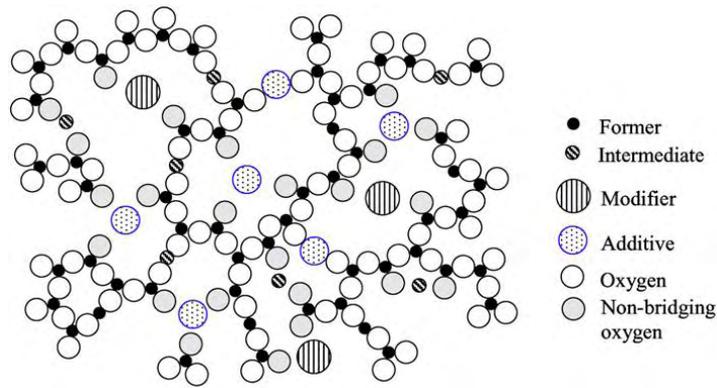


Figure I-10 : Illustration schématique de la structure d'un réseau vitreux [15]

Dans un verre, chaque oxyde a une fonction particulière. Zachariasen a défini trois classes d'oxydes, observables sur la figure I-10:

1) Les **oxydes formateurs de réseau** sont les oxydes simples qui, par refroidissement, conduisent à un verre :  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  (sous pression). Les entités structurales sont des motifs (par exemple,  $\text{SiO}_4$ ) relativement réguliers. Par contre, l'arrangement des tétraèdres entre eux est relativement désordonné. La liaison entre les tétraèdres voisins se fait par l'intermédiaire d'un oxygène « pontant », sommet commun à deux tétraèdres. Par conséquent, dans un verre, il existe un ordre à courte distance et un désordre à longue distance.

2) Les **oxydes modificateurs de réseau** sont essentiellement les oxydes alcalins  $\text{M}_2\text{O}$ , et les oxydes alcalino-terreux  $\text{MO}$ , composés essentiellement ioniques. L'introduction de ces oxydes dans le réseau du verre a pour conséquence de dépolymériser le réseau en rompant des ponts  $\text{Si-O-Si}$  pour former des entités  $\text{Si-O}^- \text{Ca}^{2+} \text{O}^- \text{Si}$ , par exemple dans le cas du calcium. L'atome d'oxygène, porteur d'une charge électronique excédentaire, n'établit plus la liaison entre tétraèdres voisins. C'est un oxygène « non pontant ». Le cation de l'oxyde modificateur de réseau est localisé dans une cavité du réseau au voisinage de l'oxygène non pontant.

3) Les **oxydes intermédiaires** se comportent soit comme des formateurs de réseau, soit comme des modificateurs suivant la composition du verre. Ces oxydes sont  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  pour les plus connus. L'aluminium possède un rayon ionique voisin de celui du silicium. Géométriquement, il peut admettre un environnement tétraédrique. Sa charge électrique est  $3^+$  alors que le silicium est  $4^+$ . En conséquence, le tétraèdre  $(\text{AlO}_4)^-$  est négativement chargé. La neutralité électrique peut être restaurée si le verre contient des ions alcalins ou alcalino-terreux. L'aluminium va alors se trouver en position de formateur de réseau, au même titre que le silicium, pour autant que, dans le voisinage du tétraèdre  $(\text{AlO}_4)^-$ , soit localisé un cation  $\text{M}^+$ . Bien évidemment, un cation alcalino-terreux  $\text{M}^{2+}$  concourt à la

formation de deux tétraèdres  $(\text{AlO}_4)^-$ . Le rapport  $[\text{M}^+]/[\text{Al}^{3+}]$  doit être égal à 1 pour que tous les atomes d'aluminium soient en position de formateurs de réseau.

Les silicates, constitués de l'élément formateur  $\text{SiO}_2$ , sont les verres ayant la meilleure durabilité chimique (résistance à la dégradation du matériau dans les solutions aqueuses). Ils ne peuvent être dégradés que par l'acide fluorhydrique. La corrosion des verres peut être due à une libération des ions alcalins présents dans le verre (passage dans une solution aqueuse sous forme soluble) en milieu acide et/ou à l'hydrolyse du réseau formateur du verre favorisée en milieu fortement basique [29]. Les différentes nuances des verres de silice sont multiples car un verre de silice peut aussi être obtenu par d'autres voies de synthèse (réaction de  $\text{SiCl}_4$  avec  $\text{O}_2$ , gels, irradiation de quartz, dépôt par pulvérisation...).

### **II.2.3.3 Les vitrocéramiques**

Les vitrocéramiques sont constituées d'une phase vitreuse et de phases cristallines. Elles résultent de la **dévittrification contrôlée** d'un verre chimiquement homogène.

Les vitrocéramiques sont traditionnellement élaborées de la manière suivante. Le matériau est d'abord porté à sa température de fusion puis se solidifie lors du refroidissement formant ainsi un verre. Deux traitements thermiques sont ensuite réalisés :

- Un maintien du matériau à une température favorable à la cristallisation qui sert à faire naître les germes au sein de la matière (ou céramisation). L'ajout d'agents catalyseurs de nucléation dans le verre tels  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ... permet de faciliter la cristallisation (ou dévittrification).

- Un autre traitement thermique qui permet aux germes de croître.

Lorsque la cristallisation est réalisée à partir de germes de natures différentes, la nucléation est dite hétérogène [29]. La nucléation en surface peut être parfois trop importante et mener à une destruction du matériau. En effet, les différences de dilatation entre la surface et le cœur créent de fortes contraintes. Les phénomènes de nucléation peuvent être contrôlés en introduisant des éléments d'insertion au sein des matériaux. Par exemple, les aluminosilicates contenant des ions modificateurs de réseau tels  $\text{Li}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Zn}^{2+}$  ont une nucléation et une croissance répartie de façon homogène dans tout le volume du verre.

Les vitrocéramiques ne présentent pas de porosité résiduelle et ont des propriétés mécaniques nettement supérieures à celles des verres grâce aux phases cristallines contenues. Pour ces raisons, elles sont notamment utilisées comme verre de liaison avec des métaux et des céramiques. Cependant, les CTE des vitrocéramiques peuvent évoluer en continu au cours du phénomène de dévittrification car différentes phases peuvent être formées. L'application en

tant que verre de scellement SOFC nécessite donc un contrôle de l'évolution des phases dévitrifiées lors des traitements thermiques réalisés.

### ***II.2.3.4 Les verres de scellement pour SOFC planaire***

#### ***II.2.3.4.1 Définition du verre de scellement***

Un verre de liaison ou de scellement est un verre qui permet de lier deux matériaux entre eux. Les matériaux liés peuvent être de nature différente (par exemple, liaison métal-céramique) ou de même nature (par exemple, liaison métal-métal). Ces verres découlent directement de la technique de dévitrification contrôlée et font donc partie de la famille des vitrocéramiques.

Le scellement est réalisé après la mise en place de tous les composants d'un dispositif. Dans le cas d'une pile SOFC, cette opération est effectuée sur des SRU comprenant une cathode, un électrolyte, une anode et des collecteurs de courants métalliques.

#### ***II.2.3.4.2 Les différents verres de scellement pour les piles SOFC***

Les verres de scellement pour SOFC ont été développés au début des années 2000. Les silicates, borosilicates, boroaluminosilicates peuvent avoir des CTE adaptés à des applications de type SOFC.  $\text{SiO}_2$  et  $\text{B}_2\text{O}_3$  constituent ainsi le réseau formateur de ces verres. Lorsque le rapport  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  augmente, le CTE du verre augmente également [30-32]. De plus,  $\text{B}_2\text{O}_3$  diminue la viscosité ainsi que la tendance à cristalliser des verres et améliore l'adhérence sur les substrats. Cependant, cet oxyde n'est pas utilisable en forte proportion dans un verre car il forme des composés volatils avec la vapeur d'eau à haute température. Tous les autres oxydes formateurs de réseau ( $\text{GeO}_2$ ,  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ...) sont réduits par l'hydrogène à  $800^\circ\text{C}$  et ne sont donc pas envisageables pour des applications SOFC.

L'oxyde intermédiaire de verre le plus employé est  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pour sa capacité à ralentir la cinétique de dévitrification et pour contrôler la viscosité [33].  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{ZnO}$  sont également utilisés mais ils sont également connus pour faire diminuer le coefficient d'expansion thermique.

Les oxydes modificateurs de structure  $\text{BaO}$  et  $\text{SrO}$  sont très utilisés car ils permettent d'augmenter le CTE des verres et de diminuer la viscosité.  $\text{MgO}$  et  $\text{CaO}$  sont aussi utilisés mais il peut y avoir des séparations de phases au sein du verre quand la teneur de ces oxydes est élevée. Les modificateurs permettent de diminuer la  $T_g$  et la température de ramollissement  $T_s$  des verres élaborés.  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ou encore  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  en faibles proportions servent à modifier la viscosité et à stabiliser le CTE des verres sur le long-terme [13,34,35].

Les éléments alcalins ne sont généralement pas employés pour une application en tant que scellement SOFC du fait de la mobilité de ces ions qui migrent à la surface du verre établissant des chemins de conduction électrique avec un risque d'endommagement des autres matériaux de cellule.

La température de l'opération de scellement est le paramètre le plus important à maîtriser. En effet, si la température de scellement est trop élevée, le verre pourrait s'écouler sur les composants du dispositif SOFC et les endommager. Si la température est trop basse, il n'y aura pas une bonne adhérence du verre aux substrats (acier inoxydable et matériaux électrolytiques) et l'étanchéité ne sera pas parfaite. Une viscosité idéale du verre à cette température permettant d'avoir une mouillabilité suffisante sur un substrat en acier a récemment été évaluée par Coillot entre  $10^5$  Pa.s et  $10^{5,5}$  Pa.s à l'aide d'un microscope chauffant [36].

Fergus [12] a recensé les principaux verres élaborés et les a classés en prenant en compte leur valeur de  $T_g$  en fonction de leur CTE (figure I-11). Les boroaluminosilicates ou borosilicates de baryum avec des ajouts d'oxydes de calcium et magnésium sont les verres les mieux adaptés à l'application SOFC si l'on tient compte de ces deux critères. D'autres paramètres sont à prendre en compte dont la température de ramollissement  $T_s$  et la cinétique de dévitrification à haute température. Plusieurs études répertorient les méthodes pour évaluer l'adaptabilité des verres de scellement par rapport à l'interconnecteur ou au stack [30-31,37-38].

Une brève description des différentes compositions chimiques de verres destinés à cette application est présentée ci-après. Pour des raisons pratiques, nous avons considéré qu'un oxyde présent à plus de 20% molaire dans un matériau constituait un élément majeur des verres ou vitrocéramiques. Les éléments d'addition sont généralement compris entre 5% et 20% molaire et influent fortement sur les propriétés des verres. Les additifs mineurs sont présents à moins de 5% dans les verres mais peuvent également influencer sur certaines propriétés. Seuls les éléments majeurs et d'addition  $> 5\%$  molaire sont représentés par la première lettre de l'oxyde dans les appellations attribuées aux verres (par exemple, S pour  $\text{SiO}_2$ ).

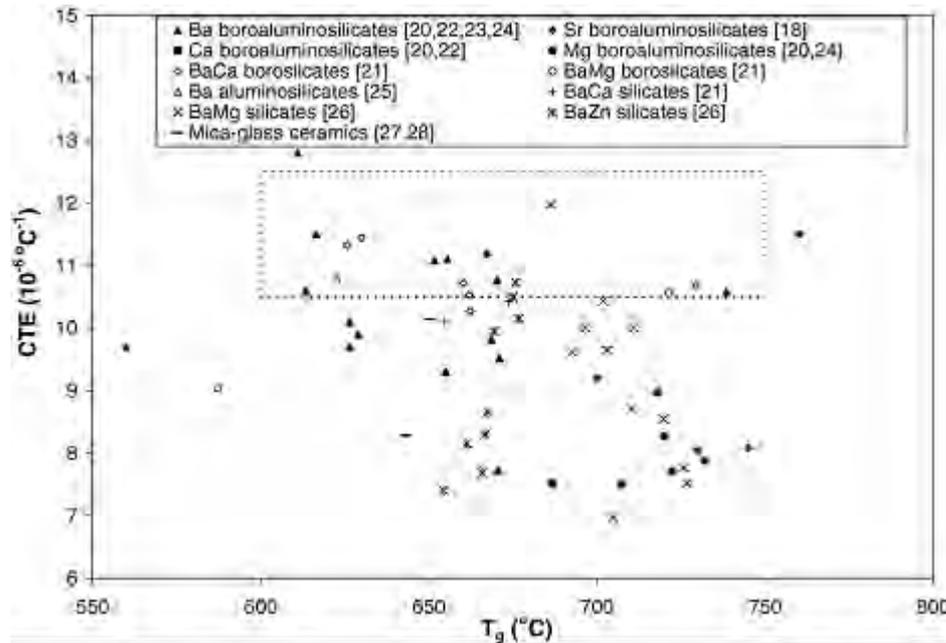


Figure I-11 :  $T_g$  et CTE de plusieurs verres de scellements SOFC recensés par Fergus [12]

#### a) Les vitrocéramiques ternaires CAS, BAS et BBS

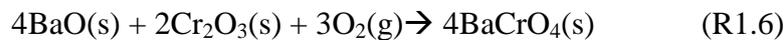
Les vitrocéramiques CAS ( $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ) [8,39,40] et BAS ( $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ) [40,41] ont été les premiers matériaux élaborés.

Les CAS ont de bonnes propriétés comme matériaux de scellement en termes d'adhérence sur YSZ et les composés métalliques à base de chrome [8,39]. Cependant, les CTE des CAS ( $7,84 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [37]) sont faibles. Un autre inconvénient de ces vitrocéramiques est que la  $T_g$  et la température de cristallisation  $T_c$  sont élevées [40], ce qui entraîne une augmentation de la température de scellement jusqu'à  $950^\circ\text{C}$  pour avoir une bonne adhérence [39]. Cela est susceptible d'endommager les matériaux qui composent la cellule.

Les verres BAS ont été les premiers verres testés pour une application de scellement SOFC. La phase principale créée lors de la dévitrification est du  $\text{BaSiO}_3$  avec un CTE élevé ( $12,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  entre 20 et  $550^\circ\text{C}$  [12]). Augmenter la teneur en BaO permet d'augmenter le CTE alors que l'augmentation du rapport  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  sert à diminuer la  $T_g$  et la température de ramollissement  $T_s$  [41] des matériaux. La cinétique de cristallisation des phases à haute température évolue au cours du temps et va inévitablement modifier le CTE de la vitrocéramique, ce qui va générer des fissures au sein du matériau en contact avec un autre composant de la pile SOFC [42]. Plus particulièrement, une teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 5\%$  molaire permet de ralentir la cinétique de cristallisation d'une vitrocéramique, due à l'augmentation de la différence  $T_x - T_g$ . Cependant,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  promeut également la cristallisation de certaines phases comme  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  de structures hexagonale (hexacelsian) ou monoclinique (monocelsian) [41]. La formation d'hexacelsian n'est pas gênante car cette phase a un coefficient

d'expansion thermique suffisamment important à haute température. La phase monoclinique peut constituer un problème car la dilatation de cette phase est beaucoup moins importante (tableau I-3). Des contraintes thermomécaniques fortes issues des différences de dilatation au sein de ces matériaux provoquent des fissures et dégradent ainsi les propriétés d'étanchéité.

Des vitrocéramiques BBS à faibles % molaires de SiO<sub>2</sub> et à forte teneur en BaO et B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont également été testées vis-à-vis de leur réactivité chimique avec l'acier [43]. Le B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a permis d'améliorer l'adhérence aux substrats et a empêché la formation de BaCrO<sub>4</sub> à l'interface verre-acier. En effet, au point triple air-vitrocéramique-acier, l'oxyde de chrome contenu dans l'acier et l'oxyde de baryum contenu dans la vitrocéramique peuvent être à l'origine de la création de cette nouvelle phase selon la réaction [44] :



De plus, à haute température, le chrome s'évapore en oxyhydroxyde de chrome et va faciliter la formation de cette même phase par [41] :



Cette phase a un CTE élevé (phase  $\alpha = 16,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , phase  $\beta = 33,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , phase  $\gamma = 20,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), et peut entraîner à court terme la séparation de la vitrocéramique avec l'acier.

Phase	Composition	CTE ( $\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )	Gamme de T (°C)
Quartz	SiO <sub>2</sub>	11,2	20-100
Quartz	SiO <sub>2</sub>	13,2	20-300
Quartz	SiO <sub>2</sub>	23,3	20-600
Enstatite	MgSiO <sub>3</sub>	9	20-400
Enstatite	MgSiO <sub>3</sub>	12	300-700
Clinoenstatite	MgSiO <sub>3</sub>	7,8	100-200
Clinoenstatite	MgSiO <sub>3</sub>	13,5	300-700
Protoenstatite	MgSiO <sub>3</sub>	9,8	300-700
Forsterite	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	9,4	100-200
Wollastonite	CaSiO <sub>3</sub>	9,4	100-200
Calcium orthosilicate	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	10,8-14,4	100-200
Barium silicate	BaSiO <sub>3</sub>	12,5	20-550
Barium silicate	BaSiO <sub>3</sub>	10,5	20-1000
Hexacelsian	BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	8	20-1000
Monocelsian	BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	2,3	20-1000

Tableau I-3: CTE de différentes phases cristallines présentes dans les vitrocéramiques après scellement [13]

Les vitrocéramiques BBS, contenant du  $ZrO_2$  en faibles proportions, ont montré une bonne adhérence sur acier et YSZ et après dévitrification ( $800^\circ C-100h$ ), seules les phases  $BaAl_2O_4$ , hexa- $BaAl_2Si_2O_8$  (CTE de  $7-8.10^{-6} K^{-1}$ ) et  $BaZrO_3$  (CTE de  $7,9.10^{-6} K^{-1}$ ) ont été décelées. La présence de ces phases suggère une diminution du CTE au cours du temps lors du fonctionnement à haute température et une dégradation du matériau.

Des verres BBS contenant une plus grande quantité de  $SiO_2$  ( $38\%SiO_2-27\%B_2O_3-31\%BaO$ ) ont enfin été développés [45]. Il en résulte que la formation de la phase  $BaCrO_4$  se produit provoquant des fissures à l'interface verre-métal, ce qui aboutit à une augmentation du taux de fuite rédhibitoire pour le bon fonctionnement de la pile. D'après les études sur les verres BAS et BBS, seul un dépôt de  $ZrO_2$  permet d'éviter ou de retarder la formation de  $BaCrO_4$ .

Afin d'améliorer les propriétés des verres SOFC, il est nécessaire de réaliser différents ajouts. Des systèmes plus complexes (quaternaires ou avec plus de 5 oxydes différents) ont été élaborés et sont décrits dans les paragraphes suivants.

### **b) Les boroaluminosilicates de baryum avec une addition de CaO (BCAS)**

Plusieurs vitrocéramiques BCXAS ( $BaO-CaO, X=B_2O_3, La_2O_3... -Al_2O_3-SiO_2$ ) ont été développées par le Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) aux Etats-Unis [13,46-49] ainsi qu'au FZ Jülich en Allemagne [50-54]. Ce sont les matériaux les plus utilisés. Les rôles des différents oxydes (F=formateur, M=modificateur, I=intermédiaire) dans ces matériaux destinés à des scellements SOFC sont présentés dans le tableau I-4.

En particulier, il existe un verre commercialisé par la société Schott [55] sous la dénomination « G18 » dont les caractéristiques ont fait l'objet de nombreuses recherches. Le tableau I-5 récapitule quelques compositions de BCXAS déjà étudiées.

G18 est particulièrement compatible avec les constituants d'une pile SOFC pour les raisons suivantes :

- Après le scellement, le CTE de la vitrocéramique ( $10,8.10^{-6} K^{-1}$  [13]) est très proche de ceux des constituants de la pile.

- L'adhérence à l'électrolyte YSZ et l'interconnecteur métallique est excellente lors du scellement [13]. Il n'y a pas d'interactions chimiques avec l'électrolyte.

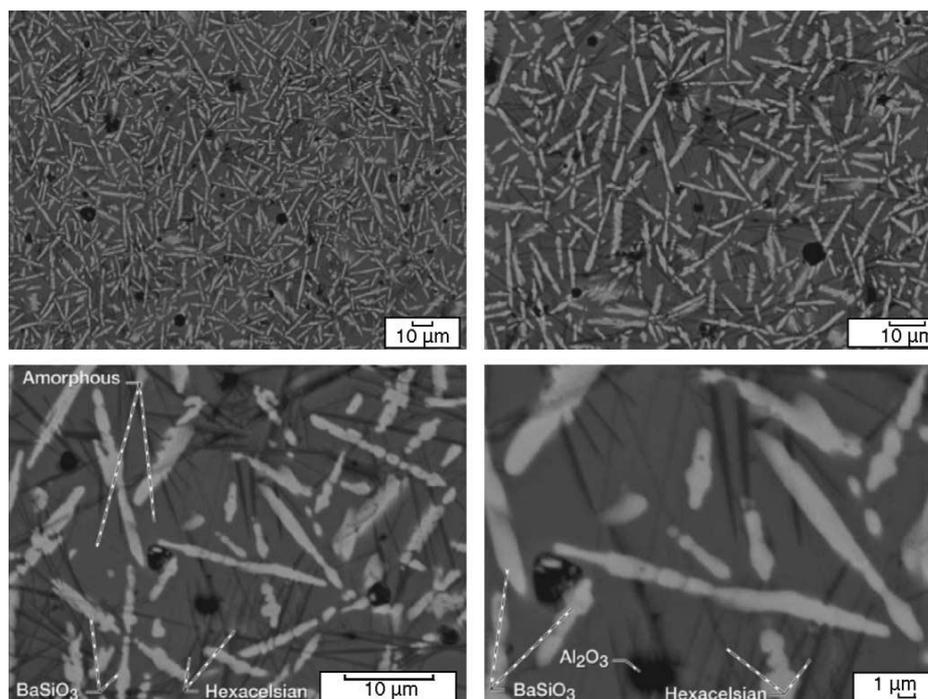
Composés	Effets
SiO <sub>2</sub> (F)	Formateur principal, effets auto-cicatrisants
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (F)	Diminue la viscosité et la T <sub>g</sub> , améliore l'adhérence
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (F, I, M)	Diminue la viscosité, retarde la cristallisation
BaO (M)	Augmente le CTE, diminue la viscosité, la T <sub>g</sub> et la T <sub>c</sub>
CaO, MgO (M)	Augmentent le CTE, diminuent la T <sub>g</sub> et la T <sub>c</sub>
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (M)	Augmentent le CTE, la T <sub>g</sub> , la T <sub>F</sub> , contrôle de la viscosité
NiO, CuO, CoO, MnO, ZnO, PbO (M)	Améliorent l'adhérence
TiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , SrO (M)	Promoteurs de cristallisation
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (M)	Agent oxydant
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (M)	Réduisent la tension de surface

**Tableau I-4 : Principaux effets des composés présents dans les verres BCAS**

- Différents modèles ont été créés afin de comprendre l'évolution des propriétés mécaniques de cette vitrocéramique [46-49]. Durant l'utilisation d'une pile SOFC, les cycles thermiques, correspondant aux phases d'allumage et d'arrêt, engendrent des microfissures dues à la différence de CTE entre les phases cristallines et la phase amorphe résiduelle. Pourtant, il a été observé que le module de Young de la vitrocéramique diminuait peu ou demeurait stable après 1000 heures à température de fonctionnement SOFC. En fait, les microfissures initiées lors des cycles thermiques peuvent être « réparées » par des propriétés de cicatrisation de G18 liées notamment à la matrice amorphe de SiO<sub>2</sub> [46].

Références	%	BaO	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	T <sub>élab</sub> (°C)	Autres oxydes
12	Mol.	35-45	0-10	0-10	30-50	0-22	/	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> , ZnO <16
(G18) 13, 44, 46, 48, 55, 56	Mol.	35	15	5	35	10	1300	0
34, 35	Mol.	29-37	0-14	0-9	20-47	6-16	1400	0-3,4 La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , MgO, ZrO <sub>2</sub>
40	Mol.	15-30	2-15	9	29	29	1500	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < 5
37, 50	Wt.	40	8	2	35	/	/	15 PbO + B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + ZnO
51	Wt.	41-49	5-9	< 10	28-35	< 10	/	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + PbO + ZnO + V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> < 15
52	Wt.	48	6	/	30	/	1480	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + ZnO... < 15
60	Wt.	35-58	7-15	0-6	22-44	/	1475	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + ZnO < 10

**Tableau I-5: Différentes compositions de verres BCAS issus de la littérature**



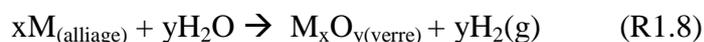
**Figure I-12 : Micrographies de cristallites au sein d'une matrice amorphe d'un verre BCAS [56]**

- La cinétique de dévitrification est lente après quelques heures de traitements thermiques (figure I-12 à 800°C-100h). BaSiO<sub>3</sub> avec un CTE de  $12,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  est la phase majoritaire qui cristallise le plus rapidement. Ensuite, de nouvelles phases (hexacelsian, monocelsian et des phases (Ba<sub>x</sub>(Ca)<sub>y</sub>SiO<sub>4</sub>)) cristallisent également au cours du vieillissement [56].

- G18 a également de nombreux avantages : étanchéité aux gaz, résistivité électrique et viscosité adéquates. Le fait que cette vitrocéramique ait une forte teneur en BaO permet d'obtenir une T<sub>g</sub> basse, adaptée aux applications SOFC entre 700°C et 800°C.

Cependant, cette vitrocéramique a également de nombreux inconvénients :

- BaCrO<sub>4</sub> est formé à l'interface verre-acier, ce qui peut conduire à une délamination non souhaitable. De plus, le chrome et d'autres éléments métalliques réagissent avec l'eau selon la réaction :



A cause de cette réaction, de l'hydrogène est introduit au sein du verre, ce qui est à l'origine de la création de pores au cours du temps. Ces pores risquent de détériorer les performances mécaniques des vitrocéramiques.

- Après le processus de scellement, la dévitrification de G18 ralentit mais ne s'arrête pas, ce qui a pour conséquence une augmentation continue du volume des phases cristallines en présence au cours du vieillissement. Le CTE de la vitrocéramique évolue dans le temps à

haute température à cause de la transformation hexacelsian – monocelsian (tableau I-3). Cela va provoquer des fissures dans les constituants de la pile ou dans la vitrocéramique.

Les interactions chimiques avec les différents matériaux qui peuvent constituer l'interconnecteur ont été étudiées avec des vitrocéramiques ayant des compositions proches de G18 [50-54]. Il en résulte qu'à chaque matériau d'interconnecteur doit correspondre une vitrocéramique adaptée en composition chimique pour éviter des réactions qui dégraderont les propriétés d'étanchéité sur le long-terme [50]. Notamment, le silicium doit être évité dans les aciers car cet élément affecte la couche protectrice de chromine ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) en surface [51].

Le  $\text{PbO}$  doit être évité dans la composition des vitrocéramiques dû au fait que sa réduction en  $\text{Pb}$  du côté  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  induit une oxydation simultanée du chrome en surface de l'acier et provoque un changement de volume local. Cette "expansion" de l'acier est à l'origine des microfissures à l'interface métal-vitrocéramique [52], ce qui est susceptible de dégrader les propriétés mécaniques du stack. De plus, l'oxydation du chrome va se propager grâce aux fissures nouvellement créées jusqu'au compartiment cathodique de la pile. L'absence de chrome disponible dans la matrice de l'acier va induire une rapide oxydation du fer sous forme de nodules  $\text{FeO}$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  au contact de l'air (figure I-13). Etant donné que ces oxydes sont de bons conducteurs électriques, le risque est de créer un court-circuit entre 2 interconnecteurs, ce qui endommagerait définitivement la cellule SOFC [50,52].

Un dépôt de zircone yttrée par projection plasma de quelques dizaines de micromètres entre l'acier et la vitrocéramique permet d'éviter les problèmes d'oxydation du chrome et par la même occasion la formation des nodules de  $\text{FeO}$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [52]. Ce résultat prometteur a été obtenu sur des tests de 700h à  $800^\circ\text{C}$  sous atmosphère oxydante d'un côté du scellement verre-métal et réductrice de l'autre côté de ce même scellement.

Un remplacement du  $\text{BaO}$  par du  $\text{SrO}$  dans les verres a également été envisagé pour éviter la formation de  $\text{BaCrO}_4$ . Les réactions interfaciales avec les aciers apparaissent moins importantes que, par exemple, avec le verre G18 [57] dû à une enthalpie libre de réaction moins importante entre le chrome issu de l'acier et le strontium présent dans le verre. Le problème de cette substitution est que les CTE obtenus pour ces verres sont plus faibles et moins compatibles pour une application SOFC sur des milliers d'heures. De plus, la stabilité des verres est réduite dans ce cas [57].

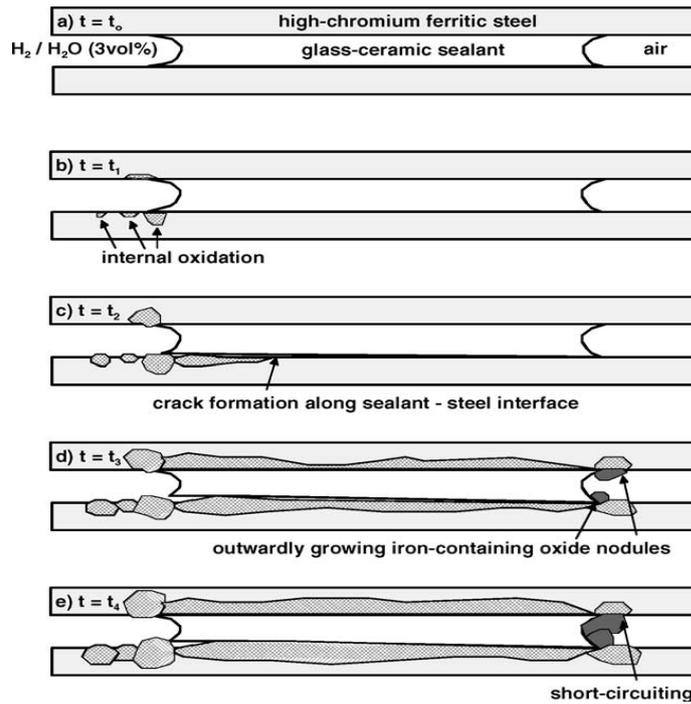


Figure I-13 : Schéma des processus réactionnels pour une vitrocéramique contenant du PbO entre 2 plaques d'acier en atmosphère duale à 800°C (tension appliquée de 800mV) [52]

Bouche et al. ont évalué que de faibles ajouts d'oxydes  $Al_2O_3$  et  $B_2O_3$  dans les verres BCAS augmentaient leur stabilité chimique [58]. Au contraire, un ajout important de  $B_2O_3$  produit l'effet inverse. Les réactions chimiques entre ces verres et le matériau d'électrolyte YSZ sont peu étudiées. Cela est lié au fait qu'il y a peu de réactions interfaciales entre les 2 matériaux [41]. De plus, ces verres ont des propriétés mécaniques adaptées à une application SOFC [59].

Plusieurs études menées par le General Electric Global Research Center [34,35] ont mis en avant les bénéfices de scellements BCXAS contenant une faible teneur en  $Ta_2O_5$  et de  $B_2O_3$  (voir tableau I-5). Ainsi, la faible teneur en  $B_2O_3$  (6% mol.) permet d'éviter une volatilisation trop importante à haute température tout en diminuant suffisamment la viscosité pour pouvoir réaliser des scellements à 900°C. Le  $Ta_2O_5$  ajouté en faible quantité (1,5-3,5% mol.) permet de limiter la cristallisation et diminue la viscosité des verres à haute température, ce qui est favorable à l'opération de scellement. Par contre, l'ajout de  $ZrO_2$  dans un verre a été inapproprié car la viscosité de celui-ci était trop importante pour pouvoir réaliser un scellement à 900°C [34]. Les phases cristallines contenues dans les 2 verres les plus prometteurs de ces études (contenant 35SiO<sub>2</sub>-30%BaO-6%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-6%CaO-5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-[7-13%SrO]-[1,5-3,5% Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]-[0-6%MgO]) ont toutes des CTE compris entre 7 et 14.10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> excepté la phase monocelsian (2,3.10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>) qui apparaît dans certains verres dont G18 après 200 heures de traitement thermique à 800°C.

Gross et al. [54] ont tenté de réaliser des vitrocéramiques composites BCAS avec de la zircone comme matériau d'ajout dans la matrice verre. Cette étude a montré qu'un ajout de  $ZrO_2$  à 20% en masse dans la vitrocéramique BCAS était favorable à une diminution des contraintes même après le scellement et que cet ajout permettait d'obtenir une bonne adhérence et une étanchéité aux gaz suffisante durant plus de 1000 heures en conditions de fonctionnement SOFC.

Récemment, une approche intéressante de vitrocéramiques en bicouches a aussi été développée avec une couche vitrocéramique plus adaptée à l'interconnecteur et une autre plus proche de l'électrolyte YSZ en termes de CTE [60]. Un gradient de composition entre les deux couches de verres est créé lors du scellement. Par cette approche, les éventuels problèmes liés aux différences de CTE sont réduits mais la mise en forme est plus complexe et les propriétés mécaniques d'un tel système peuvent être affectées par la formation de nouvelles phases.

### ***c) Les silicates et borosilicates de baryum avec des additions de MgO ou ZnO***

Les verres MBS ( $MgO-BaO-SiO_2$ ) ou ZBS ( $ZnO-BaO-SiO_2$ ) ont constitué une autre alternative. Pascual et al. ont élaboré et caractérisé ces vitrocéramiques qui ont des CTE de  $8-12 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ , acceptables pour des scellements SOFC [61-64]. Ces vitrocéramiques constituées en majeure partie de  $SiO_2$  (30-70% mol.) atteignent leur densité maximale avant de cristalliser (figure I-14) à une température  $T_{MS}$  (température de retrait maximum)  $< T_X$  (température de début de cristallisation) [58-59]. Il n'y a pas de compétition entre les phénomènes de densification et cristallisation, ce qui permet de rendre ces vitrocéramiques parfaitement étanches. Bien que ces vitrocéramiques soient d'excellents isolants électriques à haute température, une dégradation des propriétés électriques et d'étanchéité a été observée au bout de 100 heures en conditions de fonctionnement SOFC [63]. Cette dégradation est due à la formation progressive de pores en surface des vitrocéramiques MBS et ZNS sous atmosphère réductrice à 900-950°C. La création de porosité a été associée à la volatilisation de  $SiO_2$  dans ces conditions et il est recommandé de limiter la température d'utilisation de ces verres à 800-850°C afin d'éviter ce phénomène [64]. La composition la plus prometteuse (40 $SiO_2$ -27 $BaO$ -18 $MgO$ -15 $B_2O_3$  en % molaire) adhère aux collecteurs de courant en acier et la formation de  $BaCrO_4$  a été évitée grâce à l'effet inhibiteur de  $B_2O_3$ . Néanmoins, cette vitrocéramique n'assure pas une tenue mécanique et une perméabilité suffisantes au scellement [65].

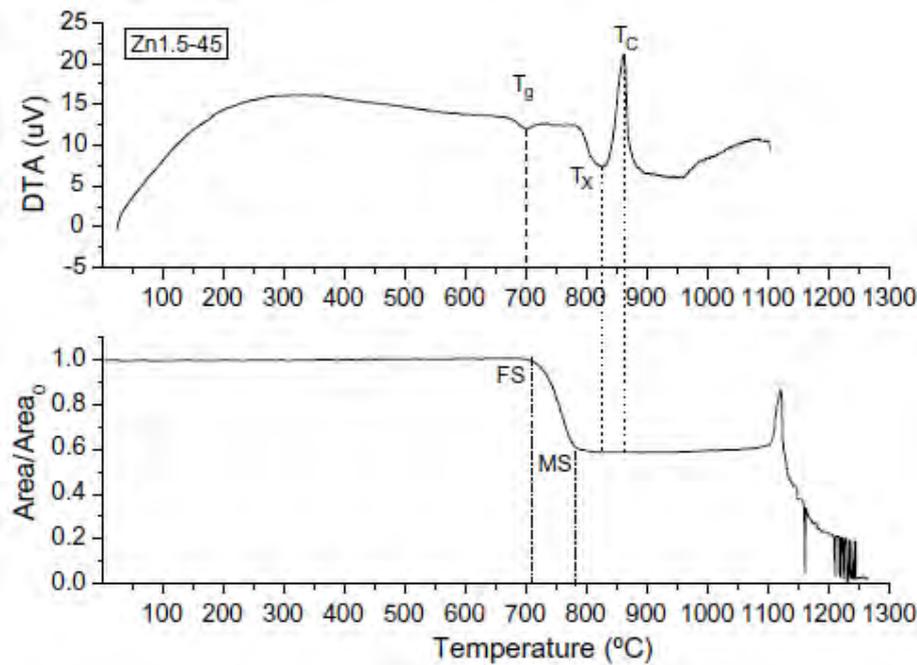


Figure I-14 : DTA (Differential Thermal Analysis) et mesures de dilatométrie d'un verre  $45\text{SiO}_2\text{-}33\text{BaO}\text{-}22\text{ZnO}$  à  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  [62]

#### d) Les vitrocéramiques avec MgO et CaO en tant qu'éléments majeurs

Généralement, les vitrocéramiques borosilicates sans BaO ont de faibles CTE même avec du MgO ou du SrO dans leur composition ( $< 7\text{-}8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) [66]. C'est également le cas pour les borates de composition MgO (30-50% mol) -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0-30% mol) -  $\text{B}_2\text{O}_3$  (30-50% mol) avec des CTE de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  à  $8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [67]. Néanmoins, certaines vitrocéramiques borosilicates commerciales contenant du magnésium ont des CTE élevés ( $10\text{-}11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) et pourraient être utilisées pour une application de type SOFC bien qu'elles aient été peu développées [68]. Les CMS (avec  $25\text{CaO}\text{-}25\text{MgO}\text{-}50\text{SiO}_2$ ; en % mol.) peuvent avoir des CTE assez élevés mais leurs  $T_g$  sont également trop élevées ( $> 727^\circ\text{C}$ ) pour une application de type SOFC à  $700\text{-}800^\circ\text{C}$  [69]

De nouvelles recherches sont menées sur des vitrocéramiques CMAS (20-25MgO, 15-25CaO, 1-16 $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 40-48 $\text{SiO}_2$ , 1-5BaO, en % molaire) [70-72] avec plusieurs additifs. Des réactions chimiques aux interfaces vitrocéramique-interconnecteur ont été constatées en mode de fonctionnement SOFC amenant à la formation de  $\text{BaCrO}_4$  qui va provoquer l'endommagement du système. En remplaçant le BaO par du SrO comme dans ces CMAS, aucune nouvelle phase n'a été observée [70,71]. Cependant, le CTE des vitrocéramiques contenant du SrO diminue sur le long-terme, ce qui risque de générer des fissures et dégrader les performances électriques. Récemment, Goel et al. ont démontré que les propriétés électriques des verres CMAS ( $4 \cdot 10^{-7} \text{ Ohm.cm}$  à  $830^\circ\text{C}$ ) étaient adaptées à une application

SOFC mais que l'ajout de BaO était nécessaire pour augmenter la stabilité chimique à haute température et le CTE de ces verres [72].

### **e) Les SACN et verres visqueux auto-cicatrisants**

Les vitrocéramiques SACN les plus adaptées à une application SOFC sont constituées de SiO<sub>2</sub> (53-58% molaire), d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (16-18% mol.), de CaO (24-26% mol.) et de Na<sub>2</sub>O (10-12% mol.) [73,74]. Cette catégorie de vitrocéramiques a été étudiée assez récemment dans le but d'éviter les problèmes liés au baryum (formations de BaCrO<sub>4</sub> à l'interface verre-acier et de BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> au sein du verre) et au bore (borates peu stables dans un environnement avec un combustible humidifié). Ces matériaux adhèrent parfaitement à l'électrolyte et à l'interconnecteur et le CTE de ces vitrocéramiques est acceptable ( $10,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub> et NaAlSiO<sub>4</sub> sont les seules phases cristallines formées. L'avantage essentiel de ces nouvelles compositions est leur stabilité chimique vis-à-vis des autres matériaux de la pile en fonctionnement (pas de phénomènes de diffusion, pas de formation de nouvelles phases aux interfaces) [74]. Cependant, au bout de 500 heures à 800°C sous H<sub>2</sub>/3% H<sub>2</sub>O, il a été constaté que le fer de l'acier utilisé (CROFER 22APU) diffuse dans le verre au point de triple contact (H<sub>2</sub>/3% H<sub>2</sub>O - vitrocéramique SACN – interconnecteur) par un mécanisme encore non élucidé. Cet élément s'oxyde alors en oxyde de fer FeO. Cet oxyde peut provoquer des problèmes d'adhérence de la vitrocéramique et/ou entraîner des courts-circuits si un pont continu de matière est formé entre les collecteurs de courant.

Des verres de composition (65-75)% SiO<sub>2</sub>-(0-10)% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13% Na<sub>2</sub>O-7% ZrO<sub>2</sub>-4% K<sub>2</sub>O – 1% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (% mol.) ont été récemment testés comme potentiel candidat de scellement. Ces matériaux désignés comme « visqueux » permettent de réaliser des scellements moins rigides, ce qui permet d'avoir une meilleure tolérance au niveau des contraintes thermomécaniques subies. Il a été démontré que ces matériaux ne se dévitrifient pas sur une courte durée (800°C-100h) et peuvent ainsi conserver un comportement visqueux à température de fonctionnement d'une cellule SOFC. De plus, ils sont chimiquement inertes au contact de différents aciers en utilisant un traitement thermique identique sous air [75]. Un problème essentiel est lié à la diffusion des ions alcalins contenus dans ces verres (notamment Na<sup>+</sup> et K<sup>+</sup>) vers les autres composants. Ce phénomène peut nuire aux performances électriques des cellules SOFC, bien que cela n'ait pas été démontré sur les opérations de courte durée qui ont été menées.

Des scellements visqueux (avec une teneur en SiO<sub>2</sub> de 60-75% mol.) avec des propriétés d'auto-cicatrisation ont été également développés dans l'optique d'augmenter la durabilité des opérations SOFC [36]. Un phénomène d'oxydation de particules VB (borate de vanadium)

préalablement ajoutées dans le matériau a été observé. Les composés  $V_2O_5$  et  $B_2O_3$ , nouvellement formés, comblent les fissures créées à cause des contraintes thermomécaniques [36]. Toutefois, l'étude de ce nouveau matériau nécessite d'être approfondie étant donné que le comblement des fissures ne s'effectue rapidement que sous une certaine valeur de  $P_{O_2}$  (la pression en oxygène est élevée seulement du côté cathodique).

### **f) Les vitrocéramiques composites**

Une vitrocéramique composite est un matériau dans lequel des agents d'addition sont incorporés afin de modifier certaines propriétés. Ces agents sont mélangés à la poudre de verre avant de former la vitrocéramique.

Quelques vitrocéramiques composites ont été élaborées avec des ajouts de poudres  $ZrO_2$  et  $MgO$  dans des matrices vitreuses précédemment décrites [55,69]. De nouveaux matériaux avec des CTE assez élevés ( $14 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ) ont été développés incluant d'autres ajouts comme  $NiO$  [76,77]. Chou et al. ont observé que l'addition de  $NiO$  dans une vitrocéramique  $SrO-CaO-B_2O_3-SiO_2$  ne nuit pas aux propriétés thermomécaniques de celle-ci [77]. Dans le cas de ces vitrocéramiques composites, le CTE reste proche de  $12 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ , ce qui est favorable pour une application SOFC. Néanmoins, si les tests d'étanchéité se révèlent corrects, du  $SrCrO_4$  se forme au contact d'un interconnecteur à base de chrome. Cette phase, a un CTE très élevé ( $22 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ) ce qui risque de nuire aux propriétés mécaniques de la pile SOFC [77].

Le rôle de  $MgO$  en élément d'incorporation dans les vitrocéramiques composites NAS ( $17,8\%Na_2O-9,4\%Al_2O_3-72,8\%SiO_2$  en % mol.) a également été décrit [78]. En contrôlant la taille des particules de  $MgO$ , il est possible d'améliorer l'adhérence de ces vitrocéramiques sur des aciers et des matériaux électrolytiques. Malgré cela,  $MgO$  ne permet pas d'éviter les réactions physico-chimiques se déroulant à l'interface vitrocéramique-métal et conduisant, au bout de quelques heures, à la formation d'une nouvelle interface (peut être  $Na_2CrO_4$ ) qui va nuire à l'adhérence de la vitrocéramique. Des dépôts de  $NiO$ ,  $Co_3O_4$  ou encore  $Mn_3O_4$  sur l'interconnecteur permettent de prévenir la formation de cette couche [78].

### **II.2.4 Autres alternatives de scellement**

Plusieurs autres alternatives ont été envisagées afin de réaliser l'étanchéité des cellules :

- **Protéger ou modifier l'interconnecteur.** Dans cette optique, des scellements à base de  $(La,Ca)CrO_3$ , connu pour ses propriétés anticorrosion, ont été testés à haute température ( $1200-1400^\circ C$ ) [79]. Le calcium peut facilement migrer dans l'électrolyte YSZ et le détériorer, ce qui n'est pas favorable dans le cadre de cette option. Plus récemment, **une aluminisation**

des interconnecteurs en aciers (contenant du chrome) a été développée [80]. Si cette opération permet d'éviter la formation de phases critiques telles  $\text{SrCrO}_4$  (ou  $\text{BaCrO}_4$ ) à l'interface vitrocéramique-métal durant plus de 300 heures, elle engendre également la formation de composés secondaires mal identifiés à ce jour.

- **Utiliser un scellement amorphe non-oxyde avec des précurseurs organiques/inorganiques** (et des éléments métalliques comme éléments d'addition). Les précurseurs subissent une pyrolyse afin d'obtenir des matériaux dont les CTE sont compatibles pour l'application SOFC [81,82]. L'avantage de ce type de scellement est que les propriétés mécaniques et anticorrosion sont meilleures que celles des verres. Cependant, aucune étude concernant l'adhérence et la réactivité chimique avec les matériaux concernés ainsi que les propriétés électriques et thermomécaniques en cyclage thermique à long-terme de ce type de scellement n'ont été recensées.

- **La possibilité de modifier la forme finale de la SRU.** Par exemple, Compson et al. [83] n'utilisent pas de matériaux supplémentaires pour assurer le scellement et ont mis au point une configuration avec un interconnecteur dense  $\text{FeNiCr}_5$  et une couche d'électrolyte qui fait office d'électrolyte et de scellement. Lee et al. [84] ont réalisé des tests électriques probants sur une configuration où la monocellule est constituée de 2x2 cellules avec un scellement vitrocéramique en plusieurs endroits de la monocellule. Cependant, de nombreuses propriétés de ces moyens de scellements alternatifs n'ont pas été étudiées.

### **II.2.5 Conclusion sur les différents types de scellement**

Bien que les recherches sur différents types de scellement se poursuivent, les brasages métalliques sont difficilement utilisables à hautes températures notamment à cause de nombreux inconvénients liés aux métaux (oxydation, fragilisation par l'hydrogène). Les scellements compressifs sont prometteurs mais l'application d'une charge extérieure constante est nécessaire lors d'applications SOFC et leur conception est de plus en plus complexe. Les verres sont les matériaux les plus étudiés et les mieux adaptés à l'application SOFC. La dévitrification permet en effet d'obtenir un scellement rigide et les propriétés thermomécaniques vont être liées aux phases se formant lors de ce phénomène. Les formulations verrières BXAS ( $X = \text{CaO}, \text{MgO}, \text{B}_2\text{O}_3$ ) ont permis d'obtenir les meilleurs résultats en terme d'étanchéité et de compatibilité thermomécanique lors de tests ne dépassant généralement pas les 1000 heures. Peu de recherches (souvent infructueuses ou incomplètes) ont été menées sur d'autres alternatives de scellement. Par conséquent, dans le cadre de ces travaux de thèse, nous avons opté pour l'élaboration de verres BXAS en tant que matériaux de scellement.

### III. Procédé d'élaboration

Les verres de scellement des SOFC sont généralement élaborés par voie solide en mélangeant des précurseurs oxydes et/ou carbonates sous forme de poudres et en atteignant la température de fusion des mélanges. Un procédé sol-gel-verre (voie humide) a été sélectionné dans le cadre de ces travaux afin d'élaborer ces verres particuliers.

#### III.1 Le procédé sol-gel

##### **III.1.1 Présentation et avantages du procédé sol-gel**

La voie sol-gel est une technique de synthèse qui permet d'obtenir des solutions homogènes et d'une grande pureté car elle autorise des mélanges intimes de précurseurs à l'échelle moléculaire [85]. Cette homogénéité rend possible l'élaboration de poudres d'oxydes plus réactives que celles élaborées par voie « solide-solide » car les poudres synthétisées sont de taille nanométrique et leur morphologie peut être contrôlée. La voie sol-gel permet notamment d'élaborer des verres à basses températures (~ 1000°C) sans passer par le point de fusion élevé du mélange des différentes phases (cas de la voie « solide-solide »). De plus, l'excellent contrôle de la stœchiométrie autorisé par cette voie de synthèse offre la possibilité d'élaborer des oxydes de formulations complexes.

Différentes mises en forme sont accessibles en utilisant cette technique : des poudres, des monolithes ou des films minces.

Le coût réduit des précurseurs (dans le cas de l'utilisation de sels métalliques) et la possibilité de mise en forme de verres avec des propriétés (thermomécaniques, chimiques, électriques...) différentes de ceux élaborés par la voie « solide-solide » sont des facteurs qui ont guidé notre choix de cette voie de synthèse.

La voie sol-gel consiste en un mélange de précurseurs moléculaires qui vont subir des réactions de polymérisation dans un solvant. Il existe plusieurs procédés sol-gel dont deux principaux permettant de réaliser la synthèse de matériaux : la voie organique (ou voie alcoxyde) qui utilise des précurseurs organométalliques et la voie minérale dont les précurseurs sont des sels métalliques. Afin d'obtenir des matériaux très purs et homogènes, la voie alcoxyde a été utilisée dans le cadre de ces travaux de thèse.

##### **III.1.2 La voie alcoxyde**

Le procédé utilisant des précurseurs organométalliques nommés « alcoxydes » est apparu au milieu du XIX<sup>ème</sup> siècle avec la synthèse d'un oxyde conduisant à la formation d'un

verre monolithique. Cette technique a été développée et a permis de réaliser la synthèse de divers oxydes et de poudres multi-oxydes qui ont été utilisées pour mettre en forme des revêtements notamment par dip-coating. Les premiers revêtements issus de la voie sol-gel et à finalité commerciale, notamment élaborés par la société Schott Glaswerke, étaient à base de  $\text{SiO}_2$  et de  $\text{TiO}_2$  et ont servi d'écrans de protection solaire ou de verres antireflets. Les synthèses par voie sol-gel ont d'abord concerné les verres puis ce sont les vitrocéramiques et les céramiques qui ont pu être mises en œuvre par ce procédé en voie humide [85-89].

Les précurseurs alcoxydes sont des précurseurs inorganiques de formule  $\text{M(OR)}_n$  où M désigne un métal et OR un groupement alcoxy avec R une chaîne alkyle. Le processus d'hydro-condensation des précurseurs alcoxydes qui permet de former soit un polymère inorganique, soit des colloïdes de taille variable, se décompose en plusieurs étapes [85]:

- Réaction d'hydrolyse :  $\text{M(OR)}_m + x\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{M(OH)}_x(\text{OR})_{m-x} + x\text{ROH}$  (R1.9)
- Condensation par déshydratation :  $\text{M-OH} + \text{OH-M} \rightarrow \text{M-O-M} + \text{H}_2\text{O}$  (R1.10)
- Condensation par désalcoolisation :  $\text{M-OH} + \text{RO-M} \rightarrow \text{M-O-M} + \text{R-OH}$  (R1.11)
- Condensation par dé-éthération :  $\text{M-OR} + \text{RO-M} \rightarrow \text{M-O-M} + \text{ROR}$  (R1.12)

Les réactions de condensation sont rendues possibles par l'hydrolyse partielle de l'alcoxyde métallique. Les deux réactions de condensation majoritaires (R1.10 et R1.11) sont en permanente compétition avec la réaction d'hydrolyse (en « b » et « c » sur la figure I-15). Toutes ces réactions mettent en jeu des mécanismes d'additions et de substitutions nucléophiles impliquant des étapes réactionnelles intermédiaires. Si le sol est de nature polymère, ces réactions conduisent à la formation d'un gel constitué d'un réseau M-O-M avec des liaisons chimiques assurant la cohésion du matériau. Le solvant est alors emprisonné dans le réseau M-O-M (position « d » sur la figure I-15). Si le sol est constitué de particules colloïdales (qui peuvent être issues d'une polymérisation), le réseau tridimensionnel du gel sera formé par l'agrégation de ces particules ou d'agglomérats polymériques.

Un séchage du gel peut alors être réalisé de deux manières différentes :

- Un séchage conventionnel va conduire, à cause de la pression capillaire du liquide, à un effondrement complet de la structure du gel avec une densification importante. Un xérogel est obtenu (en « e » sur la figure I-15).
- Un séchage supercritique du gel consiste à porter celui-ci à une pression supérieure à la pression critique du solvant, puis à augmenter la température au dessus de sa température critique. Ainsi, la structure du gel est mouillée par un solvant supercritique, sans effet de tension capillaire. La pression est ensuite abaissée jusqu'à l'évaporation du solvant, et le solide

est ainsi récupéré. Le massif obtenu est un aérogel poreux qui conserve sa structure initiale (en « f » sur la figure I-15).

Après le séchage, un traitement thermique approprié permet d'éliminer le solvant et de décomposer les groupes alkyles résiduels n'ayant pas réagi au sein du réseau tridimensionnel du gel. Une poudre d'oxydes pure est obtenue. Il est également possible de réaliser des dépôts sur divers substrats (g et h sur la figure I-15).

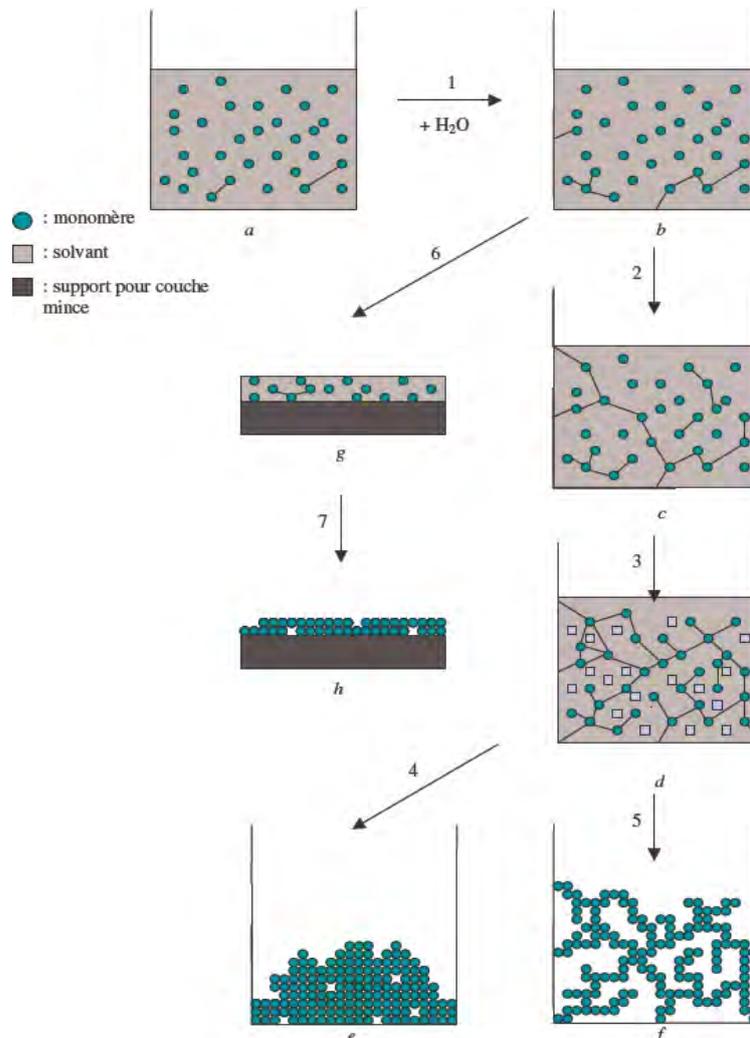


Figure I-15 : Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol-gel [86]

## III.2 Elaboration de verres d'oxydes par voie sol-gel

### III.2.1 Cas de la silice

Le précurseur alcoxyde le plus utilisé pour former la silice est le TEOS ( $Si(OC_2H_5)_4$ ). Cet alcoxysilane a un grand potentiel de fonctionnalisation en comparaison avec les autres précurseurs de silice, ce qui permet de réaliser des liaisons Si-O-Si [89,90]. Un autre avantage du TEOS est qu'il permet une hydrolyse rapide car il est constitué de petits groupes alkyles

(pas d'effets stériques [91]). Les alcoxy-silanes n'étant pas miscibles dans l'eau, il est nécessaire d'ajouter un solvant, en général un alcool afin d'homogénéiser le sol. Afin de faciliter les réactions qui mènent à la gélification (transition sol/gel), il est préférable d'utiliser l'alcool associé au TEOS qui est en l'occurrence l'éthanol. En effet, lors de l'hydro-condensation du TEOS, il y a seulement formation d'éthanol et d'eau.

Des gels peuvent être préparés à partir d'une solution aqueuse d'alcoxyde de silicium sans ajout d'éthanol étant donné que l'éthanol est également un sous-produit de la réaction d'hydrolyse. En effet, l'alcool produit à l'interface TEOS/eau permet d'homogénéiser le sol (l'eau et l'alcool sont miscibles). Le gel final obtenu sera donc également homogène [92].

Dans le cas d'élaboration de verres avec un maximum de liaisons Si-O, il est préférable que l'hydrolyse soit l'étape limitante ou étape la plus lente. C'est notamment ce qui se produit lorsque l'on utilise des catalyseurs acides [85,93,94]. Il est nécessaire de contrôler plusieurs paramètres pour l'élaboration des gels à partir du TEOS. Les principaux paramètres sont :

- **Le rapport  $W = [H_2O]/[TEOS]$  :** Le rapport théorique donné par Brinker et Scherrer [81] pour une complète hydrolyse/condensation du précurseur de silicium est de 2 étant donné que l'eau est un sous-produit de la réaction. Cependant, même avec un excès d'eau ( $W \gg 2$ ), la réaction demeure incomplète. Un rapport de 4 ou plus permet de réaliser une hydro-condensation plus avancée. Néanmoins, ce rapport va affecter la microstructure des gels [91]. Lorsque la solution est concentrée (en  $H_2O$  et TEOS), les réactions sont plus rapides.

- **Le pH du sol :** La régulation du pH va permettre de contrôler les vitesses de réactions d'hydrolyse et de condensation. En particulier, il est nécessaire de contrôler le rapport  $R = [catalyseur]/[alcoxy-silane]$ .

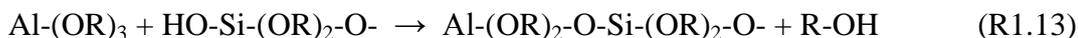
- **La température et le temps de gel :** plus la température de synthèse sera élevée, plus la masse moléculaire  $M_w$  du gel sera grande. Après un traitement de calcination, les résidus carbonés sont moins nombreux lorsque la température d'hydro-condensation est plus élevée et que les temps de gélification sont plus importants [95]. Il faut également prendre en compte le fait qu'augmenter la température peut permettre de dissoudre les sels métalliques ajoutés.

### **III.2.2 Aluminosilicates et gels/verres multicomposés**

Afin de réaliser la synthèse d'aluminosilicates, différents précurseurs peuvent être ajoutés dans le sol pour former  $Al_2O_3$ . Il est possible soit d'utiliser un alcoxyde d'aluminium, soit des sels d'aluminium.

Si un alcoxyde d'aluminium est utilisé [87,96,93], il est nécessaire de respecter un ordre précis des composants à hydrolyser afin d'obtenir une bonne homogénéité du système final. Il

est préconisé de préhydrolyser le système le moins réactif, par exemple l'alcoxyde de silicium, puis d'ajouter l'alcoxyde d'aluminium pour obtenir un aluminosilicate. Dans ce cas, des liaisons Al-O-Si se forment lors de la transition sol-gel selon la réaction :



Après l'introduction des alcoxydes, il faut rajouter de l'eau en excès afin de réaliser une hydrolyse complète. Cette procédure provoque la polymérisation du système réactionnel et conduit à la formation d'un gel transparent. Les alcoxydes d'aluminium les plus utilisés sont sous les formes isopropoxyde et sec-butoxyde. Afin de synthétiser des gels/verres multicomposés, il est possible d'utiliser plusieurs alcoxydes différents ou même des doubles alcoxydes avec divers éléments, par exemple,  $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OEt})_4]$ ,  $\text{NaAl}(\text{OR})_4$ ,  $\text{Mg}[\text{Al}(\text{OEt})_4]_2$  ou  $\text{Al}[\text{Zn}(\text{OPr}^i)_3]_3$ . Cependant, toutes les combinaisons d'alcoxydes ne conduisent pas à la formation de gels homogènes. Il est fondamental de contrôler la quantité d'eau ajoutée et parfois d'utiliser d'autres solvants. Parfois, les modifications apportées ne suffisent pas (problèmes de solubilité d'un alcoxyde...) pour élaborer certaines compositions chimiques de verres multi-composés [96].

L'aluminium ou d'autres composés tels le baryum, le calcium, le bore, le magnésium, ... peuvent être également introduits sous forme de sels dans le sol contenant le ou les alcoxydes [97]. Ainsi, les cations métalliques pourront réagir pour former le réseau gélifié. Les sels métalliques les plus solubles, notamment les nitrates et les acétates, sont adaptés pour cette voie hybride alcoxyde/inorganiques. Les anions associés aux cations métalliques issus des sels (par exemple  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{COO}^-$ ) sont alors répartis dans le solvant et sont également susceptibles d'influencer les réactions d'hydrolyse et de condensation des précurseurs alcoxydes (par exemple, la formation de  $\text{HNO}_3$  va catalyser la réaction d'hydrolyse). Ajouter des éléments sous forme de sels plutôt que sous forme d'alcoxydes permet de remplacer certains alcoxydes dont la solubilité est limitée dans l'eau et l'alcool et limite le coût de l'élaboration des gels/verres multicomposés.

### **III.2.3 Transitions sol-gel et gel-verre**

Un des avantages de la voie sol-gel pour l'élaboration de verres est que la température de la transformation du gel en verre est beaucoup moins élevée que par la voie classique solide-solide. Cela est dû au fait que l'énergie libre d'un gel est plus importante que celle d'un verre élaboré par la voie solide-solide ayant la même composition chimique. Cette différence d'énergie s'explique par le fait que le gel a une surface spécifique plus élevée que les poudres utilisées dans la voie solide-solide (région interfaciale plus grande). De plus, l'utilisation de

cette technologie permet d'éviter les contraintes (mécaniques, emprisonnements de gaz...) imposées aux verres classiques lors de leur refroidissement rapide [81,98]. A l'issue de la gélification, il existe différentes méthodes afin d'obtenir un verre:

- **Elaboration d'un monolithe de verre** à partir du gel sec en faisant subir au gel divers traitements thermiques successifs. Il faut évaluer les changements microstructuraux au niveau des pores du gel ainsi que la stabilité du gel face aux phénomènes de fissures et de dégazage qui risquent d'endommager la structure du verre final [95]. Cette méthode nécessite d'utiliser divers traitements thermiques progressifs visant à prendre en compte l'élimination du solvant (eau et alcool), une relaxation structurale (notamment au niveau des forces capillaires) durant le frittage et une décomposition des groupes alcoxy résiduels [85,95]. Cette méthode d'élaboration est longue et assez complexe étant donné qu'il faut prendre en compte de nombreux paramètres et que le dégazage est délicat, ce qui va créer des contraintes au sein du matériau.

- **Elaboration de verres à partir de plusieurs poudres d'oxydes issues de gels :** plusieurs sols, contenant chacun un précurseur différent, sont préparés. La transition sol-gel est réalisée à basse température puis les gels obtenus sont séchés. Les résidus secs sont broyés sous forme de poudre puis calcinés pour éliminer les solvants et les résidus carbonés. Des poudres nanométriques composées d'oxydes purs sont obtenues. Ces poudres sont ensuite mélangées et la conception du verre est réalisée en atteignant le point de fusion du mélange. L'avantage de cette méthode est que les poudres élaborées ayant un haut degré d'homogénéité chimique permettent d'obtenir des temps et des températures de fusion moins élevés qu'avec des poudres commerciales moins pures et utilisées en réaction solide-solide pour l'obtention des verres finaux [99,100]

- **Elaboration de verre à partir d'une poudre d'oxydes unique issue d'un gel :** un sol mixte constitué de différents précurseurs (alcoxydes seuls ou avec des sels métalliques) est préparé. La transition sol-gel et le séchage sont réalisés à basse température. Le verre est ensuite mis en forme à partir d'un mélange poudre (issue du gel) - liant organique fritté ou pressé à chaud. L'étape du frittage va consister à éliminer les groupes organiques résiduels et à fermer les pores sans provoquer une cristallisation précoce. Des travaux sur ce sujet ont été effectués par Hench et al. [101]. Cette dernière méthode permet de réaliser un mélange très intime (au niveau atomique) de tous les précurseurs. Par conséquent, les verres élaborés à de plus basses températures seront parfaitement homogènes. Ce dernier procédé a été utilisé pour élaborer les verres lors de nos travaux et est décrit plus longuement dans le chapitre II.

## Références

- [1] P. Stevens, F. Novel-Cattin, A. Hammou, C. Lamy, M. Cassir, *Piles à combustible*  
Techniques de l'Ingénieur D3340, 2000
- [2] M. Rieu,  
*Préparation par voie sol-gel et caractérisation d'une cellule complète SOFC sur support métallique poreux*  
Thèse, Université Paul Sabatier de Toulouse, 2009
- [3] F. Ansart, L. Dessemont, J.C. Grenier, C. Guizard, A. Julbe, M. Zahid, C. Viazzi,  
*ARMANASOL : Architecture de matériaux actifs nanostructurés élaborée par procédé sol-gel pour SOFC*  
Rapport de projet, Octobre 2009
- [4] Site internet du DOE (US Department of Energy),  
[http://www.fossil.energy.gov/programs/powersystem/fuelcells/fuelcells\\_solid.oxide.html](http://www.fossil.energy.gov/programs/powersystem/fuelcells/fuelcells_solid.oxide.html)
- [5] Site internet du DOE (US Department of Energy),  
<http://www.netl.doe.gov/technologies/coalpower/fuelcells/seca/primer/cell.html>  
Mise à jour le 28 novembre 2012
- [6] N. Christiansen, J.B. Hansen, H. Holm-Larsen, S. Linderøth, P.H. Larsen, P.V. Hendriksen, M. Mogensen,  
*Solid oxide fuel cell development at Topsoe Fuel Cell and RisØ*  
Fuel Cells Bulletin 2006 (8), 12, 2006
- [7] J.P.P. Huijsmans, F.P.F. van Berkel, G.M. Christie,  
*Intermediate temperature SOFC – a promise for the 21st century*  
Journal of Power Sources 71, 107–110, 1998
- [8] Site internet d'archives du LBNL (Lawrence Berkeley National Laboratory),  
<http://www.lbl.gov/Science-Articles/Archive/MSD-fuel-cells.html>  
Article du 15 novembre 2002
- [9] T.L. Wen, D. Wang, M. Chen, H. Tu, Z. Lu, Z. Zhang, H. Nie, W. Huang,  
*Material research for planar SOFC*  
Solid State Ionics 148, 513-519, 2008
- [10] M. Rieu, R. Sayers, M.A. Laguna-Bercero, S.J. Skinner, P. Lenormand, F. Ansart,  
*Investigation of graded  $La_2NiO_{4+\delta}$  cathodes to improve SOFC electrochemical performance*  
Journal of The Electrochemical Society 157, B477-B480, 2010

- [11] J.E. O'Brien, J.S. Herring, C.M. Stoots, M.G. McKellar, E.A. Harvego, K.G. Condie, G.K. Housley, J.J. Hartvigsen,  
*Status of the INL high-temperature electrolysis research program – Experimental and modeling,*  
INL/CON-09-15618, Avril 2009
- [12] J.W. Fergus,  
*Sealants for solid oxide fuel cells*  
Journal of Power Sources 147, 46-57, 2005
- [13] K.D. Meinhardt, D.-S. Kim, Y.-S. Chou, K.S. Weil,  
*Synthesis and properties of a barium aluminosilicate solid oxide fuel cell glass-ceramic sealant*  
Journal of Power Sources 182, 188-196, 2008
- [14] M.K. Mahapatra, K. Lu  
*Seal glass for solid oxide fuel cells*  
Journal of Power Sources 195, 7129-7139, 2010
- [15] M.K. Mahapatra, K. Lu  
*Glass-based seals for solid oxide fuel and electrolyzer cells – A review*  
Materials Science and Engineering R 67, 65-85, 2010
- [16] Jin Yong Kim, John S. Hardy, Scott Weil,  
*Dual atmosphere tolerance of Ag-CuO-based air braze*  
International Journal of Hydrogen Energy 32, 3655-3663, 2005
- [17] B. Kuhn, F.J. Wetzel, J. Malzbender, R.W. Steinbrech, L. Singheiser,  
*Mechanical performance of reactive-air-brazed (RAB) ceramic/metal joints for solid oxide fuel cells at ambient temperature*  
Journal of Power Sources 193, 199-202, 2009
- [18] M. Singh, T.P. Shpargel, R. Asthana,  
*Braze oxidation behaviour and joint microstructure in YSZ/steel joints made using palladium brazes for SOFC applications*  
Materials Sciences and Engineering A 485, 695-702, 2008
- [19] M. Bram, S. Reckers, P. Drinovac, J. Mönch, R.W. Steinbrech, H.P. Buchkremer, D. Stöver,  
*Deformation behaviour and leakage tests of alternate sealing materials for SOFC stacks*  
Journal of Power Sources 138, 111-119, 2004
- [20] Y.S. Chou, J.W. Stevenson,  
*Long-term ageing and materials degradation of hybrid mica compressive seals for solid oxide fuel cells*  
Journal of Power Sources 191, 384-389, 2009

- [21] Y.S. Chou, J.W. Stevenson,  
*Long-term thermal cycling of Phlogopite mica-based compressive seals for solid oxide fuel cells*  
Journal of Power Sources 140, 340-345, 2005
- [22] Y.S. Chou, J.W. Stevenson, P. Singh,  
*Thermal cycle stability of a novel glass-mica composite seal for solid oxide fuel cells : Effects of glass volume fraction and stresses*  
Journal of Power Sources 152, 168-174, 2005
- [23] S. Le, K. Sun, N. Zhang, M. An, D. Zou, J. Zhang, D. Li,  
*Novel compressive seals for solid oxide fuel cells*  
Journal of Power Sources 161, 901-906, 2006
- [24] S. Le, K. Sun, N. Zhang, Y. Shao, M. An, Q. Fu, X. Zhu,  
*Comparison of infiltrated ceramic fiber paper and mica base compressive seals for planar solid oxide fuel cells*  
Journal of Power Sources 168, 447-452, 2007
- [25] J. Phalippou,  
*Verres : aspects théoriques*  
Techniques de l'Ingénieur AF3600, 2001
- [26] Site internet de glassproperties  
<http://www.glassproperties.com/viscosity/>  
Mise à jour le 6 décembre 2007
- [27] G.S. Fulcher  
*Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses*  
Journal of the American Ceramic Society 8, 339-355, 1925
- [28] J.M. Hausonne, J.L. Barton, P. Bowen, C.P. Carry  
*Céramiques et verres*, ISBN 2-88074-605-1  
Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 2005
- [29] J. Phalippou,  
*Verres : Propriétés et applications*  
Techniques de l'Ingénieur AF3601, 2001
- [30] V.A.C. Hanapeel, V. Shemet, I.C. Vinke, W.J. Quadackers,  
*A novel method to evaluate the suitability of glass sealant-alloy combinations under SOFC stack conditions*  
Journal of Power Sources 173, 102-107, 2005
- [31] T. Schwickert, R. Sievering, P. Geasee and R. Conradt,  
*Glass-ceramic materials as sealants for SOFC applications*  
Mat.-wiss. U. Werkstofftech. 33, 363-366, 2002

- [32] Site internet sur les verres pour applications SOFC,  
<http://glassproperties.com/sofc/>  
Mise à jour le 6 décembre 2007
- [33] T. Sun, H. Xiao, W. Guo, X. Hong,  
*Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content on BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass sealant for solid oxide fuel cell*  
Ceramics International 36, 821-826, 2010
- [34] A. Flügel, M.D. Dolan, A.K. Varshneya, Y. Zheng, N. Coleman, M. Hall, D. Earl, S.T. Misture,  
*Development of an Improved Devitrifiable Fuel Cell Sealing Glass : I Bulk Properties*  
Journal of The Electrochemical Society 154 (6), B601-B608, 2007
- [35] M.D. Dolan, S.T. Misture,  
*Development of an Improved Devitrifiable Fuel Cell Sealing Glass : II Crystallization Behavior and Structures of Crystalline Phases*  
Journal of The Electrochemical Society 154 (7), B700-B711, 2007
- [36] D. Coillot  
*Développement du concept d'autocicatrisation pour le scellement à haute température de cellules électrochimiques*  
Thèse, Université de Lille 1, 2010
- [37] J. Malzbender, R.W. Steinbrech,  
*Advanced measurement techniques to characterize thermo-mechanical aspects of solid oxide fuel cells*  
Journal of Power Sources 173, 60-67, 2007
- [38] Z. Lü, R. Wang, X. Huang, C. Liu, B. Wei, W. Su,  
*Oxygen pump method for leak rate testing of SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO-PbO<sub>2</sub>-ZnO glass sealant for SOFC*  
Solid State Ionics 179, 1286-1290, 2008
- [39] R. Zheng, S.R. Wang, H.W. Nie, T.-L. Wen,  
*SiO<sub>2</sub>-CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic glaze as sealant for planar ITSOFC*  
Journal of Power Sources 128, 165-172, 2004
- [40] P. Jinhua, S. Kening, Z. Naiqing, C. Xinbing, Z. Derui,  
*Sealing glass of barium-calcium aluminosilicate system for solid oxide fuel cells*  
Journal of Rare Earths 25, 434-438, 2007
- [41] S.-B. Sohn, S.-Y. Choi, G.-H. Kim, H.-S. Song, G.-D. Kim,  
*Stable sealing glass for planar solid oxide fuel cell*  
Journal of Non-Crystalline Solids 297, 103-112, 2002
- [42] S. Gosh, P. Kundu, A. Das Sharma, H.S. Maiti,  
*Microstructure and property evaluation of barium aluminosilicate glass-ceramic sealant for anode-supported solid oxide fuel cell*  
Journal of the European Ceramic Society 28, 69-76, 2008

- [43] N. Laorodphan, P. Namwong, W. Thiemsorn, M. Jaimasith, A. Wannagon, T. Chairuangri,  
*A low silica, barium borate glass-ceramic for use as seals in planar SOFCs*  
Journal of Non-Crystalline Solids 355, 38-44, 2009
- [44] Z. Yang, J.W. Stevenson, K.D. Meinhardt,  
*Chemical interactions of barium-calcium-aluminosilicate-based sealing glasses with oxidation resistant alloys*  
Solid State Ionics 160, 213-225, 2003
- [45] L. Peng, Q. Zhu,  
*Thermal cycle stability of BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> sealing glass*  
Journal of Power Sources 194, 880-885, 2009
- [46] W. Liu, X. Sun, M.A. Khaleel,  
*Predicting Young's modulus of glass/ceramic sealant for solid oxide fuel cell considering the combined effects of ageing, micro-voids and self-healing*  
Journal of Power Sources 185, 1193-1200, 2008
- [47] E.V. Stephens, J.S. Vetrano, B.J. Koeppel, Y. Chou, X. Sun, M.A. Khaleel,  
*Experimental characterization of glass-ceramic seal properties and their constitutive implementation in solid oxide fuel cell*  
Journal of Power Sources 193, 625-631, 2009
- [48] J. Milhans, S. Ahzi, H. Garmestani, M.A. Khaleel, X. Sun, B.J. Koeppel,  
*Modeling of the effective elastic and thermal properties of glass-ceramic solid oxide fuel cell seal materials*  
Materials and Design 30, 1667-1673, 2009
- [49] N. Govindaraju, W.N. Liu, X. Sun, P. Singh, R.N. Singh,  
*A modeling study on the thermomechanical behavior of glass-ceramic and self-healing glass seals at elevated temperatures*  
Journal of Power Sources 190, Issue 2, 476-484, 2009
- [50] N.H. Menzler, D. Sebold, M. Zahid, S.M. Gross, T. Koppitz,  
*Interaction of metallic SOFC interconnect materials with glass-ceramic sealant in various atmospheres*  
Journal of Power Sources 152, 156-167, 2005
- [51] P. Batfalsky, V.A. Hanapeel, J. Malzbender, N.H. Menzler, V. Shemet, I.C. Vinke, R.W. Steinbrech,  
*Chemical interaction between glass-ceramic sealants and interconnect steels in SOFC stacks*  
Journal of Power Sources 155, 128-137, 2006
- [52] V.A.C Hanapeel, V. Shemet, S.M. Gross, T. Koppitz, N.H. Menzler, M. Zahid, W.J. Quadackers,  
*Behaviour of various glass-ceramic sealants with ferritic steels under simulated SOFC stack conditions*  
Journal of Power Sources 150, 86-100, 2005

- [53] F. Tietz,  
*Solid Oxide Fuel Cells: Sealing Materials*  
3<sup>rd</sup> Summer School on Solid Oxide Fuel Cell Technology, September 3-8, 2006
- [54] S.M. Gross, T. Koppitz, J. Remmel, J.B. Bouche, U. Reisgen,  
*Joining properties of a composite glass-ceramic sealant*  
Fuel Cells Bulletin, 12-15, September 2006
- [55] Site internet de la société Schott,  
[http://www.schott.com/epackaging/english/glass/powder/fuel\\_cells.html](http://www.schott.com/epackaging/english/glass/powder/fuel_cells.html)  
*Glass and glass-ceramic sealants for solid oxide fuel cells*  
Mise à jour le 13 décembre 2012
- [56] N.P. Bansal, E.A. Gamble,  
*Crystallization kinetics of a solid oxide fuel cell seal by differential thermal analysis*  
Journal of Power Sources 147, 107-115, 2005
- [57] T. Jin, K. Lu  
*Compatibility between AISI441 alloy interconnect and representative seal glasses in solid oxide fuel/electrolyzer cells*  
Journal of Power Sources 195, 4853-4864, 2010
- [58] J. B. Bouche  
*Investigation of glass-ceramic materials for the sealing in solid oxide fuel cell*  
Thèse, Fakultät für Maschinenbau der Ruhr-Universität Bochum, 2009
- [59] H.T. Chang, C.K. Lin, C.K. Liu  
*Effects of crystallization on the high-temperature mechanical properties of a glass sealant for solid oxide fuel cell*  
Journal of Power Sources 195, 3159-3165, 2010
- [60] S. Gosh, A. Das Sharma, P. Kundu, R.N. Basu,  
*Glass-ceramic sealants for planar IT-SOFC: A bilayered approach for joining electrolyte and metallic interconnect*  
Journal of The Electrochemical Society 155 (5), B473-B478, 2008
- [61] C. Lara, M.J. Pascual, M.O. Prado, A. Duran,  
*Sintering of glasses in the system RO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO-SiO<sub>2</sub> (R=Ca, Mg, Zn) studied by hot-stage microscopy*  
Solid State Ionics 170, 201-208, 2004
- [62] C. Lara, M.J. Pascual, A. Duran,  
*Glass-forming ability, sinterability and thermal properties in the systems RO-BaO-SiO<sub>2</sub> (R= Mg, Zn)*  
Journal of Non-Crystalline Solids 348, 149-155, 2004
- [63] C. Lara, M.J. Pascual, R. Keding,  
*Electrical behavior of glass-ceramics in the systems RO-BaO-SiO<sub>2</sub> (R= Mg, Zn) for sealing SOFC*  
Journal of Power Sources 157, 377-384, 2006

- [64] M.J. Pascual, V.V. Kharton, E. Tsipis, A.A. Yaremchenko, C. Lara, A. Duran, J.R. Frade,  
*Transport properties of sealants for high temperature electrochemical applications: RO-BaO-SiO<sub>2</sub> (R= Mg, Zn) glass-ceramics*  
Journal of the European Ceramic Society 26, 3315-3324, 2006
- [65] M.J. Pascual, A. Guillet, A. Duran,  
*Optimization of glass-ceramic sealant compositions in the system MgO-BaO-SiO<sub>2</sub> for solid oxide fuel cells (SOFC)*  
Journal of Power Sources 169, 40-46, 2007
- [66] V. Kumar, A. Aora, O.P. Pandey, K.Singh,  
*Studies on thermal and structural properties of glasses as sealants for solid oxide fuel cells*  
International Journal of Hydrogen Energy 33, 434-438, 2008
- [67] E.M.A. Hamzawy , H. Darwish,  
*Vitrification and devitrification phenomena in the ternary MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system*  
Ceramics International 34, 1965-1969, 2008
- [68] S. Sakuragi, Y. Funahashi, T. Suzuki, Y. Fujishiro, M. Awano,  
*Non-alkaline glass-MgO composites for SOFC sealant*  
Journal of Power Sources 185, 1311-1314, 2008
- [69] M.-W. Chang, S.H. Lyoo, H.S. Choo, J.M. Lee,  
*Properties of glasses based on the CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> system for low-temperature co-fired ceramic*  
Ceramics International 35, 2513-2515, 2009
- [70] A. Goel, D.U. Tulyaganov, I.K. Goel, E.R. Shaaban, J.M.F. Ferreira,  
*Effect of BaO on the crystallization kinetics of glasses along the diopside-Ca-Tschermak join*  
Journal of Non-Crystalline Solids 355, 193-202, 2009
- [71] A. Goel, D.U. Tulyaganov, V.V. Kharton, A.A. Yaremchenko, S. Eriksson, J.M.F. Ferreira,  
*Optimization of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-containing dioside based glass-ceramic sealants for fuel cell applications*  
Journal of Power Sources 189, Issue 2, 1032-1043, 2009
- [72] A. Goel, D.U. Tulyaganov, V.V. Kharton, A.A. Yaremchenko, J.M.F. Ferreira,  
*Electrical behavior of aluminosilicate glass-ceramic sealants and their interaction with metallic solid oxide fuel cell interconnects*  
Journal of Power Sources 195, 522-526, 2010
- [73] F. Smeacetto, M. Salvo, M. Ferraris, V. Casalegno, P. Asinari, A. Chrysanthou,  
*Characterization and performance of glass-ceramic sealant to join metallic interconnects to YSZ and anode-supported-electrolyte in planar SOFCs*  
Journal of the European Ceramic Society 28, 2521-2527, 2008

- [74] F. Smeacetto, A. Chrysanthou, M. Salvo, Z. Zhang, M. Ferraris,  
*Performance and testing of glass-ceramic sealant used to join anode-supported-electrolyte to CROFER22APU in planar solid oxide fuel cells*  
Journal of Power Sources, 190, Issue 2, 402-407, 2009
- [75] D. Coillot, F.O. Méar, H. Nonnet, L. Montagne,  
*New viscous sealing glasses for electrochemical cells*  
International Journal of Hydrogen Energy 37, 9351-9358, 2012
- [76] Y.-S. Chou, J.W. Stevenson, R.N. Gow,  
*Novel alkaline earth silicate sealing glass for SOFC: Part I. The effect of nickel oxide on the thermal and mechanical properties*  
Journal of Power Sources 168, 426-433, 2007
- [77] Y.-S. Chou, J.W. Stevenson, R.N. Gow,  
*Novel alkaline earth silicate sealing glass for SOFC: Part II. Sealing and interfacial microstructure*  
Journal of Power Sources 170, 395-400, 2007
- [78] K.A. Nielsen, M. Solvang, S.B.L. Nielsen, A.R. Dinesen, D. Beeaff, P.H. Larsen,  
*Glass composite seals for SOFC application*  
Journal of the European Ceramic Society 27, 1817-1822, 2007
- [79] Y.-K. Lee, J.-W. Park,  
*Reactions of (La,Ca)CrO<sub>3</sub> sealants in yttria-stabilized zirconia-(La,Ca)CrO<sub>3</sub> planar solid oxide fuel cell (SOFC) stacks*  
Materials Chemistry and Physics 45, 97-102, 1996
- [80] Y.-S. Chou, J.W. Stevenson, P. Singh,  
*Effect of aluminizing of Cr-containing ferritic alloys on the seal strength of a novel high temperature solid oxide fuel cell sealing glass*  
Journal of Power Sources 185, 1001-1008, 2008
- [81] C.A. Lewinsohn, S. Elangovan,  
*Development of amorphous, non-oxide seals for solid oxide fuel cells*  
Ceramic engineering and science proceedings 24(3), 317-322, 2003
- [82] C.A. Lewinsohn, S. Elangovan, S.M. Quist,  
*Durable seal materials for planar solid oxide fuel cells*  
Ceramic engineering and science proceedings 25(3), 315-320, 2004
- [83] C. Compson, M. Liu,  
*Fabrication and characterization of hermetic solid oxide fuel cells without sealant*  
Solid State Ionics 177, 367-375, 2006
- [84] H.-W. Lee, S.M. Kim, H. Kim, H.Y. Jung, H.-G. Jung, J.-H. Lee, H. Song, H.R. Kim, J.W. Son,  
*Advanced planar SOFC stack with improved thermo-mechanical reliability and electromechanical performances*  
Solid State Ionics 179, 1454-1458, 2008

- [85] C.J. Brinker, G.W. Sherrer,  
*Sol Gel Science*  
Academic Press Inc, San Diego, 1990
- [86] P. Audebert, F. Miomandre,  
*Procédé sol-gel de polymerisation*  
Techniques de l'Ingénieur J5820, 2005
- [87] H. Dislich,  
*Sol-gel: Science, processes and products*  
Journal of Non-Crystalline Solids 80,115-121, 1986
- [88] Ph. Colomban,  
*Gel technology in ceramics, glass-ceramics and ceramic-ceramic composites*  
Ceramics International 15, 23-50, 1989
- [89] F. Collignon  
*Cahier technologique Sol-gel*  
CERTECH (CEntre de Ressources TEchnologiques en Chimie), 2008
- [90] S. Sallard  
*Etudes électrochimiques des cinétiques de polycondensation sol-gel et de la fractalité des xérogels*  
Thèse, ENS Cachan, 2004
- [91] M. Gugliemi, G. Carturan,  
*Precursors for sol-gel preparations*  
Journal of Non-Crystalline Solids 100, 16-30, 1988
- [92] D. Avnir, V.R. Kaufman,  
*Alcohol is an unnecessary additive in the silicon alkoxide sol-gel process*  
Journal of Non-Crystalline Solids 192, 180-182, 1987
- [92] E.J.A. Pope, J.D. Mackenzie,  
*Sol-gel processing of the silica: II. The role of the catalyst*  
Journal of Non-Crystalline Solids 87, 185-198, 1986
- [93] S. Sakka, K. Kamiya,  
*The sol-gel transition in the hydrolysis of metal alkoxides in relation to the formation of glass fibers and films*  
Journal of Non-Crystalline Solids 48, 31-46, 1982
- [94] B.E. Yoldas,  
*Hydrolytic polycondensation of  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  and effect of reaction parameters*  
Journal of Non-Crystalline Solids 83, 375-390, 1986
- [95] B.E. Yoldas,  
*Monolithic glass formation by chemical polymerization*  
Journal of Materials science 14, 1843-1849, 1979

- [96] B.E. Yoldas,  
*Preparation of glasses and ceramics from metal-organic compounds*  
 Journal of Materials science 12, 1203-1208, 1977
- [97] B.J.J. Zelinski, D.R. Uhlmann,  
*Gel technology in ceramics*  
 Journal of Physics and Chemistry of Solids 45 (10), 1069-1090, 1984
- [98] F. Orgaz-Orgaz,  
*Gel to glass conversion: densification kinetics and controlling mechanisms*  
 Journal of Non-Crystalline Solids 100, 115-141, 1988
- [99] P. Mukherjee Shyama,  
*Materials processing in the reduced gravity environment of space*  
 Editions Guy E. Rindone, Elsevier, New York, p.321, 1982
- [100] R. Rustum,  
*Gel Route to Homogeneous Glass Preparation*  
 Journal of American Ceramic Society 52, 344, 1969
- [101] L.L. Hench, M. Prassas, J. Phalippou,  
*Preparation of  $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{SiO}_2$  gels for the gel-glass process II. The gel-glass conversion*  
 Journal of Non-Crystalline Solids 63, Issue 3, 375-389, 1984



# **Chapitre II**

**Techniques expérimentales  
mises en œuvre lors de ces  
travaux**



## I. Caractérisations des poudres

Afin de contrôler le processus d'élaboration des verres, de vérifier les modifications que ces matériaux vont subir à haute température et d'observer l'effet de la taille des grains sur la mise en forme et les propriétés des futurs assemblages (ou scellements), il est nécessaire de caractériser les poudres de verre.

### I.1 Granulométrie laser

Les mesures granulométriques ont été effectuées au Laboratoire des Mécaniques et Transfert en Géologie (LMTG – UMR 5563) à Toulouse, avec la collaboration d'Alain Pages. L'appareil utilisé est un granulomètre laser Coulter LS 100Q. La mesure est basée sur l'interaction de la lumière avec la matière (diffusion de la lumière). Le dispositif utilisé permet une mesure de diamètre apparent des particules de 0,4  $\mu\text{m}$  à 1 mm. Le nombre élevé de détecteurs (126) assure une grande résolution de mesure et une restitution précise de la répartition en taille des particules des poudres de verres.

### I.2 Analyses chimiques par ICP

Les analyses élémentaires des poudres de verre ont été réalisées par le Service Central d'Analyse de Vernaison dans le but de vérifier si les verres élaborés avaient les teneurs en éléments prévus initialement [1]. La composition de certains matériaux vitrocéramiques a également été contrôlée après un traitement thermique prolongé à température de fonctionnement SOFC (800°C). La teneur en  $\text{B}_2\text{O}_3$  est notamment susceptible d'être modifiée compte tenu de la volatilisation de cet oxyde à haute température.

Les teneurs pondérales en éléments des oxydes obtenus ont été déterminées par spectroscopie d'émission plasma (ICP-AES). Les poudres sont dissoutes dans une solution acide qui est ensuite injectée dans une torche à plasma. Les atomes ionisés des échantillons analysés se désexcitent en émettant des photons qui correspondent à des seuils d'énergie caractéristiques des éléments. La lumière émise est détectée, analysée et comparée à un échantillon dont la concentration en éléments est connue. Cette technique permet de mesurer les teneurs pondérales de plusieurs éléments simultanément. L'erreur relative expérimentale sur la mesure des éléments majeurs (>1%) est de  $\pm 2\%$  alors que les éléments mineurs ou sous forme de traces (>0,1%) sont détectés avec des précisions moindres de  $\pm 10\%$  à 20%.

## II. Caractérisations usuelles

Les différentes poudres d'oxydes (post-calcinations, post-élaborations), les matériaux formés (verres, vitrocéramiques) et les différents assemblages (métal-verre, céramique-verre) ou scellement (cellule complète testée au LEPMI) ont été analysés par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à balayage. Dans cette partie, nous décrivons brièvement les appareils utilisés et présentons les méthodes d'analyses. Les caractérisations des structures et microstructures ont permis d'établir des liens avec les autres propriétés des matériaux (thermiques, mécaniques, rhéologiques, réactivités chimiques).

### II.1 Microscopie électronique à balayage

Un microscope électronique à balayage JE6510LV a été utilisé pour les observations des matériaux massifs (verres, différents assemblages). Dans cet appareil, un filament de tungstène chauffé à haute température est la source électronique. Les électrons focalisés passent au travers d'une colonne électronique constituée de plusieurs éléments qui permettent de régler le faisceau sous vide (condenseurs, bobines d'alignement, dispositif de balayage). Ces électrons primaires impactent les échantillons introduits dans une chambre objet. Les interactions élastiques et inélastiques de cette source d'électrons avec les atomes en surface des échantillons (représentées par la poire d'interaction en figure II-1) produisent de nouvelles émissions électromagnétiques, d'électrons ou de rayons X. Ces émissions sont récupérées par des détecteurs spécifiques et analysées par un logiciel de traitement d'images.

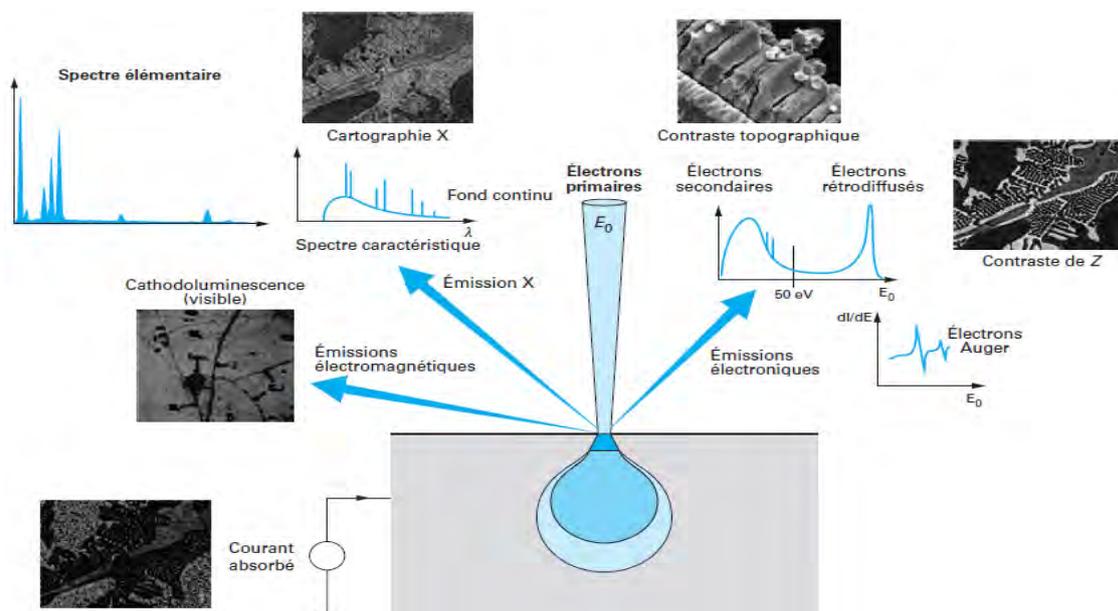


Figure II-1 : « Poire » d'interaction des électrons émis par un échantillon qui a été impacté par une source primaire d'électrons [2]

Dans le cadre de ces travaux, trois différents types d'émissions ont servi pour l'analyse des poudres, massifs et assemblages. Une grande partie des images obtenues résultent du traitement des électrons secondaires qui permettent d'analyser la surface des échantillons. L'évacuation des charges superficielles est assurée par le dépôt préalable d'un film conducteur d'argent (dépôt de métallisation). Les électrons rétrodiffusés, de fortes énergies, ont été utilisés pour obtenir des images en contraste chimique, notamment afin de repérer les différents cristaux présents au sein des vitrocéramiques. Enfin, le microscope est équipé d'un détecteur de rayons X, ce qui a permis d'effectuer des analyses élémentaires qualitatives par EDX ainsi que des cartographies d'éléments chimiques constituant la surface des échantillons analysés.

Un microscope électronique à balayage muni d'un canon à effet de champ (MEB-FEG) JEOL 6700F a été utilisé en complément lorsque la résolution du MEB JE6510LV était insuffisante, notamment pour l'observation des poudres d'oxydes nanométriques ou de petits cristaux au sein des matériaux massifs.

## II.2 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode qui sert à identifier la nature et la structure des produits cristallisés. Dans un composé cristallin, les atomes sont arrangés de façon périodique et ordonnée dans des plans réticulaires. Un phénomène de diffraction par les plans réticulaires peut être obtenu en utilisant une lumière avec une faible longueur d'onde  $\lambda$  (sous forme de rayons X). En faisant varier l'angle d'incidence  $\theta$  des rayons X par un déplacement de l'échantillon en géométrie Bragg-Brentano (configuration  $\theta$ - $2\theta$ ), il est possible d'obtenir une signature de l'arrangement atomique d'un cristal par la relation de Bragg :

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (\text{E 2.1})$$

où  $n$  correspond à l'ordre de diffraction,  $d_{hkl}$  est la distance inter-réticulaire (entre 2 plans) et  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau de rayons X émis [3].

Au contraire, dans un composé amorphe tel un verre, les atomes ne sont pas ordonnés et leur arrangement n'est pas périodique à courte distance. Cette technique permet donc également de distinguer les produits amorphes de ceux qui sont cristallisés.

Au cours de ces travaux, deux diffractomètres opérant en mode Bragg-Brentano ont été utilisés. Le premier est un diffractomètre automatique BRUCKER AXS D4 Endeavor, fonctionnant en configuration ( $\theta$ - $2\theta$ ) avec un balayage pas-à-pas. Il est constitué d'une source de rayons X classique à tube scellé (40kV – 40mA), d'un passeur automatique d'échantillons et d'un détecteur linéaire dont la fenêtre de discrimination en énergie permet de sélectionner la radiation  $K\alpha$  du cuivre (0,15418 nm). Cet appareil a été dédié à l'analyse des poudres et des

massifs verres et vitrocéramiques pré-polis et dont les surfaces ont été nettoyées. L'ensemble des diffractogrammes a été enregistré sur un domaine angulaire en  $2\theta$  allant de  $10^\circ$  à  $100^\circ$  avec un pas de mesure angulaire de  $0,12^\circ$ .

Le deuxième appareil est un diffractomètre automatisé BRUCKER AXS D8 Advance opérant en configuration  $(\theta-2\theta)$ , avec un balayage pas-à-pas. Cet appareil a été utilisé afin de déterminer les températures d'élaboration des verres et pour observer l'apparition des phases cristallines au sein des verres au cours de différents traitements thermiques. L'enregistrement des diffractogrammes a été réalisé sur un domaine  $10^\circ - 65^\circ$  en  $2\theta$  avec un pas de  $0,01^\circ$ . Le temps d'acquisition par points est de 55,5 secondes par le détecteur LynxEye afin d'avoir une résolution suffisante des pics. Une chambre haute températures Anton paar HTK 1200N est installée autour de l'échantillon sur cet équipement. Elle permet l'acquisition de diffractogrammes sur une gamme de températures pouvant aller jusqu'à  $1200^\circ\text{C}$ . La faible inertie du four permet un contrôle précis de la température et plusieurs diagrammes de diffraction ont été enregistrés entre  $500^\circ\text{C}$  et  $1150^\circ\text{C}$ .

### **III. Caractérisations des propriétés des verres à haute température**

Les verres de scellement pour une application SOFC sont des matériaux qui doivent avoir un comportement particulier à haute température. Notamment, il est important d'avoir des verres avec une viscosité assez faible à  $850-900^\circ\text{C}$  pour pouvoir réaliser l'opération de scellement. L'analyse des propriétés thermiques et thermomécaniques des poudres de verre permet de vérifier que les matériaux élaborés correspondent à l'application en termes de CTE, de  $T_g$ ,  $T_s$ ,  $T_c$ ... Il est également nécessaire de contrôler l'évolution de ces propriétés dans le temps à haute température afin de vérifier que les matériaux soient assez stables pour garantir une parfaite étanchéité sur de longues durées (1000 heures lors des tests de vieillissement effectués). Certains gels ont également fait l'objet d'analyses thermiques afin de comprendre les phénomènes qui se sont produits lors des synthèses sol-gel (séparation de phase...) et pour sélectionner les précurseurs les mieux adaptés pour obtenir des gels homogènes.

### III.1 Dilatométrie (analyse thermomécanique)

La dilatation thermique d'un matériau solide correspond à une transformation dimensionnelle réversible qui résulte du mouvement d'atomes ou de groupes d'atomes. L'analyse thermomécanique (ATM ou TMA) mesure ces changements dimensionnels à l'aide d'une charge fixe sur l'échantillon et en fonction du temps et de la température.

L'appareil utilisé est un analyseur thermomécanique modulaire SETSYS Evolution TMA de SETARAM [4]. Le dispositif vertical est décrit sur la figure II-2. Il comprend :

- un capteur de déplacement avec une résolution nanométrique,
- une sonde TMA (palpeur) tenue en suspension par un champ électromagnétique, ce qui permet de ne pas appliquer de force sur l'échantillon,
- des systèmes de traitement du signal et des données (logiciel Calisto).
- un four régulé, programmé et muni d'un thermocouple placé près de l'échantillon.

Cette technique de caractérisation permet d'estimer les coefficients d'expansion thermique (CET ou CTE) des verres et vitrocéramiques élaborés. En effet, lorsqu'un matériau isotrope est soumis à une variation de température  $\Delta T$ , il s'allonge de :

$$\Delta L = \alpha \cdot \Delta T \quad (\text{E 2.2})$$

Soit  $L_0$  la longueur initiale, l'élongation unitaire a donc pour expression :

$$\Delta L/L_0 = \alpha \cdot \Delta T \quad (\text{E 2.3})$$

Le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  représente la pente de la courbe  $\Delta L/L_0 = f(T)$  (figure II-3). Il est exprimé en  $K^{-1}$ .

Dans le cadre de cette étude, les échantillons analysés par TMA ont été préparés de la manière suivante :

- Des pastilles de poudre de verre de 6 mm de diamètre et 2 à 3 mm d'épaisseur ont été mises en forme par pressage uniaxial.
- Ces pastilles ont subi des traitements thermiques simulant un scellement (880°C-10h ou 850°C-2h) puis un traitement thermique (700°C ou 800°C) sur des durées de 100 à 200 heures. Durant ces opérations, les pastilles étaient positionnées entre deux feuilles de platine afin d'éviter toute réaction chimique avec leur environnement. Une légère charge a été disposée sur chaque pastille (10g environ) afin de simuler les contraintes mécaniques subies par un joint vitrocéramique dans un stack SOFC.
- Les échantillons obtenus ont ensuite été légèrement polis sur les deux faces et aplanis avant chaque mesure TMA.

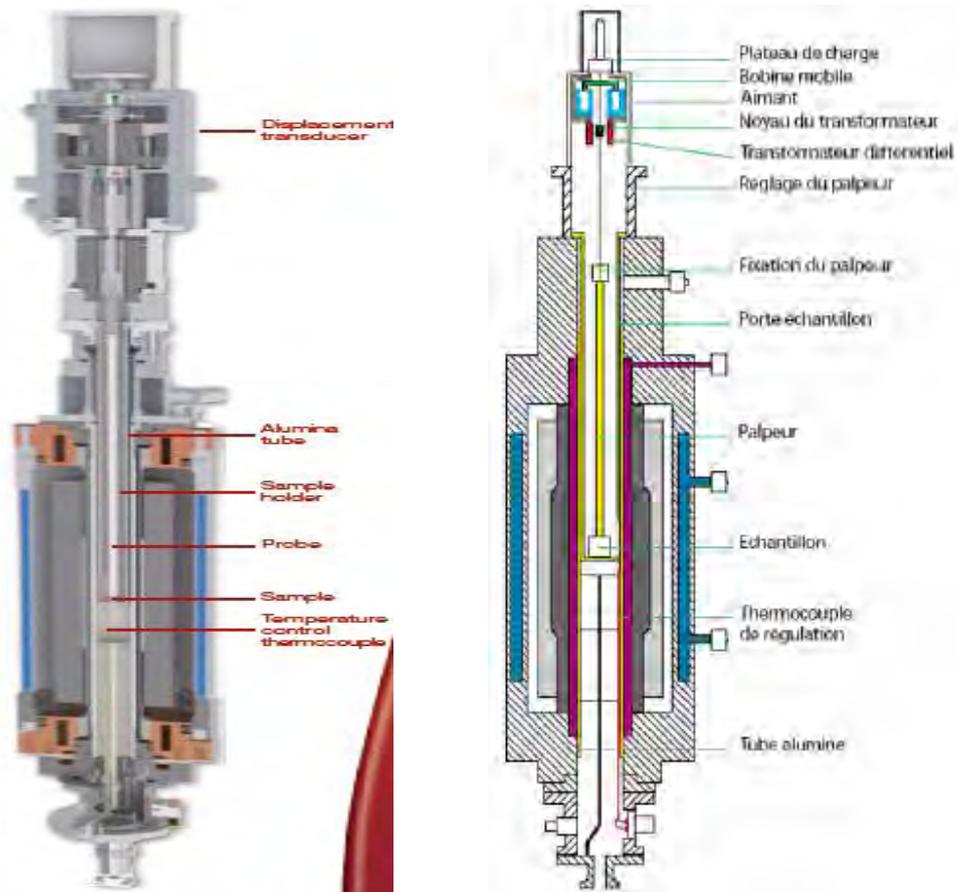


Figure II-2 : Vue schématique en coupe du dispositif vertical TMA utilisé [4, 5]

Afin d'estimer la reproductibilité et l'erreur sur les mesures, 3 pastilles de chaque composition chimique ont été réalisées et analysées par TMA.

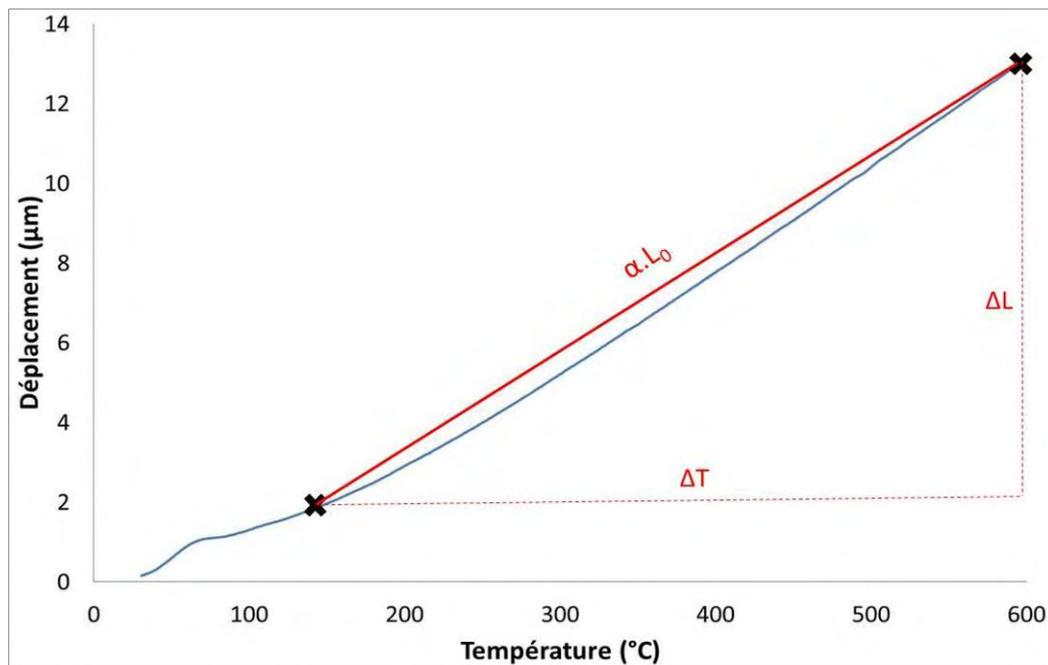


Figure II-3 : Exemple de mesure du CTE sur un verre entre 150°C et 600°C par le biais de l'analyse thermomécanique

Les mesures de CTE ont été effectuées sous air entre 200°C et 550°C ou entre 150°C et 600°C. La vitesse de montée en température utilisée lors des analyses est de 5°C/min. Une charge négligeable de 5 grammes a été appliquée afin d'éviter que les pastilles ne se déplacent sous le palpeur lors de l'acquisition.

### III.2 Analyse Thermo-Différentielle (ATD)

L'analyse thermique différentielle est une technique qui consiste à suivre l'évolution de la différence de température entre un échantillon et un corps témoin inerte, c'est-à-dire dépourvu d'effets thermiques (transformations allotropiques, températures de fusion, de décomposition...), dans le domaine de température étudié. L'ATD s'appuie sur la mesure de la chaleur libérée (exothermique) ou absorbée par la matière (endothermique) au cours des transformations physico-chimiques qui se produisent lors de montées ou descentes en température.

Dans le cas de l'étude d'un verre qui peut former des cristaux à haute température, la courbe ATD a une allure similaire à celle de la figure II-4. La chaleur permet à des cristaux de se former dans le verre dès la température de début de cristallisation  $T_x$  et jusqu'à la température de pic de cristallisation  $T_c$ . Les réactions de cristallisation se traduisent par un pic exothermique, conséquence du nouvel arrangement atomique formé qui produit de la chaleur. Les cristaux fondent ensuite à la température de fusion  $T_f$ . A cette température, l'énergie nécessaire pour pouvoir rompre les liaisons formées est atteinte et donc la fusion se traduit par un pic endothermique. Si le matériau demeure amorphe, il n'y aura pas de pic de cristallisation et de fusion.

La fusion et la cristallisation sont des phénomènes qui ont des chaleurs latentes (transformations du premier ordre). Par contre, la transition vitreuse est une transformation du second ordre qui correspond à un changement de la capacité de chaleur  $C_p$  du matériau étudié. Il n'y a donc pas de pic endothermique ou exothermique. Un léger décalage endothermique par rapport à la ligne de base ATD permet de détecter ce phénomène.

Deux dispositifs ont été utilisés pour évaluer les différentes températures caractéristiques des verres. Le premier équipement utilisé est un modèle SETARAM DTA 92-16.18 muni d'un contrôleur de température CS32 et couplé avec un système d'analyse et de traitement des données. La vitesse de montée en température pour toutes les mesures réalisées est de 15°C/min. Les échantillons de poudre de verre analysés ont une masse comprise entre 20 et 25 grammes.

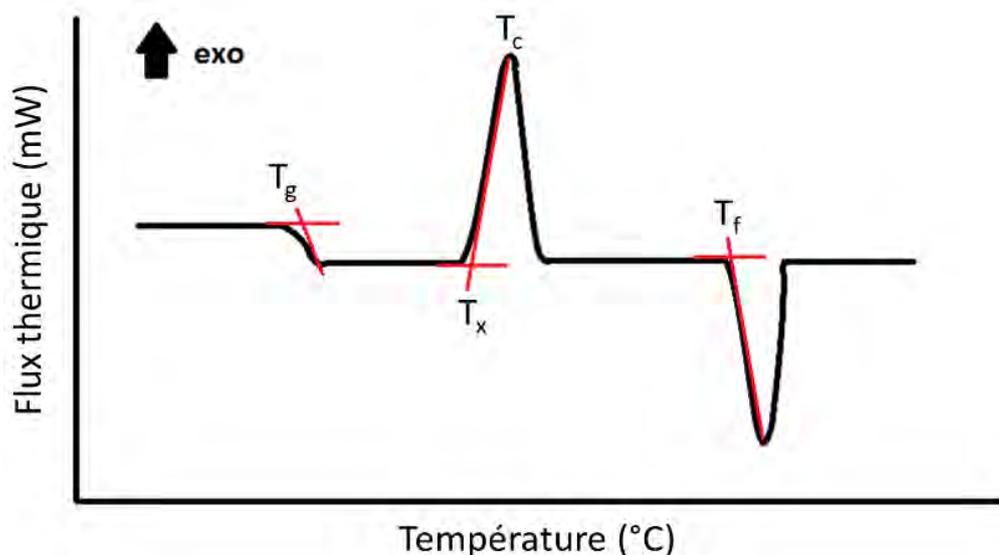


Figure II-4 : Représentation d'un thermogramme obtenu par analyse thermique différentielle

L'autre modèle utilisé est un appareil Netzsch STA 409 C/CD (mesure réalisées au laboratoire GHI d'Aachen). La vitesse de montée en température utilisée pour réaliser les mesures est de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Les échantillons de poudre de verre, analysés avec ce dernier appareil, ont une masse d'environ 100 grammes. Toutes les mesures ont été effectuées sous air. L'erreur absolue sur les mesures de températures caractéristiques a été calculée et arrondie à  $\pm 2^{\circ}\text{C}$  pour les deux appareils utilisés.

### III.3 Analyse Thermo- Gravimétrique (ATG)

L'ATG est une technique dans laquelle la variation de masse d'un échantillon est enregistrée en fonction du temps ou de la température, alors que la température est elle-même programmée. Les pertes ou gains de masse peuvent ensuite être reliés à des phénomènes physico-chimiques. Par exemple, une désorption, une évaporation, une sublimation ou une décomposition, se produisent lorsque  $\Delta m < 0$ . A l'inverse, il y aura un gain de masse lors de l'oxydation ou de la chloration d'un composé.

Les analyses thermogravimétriques menées dans le cadre de ces travaux ont porté essentiellement sur des poudres issues des gels obtenus lors des synthèses sol-gel (chapitre III.1). L'appareil utilisé est un modèle SETARAM TGA 92.16.18 muni d'un contrôleur CS92, d'une balance à fléau, et de 2 fours (un pour l'échantillon et l'autre pour la référence). Les creusets « Echantillon » et « Référence » sont suspendus dans ce modèle et la poussée d'Archimède est compensée [6]. Le couplage de cet équipement avec l'ATD permet de fournir des informations complémentaires qui sont utiles pour attribuer les différents phénomènes physico-chimiques qui se produisent lors des variations de masse des échantillons. La rampe

de montée en température pour toutes les mesures (sous air) réalisées est de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Les échantillons de poudre analysés ont une masse comprise entre 20 et 25 milligrammes. La précision de mesure de l'appareil est de  $\pm 0,1\mu\text{g}$ .

### III.4 Microscopie chauffante (« Hot Stage Microscopy »)

La microscopie chauffante (HSM) a permis d'observer directement l'évolution de la morphologie des verres en fonction de la température et du temps.

Le dispositif du microscope Hesse instrument EM 201-15 utilisé au laboratoire GHI d'Aachen est constitué de 3 éléments (figure II-5) : une source lumineuse (lampe halogène), un four tubulaire ( $T_{\text{max}}$  de  $1600^{\circ}\text{C}$  et rampe maximale de chauffe de  $80^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) et une caméra qui enregistre l'évolution de la silhouette de l'échantillon. Ces éléments sont montés sur un banc optique qui assure un alignement constant. Les données sont acquises et traitées par un logiciel informatique.

Les échantillons sous forme de pastilles cylindriques de poudre de verre (hauteur de 3mm et diamètre de 2mm) ont été déposés sur du platine afin d'éviter toute réaction chimique. L'ensemble a été introduit dans le four tubulaire où les traitements thermiques ont été réalisés sous air entre  $20^{\circ}\text{C}$  et  $1100^{\circ}\text{C}$  avec une rampe de montée en température de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Cet équipement permet d'évaluer la viscosité des verres sur une large gamme allant de la température d'écoulement à des températures proches de la  $T_g$ . En effet, en utilisant des verres de référence, il est possible d'associer des températures caractéristiques à des valeurs de viscosité [7]. Les températures caractéristiques obtenues à l'aide du microscope chauffant selon la norme DIN 51730 (1998-4) sont les températures de déformation (ou ramollissement)  $T_s$ , de sphère  $T_{SP}$ , de demi-sphère  $T_{HB}$  et d'écoulement  $T_F$ .

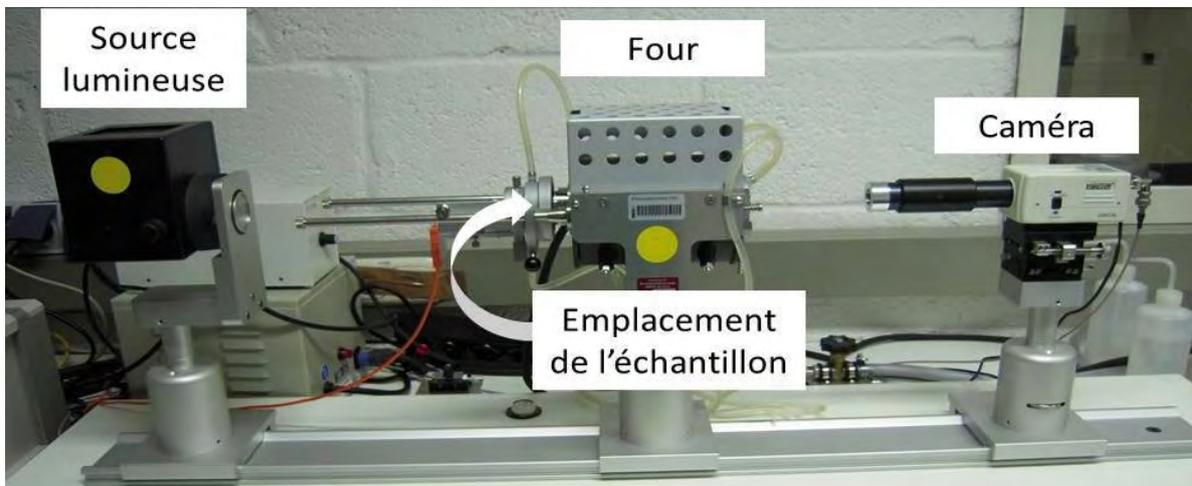
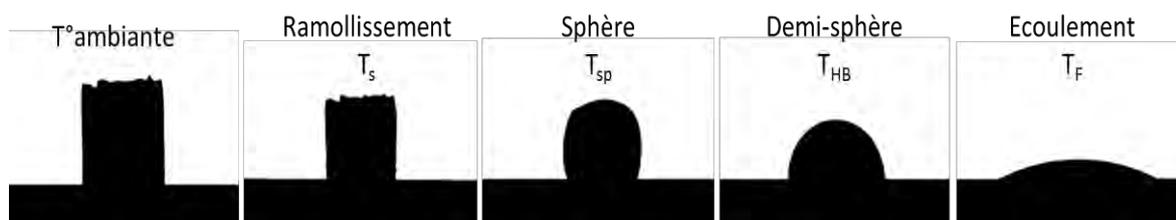


Figure II-5 : Photographie du dispositif expérimental de microscopie chauffante EMI 201-15 utilisé



*Figure II-6 : Différentes formes obtenues pour la détermination des températures caractéristiques par HSM sur un échantillon de poudre de verre (exemple sur l'échantillon de composition C2)*

La norme DIN 51730 (1998-4) tient compte de plusieurs facteurs décrivant l'évolution morphologique des pastilles : l'aire, la hauteur, le facteur de forme et les angles à la base et aux sommets des pastilles. Le facteur de forme correspond à la différence entre la silhouette observée et un demi-cercle « parfait ». A chaque température caractéristique correspond une morphologie particulière (figure II-6). Par exemple, en ce qui concerne la température de sphère, un des angles supérieurs doit être complètement arrondi et la hauteur de la pastille est égale à sa largeur.

Trois pastilles de chaque verre ont été analysées par HSM afin de vérifier la reproductibilité des résultats et d'estimer les erreurs de mesures sur les CTE, arrondies à  $\pm 0,5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ .

#### **IV. Fonctionnalités des verres de scellement**

Après avoir contrôlé les propriétés qui sont inhérentes aux matériaux vitreux élaborés, il est nécessaire de vérifier que ces verres répondent aux exigences de l'application SOFC en termes d'étanchéité, de réactivité chimique avec les autres composants, d'adhérence et d'isolation électrique. Lors de ces tests, des conditions identiques à une opération de scellement ou à l'utilisation d'une pile SOFC à haute température ont été appliquées. Les différentes mises en situation, complétées par des analyses usuelles (DRX et MEB), ont permis de comprendre les avantages ou les inconvénients des différents ajouts dans les compositions chimiques des verres.

En fin de thèse, il a été possible de réaliser des tests de cellules complètes scellées avec un verre optimisé. Les caractérisations électriques, réalisées au LEPMI en collaboration avec S. Georges et N. Bailly, sont décrites dans les derniers paragraphes de cette partie.

## IV.1 Tests d'adhérence

Considérant les problèmes de réactivité chimique entre les silicates de baryum et l'interconnecteur en acier des cellules SOFC, des tests d'adhérence ont été réalisés.

K41X	Fe	Cr	Si	Nb	Mn	Ni	Ti	Cu	P	C	Mo	V	N <sub>2</sub>
%massique	80,5	17,83	0,53	0,46	0,27	0,16	0,15	0,05	0,02	0,01	0,01	0,01	2.10 <sup>-4</sup>

*Tableau II-1 : Composition chimique de l'acier K41X fourni par ARCELOR MITTAL*

L'acier K41X est un acier à relativement bas coût avec une teneur en chrome de 17,8% massique, usuel pour des applications comme collecteur de courant SOFC à 700-800°C. Il a donc été choisi dans le cadre de nos travaux. De faibles additions de Si, Nb, Ni et Mn sont incluses dans cet acier (tableau II-1).

Les poudres d'oxydes calcinées à 850°C (chapitre III- 2.5) ont subi un traitement sous air à des températures comprises entre 1000°C et 1300°C. Les échantillons massifs obtenus ont été broyés. Des pastilles BAS ou BXAS (6mm de diamètre / 2 mm d'épaisseur) ont été mises en forme par pressage uniaxial. Un traitement thermique simulant un scellement à 900°C pendant 2 heures a été effectué sur des assemblages acier - pastilles – acier (plaques de 2 cm x 1 cm). Un poids de 15-20 g a été déposé sur chaque montage au cours des traitements. L'adhérence de ces pastilles avec l'acier a été ensuite évaluée à température ambiante.

## IV.2 Mesures des taux de fuites

### IV.2.1 A l'hélium

#### **IV.2.1.1 Préparation des échantillons**

La préparation des échantillons acier-verre-acier et les mesures de taux de fuites à l'hélium ont été réalisées avec l'aide de B. Cela et du Dr. Gross du FZ Jülich. Dans le but de contrôler les propriétés d'assemblage, des sandwichs acier-verre-acier ont été réalisés à l'aide du procédé établi par Gross et al. [8]:

- Des plaques d'acier K41X de 1,5 mm d'épaisseur ont été découpées en carrés de 50 x 50 mm. Un trou de 10 mm de diamètre a été percé dans la moitié des carrés d'acier K41X pour permettre de faire le test d'étanchéité.
- La surface des plaques a été nettoyée avec de l'éthanol.
- Une pâte de verre a été préparée de la manière suivante : la poudre de verre a été mélangée à une solution 95%éthylcellulose/5%terpineol (%volumique) dans les proportions respectives 85%mass./15%mass. afin d'obtenir une viscosité adéquate.

- La pâte de verre a été déposée sur la surface des plaques d'acier pleines (sans trous) à l'aide d'un robot muni d'une seringue. Un séchage à 80°C a été réalisé (figure II-7-a).

- Pour l'opération de scellement, un carré d'acier percé est placé sur les plaques d'acier où la pâte de verre a été déposée. Une charge de 400 g est appliquée sur ce montage qui va subir un traitement thermique (chapitres IV et V) sous air (figure II-7-b et II-7-c).

- Des traitements thermiques dénommés « vieillissements » (traitements de différentes durées à des températures utilisées lors du fonctionnement d'une pile SOFC) ont été effectués sous air sur certains assemblages afin d'observer l'évolution de l'étanchéité des assemblages (chapitres IV et V).

La rampe de montée et de descente en température, utilisée lors des opérations de scellement et de vieillissement, a été fixée à 2°C/min pour toutes les expériences menées.

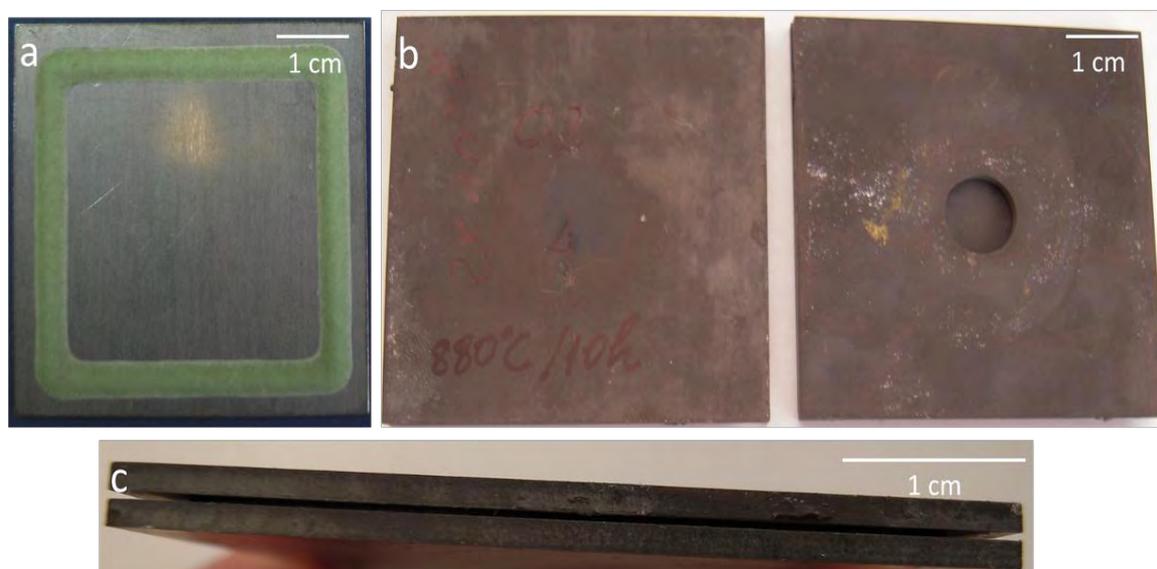


Figure II-7 : Préparation de sandwichs acier-verre-acier : a) Dépôt de la pâte, b) et c) Sandwichs après traitement thermique vus de dessus et en coupe

#### IV.2.1.2 Mesures d'étanchéité

L'étanchéité des assemblages a été contrôlée à température ambiante par détection de fuites d'hélium à une différence de pression de 1000 mbars à l'aide d'un équipement UL200 d'Inficon. Les sandwichs ont été accolés côté trou à la pompe à vide de l'appareil (figure II-8). De l'hélium a été ensuite projeté autour de l'échantillon en utilisant un pistolet. Un spectromètre de masse permet de reconnaître et de compter les particules d'hélium qui ont pénétré dans les échantillons scellés par le biais de l'équation suivante [9] :

$$q_L = \frac{\Delta(p \cdot V)}{\Delta t} \quad (\text{E2.4})$$



*Figure II-8 : Photographie de l'équipement de détection de taux de fuites d'hélium*

Dans l'expression (E2.4),  $q_L$  est le taux de fuites,  $p$  est la pression ou la variation de pression en mbar,  $V$  est le volume ou la variation de volume en litre et  $\Delta t$  correspond au temps de mesure en seconde. Dû aux unités utilisées pour les calculs, le taux de fuites  $q_L$  est exprimé en  $\text{mbar.l.s}^{-1}$ .

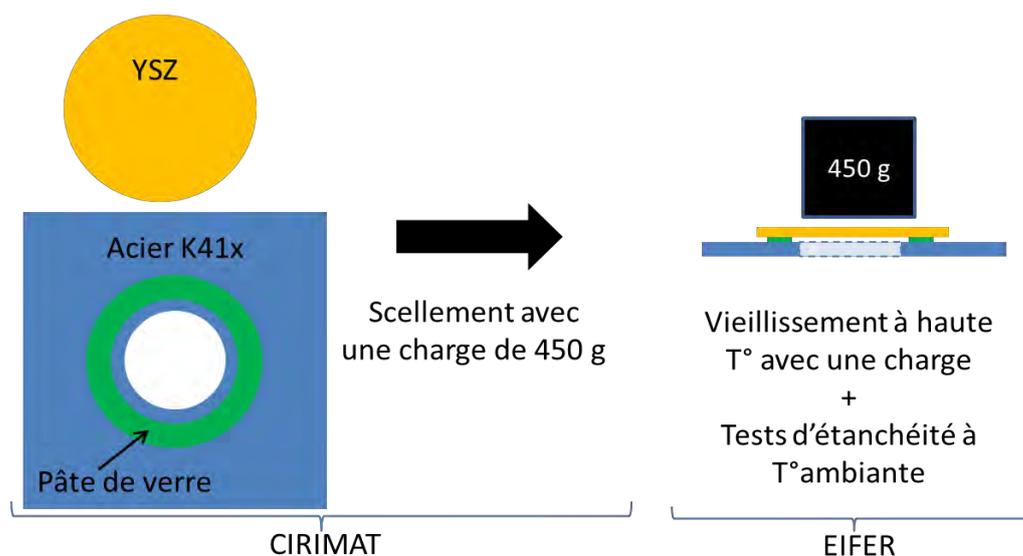
La limite de détection de l'appareil en « mode vide » est de  $5.10^{-11} \text{ mbar.l.s}^{-1}$ . Cependant, dans le cas des sandwichs simulant des scelllements SOFC, un taux de fuites d'hélium inférieur à  $10^{-7} \text{ mbar.l.s}^{-1}$  ( $10^{-8} \text{ Pa.m}^3.\text{s}^{-1}$ ) a été considéré suffisant pour que le verre assure l'étanchéité requise pour l'application.

## **IV.2.2 A l'hydrogène**

### **IV.2.2.1 Préparation des échantillons**

Les « sandwichs » acier-verre-acier préparés à Aachen ont été soumis à des traitements thermiques simulant un scellement suivi d'un vieillissement de courte durée sous air. L'étanchéité des assemblages a été évaluée par un test de détection de fuites d'hydrogène au centre d'EIFER à Karlsruhe. Des vieillissements de plus longues durées sous atmosphère oxydante ont également été effectués sur ces types d'échantillons. Les résultats de tous les tests d'étanchéité à l'hélium, l'hydrogène et l'air sont présentés dans les chapitres IV et V.

Des assemblages acier-verre-8YSZ ont été réalisés au CIRIMAT afin de mener des tests d'étanchéité sous atmosphère réductrice  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  (EIFER). La figure II-9 présente un schéma des travaux de préparation effectués. Les nouveaux « sandwichs » ont été préparés selon un protocole semblable à celui utilisé à Aachen.



*Figure II-9 : Protocole de préparation des assemblages acier-verre-8YSZ aux tests d'étanchéités (H<sub>2</sub> et air)*

Cependant, il y a quelques différences notables qui existent entre les 2 préparations :

- Toutes les plaques d'acier ont été prédécoupées en carrés de 30x30 mm puis percées d'un trou central de 10 mm de diamètre.

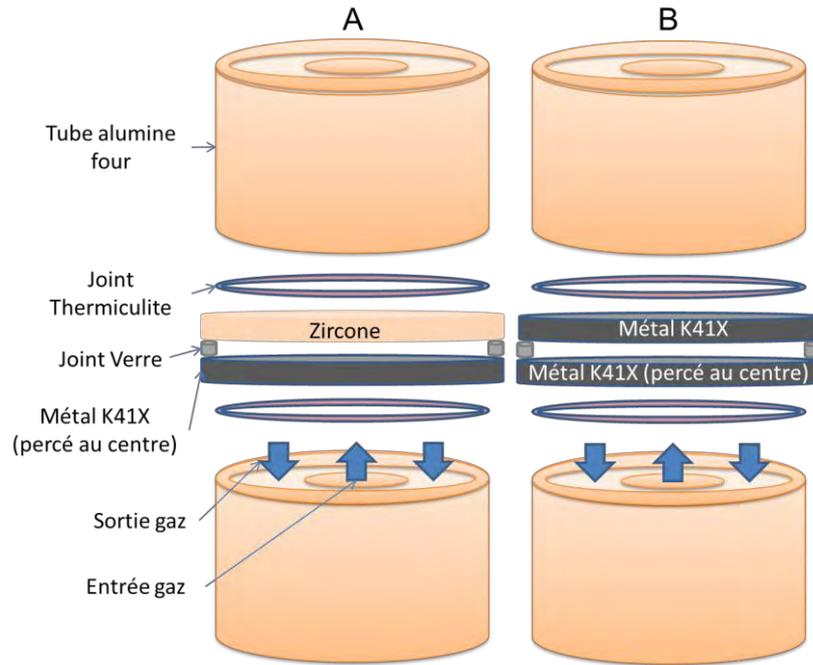
- La pâte de verre a été préparée de façon similaire mais déposée manuellement sur les plaques d'acier à l'aide d'une seringue en décrivant un cercle d'environ 16-20 mm de diamètre autour du trou central. Cette pâte a une épaisseur inférieure à 5 mm.

- Une pastille de 8YSZ de 19 mm de diamètre a été déposée sur la pâte de verre séchée et polie (surface plane pour que la pastille soit stable). Une charge de 200 g est appliquée sur ce montage qui va subir des traitements thermiques identiques à un scellement et des vieillissements à hautes températures.

Les assemblages acier-verre-8YSZ ont été scellés avec un traitement thermique optimisé sous air. Le test de vieillissement des montages a été réalisé dans un four tubulaire de 5 cm de diamètre sur une longue durée et sous atmosphère 40% H<sub>2</sub>/60% H<sub>2</sub>O.

#### **IV.2.2.2 Mesures d'étanchéité**

Les tests d'étanchéité à l'hydrogène ont été réalisés à température ambiante et sous pression atmosphérique sur une partie des assemblages acier-verre-acier (tests de longues durées) et sur tous les sandwichs acier-verre-YSZ. La masse appliquée pour l'étanchéité est d'environ 8 kg. Selon l'étalement du joint en verre durant les traitements thermiques antérieurs, la pression exercée sur le joint a donc été différente. Néanmoins, la pression exercée sur les joints a été supérieure à la pression exercée sur un joint de scellement dans un stack SOFC (pression <35kPa [10]) et aucun assemblage n'a été endommagé lors de ces tests.



*Figure II-10 : Configurations A et B des tests d'étanchéités à l'hydrogène et à l'air menés sur différents assemblages*

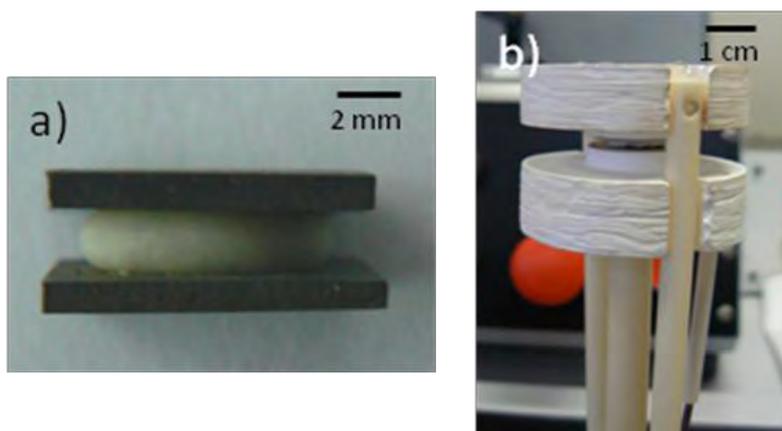
Le détecteur d'hydrogène est un EX METER II de la marque MSA AUER. Il permet de mesurer le flux d'hydrogène en entrée et en sortie du montage utilisé qui est présenté sur la figure II-10. Les deux configurations A et B correspondent respectivement aux tests réalisés sur les assemblages acier-verre-acier et acier-verre-8YSZ. Des joints en Thermiculite ont été utilisés pour faire l'étanchéité entre les tubes en alumine et les échantillons.

### IV.3 Mesures électriques

#### IV.3.1 Résistivité électrique des verres à haute température

##### ➤ Préparation

Des assemblages acier-verre-acier ont été réalisés dans le but de mesurer la résistivité électrique des verres à haute température. Des pastilles de poudre de verre (diamètre de 6mm et hauteur de 2-2,5 mm) des compositions chimiques sélectionnées pour effectuer ces tests ont été placées entre 2 plaques d'acier K41X de 10 mm x 10 mm. Une charge de 60 grammes a été appliquée sur les assemblages lors d'un traitement thermique simulant une opération de scellement. Les dimensions des pastilles au centre des assemblages ont été mesurées à l'aide d'un pied à coulisse (diamètre) et d'un microscope optique numérique (épaisseur moyenne du joint entre les 2 plaques d'acier) après le traitement thermique (figure II-11-a).



*Figure II-11 : Photographies a) d'un assemblage acier-verre-acier après un traitement thermique de scellement et b) de la cellule de mesure de l'appareil*

Un équipement de mesure d'impédance muni d'un four pour des applications hautes températures commercialisé par Material Mates et de référence 1KB-1600-2-GX a été utilisé afin d'évaluer la résistivité électrique des assemblages à 700°C. Les assemblages ont été mis entre 2 collecteurs de courant en platine dans la partie centrale de la cellule de mesure (figure II-11-b).

#### ➤ Principe des mesures d'impédance

La spectroscopie d'impédance complexe est une technique qui consiste à utiliser la réponse d'un système électrochimique lorsqu'une perturbation alternative de fréquence variable et d'amplitude constante autour d'un point de fonctionnement stationnaire lui est appliquée. L'impédance électrique  $Z(\omega)$  d'un élément de circuit est le rapport de la tension sinusoïdale appliquée de faible amplitude  $U(\omega) = U_0 \exp(i\omega t)$  au courant résultant  $I(\omega) = I_0 \exp(i\omega t + \varphi)$  (loi d'ohm en mode alternatif  $U(\omega) = Z(\omega).I(\omega)$ ).

$Z(\omega)$  est un nombre complexe représenté en coordonnées polaire par son module  $|Z|$  et sa phase  $\varphi$ . En coordonnées cartésiennes :  $Z(\omega) = \text{Re}(Z) + i \text{Im}(Z) = Z' + i Z''$  où  $\text{Re}(Z) = Z'$  et  $\text{Im}(Z) = Z''$  sont respectivement les parties réelle et imaginaire de l'impédance  $Z(\omega)$ .

Les relations entre les différentes grandeurs sont suivantes :

$$|Z|^2 = \text{Re}^2(Z) + \text{Im}^2(Z) = (Z')^2 + (Z'')^2$$

$$\varphi = \text{Arctan}(Z''/Z')$$

$$Z' = |Z| \cos \varphi$$

$$Z'' = |Z| \sin \varphi$$

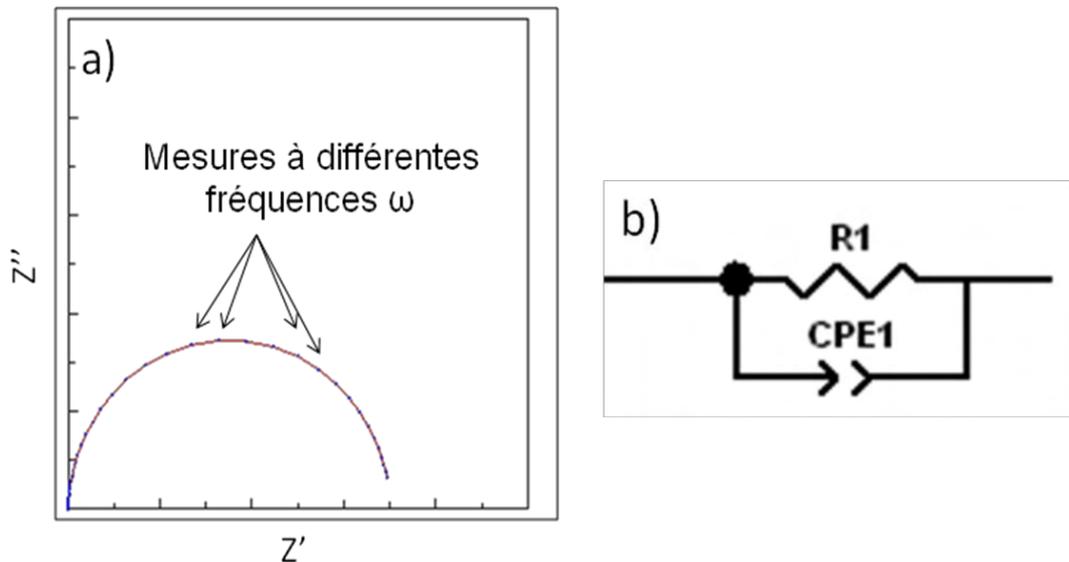


Figure II-12 : a) Diagramme de spectroscopie d'impédance électrochimique de Nyquist obtenu avec le logiciel Zview [12], b) Circuit équivalent utilisé lors de ces travaux

Si la pulsation  $\omega$  varie, l'extrémité M du vecteur d'impédance  $Z$  décrit une courbe caractéristique du système étudié dans le plan complexe. Pour chaque pulsation  $\omega$ , l'impédance du système est mesurée. Un diagramme d'impédance complexe est obtenu en réalisant une série de mesures à différentes pulsations (exemple en figure II-12a) [11].

#### ➤ Approximations des calculs

Dans cette étude, seule la représentation dans le plan complexe de Nyquist où  $-\text{Im}(Z) = f(\text{Re}(Z))$  a été utilisée (figure II-12a). Lors des tests, nous avons considéré que la résistance de l'acier est négligeable par rapport à la résistance des assemblages (rapport acier/assemblage = 1/10000). Par conséquent, les résistances des assemblages correspondent approximativement aux résistances respectives des verres qui ont servi aux assemblages acier-verre-acier. Les logiciels de mesure et de calcul Zplot et Zview ont été utilisés pour les expérimentations [12].

Les systèmes sont assimilés à des circuits équivalents afin de pouvoir analyser les mesures. Dans notre cas, le système est composé d'une seule résistance. Cependant, pour rendre compte des données expérimentales, et notamment du fait que les arcs de cercles obtenus n'étaient pas centrés sur l'axe  $Z'$ , un dipôle CPE (Constant Phase Element) a été mis en parallèle lors des simulations de calculs dans Zview (figure II-12b). Le CPE est composé de 2 paramètres : une pseudocapacité  $Q$  (exprimée en  $F \cdot s^{1-n}$ ) et un exposant  $n$ . En tenant compte de la capacité du système, des valeurs de résistance plus proches de la réalité ont été obtenues.

La résistivité électrique  $\rho$  (en  $\Omega \cdot \text{cm}$ ) des assemblages a été déduite de la relation :

$$\rho = R \cdot S / L$$

où  $R$  est la résistance en Ohm ( $\Omega$ ),  $S$  est la surface des pastilles de verre ( $\text{cm}^2$ ) et  $L$  correspond à l'épaisseur des pastilles (cm).

#### **IV.3.2 Obtention de courbes de polarisation sur des cellules SOFC**

Des tests électriques ont été réalisés au LEPMI sur des cellules scellées avec un verre commercial et avec un verre optimisé issu de nos travaux. Les résultats de ces tests sont présentés à la fin du dernier chapitre.

La mesure de la tension en circuit ouvert (OCV) d'une pile SOFC est directement liée à la qualité de l'étanchéité fournie par les verres de scellement utilisés. Plus un scellement sera étanche, plus la tension en circuit ouvert sera proche de la force électromotrice théorique ( $f_{em}$ ) de la pile (1,23V à 25°C). Les pertes ohmiques dues à l'électrolyte et les surtensions aux bornes de la pile diminuent légèrement la tension en circuit ouvert. Une OCV de plus de 1V permet généralement de considérer que la cellule est étanche.

Des courbes de polarisation ont été réalisées pour évaluer les performances électriques des cellules mises en forme avec les différents verres. Ces courbes ont été reproduites « manuellement » en diminuant le potentiel à partir de la  $f_{em}$  des cellules jusqu'à  $U = 0,3-0,4V$ . Un temps de 30 secondes environ à chaque potentiel imposé a été nécessaire pour pouvoir stabiliser le courant débité par les cellules.

La puissance délivrée par les cellules a été déduite de la relation  $P = U \times I$ . Cependant, nous avons calculé la densité de puissance car celle-ci permet de comparer les performances électriques des cellules sans tenir compte de la dimension des surfaces actives. Elle est donnée par la relation :  $P = U \times j$ , où  $j$  correspond à la densité de courant ( $A/\text{cm}^2$  ou  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ).

Des mises sous polarisation à une tension constante à 0,5V ou 0,6V ont permis de comparer les courants débités au cours du temps par les cellules utilisées dans des conditions de fonctionnement SOFC. L'équipement utilisé lors de ces mesures électriques est constitué d'une interface électrochimique Solartron SI1287 couplée à une interface de réponse SI1250.

Les caractérisations électriques ont été stoppées lorsque la dégradation des performances électriques des cellules a été constatée.

## Références

- [1] Site internet du service d'analyse du CNRS  
<http://www.sca.cnrs.fr/>  
Mise à jour le 13 décembre 2012
- [2] H. Paqueton, J. Ruste,  
*Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement*  
Techniques de l'ingénieur 865v2, 2006
- [3] N. Broll  
*Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X*  
Techniques de l'ingénieur 1080, 1996
- [4] Site internet de SETARAM  
<http://www.setaram.com/SETSYS-Evolution-TMA-Accessories.htm>  
Mise à jour le 11 décembre 2012
- [5] S. Gutierrez,  
" *Introduction aux méthodes d'analyse thermique* "  
Thèse de doctorat, LCG/CCM/IMSI/UCES, 2004
- [6] J.L. Daudon,  
*Thermogravimétrie*  
Techniques de l'ingénieur 1260, 2001
- [7] M.J. Pascual, A. Duran, M.O. Prado  
*A new method for determining fixed viscosity points of glasses*  
Physics and Chemistry of Glasses 46, Issue 5, 512-520, 2005
- [8] S.M. Gross, T. Koppitz, J. Rimmel, J.-B. Bouche and U. Reisgen,  
*Joining properties of a composite glass-ceramic sealant*  
Fuel Cells Bulletin, 12-15, 2006
- [9] J.C. Payao, W. Schmidt, G. Schroeder,  
*Fundamentos de ensaio de vazamento e estanqueidade*  
Forschungszentrum Juelich GmbH, Germany, ISBN-10: 3-89336-278-9, 2000
- [10] M.K. Mahapatra, K. Lu  
*Glass-based seals for solid oxide fuel and electrolyzer cells – A review*  
Materials Science and Engineering R 67, 65-85, 2010
- [11] C. Déportes, M. Duclot, P. Fabry, J. Fouletier, A. Hammou, M. Kleitz, E. Siebert,  
*Electrochimie des solides*  
EDP Sciences, chap 2, 156, 1994
- [12] Site internet de ZView software, Scribner Associates,  
[www.scribner.com](http://www.scribner.com)  
Mise à jour le 11 décembre 2012



# **Chapitre III**

## **Elaboration de verres BXAS par voie sol-gel**



Comme cela a été décrit dans le précédent chapitre, les compositions chimiques BXAS (X= CaO, MgO, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ont fait l'objet de nombreuses études en tant que verres de scellement pour piles SOFC. Ces vitrocéramiques ont les propriétés requises en termes d'adhérence, de CTE, de température de transition vitreuse, de résistance mécanique, d'inertie chimique vis-à-vis des autres composants de la pile et de durabilité à haute température. Dans le cadre de notre étude, nous avons mis en œuvre la voie sol-gel afin d'élaborer ce type de matériaux. Ce procédé en voie humide, parmi les nombreux avantages qu'il propose, permet de réaliser des verres homogènes à l'échelle nanométrique et d'abaisser les températures d'élaboration des matrices amorphes. Dans ce chapitre, une description des différentes étapes qui ont permis d'optimiser l'élaboration de verres BXAS par voie sol-gel est présentée.

## I. Elaboration de matériaux BAS par voie sol-gel

### I.1 Choix des précurseurs

#### I.1.1 Analyse de données pré-existantes

Dans la littérature, peu de gel ou de verres BAS (BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>) ont été élaborés par voie sol-gel. Les précurseurs les plus utilisés pour former BaO dans ces verres sont l'acétate de baryum Ba(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> [1-3] et le carbonate de baryum BaCO<sub>3</sub> [4-5]. Un protocole en 3 étapes détaillées a été décrit par Tredway et al. en utilisant l'acétate de baryum et l'ASB en tant que précurseur d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [1]. De l'acide chlorhydrique en faible quantité et de l'acide acétique sont utilisés pour catalyser la réaction d'hydrolyse du TEOS et de l'ASB. L'acide acétique, bien qu'il soit un acide plus faible que l'acide chlorhydrique, a des groupements acétyl qui s'éliminent à plus basses températures lors d'un traitement thermique [1]. Il permet aussi d'obtenir des temps de gélification plus courts que certains acides forts à cause d'un mécanisme réactionnel différent (substitution anionique du radical acétyl [6]). Cependant, un contrôle du pH du sol est nécessaire car l'acétate de baryum est peu soluble en milieu alcoolique. Un pH situé de 3-4 dans le cas d'un mélange H<sub>2</sub>O/acétate de baryum/acide acétique permet d'éviter ainsi la formation de certains précipités lorsqu'on ajoute ce mélange au TEOS déjà partiellement hydrolysé [1].

Eléments	Nitrates	Acétates	Oxydes	Carbonates	Chlorures
<b>Ba</b>	87	<b>588</b>	34,8 (BaO)	0,02	587 (hydraté)
<b>Al</b>	<b>637</b>	Peu soluble	Insoluble	/	699

Tableau III-1 : Solubilité (en g/L) de quelques précurseurs dans l'eau à 20°C [7]

D'autres acides tels que l'acide fluorhydrique peuvent favoriser la formation de phases monocliniques  $BaAl_2Si_2O_8$  qui sont défavorables pour l'obtention de matériaux avec des coefficients d'expansion thermique (CTE) élevés. Par conséquent, l'acide fluorhydrique ne peut pas être utilisé pour la synthèse de matériaux BAS ayant pour but une application de ce type [2]. Il faut aussi éviter des composés tels  $Li_2O$  qui sont des agents nucléants qui promeuvent la transformation de phase hexacelsian  $\rightarrow$  monocelsian [3].

Le  $BaCO_3$  a été employé avec succès pour élaborer des verres BS [4] par voie sol-gel ou des matériaux BAS par voie citrate [5]. Ce composé a une solubilité faible dans l'eau en comparaison à l'acétate de baryum (tableau III-1) qui est la forme de sel de baryum la plus soluble. Cependant, la solubilité de ce composé augmente fortement en milieu acide ( $\sim 310$  g/L à  $20^\circ C$  dans une solution acidifiée avec un pH proche de 4).

Afin de faire un choix pertinent des précurseurs de 3 éléments essentiels aux futurs verres ( $BaO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ), plusieurs synthèses par voie sol-gel ont été réalisées. L'objectif a été d'obtenir des sols sans précipités et des gels homogènes sans séparation de phases. Pour les raisons évoquées précédemment, l'acide acétique a été utilisé lors des synthèses. Le précurseur de  $SiO_2$  choisi dans le cadre de ces travaux est le TEOS (chapitre I). Les solubilités respectives de plusieurs sels d'aluminium et de baryum sont présentées dans le tableau III-1. Les chlorures, bien que solubles ont été évités afin de ne pas avoir de pollution aux ions chlorures dans les verres. Ces ions sont susceptibles d'entraîner des dégradations non contrôlées dans les verres pour lesquels il serait nécessaire d'utiliser des traitements thermiques à plus haute température ( $>1000^\circ C$ ) afin de pouvoir les éliminer [1]. Les oxydes de baryum et d'aluminium n'ont pas été utilisés car ils étaient peu solubles dans l'eau. Les nitrates de baryum et acétates d'aluminium n'ont pas été retenus pour des raisons similaires. Par conséquent, l'utilisation d'acétate de baryum  $Ba(CH_3COO)_2$  et de carbonate de baryum  $BaCO_3$  pour l'obtention de gels homogènes a été étudiée. L'aluminium a été inséré sous la forme de nitrate  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  et d'alcoxyde métallique ASB.

### **I.1.2 Précurseurs de BaO**

Le protocole de synthèse décrit en figure III-1 a été utilisé pour l'obtention des xérogels. Le TEOS a été pré-hydrolysé à  $60^\circ C$  afin d'accélérer la cinétique de la réaction d'hydrolyse.



*Figure III-1 : Protocole initial de synthèse des gels BS, AS et BAS*

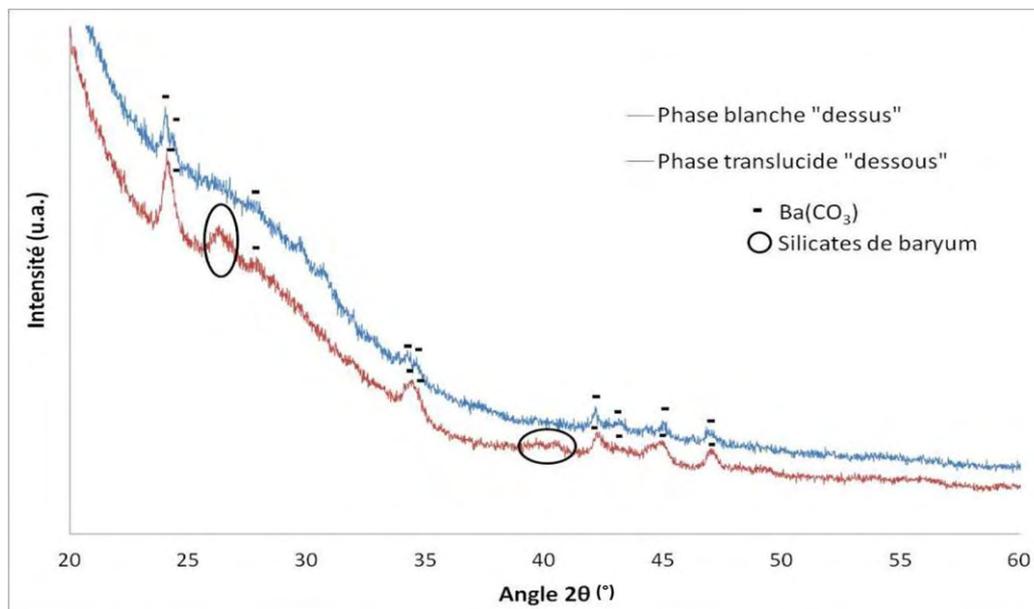
Réf.	Précurseurs (Ordre d'ajout)	Catalyseur	W	R	Température (°C)	Formulations théoriques (%mol)
<b>BS1</b>	TEOS, BaCO <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> COOH	42	4	60	50SiO <sub>2</sub> -50BaO
<b>BS2</b>	TEOS, BaCO <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> COOH	6	1,1	60	85SiO <sub>2</sub> -15BaO
<b>BS3</b>	TEOS, BaCO <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> COOH	11	1,1	60	85SiO <sub>2</sub> -15BaO
<b>BS4</b>	TEOS, Ba(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> COOH	6	1,1	60	85SiO <sub>2</sub> -15BaO
<b>AS1</b>	TEOS, Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ,9H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> COOH	4	0,1	60	95,2SiO <sub>2</sub> - 4,7Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>AS2</b>	TEOS, Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ,9H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> COOH	3	0,2	60	90,9SiO <sub>2</sub> -9,1Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>BA<sub>Nit</sub>S3</b>	TEOS, Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ,9H <sub>2</sub> O, Ba(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> COOH	11	1,1	60	66,6SiO <sub>2</sub> -3,3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 30BaO
<b>BA<sub>Nit</sub>S4</b>	TEOS, Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ,9H <sub>2</sub> O, Ba(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> COOH	11	1,1	20	66,6SiO <sub>2</sub> -3,3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 30BaO
<b>BA<sub>Nit</sub>S5</b>	TEOS, Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ,9H <sub>2</sub> O, Ba(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> COOH	11	1,1	40	66,6SiO <sub>2</sub> -3,3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 30BaO
<b>BA<sub>ASB</sub>S1</b>	TEOS, ASB, Ba(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> COOH	20	3,8	60	66,6SiO <sub>2</sub> -3,3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 30BaO

*Tableau III-2 : Synthèses avec différents précurseurs et différents paramètres*

Toutes les synthèses par voie sol-gel réalisées pour évaluer les effets des précurseurs sur l'obtention de gels homogènes sont regroupées dans le tableau III-2. Les taux d'hydrolyse W et de complexation R correspondent aux ratios définis dans le chapitre I.

BaCO<sub>3</sub> a fait l'objet des premiers essais. Après une pré-hydrolyse du TEOS pendant 2 heures (W=1), le BaCO<sub>3</sub>, dissous dans l'eau et l'acide acétique, a été ajouté. Aucun précipité n'a été formé lors des ajouts dans les sols BS1, BS2 et BS3. Cependant, lors de la transition sol-gel dans une étuve à 80°C, 2 phases sont apparues dans le gel. Après une calcination à 700°C, il a été constaté par diffraction des rayons X que la phase opaque (blanche) supérieure du gel était composée uniquement de BaCO<sub>3</sub> alors que la phase inférieure était constituée de BaCO<sub>3</sub> et de silicates de baryum (xérogel BS2 sur la figure III-2). Une analyse thermogravimétrique a démontré que la perte de masse de la phase supérieure était moins importante (18,7% massique) que celle de l'autre phase (28% massique) à 600°C. Cela est dû à une réaction moins exothermique à cause d'un déficit en alcoxyde de silicium dans la phase

supérieure. Un apport en eau plus important (BS3) ne permet pas de dissoudre intégralement le carbonate de baryum. Par conséquent, les gels formés n'étant pas homogènes, le baryum sera mal réparti dans une future matrice vitreuse.



**Figure III-2 : Diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sur les 2 phases du xérogel BS2 calcinées à 700°C-2h**

Le xérogel BS4 obtenu, en utilisant  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  et en optimisant les taux d'hydrolyse  $W$  et de complexation  $R$ , est translucide et sans précipité visible à l'œil nu. Par conséquent,  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  sera le précurseur de  $\text{BaO}$  utilisé pour élaborer les futurs gels BAS.

### **1.1.3 Précurseurs d' $\text{Al}_2\text{O}_3$**

La synthèse de gels d'aluminosilicates à partir de nitrates d'aluminium a tout d'abord été réalisée. Les xérogels AS1 et AS2 obtenus sont parfaitement homogènes, sans aucun précipité visible, ni séparation de phases. De l'acétate de baryum a alors été ajouté lors d'une troisième étape après homogénéisation du mélange (quelques minutes). Un gel  $\text{BA}_{\text{Nit}}\text{S3}$  (où  $\text{A}_{\text{Nit}}$  identifie le précurseur nitrate d'aluminium) translucide a ainsi été obtenu (tableau III-2).

Afin d'évaluer l'influence de la température sur la synthèse, des sols  $\text{BA}_{\text{Nit}}\text{S4}$  et  $\text{BA}_{\text{Nit}}\text{S5}$  ont été préparés en réalisant la pré-hydrolyse du TEOS respectivement à 40°C et à 20°C. Des précipités blancs ont été formés dans les deux sols et se sont déposés au fond des récipients. Il a été constaté que plus la température de synthèse est basse, plus la quantité de précipités est grande. En comparant les données issues de l'ATG sur les xérogels  $\text{BA}_{\text{Nit}}\text{S3}$  et  $\text{BA}_{\text{Nit}}\text{S4}$ , il a été observé qu'une autre perte de masse était présente au-dessus de 900°C pour le gel  $\text{BA}_{\text{Nit}}\text{S4}$  synthétisé à 40°C. Cette perte de masse a été associée à la dégradation des précipités blancs présents au sein de ce gel. Il a finalement été conclu qu'une température de 60°C était idéale pour réaliser la pré-hydrolyse du TEOS et éviter la formation de précipités.

Les xérogels AS1, AS2 et  $BA_{Ni}S3$  ont été broyés sous forme de poudres pour effectuer une analyse comparative par ATG (figure III-3). Les pertes de masse sont décalées à plus haute température pour le gel  $BA_{Ni}S3$ , ce qui peut être attribué à l'insertion du BaO dans la matrice gélifiée. En effet, à 300°C,  $BA_{Ni}S3$  a perdu 13% de sa masse initiale contre 22% pour AS2. La première perte de masse autour de 100-150°C pour AS1 et AS2 a été attribuée à l'évaporation de l'eau et de l'alcool encore présents dans les poudres de xérogels. La seconde perte de masse pour AS1 et AS2 se situe entre 250 °C et 400°C. Elle est due à la pyrolyse de groupements organiques résiduels. Ces hypothèses sont confirmées par la présence de pics endothermiques et exothermiques sur les ATD réalisées à partir des poudres AS2 et  $BA_{Ni}S3$  (figure III-4). Les pics endothermiques sont généralement dus à un changement de phase supposant une augmentation de l'énergie libre, ce qui est le cas pour une évaporation ou une sublimation. Les pics exothermiques sont, quant à eux, le résultat de réactions impliquant une baisse de l'énergie libre, comme la cristallisation ou la pyrolyse [1]. En comparaison, la première perte de masse pour  $BA_{Ni}S3$  se situe aux alentours de 100°C à 250°C. Elle correspond à l'évaporation du solvant et à la volatilisation d'espèces organiques formées au cours de la transition sol-gel et ayant une faible masse molaire (point confirmé par un pic endothermique sur la figure III-4). Il y a 2 autres pertes de masses importantes à 340-380°C et à 520-580°C. Ces pertes peuvent être identifiées comme étant le résultat d'une pyrolyse des groupements organiques résiduels ( $C_2H_5$ ,  $C_4H_9$ ...) présents au sein du xérogel.

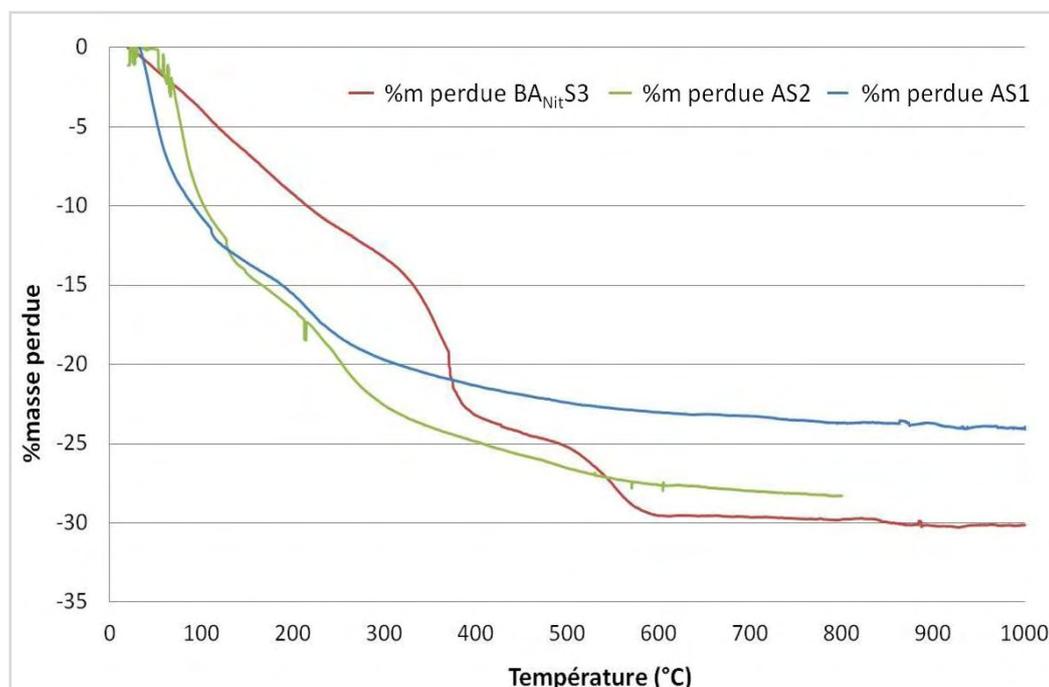


Figure III-3 : Pertes de masse des xérogels  $BA_{Ni}S3$ , AS1 et AS2 issues de l'ATG

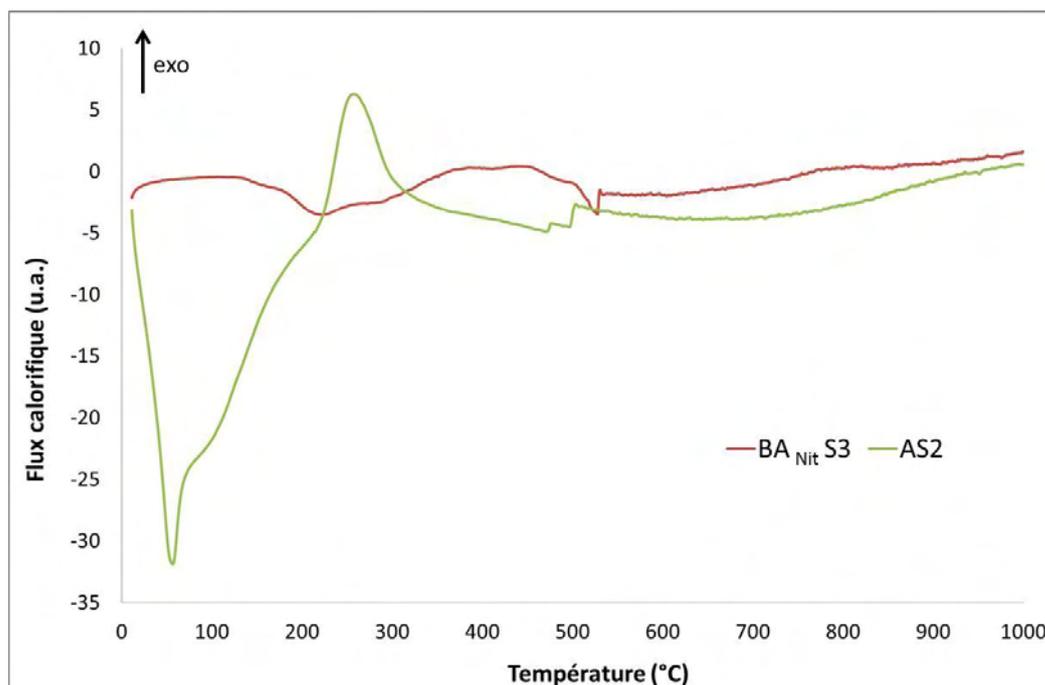


Figure III-4 : ATD réalisées sur les poudres AS2 et  $BA_{Nit}S3$  issues des xérogels

En parallèle, des synthèses ont été réalisées en utilisant de l'ASB comme précurseur d' $Al_2O_3$ . La température de synthèse a été fixée à  $60^\circ C$  afin d'augmenter la cinétique d'hydrolyse du TEOS. Le temps de cette réaction a été un critère déterminant pour éviter la formation de précipités due à la différence de réactivité chimique des alcoxydes de silicium et d'aluminium vis-à-vis de l'eau. Pour obtenir un gel  $BA_{ASB}S1$  en utilisant de l'ASB, le TEOS a d'abord été pré-hydrolysé pendant 2 heures dans un mélange EtOH/eau (1 : 1 : 10) à  $60^\circ C$  avant d'ajouter l'ASB mélangé dans de l'isopropanol (1 : 10). L'acétate de baryum dissous dans un mélange eau/acide acétique a été ajouté 12 heures plus tard afin que le mélange des alcoxydes puisse être homogène. Des précipités blancs se sont alors formés dans la solution (avec des rapports W et R de 13 et 2,2 respectivement) attestant de problèmes d'inhomogénéités. En utilisant une pré-hydrolyse de 3 heures et des paramètres W et R plus élevés, un gel translucide  $BA_{ASB}S1$  a été obtenu (tableau III-2).

La figure III-5 présente les résultats des ATG réalisées sur 2 xérogels (de même composition chimique théorique en oxydes) élaborés avec les 2 précurseurs d'aluminium cités. Il n'apparaît qu'une perte de masse due aux réactions de pyrolyse au sein du xérogel  $BA_{ASB}S1$  alors qu'il y en a deux successives pour le gel  $BA_{Nit}S3$ . La deuxième perte de masse de ce dernier correspond au dégagement d'oxydes d'azote dû à la décomposition des nitrates d'aluminium entre  $500$  et  $600^\circ C$ . De plus, il y a une faible perte de masse à  $850^\circ C$  sur le gel  $BA_{Nit}S3$ . Par conséquent, un oxyde d'aluminium pur est obtenu à plus basse température en utilisant de l'ASB.

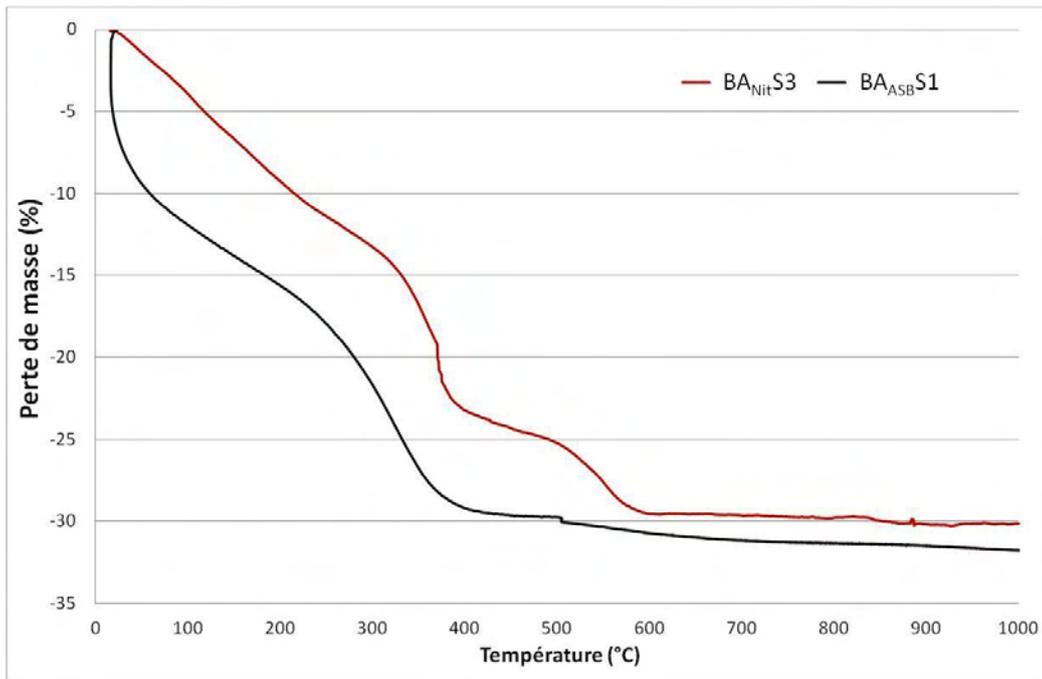


Figure III-5 : ATG réalisés sur les xérogels  $BAS1$  et  $BA_{Nit}S3$

Bien que des synthèses d'aluminosilicates de baryum soient réalisables à partir des 2 précurseurs d'aluminium testés, l'ASB a été sélectionné pour élaborer les futurs gels multicomposés. 2 raisons essentielles ont été mises en avant dans ce choix :

- Une poudre d'oxydes pure est obtenue à plus basse température avec de l'ASB.
- Les nitrates sont généralement utilisés pour l'introduction d'éléments des groupes I et III de la classification périodique car la solubilité de ces éléments est limitée dans les solvants alcooliques. L'aluminium ne fait pas partie de ces éléments. Le problème de l'utilisation de nitrates est une possible cristallisation durant le séchage du gel, ce qui implique une perte d'homogénéité (les ions ne sont pas distribués de façon homogène dans le réseau gélifié) [8].

## I.2 Synthèse et caractérisation de poudres d'oxydes BAS avec divers %BaO

Un des objectifs de l'étude des systèmes BAS a été d'optimiser le protocole expérimental et d'évaluer l'effet de la teneur en BaO sur le coefficient d'expansion thermique (CTE) des futurs matériaux développés. Cette donnée sera utile pour fixer les compositions chimiques des verres de scellement SOFC. La teneur en  $Al_2O_3$  des futures poudres d'oxydes a été fixée préalablement à 2,5% molaire car au delà de 5% molaire, ce composé ne permettait pas de ralentir la cinétique de dévitrification des verres BAS [9]. La teneur en silice constitue le complément des 2 autres oxydes.

### **1.2.1 Protocole de synthèse**

A partir des précurseurs choisis, des poudres d'oxyde BAS ont été obtenues à l'aide du protocole présenté sur la figure III-6.

Le TEOS, précurseur de  $\text{SiO}_2$  a été d'abord mis en solution dans de l'éthanol à  $60^\circ\text{C}$ . Une faible quantité d'eau ( $W=1$ ) a été ajoutée au mélange afin d'amorcer la réaction d'hydrolyse sous agitation à l'aide d'un barreau aimanté. Quelques gouttes d'acide chlorhydrique ont permis de catalyser la réaction. L'alcoxyde d'aluminium (ASB) mélangé à de l'isopropanol a été ajouté, à température ambiante, 3h après cette première étape. L'ordre d'ajout des alcoxydes est justifié par le fait que ceux-ci ont des réactivités chimiques différentes vis-à-vis de l'eau lors de l'étape d'hydrolyse. Il a été démontré que l'alcoxyde le plus réactif, dans ce cas précis l'ASB, devait être ajouté à l'alcoxyde le moins réactif déjà préhydrolysé, qui est ici le TEOS. Ce processus permet d'éviter des phénomènes de précipitation liés aux différentes vitesses d'hydrolyse des alcoxydes [10,11]. La solution obtenue était légèrement opaque (blanche) après ajout et se décolorait pour devenir claire 12 heures plus tard, signe d'une bonne homogénéisation du mélange. Dans un autre récipient, l'acétate de baryum était dissous dans de l'eau et de l'acide acétique afin d'avoir un pH acide plus proche du premier mélange. Ce nouveau mélange a été ajouté lentement au premier déjà obtenu, toujours sous agitation.

Les paramètres  $W$  et  $R$  ont été optimisés afin d'éviter les phénomènes de précipitation en solution. Les sols ont été mis dans une étuve à  $80^\circ\text{C}$  durant une journée afin de réaliser la transition sol-gel. Les gels translucides obtenus ont ensuite été séchés durant une à deux journées à  $80^\circ\text{C}$ . Ces xérogels ont ensuite été broyés et calcinés à haute température afin d'éliminer les résidus organiques présents. Les formulations théoriques des gels finaux et les paramètres de synthèse sont présentés dans le tableau III-3. Des gels homogènes ont été obtenus pour des teneurs en BaO comprises entre 15% et 46% molaire. Des petits précipités étaient présents dans le gel contenant 56%BaO avec des paramètres d'hydrolyse et de complexation élevés.

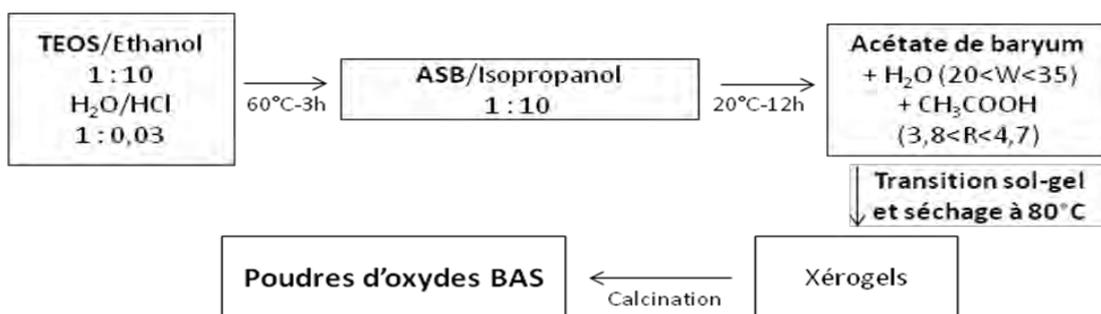


Figure III-6 : Protocole de synthèse des poudres d'oxydes BAS

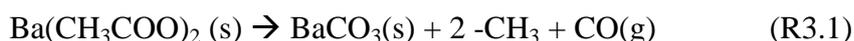
Réf.	Précurseurs (Ordre d'addition)	Catalyseur	W	R	Température (°C)	Formulations théoriques (%mol)
15%BaO	TEOS, ASB, Ba(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> COOH	20	3.8	60	82,1SiO <sub>2</sub> -2,6Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 15,3BaO
26%BaO	TEOS, ASB, Ba(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> COOH	20	3.8	60	71,8SiO <sub>2</sub> -2,6Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 25,6BaO
36%BaO	TEOS, ASB, Ba(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> COOH	20	4.7	60	61,4SiO <sub>2</sub> -2,6Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 36BaO
46%BaO	TEOS, ASB, Ba(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> COOH	25	4.7	60	51,3SiO <sub>2</sub> -2,6Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 46,1BaO
56%BaO	TEOS, ASB, Ba(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> COOH	35	5.5	60	41SiO <sub>2</sub> -2,6Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 56,4BaO

Tableau III-3 : Paramètres de synthèses des gels BAS en faisant varier la teneur en BaO

### **1.2.2 Détermination de la température de calcination pour l'obtention des poudres d'oxydes**

Pour tous les xérogels synthétisés, il n'y a plus de perte de masse à partir de 600°C. Ces résultats sont similaires à ceux de Tredway et al. qui avaient également fixé la température de palier de la calcination à 600°C [1]. Par conséquent, des calcinations à 600°C sur des durées de 2h à 4h ont été réalisées sur les poudres BAS issues des xérogels.

Une étude par diffraction des rayons X a mis en avant la présence de BaCO<sub>3</sub> (exemple avec le xérogel contenant 46% de BaO en figure III-7). Le BaCO<sub>3</sub> est un produit de décomposition de l'acétate de baryum qui se forme dès 400°C selon la réaction :



Le radical méthyle (-CH<sub>3</sub>) se transforme en méthane au contact de l'air. Dans le cas de synthèses par voie sol-gel de BaTiO<sub>3</sub> avec de l'acétate de baryum et un alcoxyde de titane utilisés comme précurseurs, le composé Ba(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> ne se dégrade pas jusqu'à 800°C-900°C [12]. De plus, les poudres que nous avons obtenues sont notamment de couleur noire, ce qui atteste de la présence de composés carbonés. Divers traitements thermiques ont été réalisés entre 700°C et 900°C afin d'éliminer ce composé pour obtenir des poudres d'oxydes pures. Pour le gel BAS contenant 15% de BaO, des diagrammes de diffraction des RX caractéristiques d'un composé amorphe ont été obtenus dès 700°C. Pour toutes les autres poudres issues des xérogels BAS, il a été nécessaire d'effectuer un traitement thermique à 850°C durant au moins 4h afin d'éliminer le BaCO<sub>3</sub>. Les poudres demeurent grisâtres, ce qui révèle la présence de carbone en faible proportion. Néanmoins, des ponts de frittage se

forment entre les grains à partir de 850°C (figure III-8). L'utilisation de températures plus élevées pour calciner les gels peut emprisonner le carbone au sein de la future matrice vitreuse au cours du frittage.

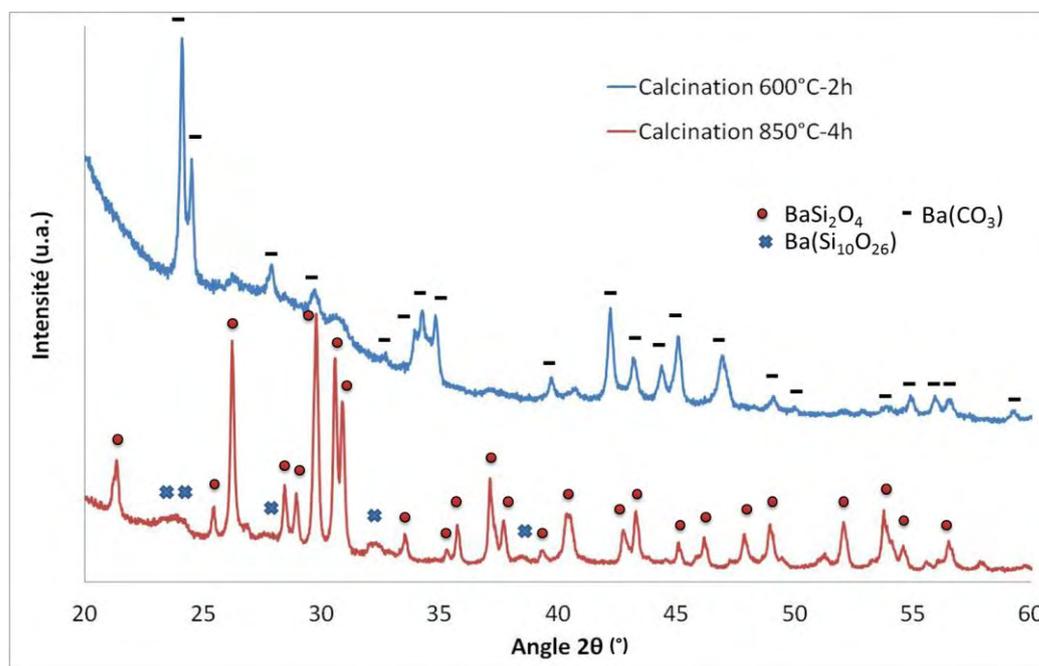


Figure III-7 : Diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sur le xérogel contenant 46%BaO calciné à différentes températures

En prenant en compte les différents problèmes cités, la température de calcination des poudres 15%BaO, 26%BaO, 36%BaO, 46%BaO et 56%BaO a été fixée à 850°C avec une durée de palier de 4 heures sous air. La rampe de montée en température utilisée est de 1,6°C/min, afin d'éliminer au mieux les résidus organiques.

### **1.2.3 Analyse de la structure et de la microstructure des poudres d'oxydes BAS**

La microstructure des poudres BAS issues des xérogels calcinés contenant 15% à 56 % de BaO a été observée par microscopie électronique à balayage. Ces poudres sont constituées de grains de 50-100 nm de diamètre. Des ponts de frittage se sont formés entre les grains durant la calcination à 850°C formant des agglomérats de 10 µm à 20 µm de diamètre (figure III-8).

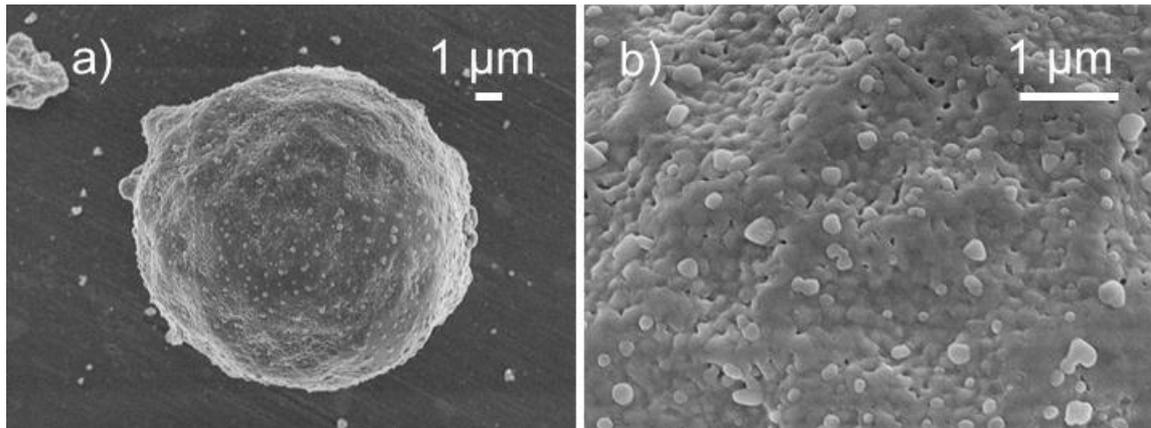


Figure III-8 : Microstructure de la poudre d'oxyde contenant 36%BaO après un traitement thermique à 850°C-4h : a) vue globale d'un agglomérat, b) grains au sein d'un agglomérat

Après calcination, les poudres d'oxydes ont été broyées à nouveau à l'aide d'un broyeur à boulets en agate. Une analyse par DRX a montré la présence de différentes phases cristallines au sein de ces poudres d'oxydes (figure III-9).  $Ba_2SiO_4$  est la phase majoritaire qui a été formée au sein de toutes les poudres indépendamment de la teneur en BaO. La présence d'une phase minoritaire  $Ba_6Si_{10}O_{26}$  a également été décelée dans les poudres contenant 26% à 46% de BaO. Enfin, du carbonate de baryum (forme witherite  $BaCO_3$ ) a été identifié dans la poudre contenant 56% de BaO. La présence des quelques précipités contenus dans le gel peut expliquer le fait que des résidus carbonés ne se dégradent pas de la même manière à haute température. Un traitement supplémentaire après broyage de la poudre à 900°C durant 2h a contribué à éliminer la witherite. La poudre contenant seulement 15% de BaO est amorphe.

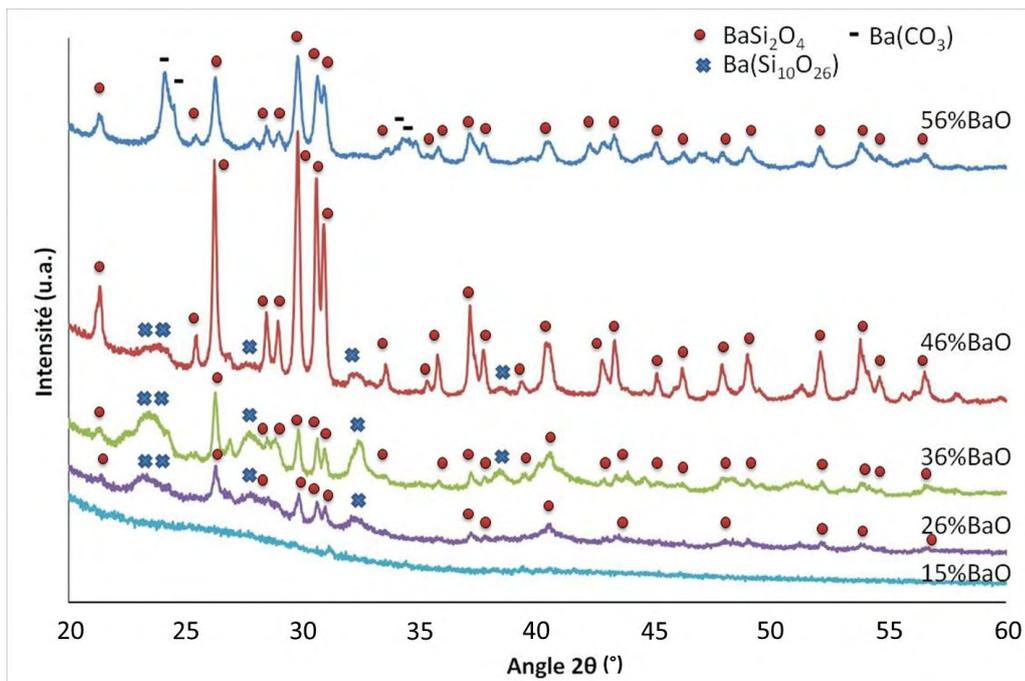


Figure III-9 : Diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sur les poudres d'oxydes calcinées à 850°C-4h

### I.3 Vers les verres BAS

#### I.3.1 Analyse de la microstructure et de la structure des matériaux BAS

Après l'obtention de poudres d'oxydes pures (calcinées et broyées), une étude des propriétés rhéologiques et thermomécaniques des systèmes BAS à haute température a été réalisée. Des pastilles de poudres d'oxydes de 6mm de diamètre et de 2 à 3 mm d'épaisseur ont été exposées à 3 températures différentes : 1000°C, 1150°C et 1300°C, durant 10 minutes (sur feuille de platine). La rampe de montée en température a été de 1,6°C/min.



*Figure III-10 : Photographies de pastilles de poudre d'oxydes contenant 36% de BaO traitées 10 minutes à différentes températures*

Il a été observé qu'un retrait correspondant au frittage des poudres commençait avant 1000°C et se déroulait jusqu'à 1150°C pour toutes les poudres contenant de 15% à 56% de BaO. A 1300°C, toutes les pastilles avaient une forme de goutte de couleur blanche avec un aspect très opaque (figure III-10).

Les micrographies obtenues sur ces pastilles (figure III-11) ont confirmé la présence d'une phase amorphe majoritaire et de nombreux cristaux de différentes formes. Une grande majorité des cristaux est de forme aciculaire de quelques  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et de 10 à 20  $\mu\text{m}$  de long dans les matériaux constitués de 46% et de 56% de BaO. Cette anisotropie de forme est caractéristique des cristaux de  $\text{BaSiO}_3$  [13]. Les matériaux obtenus sont très poreux, ce qui n'est pas favorable pour la réalisation de scellements étanches.

Les intensités des pics de diffraction sur les diffractogrammes (figure III-12) sont très faibles, ce qui atteste de la présence de phases cristallines minoritaires au sein de matrices amorphes. La proportion de phases amorphes augmente lorsque la teneur en BaO diminue. Ainsi aucune phase cristalline n'a été identifiée au sein du matériau contenant 15%BaO.

La stœchiométrie entre les oxydes de baryum et de silicium dans les phases cristallines identifiées par DRX est proportionnelle aux quantités de  $\text{SiO}_2$  et BaO utilisées pour élaborer les matériaux contenant 36% de BaO à 56% de BaO (tableau III-4). Par contre, la phase identifiée au sein du matériau avec une teneur de 26% en BaO n'a pas un rapport BaO/SiO<sub>2</sub> proportionnel au rapport BaO/SiO<sub>2</sub> des composés introduits initialement.

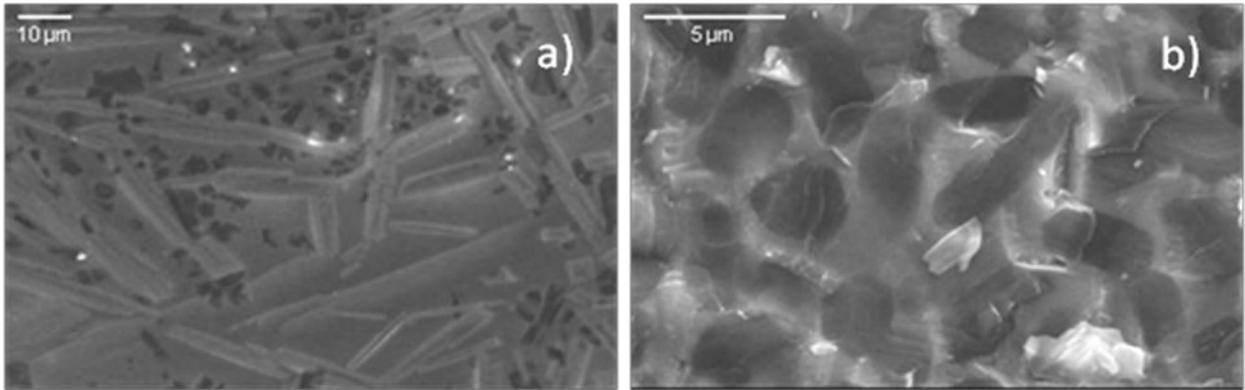


Figure III-11 : Micrographies des systèmes BAS ayant subi un traitement thermique de 1300°C-10 minutes : a) 46%BaO, b) 15%BaO

### **1.3.2 Propriétés thermomécaniques des matériaux formés**

Les propriétés thermomécaniques des matériaux BAS élaborés à 1300°C ont été évaluées par dilatométrie. Les CTE des matériaux BAS en fonction du pourcentage en BaO (% molaire) sont présentés sur la figure III-13. Une augmentation quasi-linéaire du CTE en rapport avec le pourcentage en BaO a été mise en évidence [14]. Cependant, le matériau contenant 26% de BaO a une dilatation plus importante que celui contenant 36% de BaO. En réalité, le CTE global des matériaux formés dépend fortement des phases cristallines présentes. En effet, le CTE augmente de façon quasi-proportionnelle au rapport BaO/SiO<sub>2</sub> contenu dans les phases cristallines des matériaux (tableau III-4). Les cristaux de silicates de baryum ont des CTE élevés qui modifient le CTE des pastilles formées. A titre d'exemple, le CTE de BaSiO<sub>3</sub> est de 12,5.10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> [14] et le matériau BAS qui contient ces cristaux (46%BaO) a un CTE mesuré à 12,3.10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>.

Echantillon	15%BaO	26%BaO	36%BaO	46%BaO	56%BaO
Phases cristallines majeures	/	Ba <sub>5</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>21</sub>	BaSi <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	BaSiO <sub>3</sub>	BaSiO <sub>3</sub> +Ba <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
BaO/SiO <sub>2</sub> des phases cristallines majeures	/	0,625	0,5	1	1 + 2
BaO/SiO <sub>2</sub> théorique initial	0,19	0,36	0,58	0,9	1,38

Tableau III-4 : Rapport BaO/SiO<sub>2</sub> des phases cristallines identifiées dans les poudres calcinées à 850°C et rapport BaO/SiO<sub>2</sub> théorique initial des oxydes introduits

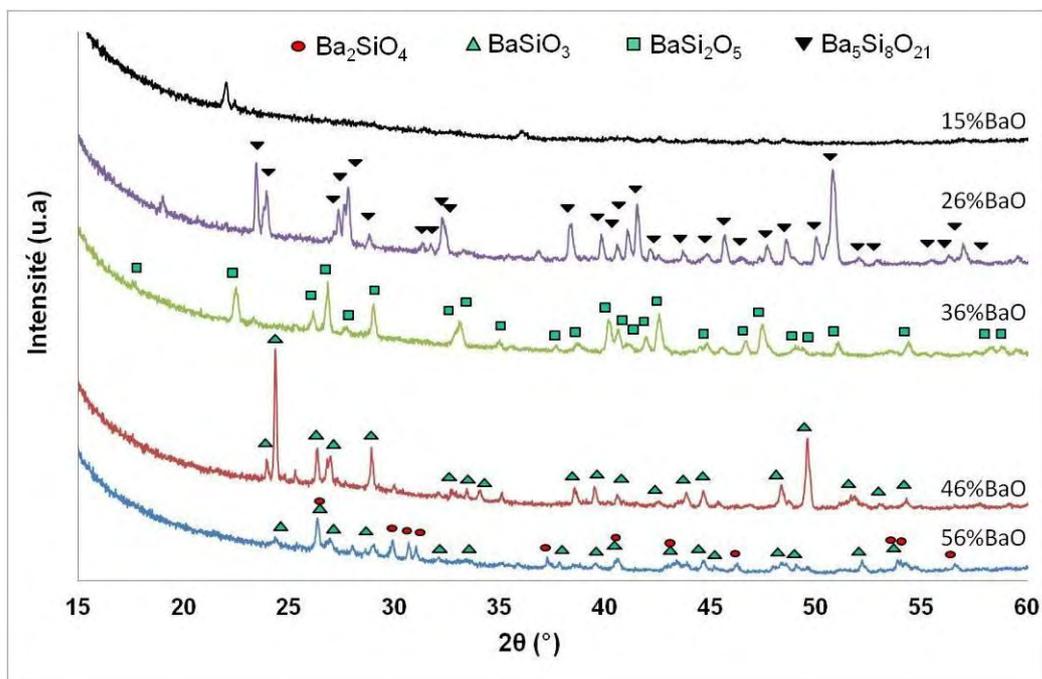


Figure III-12 : Diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sur les matériaux BAS élaborés à 1300°C

Les CTE de l'acier K41X et de l'électrolyte 8-YSZ (qui seront en contact avec le verre de scellement) sont respectivement de  $12,9 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$  et  $10,9 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$  dans l'intervalle 150-600°C. Des pastilles de 8YSZ denses à 96% ont été réalisées à l'aide d'une poudre commerciale Tosoh qui a subi une compression uniaxiale (400Mpa pendant 1 minute) puis un traitement thermique à 1550°C durant 2h. Les matériaux BAS qui ont une teneur en BaO comprise entre 26% et 46% molaire sont les plus adaptés dans le cadre d'une future application aux systèmes SOFC étant donné qu'ils ont des coefficients de dilatation similaires à ceux de 8YSZ et l'acier K41X à haute température.

### **1.3.3 Discussion**

Le taux de porosité a été estimé en calculant le rapport de la densité des matériaux obtenus sur la densité théorique des oxydes non cristallisés. Les matériaux BAS élaborés ont une porosité assez importante qui représente 25 à 55% de leur volume (figure III-13), ce qui confirme les observations microstructurales (figure III-11). Bien qu'importante, cette porosité influence peu les résultats obtenus sur les CTE des matériaux formés. En effet, il a été observé que les CTE de 2 pastilles ayant la même composition chimique et des taux de porosité différents sont proches (écart de quelques dixièmes en  $\text{K}^{-1}$ ). Les barres d'erreurs sur les taux de porosité sont de  $\pm 10\%$  compte tenu des erreurs de mesures sur le volume des gouttes.

La formation de matériaux BAS a constitué la première étape pour élaborer les futurs verres de scellement SOFC. Bien que les CTE des BAS formés soient en accord avec une

application SOFC, la porosité de ces matériaux ne permettra pas de réaliser l'étanchéité d'une cellule. Augmenter la température d'élaboration et le temps de palier à haute température permettrait d'obtenir des matériaux vitreux BAS étanches. Cependant, l'augmentation de la température d'élaboration n'est pas en accord avec le projet de fournir des matériaux élaborés par voie sol-gel à basse température. La solution envisagée pour diminuer la porosité et obtenir des matériaux vitreux adaptés à une telle application est d'ajouter de nouveaux éléments aux sols lors des synthèses et d'élaborer des verres avec des compositions chimiques voisines de celles réalisées par voie solide à haute température.

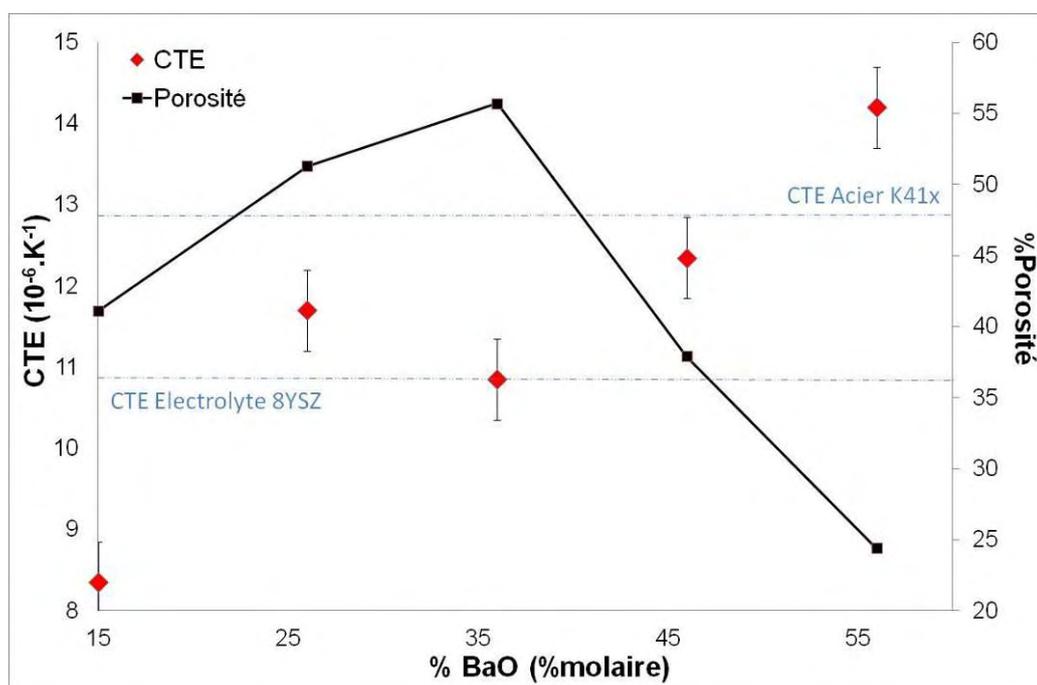


Figure III-13 : Evolution des CTE en fonction de la teneur en BaO (%molaire) et estimation de la porosité des systèmes BAS élaborés à 1300°C

## II. Optimisation du protocole expérimental avec l'addition d'oxydes modificateurs

Il est nécessaire de procéder à l'ajout de nouveaux additifs aux aluminosilicates de baryum pour élaborer des matériaux de scellement adaptés à une application SOFC. Des ajouts de MgO, CaO et B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permettent généralement de diminuer les températures caractéristiques des verres. Cette partie traite de l'incorporation de ces éléments au cours de la synthèse par voie sol-gel afin de former des gels puis des verres BXAS (X=CaO, MgO, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Des verres de différentes compositions chimiques ont été élaborés par voie sol-gel et la détermination de la température d'élaboration a fait l'objet d'une étude approfondie. La teneur en BaO idéale pour un système ternaire BAS se situant entre 26% et 46% mol. et compte tenu de

nouveaux éléments sont ajoutés pour former les futurs verres, la teneur en BaO a été fixé à 36% mol. afin d’obtenir des matériaux ayant des CTE adaptés à l’application SOFC.

## II.1 Choix des précurseurs

### II.1.1 Analyse de données préexistantes

Les solubilités des précurseurs envisagés pour l’incorporation des nouveaux éléments sont présentées dans le tableau III-5. L’utilisation de nouveaux alcoxydes comme précurseurs a été écartée à cause de la difficulté de réaliser des sols homogènes avec plusieurs alcoxydes qui ont des réactivités chimiques différentes vis-à-vis de l’eau.

Les oxydes de calcium et magnésium sont peu solubles ou insolubles donc inappropriés pour obtenir des sols homogènes. Par contre, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est assez soluble pour être dissous dans le sol en phase aqueuse. Les sels à base de chlorures, bien que solubles, doivent être évités pour les raisons déjà évoquées (Chapitre III-1.1.1).

Les nitrates de calcium et nitrates de magnésium sont les précurseurs les plus solubles. Ils peuvent être dissous plus facilement sans ajouter des quantités d’eau importante dans les solutions où la transition sol-gel est amorcée (hydrolyse-condensation du TEOS et de l’ASB). Les acétates de calcium et de magnésium sont un peu moins solubles mais peuvent constituer une alternative aux nitrates (cf tableau III-5).

Plusieurs problèmes existent néanmoins avec l’utilisation de précurseurs non- alcoxydes. Une perte d’homogénéité des gels obtenus peut ainsi être observée [11]. Des problèmes peuvent également être rencontrés quand la solubilité des acétates est limitée dans l’alcool. C’est le cas de Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> et de Ba(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> [1].

Eléments	Nitrates	Chlorures	Acétates	Oxydes
<b>Ca</b>	<b>2660 (tetrahydraté à 0°C)</b>	745	374 (à 0°C)	Peu soluble
<b>Mg</b>	<b>1250 (hexahydraté) Soluble (dihydraté)</b>	542,5	1200 (tetrahydraté)	Insoluble (MgO <sub>2</sub> ) Peu soluble (MgO)
<b>B</b>	/	/	/	<b>11 (à 0°C) 157 (à 100°C)</b>

*Tableau III-5 : Solubilité en g/L de quelques précurseurs dans l’eau (à 20°C si non précisé) [7]*

### II.1.2 Synthèses de systèmes multicomposés BXAS

Des synthèses par voie sol-gel ont été réalisées en ajoutant les précurseurs de CaO, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et MgO et en modifiant le protocole utilisé pour les systèmes ternaires BAS (figure III-6). Les précurseurs de calcium et de magnésium ont été incorporés dans les sols sous forme de nitrates ou d'acétates alors que le B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été introduit directement sous sa forme oxyde. Ces derniers ont été dissous dans l'eau et l'acide acétique, en même temps que l'acétate de baryum, puis ajoutés au mélange des 2 alcoxydes de silicium et d'aluminium. Le tableau III-6 récapitule les différentes synthèses avec leurs paramètres respectifs et la description visuelle des gels.

Ref.	Composition visée + 2,6 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%molaires)	W	R	Spécifications gel
B1	36BaO-5,1B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -56,3SiO <sub>2</sub>	30	2	gel homogène
B2	36BaO-10,3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -51,2SiO <sub>2</sub>	45	2	gel homogène
B3	36BaO-13,3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -48SiO <sub>2</sub>	60	2	gel homogène
B4	36BaO-20,5B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -41SiO <sub>2</sub>	60	2.2	Séparation de phases
C1	36BaO-10,3CaO-51,2SiO <sub>2</sub>	20 à 40	0 à 4	Précipitation avec les nitrates
C2	36BaO-10,3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10,3CaO-41SiO <sub>2</sub>	70	1.5 et 2	gel homogène
C3	36BaO-10,3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15,4CaO-35,8SiO <sub>2</sub>	70	3,3 et 2	gel homogène
M1	36BaO-10,3MgO-51,2SiO <sub>2</sub>	45	2	gel homogène
M2	36BaO-20,5MgO-41SiO <sub>2</sub>	45	2,5	gel homogène
M3	36BaO-10,3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5,1MgO-46,1SiO <sub>2</sub>	50	2	gel homogène
M4	36BaO-15,4B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10,3MgO-35,8SiO <sub>2</sub>	50	2,5	Pâte / gel homogène
M5	36BaO-10,3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15,4MgO-35,8SiO <sub>2</sub>	60	2,5	gel homogène
CM1	36BaO-10,3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10,3CaO-5,1MgO-35,8SiO <sub>2</sub>	70	2,5	gel homogène
CM2	36BaO-10,3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10,3CaO-10,3MgO-30,7SiO <sub>2</sub>	70	2,5	gel homogène

Tableau III-6 : Paramètres des synthèses multicomposées et observation sur les gels et poudres élaborés

En incorporant jusqu'à 13,3% de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, des gels homogènes B1, B2 et B3 (sans précipités ni séparation de phases), précurseurs de verres BBAS, ont été obtenus. Cependant, en augmentant la quantité de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B4), il n'a pas été possible d'obtenir les mêmes résultats et une pâte se forme avec la présence de 2 phases au sein du gel.

En introduisant des précurseurs de calcium sous forme de nitrates (Ca(NO<sub>3</sub>), 4H<sub>2</sub>O), une précipitation instantanée s'est produite (C1). Le précipité est supposé être du nitrate de baryum en solution qui est beaucoup moins soluble que sa forme acétate (tableau III-1). Les précurseurs contenant des nitrates n'ont donc plus été utilisés pour la suite des synthèses. L'acétate de calcium a été préféré pour l'obtention de gels homogènes. Cependant, cet acétate étant moins soluble, le rapport d'hydrolyse a dû être augmenté à nouveau (W=70 pour C2 et

C3). Des gels translucides ont été obtenus également en incorporant jusqu'à 20% de MgO par le biais de l'acétate de magnésium (M1 et M2). Plusieurs gels précurseurs de verres BBCAS, BBMAS et BBCMAS ont été obtenus en quelques heures dans une étuve à 80°C. Ces gels étaient pour la plupart secs au bout de 24h, exceptés C2, C3, M4, M5 (48h) et CM1, CM2 (4 à 5 jours).

## II.2 Protocole optimisé d'élaboration des verres

Les différentes synthèses ont permis de mettre en avant le rôle favorable des acétates en tant que précurseurs de sels de calcium et de magnésium. Le  $B_2O_3$  a également été introduit avec succès dans les gels formés. Un nouveau protocole de synthèse optimisé a ainsi été développé (figure III-14).

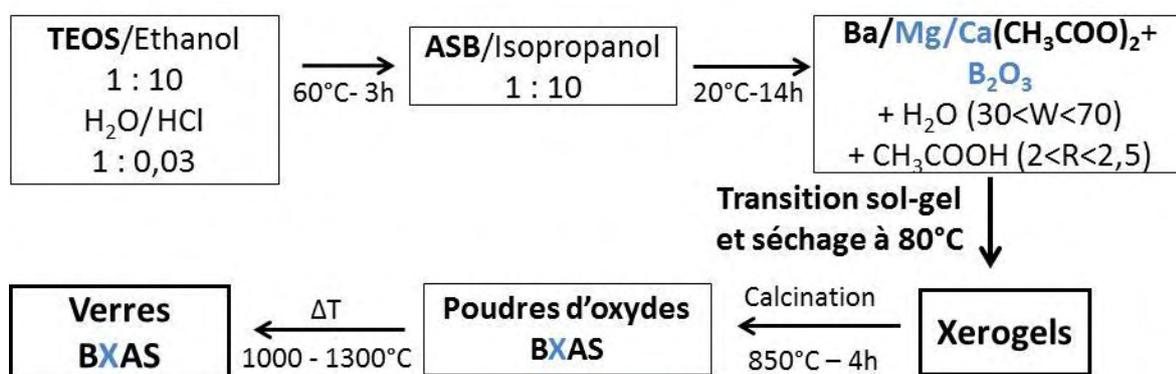


Figure III-14 : Protocole optimisé des synthèses des verres BXAS ( $X = MgO, CaO, B_2O_3$ )

La température de calcination utilisée pour les systèmes ternaires BAS (850°C-4h) a été retenue pour les nouveaux systèmes multicomposés. Les poudres d'oxydes BXAS obtenues ont été soumises à différents traitements thermiques entre 1000°C et 1300°C afin d'élaborer les futurs matériaux qui serviront à une application pour scellement SOFC.

## II.3 Caractérisation des poudres multicomposées d'oxydes BXAS

Les poudres d'oxydes ont été caractérisées par DRX afin d'obtenir des informations sur les cristaux formés lors de la calcination. Les résultats sont regroupés dans le tableau III-7.

Le  $BaCO_3$  a été éliminé au cours du traitement thermique à 850°C pendant 4 heures, qui est donc approprié. Cependant, les poudres obtenues ont été souvent de couleur grise ou noire, ce qui laisse supposer qu'il reste du carbone. Une coalescence des particules a débuté, ce qui a dû emprisonner une partie de carbone. Quelques grains blancs ont été observés au sein de certaines poudres, ce qui met en doute l'homogénéité de celles-ci.

Ref.	Calcination 850°C-4h (couleur des poudres)	Phases cristallines après 850°C-4h
B1	grise + grains blancs	Ba <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> + BaSiO <sub>3</sub>
B2	grise + grains blancs	Ba <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ) + Ba(B <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )
B3	grise + grains blancs	Ba <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ) + Ba(B <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) + BaSi <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
C2	grise+ grains blancs	Ba <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub> + Ba <sub>1,55</sub> Ca <sub>0,45</sub> SiO <sub>4</sub> + Ba <sub>2</sub> Ca(BO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
C3	grise+ grains blancs	Ba <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub> + Ba <sub>1,55</sub> Ca <sub>0,45</sub> SiO <sub>4</sub> + Ba <sub>2</sub> Ca(BO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + Ba(Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ) + Ba <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>
M1	grise + grains blancs	Ba <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> + BaSiO <sub>3</sub>
M2	blanche-grise	BaMgSiO <sub>4</sub> + MgSiO <sub>3</sub> + BaSiO <sub>3</sub> + Ba <sub>2</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
M3	noire et collée au support	BaSi <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + Ba <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub> + Ba <sub>5</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>21</sub> + Ba(B <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )
M4	massif poreux noir	MgSiO <sub>3</sub> + Ba <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub> + Ba(B <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) + Ba(Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )
M5	noire collée + grains blancs	MgSiO <sub>3</sub> + Ba <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub> + Ba(B <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) + Ba(Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )
CM1	grise collée + grains blancs	MgSiO <sub>3</sub> + Ba <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub> + Ba <sub>1,3</sub> Ca <sub>0,7</sub> SiO <sub>4</sub> + Ba <sub>0,8</sub> (Al <sub>1,71</sub> Si <sub>2,29</sub> )O <sub>8</sub>
CM2	grise collée + grains blancs	MgSiO <sub>3</sub> + Ba <sub>0,8</sub> (Al <sub>1,71</sub> Si <sub>2,29</sub> )O <sub>8</sub> + Ba <sub>1,3</sub> Ca <sub>0,7</sub> SiO <sub>4</sub> + Ba <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub>

Tableau III-7 : Phases cristallines identifiées par DRX au sein des poudres d'oxydes formées

De nombreuses phases cristallines ont été identifiées:

- **Des silicates de baryum** sont présents dans toutes les poudres et constituent souvent les phases majeures. Comme dans les poudres d'oxydes BAS, BaSi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et BaSiO<sub>3</sub> sont les deux phases majoritaires lorsque les ajouts en B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B1) et MgO (M1) sont faibles. Avec des ajouts en B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> plus importants, une nouvelle phase Ba<sub>2</sub>(Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>) avec un plus grand rapport stœchiométrique Ba/Si s'est formée (B2, B3). Ba<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub> se forme facilement à haute température dans toutes les poudres où les ajouts en CaO et MgO sont plus importants. Le déficit en baryum dans cette phase est compensé par la présence de cet élément dans de nombreuses autres phases multicomposées.

- **Des borates de baryum** Ba(B<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) et Ba<sub>2</sub>Ca(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> qui se forment à cette température prouvent que le bore a été incorporé de façon homogène dans les poudres.

- **Des silicates de magnésium** dont MgSiO<sub>3</sub> qui est une phase majoritaire dans les poudres M4, M5, CM1 et CM2. Cette phase cristallise généralement dès 850°C sous sa structure clino-enstatite ou proto-enstatite dans les poudres MCS (MgO-CaO-SiO<sub>2</sub>)[15].

- **Des silicates de baryum – calcium** dans toutes les poudres contenant du calcium. Le calcium sous sa forme Ca<sup>2+</sup> se substitue au baryum sous sa forme Ba<sup>2+</sup>.

- **Des silicates de baryum – magnésium** uniquement dans la poudre M2 où la teneur en MgO est importante. Pour les autres poudres contenant moins de MgO, il a été démontré que le MgO promeut la formation de phases riches en baryum [16].

- **Des aluminosilicates de baryum** Ba(Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) et Ba<sub>0,8</sub>(Al<sub>1,71</sub>Si<sub>2,29</sub>)O<sub>8</sub>.

## II.4 Détermination de la température d'élaboration des verres multicomposés élaborés par voie sol-gel

L'utilisation de la voie sol-gel peut permettre de diminuer les températures d'élaboration des verres par rapport à la voie solide-solide comme cela a été précisé dans le chapitre I-3. Afin d'observer à quelle température il était possible de former des verres BXAS, différents traitements thermiques ont été réalisés. Le tableau III-8 regroupe les différentes observations sur les matériaux formés. Les verres (ou matériaux) élaborés ont des propriétés rhéologiques différentes à haute température selon leur composition chimique. Les caractéristiques des oxydes formateurs ajoutés ( $B_2O_3$  est connu pour diminuer la viscosité des verres) ou les différences entre les cations des oxydes modificateurs (taille, cortège électronique, valence...) modifient la structure des verres (création de nouvelles unités structurales, d'oxygènes pontant ou non-pontant...). Le but de cette étude est cependant de pouvoir comparer des verres qui ont subi le même processus d'élaboration. A cette fin, une unique température d'élaboration des futurs matériaux a dû être choisie.

Des premiers tests ont été menés en réalisant des pastilles de poudre de verre BBAS, BMAS, BBMAS et BBCAS de 6 mm de diamètre et quelques millimètres d'épaisseur. Ces pastilles ont été portées à des températures comprises entre 1000°C et 1150°C sur une feuille de platine durant 30 minutes puis ont subi une trempe à l'air. Des massifs opaques ont été obtenus à ces températures. La plupart de ces massifs étaient poreux, noirs et en forme de goutte (B2, B3, C2, M3) et les phases cristallines en présence étaient des silicates de baryum tels que  $Ba_5Si_8O_{21}$  et  $Ba_2Si_3O_8$ . Les pastilles de poudre d'oxydes M1 et B1 étaient également opaques mais de couleur blanche et beaucoup moins poreuses (tableau III-8).

Les fortes porosités, ainsi que la couleur noire des massifs pourraient être dues à une forte teneur en carbone des poudres d'oxyde. A haute température, le carbone présent s'est oxydé progressivement avec l'oxygène contenu dans l'air et le départ de dioxyde de carbone a généré la présence de « bulles » emprisonnées dans les matériaux qui ont été formés. Les matériaux contenant plus de bore ont été les plus affectés par ce phénomène. En effet, le  $B_2O_3$ , ayant une température de fusion peu élevée (450°C), a localement pu fondre précocement et a emprisonné des particules de carbone qui s'oxydent plus lentement au sein des poudres d'oxydes. Ces tests ont permis de montrer qu'il était nécessaire d'augmenter la durée de palier et / ou d'augmenter la température d'élaboration.

Les poudres d'oxydes ont ensuite été placées dans un creuset en platine avec une montée en température de 5°C/minute pour une durée de palier augmentée à 3 heures. La première température de palier testée a été 1150°C. Le matériau B3 a été utilisé en priorité car il a une

forte teneur en  $B_2O_3$ , ce qui permet d'obtenir des verres à plus basse température. A  $1150^\circ C$ , le matériau formé est vitreux et translucide avec des reflets noirs (tableau III-8) qui montrent que du carbone est resté inclus lors de la formation du massif. Par contre, le matériau formé est amorphe car l'analyse par DRX n'a pas permis de détecter des phases cristallines contrairement au matériau formé à  $1000^\circ C$  à partir de la même poudre d'oxyde (figure III-15). Afin d'éliminer les traces de carbone restantes, la température de palier a été fixée à  $1300^\circ C$ . Un verre B3 a été obtenu. Ce dernier est amorphe (figure III-15) et translucide avec des reflets jaunes.

Références des poudres	Composition visée + 2,6 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%mol.)	T <sub>Elaboration</sub> (°C)	Aspect visuel	Phases formées (DRX)
<b>B1</b>	36BaO-5,1B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -56,4SiO <sub>2</sub>	1150	 Opaque	Ba <sub>5</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>21</sub>
		1300	Transparent/ aspect verre	Amorphe
<b>B2</b>	36BaO-10,3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -51,3SiO <sub>2</sub>	1050	 Opaque	Ba <sub>5</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>21</sub>
		1300		Amorphe
<b>B3</b>	36BaO-13,3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -48SiO <sub>2</sub>	1000	 Opaque	Ba <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> + Ba <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
		1150 - 1300	 1150°C  1300°C	Amorphe
<b>C2</b>	36BaO-10,3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10,3CaO-41SiO <sub>2</sub>	1150	Opaque / noir	Ba <sub>5</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>21</sub> + Ba <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
		1300		Amorphe
<b>C3</b>	36BaO-10,3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15,4CaO-35,9SiO <sub>2</sub>	1300		Amorphe
<b>M1</b>	36BaO-10,3MgO-51,3SiO <sub>2</sub>	1150	 opaque	BaSiO <sub>3</sub>
		1300	Transparent/ aspect verre	Amorphe
<b>M2</b>	36BaO-20,5MgO-41SiO <sub>2</sub>	1300	 Opaque/biphasé	/
<b>M3</b>	36BaO-10,3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5,1MgO-46,2SiO <sub>2</sub>	1000		Ba <sub>5</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>21</sub> + Ba <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
		1300		Amorphe
<b>M4</b>	36BaO-15,4B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10,3MgO-35,9SiO <sub>2</sub>	1300		Amorphe
<b>M5</b>	36BaO-10,3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15,4MgO-35,9SiO <sub>2</sub>	1300	 	Amorphe
<b>CM1</b>	36BaO-10,3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10,3CaO-5,1MgO-35,9SiO <sub>2</sub>	1300		Amorphe
<b>CM2</b>	36BaO-10,3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10,3CaO-10,3MgO-30,8SiO <sub>2</sub>	1300		Amorphe

Tableau III-8 : Elaboration de matériaux BXAS à différentes températures / Observations visuelles et structurales

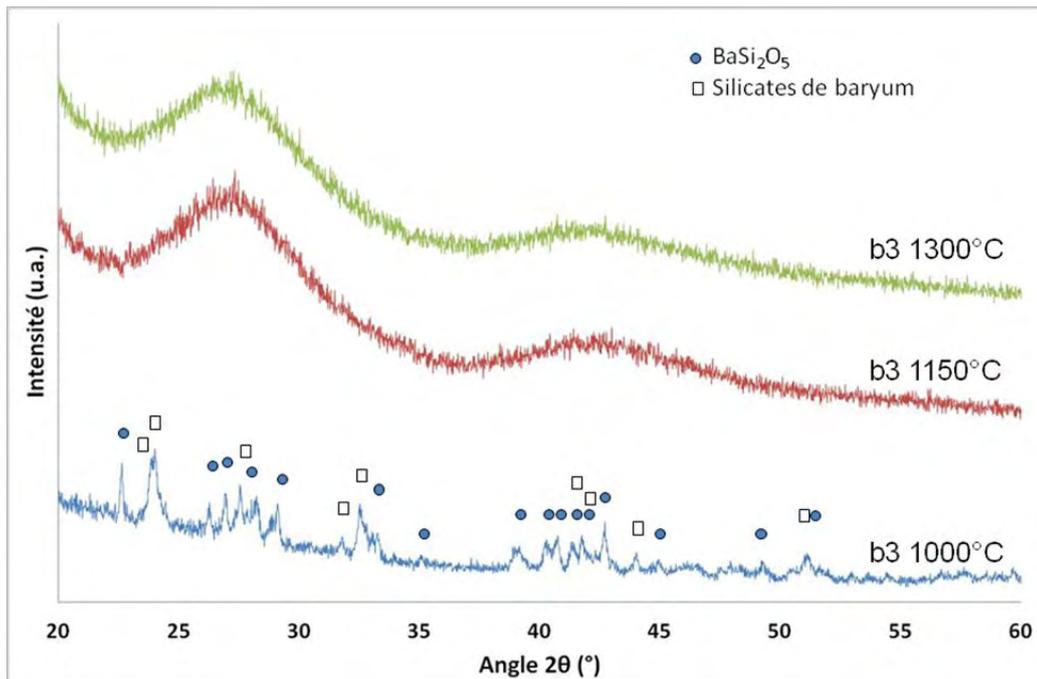


Figure III-15 : Diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sur les matériaux formés à partir de la poudre b3 ayant subi différents traitements thermiques

Toutes les poudres d'oxydes ont subi le même traitement thermique que la poudre d'oxyde B3 à 1300°C sur une durée de 3 heures. Le creuset en platine contenant les poudres a été trempé dans l'eau directement à l'issue du traitement thermique (quelques secondes) afin de figer l'état désordonné de la matière. Les verres ont des reflets de différentes couleurs, excepté la poudre d'oxyde M2. Dans ce cas, un solide opaque et blanc, séparé en 2 phases, a été obtenu. La séparation de phases prouve que l'utilisation de la voie sol-gel n'a pas permis d'élaborer un solide homogène dans ce cas précis. Par conséquent, cette poudre d'oxyde n'a plus été utilisée pour la suite des travaux.

Les différentes couleurs des reflets sur les verres élaborés ne sont pas dues aux éléments qui constituent ces matériaux étant donné que l'obtention des mêmes couleurs est difficilement reproductible (par exemple, M5 dans le tableau III-8 a été obtenu avec différents reflets). Les différentes couleurs sont probablement dues à des défauts électroniques qui ont été figés dans les verres pendant les trempes à l'air et ne devraient pas avoir d'effets importants sur des propriétés requises pour l'application SOFC.

Les verres ont été analysés par DRX. Aucun pic de diffraction n'est présent sur les diffractogrammes (figure III-16) donc tous les matériaux élaborés sont amorphes. Les micrographies réalisées ont confirmé ce caractère amorphe car aucun cristal de taille significative n'a été détecté par microscopie électronique (figure III-17).

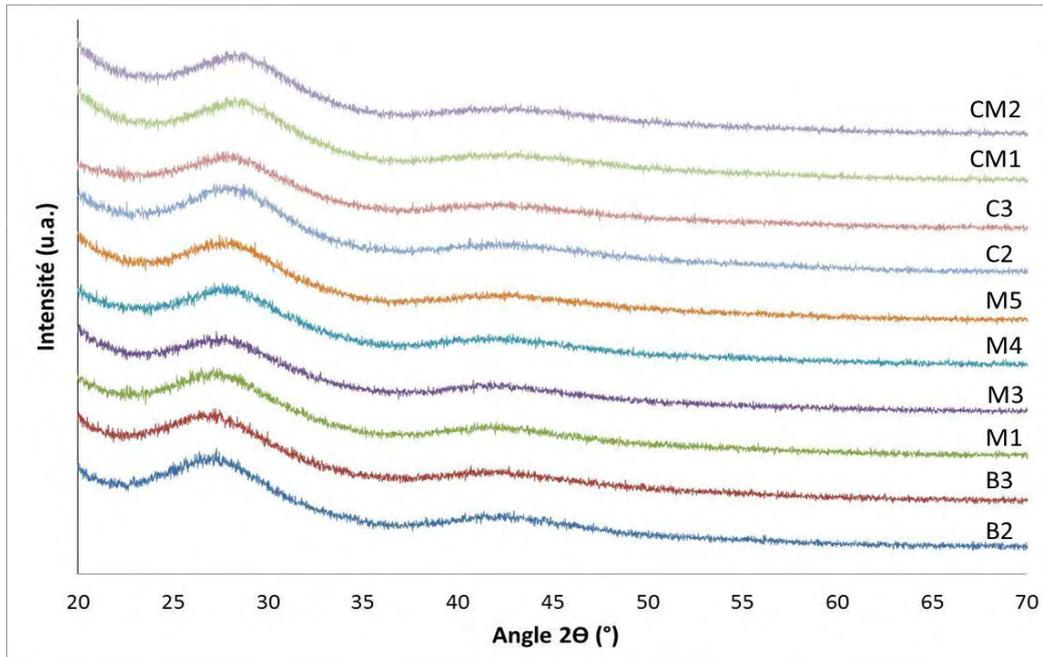


Figure III-16 : Diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sur les verres élaborés à 1300°C-3h

L'homogénéité des matériaux a été contrôlée en réalisant des micrographies en mode électrons rétrodiffusés qui permettent d'observer les différences en termes de compositions chimiques. Nous avons observé qu'il n'y avait pas de phases de différentes compositions chimiques au sein des matériaux (exemple sur M4 en électrons rétrodiffusés en figure III-18).

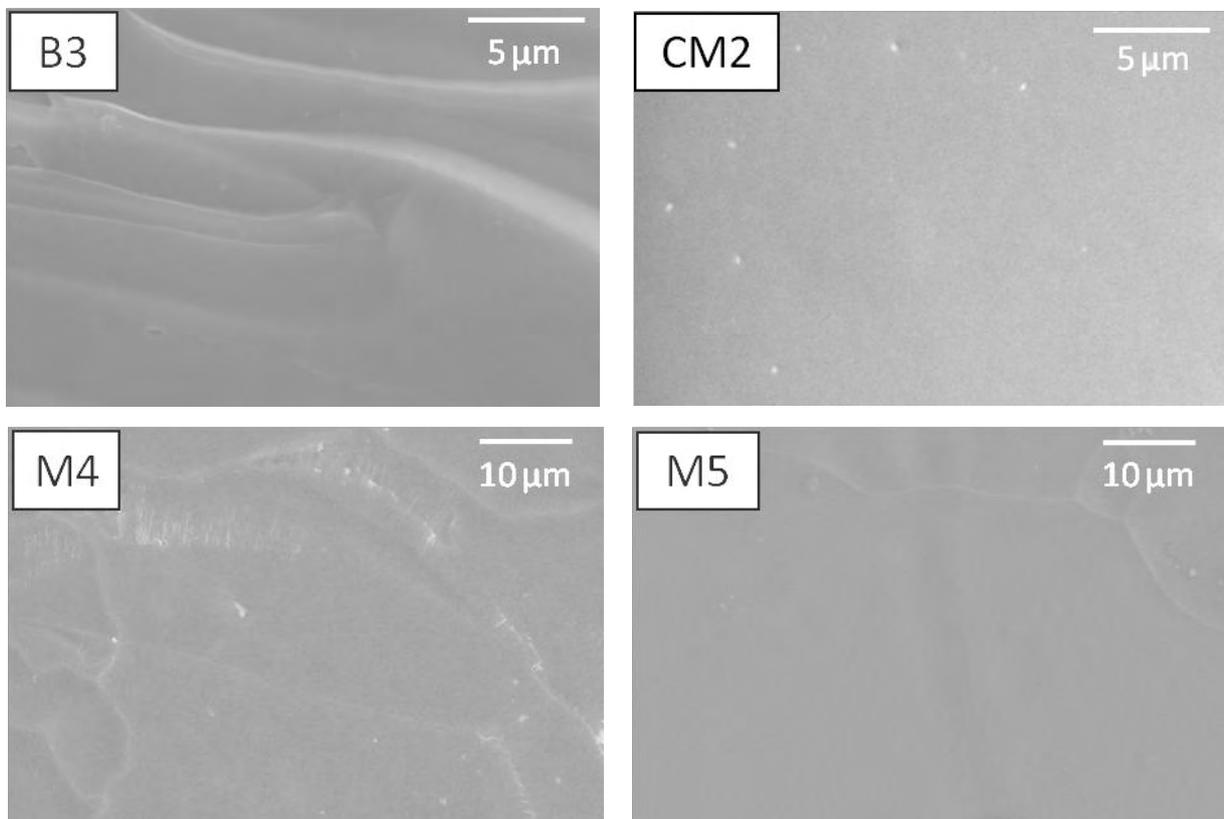
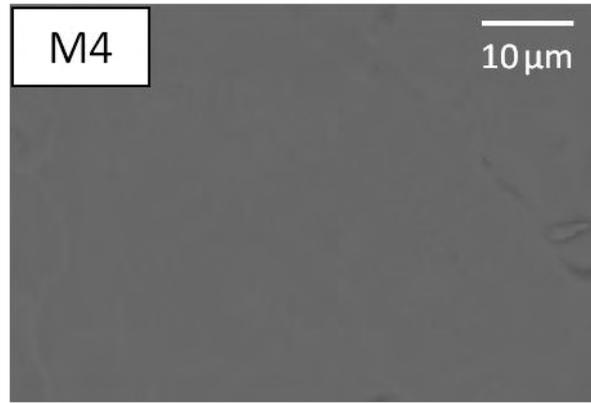


Figure III-17 : Micrographies réalisées sur des verres élaborés à 1300°C



*Figure III-18 : Micrographie en électrons rétrodiffusés réalisée sur le verre M4*

L'utilisation de la voie sol-gel a donc permis d'élaborer des verres à 1300°C alors que les BXAS sont généralement élaborés à des températures comprises entre 1300°C et 1600°C par voie conventionnelle (tableau I-4). Il a donc été démontré que l'utilisation de la voie sol-gel permet d'obtenir des verres à des températures similaires ou inférieures à un procédé conventionnel par voie solide, ce qui constitue un gain énergétique dans le procédé de fabrication. Le choix d'une température unique d'élaboration permet d'obtenir des conditions identiques de synthèse afin de pouvoir comparer les matériaux dans la suite des travaux. Cependant, la température d'élaboration de certains verres multicomposés peut encore être abaissée de quelques dizaines ou centaines de degrés en utilisant la voie sol-gel. Compte tenu du temps imparti et du fait que des matériaux homogènes ont été obtenus à 1300°C, une étude de l'abaissement de la température d'élaboration a seulement été réalisée sur le verre qui a été désigné comme le « meilleur » candidat pour une application SOFC. Elle sera développée en fin de ce mémoire (chapitre V).

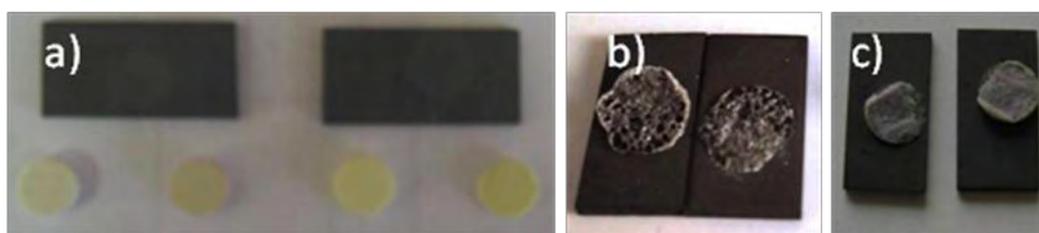
## **II.5 Test d'adhérence – Sélection des compositions chimiques**

Afin de valider les nombreux critères nécessaires au niveau des applications SOFC, il a été important de sélectionner un nombre restreint de matériaux. Un test d'adhérence à l'acier K41X a été réalisé à cette fin sans tenir compte de la température d'élaboration de 1300°C. Les caractéristiques techniques de ce test d'adhérence ainsi que la composition chimique de l'acier K41X ont été présentées dans le chapitre III-3.2.2. Un test d'adhérence à l'acier a été préféré à un test d'adhérence au matériau électrolytique (8YSZ) car le test semblait plus sélectif puisque les problèmes de réactivités chimiques sont plus fréquents entre les verres de scellement et les collecteurs de courant.

Compositions chimiques	T° mise en forme	Adhérence à l'acier (900°C-2h)	Couleur des pastilles
<b>BAS (15%BaO, 26%BaO, 36%BaO, 46%BaO, 56%BaO)</b>	1300°C	Non	Jaune
<b>BBAS (B1,B2,B3)</b>	1000°C	Oui	b1 grise-verte b2, b3 grise
<b>BMAS (M1)</b>	1000°C	Non	Jaune
<b>BBMAS (M3), BBCAS (C2,C3), BBCMAS (CM1,CM2)</b>	1000°C-1150°C	Oui	Grise

*Tableau III-9 : Résultats des tests d'adhérence sur acier K41X par compositions chimiques*

Le tableau III-9 récapitule les résultats obtenus en terme d'adhérence suite à ces essais ponctuels en regroupant les compositions chimiques des matériaux élaborés. Les pastilles constituées de poudres des matériaux BAS et BMAS frittés à haute température n'ont pas adhéré à l'acier K41X après un traitement à 900°C de 2 heures. Ces pastilles sont toutes de couleur jaune en fin de traitement (différents matériaux BAS en figure III-19-a). Cette couleur a été rapportée dans la littérature comme pouvant indiquer la présence de chromate de baryum [17]. Une étude par diffraction des rayons X a permis de confirmer la formation d'un chromate de baryum  $BaCrO_4$  en surface de ces pastilles (figure III-20). Cette phase est connue pour avoir des CTE très élevés qui peuvent entraîner à court terme la séparation de la vitrocéramique avec l'acier lors de cycles thermiques [17]. Au contraire, les pastilles de composition BBAS, BBMAS, BBCAS et BBCMAS élaborés à 1000°C ont adhéré à l'acier K41X (figure III-19b et 19c). Il a été considéré que les pastilles de ces compositions adhèrent également lorsque leur température d'élaboration est fixée à 1300°C étant donné que l'homogénéité est améliorée (élimination des résidus carbonés). Par contre, une pastille BMAS élaborée à 1300°C n'aurait pas adhéree à l'acier K41X car la formation de la phase de chromate de baryum à l'interface verre-acier aurait également été favorisée.



*Figure III-19 : Photographies des tests d'adhérence avec les pastilles de matériaux préfrittés à haute température : a) 26%BaO, 36%BaO, 46%BaO, 56%BaO, b) b3 et c) m3*

Toutes les pastilles qui ont adhéré à l'acier contiennent du  $B_2O_3$  qui est un composé essentiel pour les futurs verres de scellement élaborés par voie sol-gel. Ce composé est également connu pour inhiber la formation de  $BaCrO_4$  à l'interface acier-matériau BXAS [18], ce qui explique l'absence de la phase jaune observée sur les matériaux concernés. Cependant, du  $BaCrO_4$  a été identifié par DRX sur la pastille B1 (gris-vert) qui était en contact avec l'acier (figure III-20). L'analyse EDX sur une micrographie de l'interface matériau B1-acier K41X a confirmé la présence de cette phase qui a une épaisseur de quelques centaines de nanomètres (figure III-21 points 3 et 4).

La faible teneur en  $B_2O_3$  de 5% molaire du matériau B1 ne permet pas d'éviter la formation de cette phase dommageable à la future liaison verre-métal. Afin d'éviter la formation de cette phase à haute température, il a été considéré qu'une teneur minimum de 10% en  $B_2O_3$  était nécessaire pour les futurs matériaux. Par conséquent, la poudre d'oxyde B1 n'a pas été utilisée dans la suite des travaux.

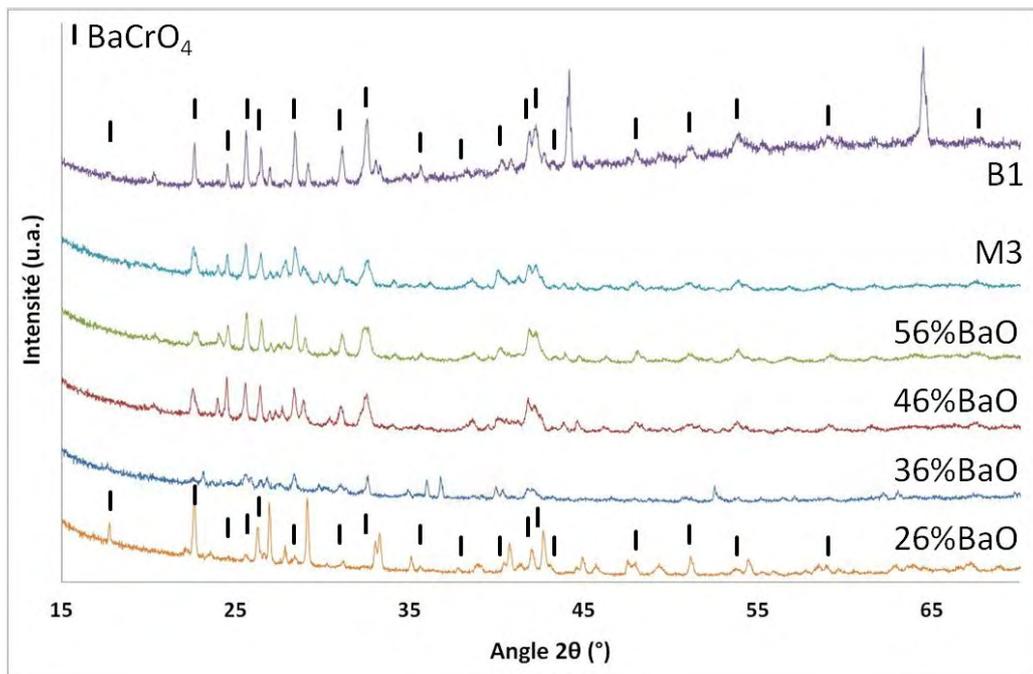


Figure III-20: Diagrammes de diffraction obtenus sur les pastilles BAS et BXAS en contact avec l'acier K41X

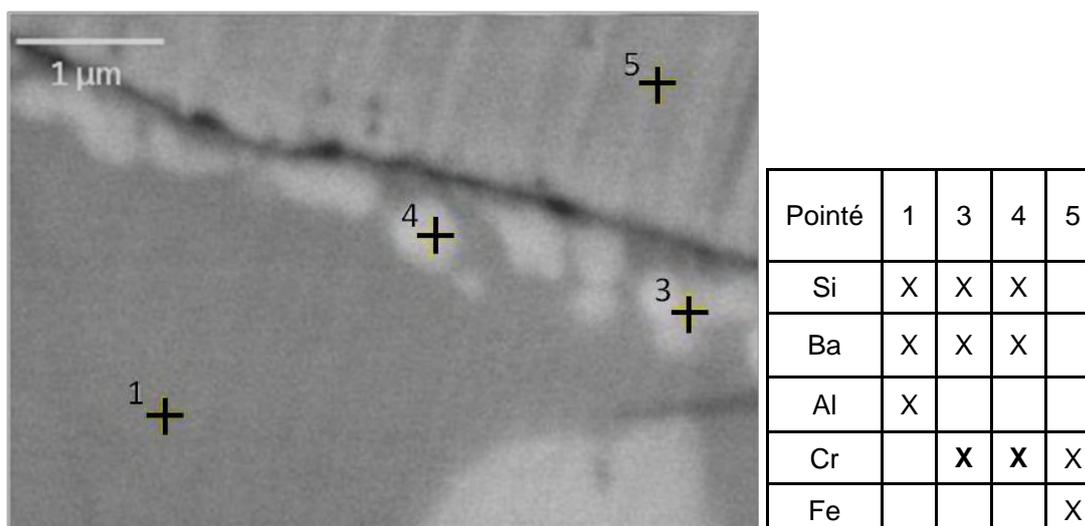


Figure III-21 : Micrographie et analyse EDX de l'interface acier-matériau B1 (préfritté à 1150°C-30min) après un scellement simulé à 900°C-2h

Les verres élaborés à l'aide du protocole optimisé à une température de 1300°C (3h d'homogénéisation suivies d'une trempe à l'air) qui ont été sélectionnés pour la suite de l'étude sont présentés dans le tableau III-10. Les effets des oxydes modificateurs CaO, MgO et B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur différentes propriétés des verres destinés à une application SOFC ont été évalués et décrits dans les prochains chapitres en utilisant les différentes compositions chimiques retenues. Un verre A1 constitué de 36% de BaO et sans ajout de modificateurs X a également été conservé en tant qu'élément de comparaison de base

Réf.	Type	Compositions théoriques (%molaire)						Paramètres	
		BaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	SiO <sub>2</sub>	W	R
A1	BAS	36	2,6	0	0	0	61,4	20	2,5
B2	BBMAS	36	2,6	<b>10,3</b>	0	0	51,2	45	2
B3		36	2,6	<b>13,3</b>	0	0	48	60	2
M3		36	2,6	10,3	<b>5,1</b>	0	46	50	2
M4		36	2,6	15,4	<b>10,3</b>	0	35,8	50	2,5
M5		36	2,6	10,3	<b>15,4</b>	0	35,8	60	2,5
C2	BBCAS	36	2,6	10,3	0	<b>10,3</b>	41	70	2
C3	BBCMAS	36	2,6	10,3	0	<b>15,4</b>	35,8	70	2
CM1		36	2,6	10,3	<b>5,1</b>	<b>10,3</b>	35,8	70	2,5
CM2		36	2,6	10,3	<b>10,3</b>	<b>10,3</b>	30,7	70	2,5

Tableau III-10 : Compositions chimiques et paramètres de synthèses des matériaux sélectionnés après le test d'adhérence

## Références

- [1] W.K. Tredway, S.H. Risbud,  
*Gel synthesis of glass powders in the BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system*  
Journal of Non-Crystalline Solids 100, 278-283, 1988
- [2] I. Lee, J.Covino,  
*Sol-gel synthesis of monoclinic phase of barium aluminosilicate ceramics*  
Materials Research Bulletin 29, 55-62, 1994
- [3] Feng Ye, J.C. Gu, Y. Zhou, M. Iwasa,  
*Synthesis of BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> glass-ceramic by a sol-gel method and the fabrication of SiC<sub>p</sub>/BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> composites*  
Journal of the European Ceramic Society 23, 2203-2209, 2003
- [4] N.N. Ghosh, P. Pramanik,  
*Synthesis of SiO<sub>2</sub>-BaO powder by aqueous sol-gel processing for use in dental composite resins*  
British Ceramic Transactions 95 (6), 267-270, 1996
- [5] H.L. Lin, R.K. Chiang, W.T. Li,  
*Low temperature synthesis of pure BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> glass-ceramic powder by citrate process*  
Journal of Non-Crystalline Solids 351, 3044-3049, 2005
- [6] E.J.A. Pope, J.D. Mackenzie,  
*Sol-gel processing of the silica: II. The role of the catalyst*  
Journal of Non-Crystalline Solids 87, 185-198, 1986
- [7] R.C. Weast,  
*Handbook of Chemistry and Physics*  
CRC Press, Inc., 56th edition, 1975-1976
- [8] M. Gugliemi, G. Carturan,  
*Precursors for sol-gel preparations*  
Journal of Non-Crystalline Solids 100, 16-30, 1988
- [9] T. Sun, H. Xiao, W. Guo, X. Hong,  
*Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content on BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass sealant for solid oxide fuel cell*  
Ceramics International 36, 821-826, 2010
- [10] C.J. Brinker, G.W. Sherrer,  
*Sol Gel Science*  
Academic Press Inc, San Diego, 1990
- [11] B.E. Yoldas,  
*Preparation of glasses and ceramics from metal-organic compounds*  
Journal of Materials science 12, 1203-1208, 1977

- [12] U.Y. Hwang, H.S. Park, and K.K. Koo  
*Behavior of Barium Acetate and Titanium Isopropoxide during the Formation of Crystalline Barium Titanate*  
Ind. Eng. Chem. Res. 43, 728-734, 2004
- [13] N.P. Bansal, E.A. Gamble,  
*Crystallization kinetics of a solid oxide fuel cell seal by differential thermal analysis*  
Journal of Power Sources 147, 107-115, 2005
- [14] K.D. Meinhardt, D.S. Kim, Y.S. Chou, K.S. Weil,  
*Synthesis and properties of a barium aluminosilicate solid oxide fuel cell glass-ceramic sealant*  
Journal of Power Sources 182, 188-196, 2008
- [15] A. Goel, D.U. Tulyaganov, S. Agathopoulos, M.J. Ribeiro, J.M.F Ferreira,  
*Synthesis and characterization of MgSiO<sub>3</sub>-containing glass-ceramics*  
Ceramics International 33, 1481-1487, 2007
- [16] J. Puig, F. Ansart, P. Lenormand, L. Antoine, J. Dailly  
*Sol-gel synthesis and characterization of barium (magnesium) aluminosilicate glass sealants for solid oxide fuel cells*  
Journal of Non-Crystalline Solids 357, 3490-3494, 2011
- [17] Z. Yang, J.W. Stevenson, K.D. Meinhardt,  
*Chemical interactions of barium-calcium-aluminosilicate-based sealing glasses with oxidation resistant alloys*  
Solid State Ionics 160, 213-225, 2003
- [18] N. Laorodphan, P. Namwong, W. Thiemsorn, M. Jaimasith, A. Wannagon,  
T. Chairuangri,  
*A low silica, barium borate glass-ceramic for use as seals in planar SOFCs*  
Journal of Non-Crystalline Solids 355, 38-44, 2009

# **Chapitre IV**

## **Caractérisation des propriétés intrinsèques et d'usage des verres élaborés**



Les verres élaborés doivent avoir des propriétés thermomécaniques, structurales, microstructurales et d'inertie chimique qui sont conformes au cahier des charges des matériaux de scellement SOFC. La première partie de ce chapitre traite des analyses thermiques réalisées sur les verres afin de caractériser les propriétés intrinsèques des matériaux formés. Ensuite, des tests d'étanchéité et de réactivité chimique avec l'acier K41X ont permis de contrôler les propriétés de ces matériaux en réalisant des traitements thermiques similaires à des opérations de scellement et de fonctionnement de pile SOFC sous air. A l'issue de ces deux parties, certaines compositions chimiques de verres ont été sélectionnées de par leurs propriétés spécifiques adaptées à l'application SOFC. Une étude des propriétés structurales et thermomécaniques de ces matériaux après différents traitements thermiques a été effectuée. L'évolution de ces propriétés est intimement liée à la cinétique de dévitrification des verres qui deviennent des vitrocéramiques. La granulométrie des poudres de verre a également une influence sur les propriétés intrinsèques et d'usage des verres.

## I. Caractérisation des matériaux élaborés

### I.1 De la préparation des verres au contrôle de leur composition chimique

La composition chimique des verres élaborés à 1300°C (durant 3 heures) est présentée dans le tableau IV-1.

Oxydes	Compositions <b>théoriques</b> (%mol.)						Compositions <b>évaluées par ICP</b> (%mol.)					
	BaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	SiO <sub>2</sub>	BaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	SiO <sub>2</sub>
<b>A1</b>	36	2,6	0	0	0	61,4	35,8	2,7	0	0	0	61,5
<b>B2</b>	36	2,6	<b>10,3</b>	0	0	51,2	37,2	2,5	<b>9,8</b>	0	0	50,5
<b>B3</b>	36	2,6	<b>13,3</b>	0	0	48	35,9	2,7	<b>11,8</b>	0	0	49,5
<b>M3</b>	36	2,6	10,3	<b>5,1</b>	0	46	38,3	2,8	8,4	<b>5,7</b>	0	44,8
<b>M4</b>	36	2,6	<b>15,4</b>	<b>10,3</b>	0	35,8	36,4	2,5	14,8	<b>10,6</b>	0	35,7
<b>M5</b>	36	2,6	10,3	<b>15,4</b>	0	35,8	36	2,6	9,9	<b>16,1</b>	0	35,4
<b>C2</b>	36	2,6	10,3	0	<b>10,3</b>	41	39,1	2,7	9,8	0	<b>10,5</b>	38
<b>C3</b>	36	2,6	10,3	0	<b>15,4</b>	35,8	38,2	3,1	9,5	0	<b>15,3</b>	33,8
<b>CM1</b>	36	2,6	10,3	<b>5,1</b>	<b>10,3</b>	35,8	36,9	3	9,4	<b>5,5</b>	<b>10,5</b>	34,7
<b>CM2</b>	36	2,6	10,3	<b>10,3</b>	<b>10,3</b>	30,7	36,7	2,8	9,6	<b>10,4</b>	<b>10,7</b>	29,9

Tableau IV- 1 : Compositions chimiques théoriques et évaluées par ICP des verres élaborés

Les écarts de composition sur les oxydes sont également supérieurs à l'erreur relative de 2% liée à l'ICP. En fait, les masses de poudres de précurseurs utilisés pour les élaborations étaient faibles (quelques grammes), ce qui a accentué les incertitudes. L'élaboration des verres A1, B2, M4 et M5 a été bien contrôlée car les erreurs relatives sur les teneurs en oxydes sont inférieures à 5%. Des erreurs relatives inférieures à 10% ont été tolérées pour les faibles teneurs en oxydes B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO et CaO. Seules les teneurs en B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> des verres M3 et B3 ont des valeurs légèrement supérieures à l'erreur admise. Les pourcentages en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont bien contrôlés lors des élaborations verrières, car inférieures à 0,2%mol. d'écart par rapport à la valeur théorique, sauf pour les verres CM1 et C3 ( $\leq 0,5\%$ mol.).

En général, pour toutes les compositions chimiques la teneur en BaO est supérieure ou égale à celle prévue et la teneur en silice est souvent légèrement plus faible. Ces différences de composition sont liées à des pertes au cours du processus de calcination réalisé avant l'élaboration qui a été décrit dans le chapitre III. Une hypothèse est qu'une partie du SiO<sub>2</sub> est restée « collée » en surface des nacelles à cause de la création de liaisons plus fortes avec des oxygènes pontants. Ces modifications n'auront pas un impact important sur les propriétés des verres élaborés si ce n'est une légère augmentation du CTE et une faible diminution de la T<sub>g</sub> à cause de la teneur en BaO plus élevée.

Les teneurs en B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> réelles sont proches des teneurs théoriques mais toujours inférieures. Les faibles pertes en B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pourraient être notamment dues à la volatilisation facilitée de ce composé à haute température lors de l'élaboration verrière.

## **I.2 Taille des particules des poudres de verre**

Un broyage des verres a été réalisé et la granulométrie des poudres a été analysée afin d'évaluer l'effet de la taille des grains sur les températures caractéristiques des verres.

Le broyage, effectué à l'aide d'un broyeur à boulets en agate, est reproductible avec chaque poudre. Les poudres ont subi deux différents traitements de broyage :

- La série «  $\alpha$  » a été broyée à 400 rpm (révolutions par minute) durant 5h.
- La série «  $\beta$  » a été broyée à 400 rpm durant 5 heures puis à 420 rpm pendant 10 heures.

Les résultats des analyses granulométriques sont présentés sur la figure IV-1.

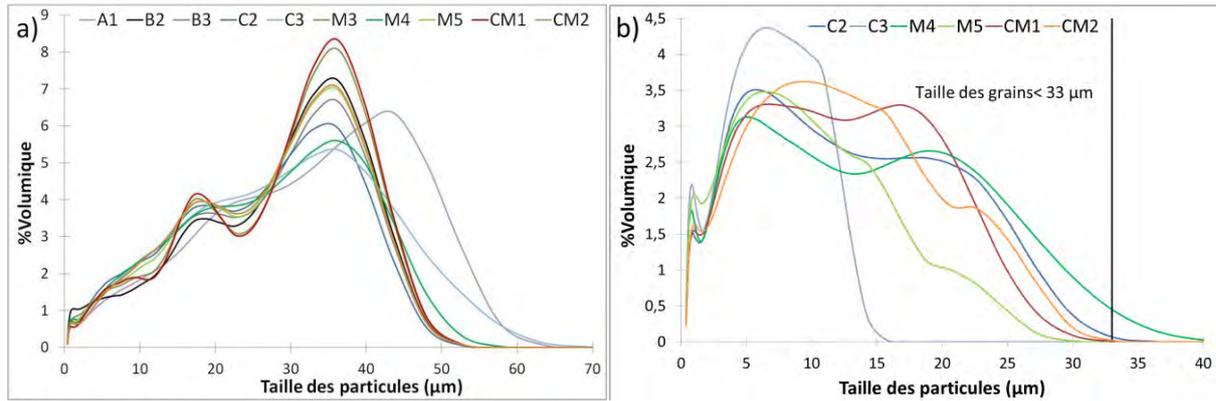


Figure IV-1 : Distributions de la taille des particules des séries a)  $\alpha$  et b)  $\beta$

En ce qui concerne la série  $\alpha$  (figure IV-1a), toutes les particules ont une taille inférieure à 70  $\mu\text{m}$ . Les  $d_{50}$  des poudres issues de cette série sont compris entre 12,9  $\mu\text{m}$  et 23,4  $\mu\text{m}$ . La distribution est de type bimodale avec un premier pic vers 15,5-17  $\mu\text{m}$  et un deuxième pic plus important vers 35-38  $\mu\text{m}$  excepté pour la poudre de verre A1 où les pics sont légèrement décalés vers des tailles de grains plus élevées (21  $\mu\text{m}$  et 41  $\mu\text{m}$ ).

Un traitement de broyage plus long (série  $\beta$  sur la figure IV-1-b) a eu pour effet une diminution de la taille des particules. Ainsi tous les grains ont une taille inférieure à 33  $\mu\text{m}$  excepté M4 où quelques grains excèdent cette valeur. Les  $d_{50}$  des poudres issues de cette série sont compris entre 4,2  $\mu\text{m}$  et 6,0  $\mu\text{m}$ . La distribution est de type bimodale (sauf pour C2) avec un premier pic vers 5-7  $\mu\text{m}$  et un deuxième pic compris entre 15  $\mu\text{m}$  et 24  $\mu\text{m}$ .

Les disparités de distributions en taille de grains sur un même traitement de broyage des verres sont dues aux différences de dureté entre matériaux. La dureté dépend de la composition chimique des verres. Cependant, étant donné que les compositions chimiques sont proches, la distribution en taille de grains est souvent similaire.

### I.3 Caractérisation thermophysique des verres issus de la série $\alpha$

#### I.3.1 Propriétés thermomécaniques

Les premières analyses thermodifférentielles (rampe de montée en température de 15°C/min) réalisées sur les poudres de verre de la série  $\alpha$  ont permis de déterminer uniquement les températures de transition vitreuse  $T_g$  des verres avec une faible précision ( $\pm 5^\circ\text{C}$ ). Néanmoins, une présélection des verres a ainsi pu être réalisée. Les données recueillies sont indiquées dans le tableau IV-2.

Verres	A1	B2	B3	C2	C3	M3	M4	M5	CM1	CM2
<b>T<sub>g</sub> (°C ± 2°C)</b>	819	659	662	630	622	645	616	620	616	589
<b>CTE (10<sup>-6</sup>K<sup>-1</sup>) (150-600°C)</b>	11,8	10,7	10,6	12,2	13,9	12,5	12,6	13,3	13,1	12,8
<b>CTE (10<sup>-6</sup>K<sup>-1</sup>) (200-550°C)</b>	/	10,9	10,8	12,5	14,5	12,9	13	13,6	13	12,9
<b>CTE (10<sup>-6</sup>K<sup>-1</sup>) 350°C</b>	11,3	10,8	10,3	13	13,6	11,7	10,9	11,5	12,9	12,7

*Tableau IV-2 : Températures de transition vitreuse des verres et coefficient de dilatation des verres obtenus par ATD et dilatométrie. Comparaison avec les CTE calculés par le logiciel Sciglass à 350°C*

A la température de fonctionnement d'une pile SOFC, le verre ne doit pas avoir un comportement trop rigide pour pouvoir absorber un choc mécanique et ne pas rompre. La T<sub>g</sub> est un premier indicateur qui permet de savoir à partir de quelle température la matière ne sera pas figée (10<sup>12</sup> Pa.s) [1]. Il est ainsi nécessaire que la T<sub>g</sub> des verres élaborés soit inférieure à la température de fonctionnement SOFC la plus basse que nous avons fixée pour cette étude, soit 700°C, pour que le verre conserve des propriétés viscoplastiques. La T<sub>g</sub> du verre A1, contenant 36%mol. de BaO sans ajout d'autres oxydes modificateurs, est par conséquent trop élevée. De même, les T<sub>g</sub> des verres B2, B3 et M3 sont également élevées car supérieures à 645-650°C. Enfin, si un phénomène de dévitrification des verres se produit durant l'opération de scellement, la température de transition vitreuse de tous les verres augmentera également. Il n'est donc pas certain, à ce stade, que les 6 autres verres aient un comportement viscoplastique à 700°C après une opération de scellement.

Les coefficients d'expansion thermique (CTE) des verres sont généralement mesurés dans les intervalles de températures 150-600°C ou 200-550°C. Les CTE mesurés sont ainsi présentés dans le tableau IV-2 et comparés aux données calculées par le logiciel Sciglass avec la méthode Priven 2000 à 350°C. Cette méthode semi-empirique utilise les données recueillies sur les verres d'oxydes (plus de 100000 compositions) et permet ainsi de calculer les propriétés physico-chimiques de ces matériaux en fonction de leur composition et de la température [2].

Les CTE mesurés sur tous les verres élaborés sont compris entre 10,8.10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> et 15.10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>. Ces valeurs sont proches (écart < 0,5.10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>) des données calculées par Sciglass en ce qui concerne les verres A1, B2, B3, C2, CM1 et CM2. Par contre, la différence entre la mesure et le calcul est plus conséquente pour les autres verres, notamment pour M4 et M5 (jusqu'à 2,1.10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>). Une hypothèse est que la dilatation des matériaux contenant une forte teneur en MgO est plus importante au-delà de 350°C.

La figure IV-2 présente les résultats des CTE des verres mesurés entre 150°C et 600°C en fonction de leur  $T_g$ . L'analyse de ces deux données met en évidence que l'augmentation en éléments X= CaO, MgO, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dans les verres favorise la diminution de la  $T_g$  et l'augmentation du CTE. En effet, l'ajout de CaO et de MgO permet d'augmenter le CTE des verres [1]. La diminution de la teneur en silice est également favorable à la diminution des  $T_g$  des matériaux car il y a moins d'oxygènes pontants constituant la matrice vitreuse. Seuls les verres B2, B3, M3 et C2 sont inclus dans la cible déterminée par Geasee et al. [3]. Cette cible a été définie dans le cadre d'un fonctionnement SOFC proche de 800°C. Pour un fonctionnement à 700°C, il serait nécessaire d'avoir des  $T_g$  moins élevées, comprises entre 550°C et 650°C. Si l'on tient compte de cet élément, seul le verre C2 est inclus dans la nouvelle cible. Les verres M4, M5, CM1 et CM2 sont également adaptés avec des CTE légèrement supérieurs à la cible (écart  $\leq 0,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Le verre C3 a un CTE élevé pour une future application SOFC mais il demeure proche du CTE de l'acier K41X (écart  $< 1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ).

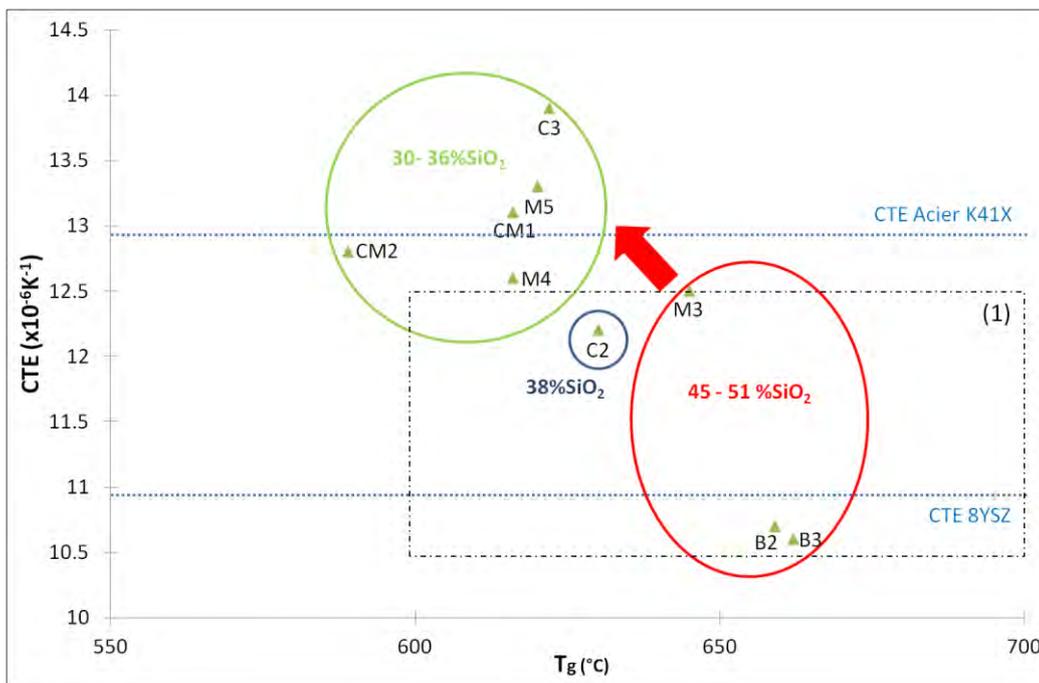


Figure IV-2 : CTE (150°C-600°C) =  $f(T_g)$  des verres élaborés. Comparaison avec la cible de Geasee [3] (1)

### **1.3.2 Analyse des résultats issus de la microscopie chauffante**

Une première série de mesures de températures caractéristiques par microscopie chauffante (HSM) des verres A1, B2, B3 et M3 a été effectuée (tableau IV-3). En plus des températures caractéristiques mesurées à l'aide de la norme DIN 51730 (1998-4) par le logiciel de l'équipement (chapitre II), les températures de début et de fin de retrait  $T_{FS}$  et  $T_{MS}$

ont été estimées à partir de la variation de l'aire relative des pastilles de poudre de verre, comme cela est montré sur la figure IV-3.

L'opération de scellement d'une SOFC ne doit pas excéder 900°C afin de ne pas endommager les matériaux constituant la cellule et notamment le collecteur de courant en acier qui va être oxydé fortement aux hautes températures. Si le verre ne s'est pas déformé suffisamment à cette température, il n'y aura pas une mouillabilité suffisante notamment sur acier pour réaliser l'adhérence inter-matériaux nécessaire à une bonne tenue mécanique et une bonne étanchéité.

Les verres A1, B2 et B3 ont des températures de ramollissement  $T_s$  trop élevées pour réaliser un scellement à 900°C. Le verre M3 a une température de ramollissement convenable, inférieure à 800°C.

Verres	A1	B2	B3	M3	Erreur de mesure	Erreur DIN 51730
$T_{FS}$ (°C)	/	702	671	683	$\pm 5$	/
$T_{MS}$ (°C)	822	766	720	743	$\pm 5$	/
$T_s$ (°C)	1298	1084	880	755	$\pm 5$	$\pm 15$
$T_{SP}$ (°C)	>1315	/	939	946	$\pm 7$	$\pm 15$
$T_{HB}$ (°C)	>1315	1098	978	986	$\pm 5$	$\pm 15$
$T_F$ (°C)	>1315	>1215	1031	1044	$\pm 17$	$\pm 25$

Tableau IV-3 : Mesures des températures caractéristiques des verres A1, B2, B3 et M3 par HSM

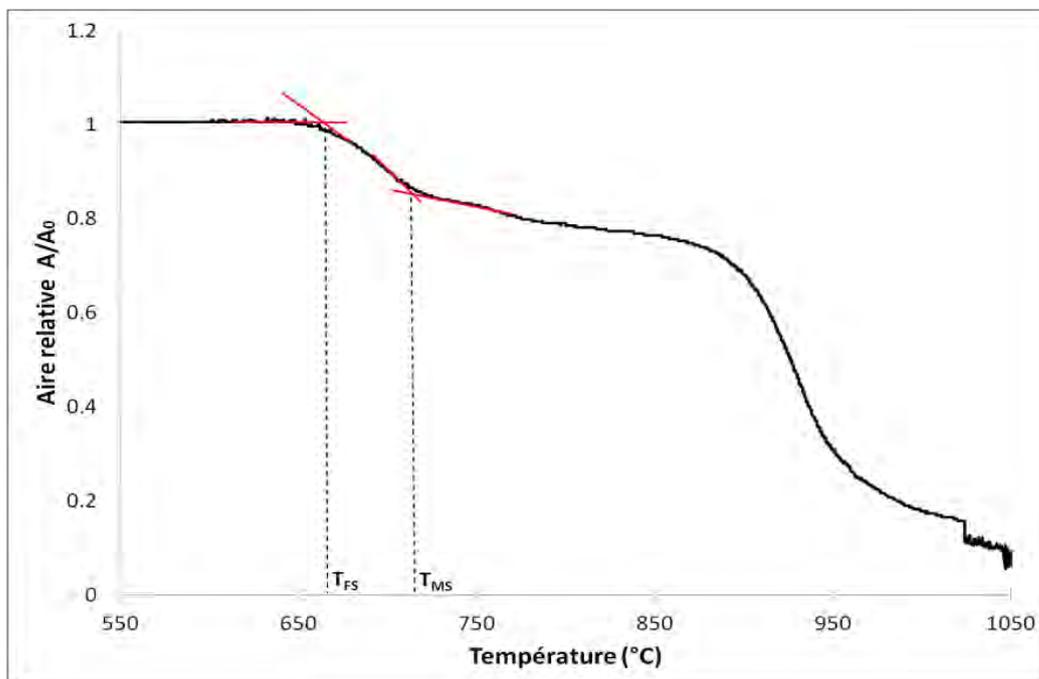


Figure IV-3 : Exemple de mesure des températures de début de retrait et de fin de retrait sur une pastille de poudre de verre de composition chimique C2

Verres	C2	C3	M4	M5	CM1	CM2	Erreur de mesure	Erreur DIN 51730
$T_{FS}$ (°C)	655	647	634	645	651	629	± 5	/
$T_{MS}$ (°C)	720	702	685	704	725	690	± 5	/
$T_S$ (°C)	<b>744</b>	<b>725</b>	<b>698</b>	<b>703</b>	<b>727</b>	<b>705</b>	± 16	± 15
$T_{SP}$ (°C)	844	893	745	/	812	/	± 40	± 15
$T_{HB}$ (°C)	<b>911</b>	<b>921</b>	<b>774</b>	<b>974</b>	<b>907</b>	<b>948</b>	± 11	± 15
$T_F$ (°C)	978	1000	941	1000	1002	1012	± 20	± 25

Tableau IV-4 : Mesures des températures caractéristiques des verres C2, C3, M4, M5, CM1 et CM2 par HSM

La deuxième série de mesures concerne les verres C2, C3, M4, M5, CM1 et CM2 (tableau IV-4). Pour toutes les compositions chimiques, le retrait des pastilles est maximum autour de 700°C juste avant le ramollissement des verres.

Les incertitudes relatives des mesures, effectuées sur trois échantillons de chaque formulation, sont en bon accord avec la norme DIN 51730 en ce qui concerne la température de ramollissement  $T_S$ , la température de demi-sphère  $T_{HB}$  et la température d'écoulement  $T_F$ . Par contre, les incertitudes de mesures sur la température de sphère  $T_{SP}$  sont plus élevées. Cela est dû en partie aux phénomènes de dévitrification qui se produisent à l'approche de cette température qui n'a pas pu être mesurée par le logiciel sur certains échantillons. Les cristaux formés ont des températures de fusion différentes et cela va influencer sur les mesures de la  $T_F$ . Par conséquent, les deux données les plus fiables, afin de vérifier qu'un scellement pourra être réalisé à une température inférieure à 900°C, sont les valeurs de  $T_S$  et  $T_{HB}$ .

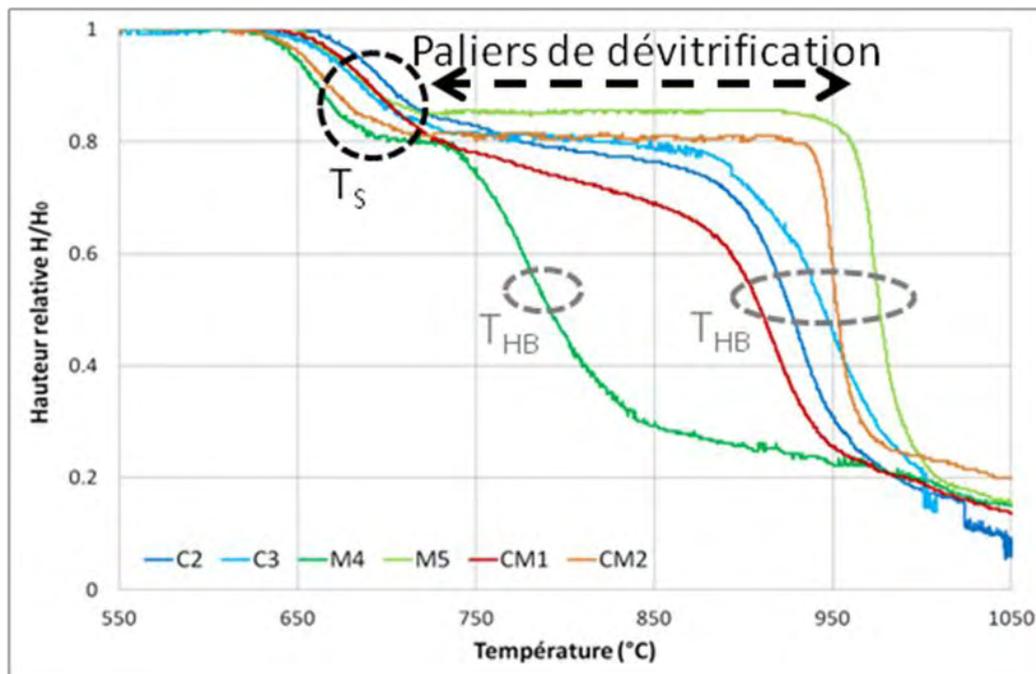


Figure IV-4 : Hauteur relative des pastilles de poudre de verres analysées par HSM

Les températures de début et de fin de retrait ainsi que la température de déformation du verre M3 sont légèrement plus élevées (tableau IV-3) que les matériaux de la deuxième série (tableau IV-4), ce qui suppose un comportement différent lors de l'opération de scellement que nous souhaitons réaliser à une température unique avec tous les verres. Par conséquent ce verre n'a pas été utilisé dans la suite de ces travaux.

Le frittage et le ramollissement des verres sont facilités par l'ajout de MgO et de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> car les verres M4, M5 et CM2 ont les valeurs de T<sub>FS</sub>, T<sub>MS</sub> et T<sub>S</sub> les plus faibles. La diminution des T<sub>g</sub>, T<sub>S</sub> et de la viscosité d'un borosilicate avec l'augmentation du rapport B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> a en effet déjà été démontrée [4]. Deux causes sont liées à ces phénomènes :

- Des unités structurales BO<sub>3</sub> et BO<sub>4</sub> sont présentes dans les verres. L'augmentation de la teneur en B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diminue la probabilité de la coordination d'une unité BO<sub>4</sub> avec un atome de silicium voisin, ce qui va rendre la structure finale moins rigide.
- Lorsque ce rapport augmente, le nombre d'oxygène non-pontants dans le matériau augmente, ce qui réduit la connectivité du réseau vitreux.

En ce qui concerne les matériaux contenant du MgO, Mg<sup>2+</sup> a un rayon ionique plus petit que Ca<sup>2+</sup> (0,066 nm contre 0,099 nm [5]), ce qui facilite le mélange des phases lors du frittage.

Les températures de demi-sphère mesurées peuvent être classées par ordre croissant en fonction de la température : M4 < CM1 < C2 < C3 < CM2 < M5. Ainsi, M4 a la T<sub>HB</sub> la plus faible à cause de la forte teneur en B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui permet de diminuer la viscosité du matériau. CM1, C2 et C3 ont des T<sub>HB</sub> proches. Par conséquent, l'augmentation de la teneur en calcium entre C2 et C3 ou la substitution de 5%CaO par 5%MgO entre C3 et CM1 n'a pas eu un effet important sur la viscosité des matériaux. Ceux-ci ont un comportement similaire lors de la montée en température du microscope chauffant à 10°C/min. En effet, les hauteurs et les aires des pastilles de poudre de verre évoluent de façon similaire (hauteurs relatives en figure IV-3). Une montée en température moins rapide aurait permis de mieux discriminer les effets des oxydes modificateurs dans ces compositions spécifiques. Les verres CM2 et M5, contenant plus de MgO, ont des T<sub>HB</sub> beaucoup plus élevées (respectivement 948°C et 974°C).

Pour les 6 verres de la deuxième série de mesures, un palier dans la diminution des hauteurs et aires analysées par HSM a été constaté. Ce palier débute dans une zone de température située entre 690°C et 740°C. Le prolongement de ce palier avec l'augmentation constante de la température est différent pour les verres concernés. En classant les 6 verres par rapport à cette longueur de palier, nous obtenons : M4 < CM1 < C2 < C3 < CM2 < M5, soit le même ordre de classement que pour les T<sub>HB</sub>. La première partie du palier de dévitrification commune à tous les verres a été attribuée à la cristallisation des silicates de baryum. En effet, ces

cristaux, et notamment  $\text{BaSiO}_3$  ( $259 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) ont une énergie d'activation faible [6]. Le prolongement du palier pour les verres CM2 et M5 vers les hautes températures est attribué à la formation de nouveaux cristaux ayant une barrière d'énergie plus élevée. Or, ces 2 verres ont une teneur en MgO importante. Les silicates de magnésium tel  $\text{MgSiO}_3$  ont des énergies d'activation plus élevées ( $420 \text{ kJ.mol}^{-1}$  [6]), ce qui est en bon accord avec le prolongement du palier. La formation de cristaux provoque une stabilisation de la forme des échantillons de poudres de verre par la formation de nouvelles liaisons atomiques plus fortes (systèmes plus ordonnés) jusqu'à ce qu'une nouvelle barrière d'énergie à plus haute température soit franchie et que le matériau ait un comportement plus viscoélastique. Les autres verres subiraient également le phénomène de dévitrification mais de manière moins importante. Les verres étant considérés comme homogènes, cela est lié à la cinétique de cristallisation induite par la formulation des verres.

La viscosité idéale d'un verre pour un scellement dépend de différents facteurs dont la mouillabilité sur les substrats à sceller et la dévitrification du matériau à haute température. Par exemple, une viscosité de  $10^5$ - $10^{5.5}$  Pa.s a été déterminée comme optimale pour réaliser des scellements avec des verres pâteux (sans dévitrification) en vue d'applications SOFC [7].

La viscosité des verres et les températures caractéristiques définies par la microscopie chauffante peuvent être reliées. Notamment, l'étude la plus récente de Pascual et al. [8] sur ce sujet a permis de définir des viscosités avec une grande précision (tableau IV-5). Malheureusement, il n'est pas possible de lier la viscosité des matériaux et les températures caractéristiques dès qu'un phénomène de dévitrification important se produit. Cependant, une correspondance entre les viscosités mesurées par Pascual avec les températures de début de frittage, de fin de frittage et de ramollissement peut être établie. Nous avons donc conclu que, dans notre cas, la viscosité des verres au palier de dévitrification observé est de  $\sim 10^5$  Pa.s. Cette donnée sera utile pour déterminer les températures des opérations de scellement.

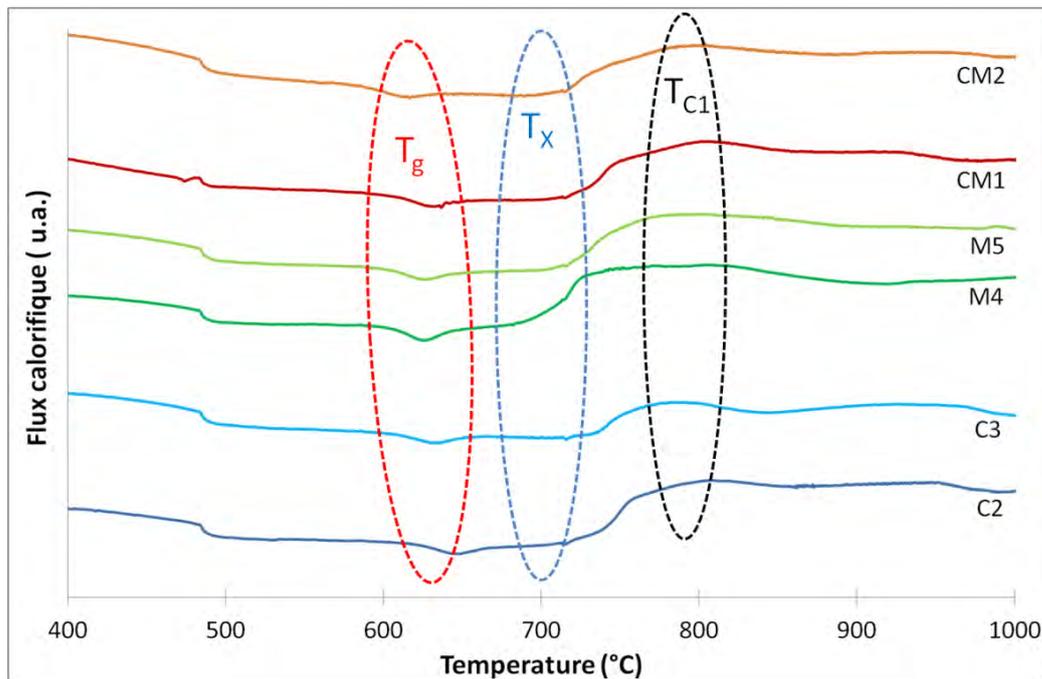
<b>Températures caractéristiques mesurées par HSM</b>	<b>Viscosités <math>\text{Log } \eta \pm \sigma</math> (Pa.s) [8]</b>
Début de frittage $T_{FS}$	$8,1 \pm 0,1$
Fin de frittage $T_{MS}$	$6,8 \pm 0,1$
Ramollissement $T_S$	$5,3 \pm 0,1$
Sphère $T_{SP}$	$4,4 \pm 0,1$
Demi-sphère $T_{HB}$	$3,1 \pm 0,1$
Ecoulement $T_F$	$2,4 \pm 0,1$

*Tableau IV-5 : Viscosités correspondantes aux différentes températures caractéristiques mesurées par HSM*

### **1.3.3 Discussion sur les propriétés des verres de la série $\alpha$**

#### **➤ Analyses complémentaires et lien avec la microscopie chauffante**

Les verres A1, B2, B3 et M3 ont des températures caractéristiques trop élevées pour réaliser un scellement à 850-900°C. Les propriétés thermomécaniques et rhéologiques des 6 autres verres sont appropriées pour cette application. Des analyses thermodifférentielles complémentaires ont été réalisées sur ces verres avec une rampe de montée en température de 10°C/min à l'aide d'un équipement Netzsch STA 409 C/CD (au GHI d'Aachen) de sorte à pouvoir comprendre le phénomène de dévitrification. Les résultats de ces analyses sont présentés sur la figures IV-5 et le tableau IV-6.



*Figure IV-5 : Courbes obtenues par ATD des 6 verres sélectionnés*

Le profil des courbes ATD obtenues est quasi-similaire pour les 6 verres. Le domaine de températures qui nous intéresse est situé entre 600°C et 1000°C. Deux pics de cristallisation  $T_{C1}$  et  $T_{C2}$  ont été identifiés dans plusieurs formulations. Le deuxième pic  $T_{C2}$  a une faible amplitude et est inférieur à 920°C. Cette température caractéristique est supérieure à celle recherchée pour l'opération de scellement (900°C au maximum). Elle n'a donc pas fait l'objet d'une investigation approfondie.

La première cristallisation des 6 verres débute (à  $T_x$  qui est la température de début de cristallisation) autour de  $705^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$  et atteint son maximum (à  $T_{C1}$ ) vers  $785^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$ . Ces données sont en bon accord avec les résultats de la microscopie chauffante où nous avons suggéré que la dévitrification des verres commençait vers 690-740°C.

Verres	C2	C3	M4	M5	CM1	CM2
$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ )	633	615	610	608	618	596
$T_X$ ( $^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ )	710	722	685	710	708	706
$T_{C1}$ ( $^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ )	803	783	769	784	801	793
$T_{C2}$ ( $^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ )	944	920	/	984	922	950
$T_X - T_g$	77	107	75	102	90	110
$Kh'$	0,298	0,385	0,293	0,352	0,306	0,359
$Sc = (T_X - T_{MS})$	-10	20	0	6	-17	17

Tableau IV-6 : Données issues des ATD des 6 verres sélectionnés

#### ➤ Densification et cristallisation

Les températures de début de cristallisation  $T_X$  de C2 et CM1 sont légèrement inférieures aux températures de retrait maximum des pastilles  $T_{MS}$  mesurées par HSM. Cela signifie, selon le critère de stabilité  $Sc$  établi par Lara et al. [9], que la cristallisation des massifs peut commencer avant que les pastilles de poudre de verre n'aient atteint leur densification maximale. Cependant, ce critère dépend aussi des traitements thermiques ainsi que de la précision des équipements utilisés. Or, lors du scellement d'une cellule SOFC, la rampe de montée en température est encore plus faible (de 1 à 3°C/min) que celles utilisées pour les mesures. La valeur du paramètre  $Sc$  est donc surestimée. Par conséquent, compte tenu des faibles valeurs de  $Sc$  obtenues et de ces derniers éléments, nous avons considéré que le frittage et la cristallisation des 6 verres étudiés étaient des phénomènes indépendants. Cela limite donc les problèmes de porosité résiduelle.

#### ➤ Stabilité vis-à-vis de la dévitrification

Plusieurs critères permettent de classer les verres selon leur stabilité vis-à-vis de la dévitrification. Ainsi, un verre ayant une différence  $T_X - T_g$  élevée a un domaine de stabilité plus important vis-à-vis du phénomène de cristallisation. En considérant ce paramètre, les verres C3, M5 et CM2 sont les plus stables. Un autre paramètre  $Kh$  a été défini par Hrubý et utilisé par Lara et al. [9] :

$$Kh = \frac{T_X - T_g}{T_M - T_X}$$

où  $T_X$  est la température de début de cristallisation,  $T_g$  est la température de transition vitreuse et  $T_M$  la température de fusion (melting). Un verre ayant un  $Kh$  plus élevé est ainsi plus stable vis-à-vis de la dévitrification à haute température. Nous n'avons pas mesuré par

ATD les températures de fusion  $T_M$  des verres élaborés. Cependant, nous avons estimé la température d'écoulement  $T_F$  par HSM. La viscosité correspondant à la température d'écoulement ( $\eta=10^{3,4 \pm 0,1}$  poises [8]) par HSM est proche de la viscosité associée à la température de fusion  $T_M$  ( $\eta=10^2$  poises). Par analogie avec le paramètre de Hrubý, nous avons établi un nouveau paramètre  $Kh'$  selon la relation :

$$Kh' = \frac{T_X - T_g}{T_F - T_X}$$

En considérant ce paramètre  $Kh'$ , les mêmes verres C3, M5 et CM2 sont plus stables vis-à-vis de la dévitrification.

### ➤ Conclusion sur les propriétés des 6 verres issus de la série $\alpha$ à haute température

Les 6 verres de la série  $\alpha$  élaborés par voie sol-gel ont des formulations différentes, ce qui leur confère des propriétés différentes vis-à-vis de la dévitrification ou de leur viscosité en fonction de la température. Les verres C3, M5 et CM2 sont légèrement plus stables par rapport au phénomène de dévitrification d'après plusieurs paramètres calculés ( $T_X-T_g$ ,  $Kh'$ ). Par contre, le phénomène de dévitrification amorcé dans ces mêmes verres (au-dessus de la  $T_X$ ) est plus prononcé que dans les autres matériaux élaborés (figure IV-4 et IV-5). Les morphologies des pastilles de poudre de verre et par conséquent les viscosités de ces verres sont ainsi « figées » jusqu'à des températures plus élevées. L'inconvénient est que l'opération de scellement devrait être effectuée à une plus haute température que pour les trois autres matériaux si l'angle de mouillage des verres sur acier et YSZ n'est pas suffisant.

Des verres destinés à des scellements rigides ont été obtenus et les températures caractéristiques des matériaux vitrocéramiques ont donc augmenté. Par conséquent, si une utilisation de ces verres en mode de fonctionnement SOFC à 700°C est possible, il n'y aura certainement pas une plasticité suffisante des verres à cette température. Une utilisation à 800°C permettra de conserver un comportement plus visqueux des phases amorphes résiduelles, ce qui est plus adapté pour tolérer les contraintes thermomécaniques vis-à-vis des autres matériaux de cellules SOFC.

## I.4 Caractérisation thermophysique des verres issus de la série $\beta$ et comparaisons avec la série $\alpha$

Des poudres de verres de formulations C2 et CM1, issues de la série  $\alpha$ , ont été rebroyées afin d'obtenir des grains plus fins. Les nouvelles poudres ont été désignées « série  $\beta$  ». Une analyse des propriétés thermophysiques des verres issus de la série  $\beta$  a été réalisée afin d'observer l'influence de la taille des particules.

### **I.4.1 Analyses thermiques de poudres de verre de la série $\beta$**

Les mesures effectuées par ATD (tableau IV-7) montrent que la température de transition vitreuse  $T_g$  des verres C2 et CM1 de la série  $\beta$  évoluent peu par rapport à ceux de la série  $\alpha$ . Par contre, les températures de début de cristallisation  $T_X$  et de cristallisation maximale  $T_{C1}$  diminuent de quelques degrés à quelques dizaines de degrés. Les poudres plus fines ont une surface spécifique plus grande, ce qui les rend plus réactives et permet de diminuer les températures caractéristiques. Ce phénomène ne concerne pas la température de transition vitreuse qui dépend de la composition des verres.

Verres	C2 $\alpha$	C2 $\beta$ <33 $\mu$ m	CM1 $\alpha$	CM1 $\beta$ <33 $\mu$ m
$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ )	633	633	618	624
$T_X$ ( $^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ )	710	700	708	690
$T_{C1}$ ( $^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ )	803	775	801	793

Tableau IV-7 : Données issues des ATD effectuées sur les verres C2 et CM1 avec différentes tailles de particules

### **I.4.2 Analyse des résultats issus de la microscopie chauffante**

Les résultats de la microscopie chauffante sont présentés dans le tableau IV-8. Toutes les températures caractéristiques diminuent de 18 $^{\circ}\text{C}$  à 70 $^{\circ}\text{C}$  lorsque la taille des particules des poudres de verres diminue. Les causes de cette diminution en ce qui concerne le début et la fin de frittage sont directement liées à la surface spécifique plus grande des particules qui va faciliter la densification. Le paramètre  $Sc$  des verres augmente en utilisant les poudres de la série  $\beta$ , ce qui permet une meilleure densification du matériau avant la dévitrification.

Par contre, la diminution des autres températures caractéristiques peut dépendre d'autres facteurs : cinétique de nucléation ou de croissance des cristaux, cristallisation en surface ou dans les massifs... Cela n'a pas été observé dans des verres élaborés par voie solide où l'influence de la taille de grains a été étudiée [7,8]. Dans ces cas, des grains plus petits permettent de diminuer seulement les températures de début et de fin de retrait, donc vont améliorer la phase de frittage mais ils ne vont pas influencer la viscosité des verres à plus

haute température. Par conséquent, ce nouvel effet que nous avons constaté peut-être lié à la méthode d'élaboration par voie sol-gel que nous avons utilisée.

Les  $Kh'$  des 2 verres diminuent également. Par conséquent, les verres sont moins stables vis-à-vis de la dévitrification. Cependant, des températures de cristallisation et de demi-sphère moins élevées avec les poudres de la série  $\beta$  permettent d'envisager des scellements à de plus basses températures.

Verres	C2 $\alpha$	C2 $\beta$ <33 $\mu$ m	CM1 $\alpha$	CM1 $\beta$ <33 $\mu$ m	Erreur absolue	Erreur DIN 51730
$T_{FS}$ (°C)	655	637	651	629	± 5	/
$T_{MS}$ (°C)	720	687	725	679	± 5	/
$T_S$ (°C)	744	722	727	702	± 14	± 15
$T_{SP}$ (°C)	844	795	812	776	± 17	± 15
$T_{HB}$ (°C)	911	871	907	884	± 5	± 15
$T_F$ (°C)	978	966	1002	932	± 17	± 25
$Kh'$	0,326	0,237	0,327	0,273	/	/
Sc	-10	13	-17	11	/	/

Tableau IV-8 : Données issues des tests de microscopie chauffante effectués sur les verres C2 et CM1 avec différentes tailles de particules et erreurs liées aux mesures

## 1.5 Sélection des verres adaptés et influence de la taille de grains

Les mesures des propriétés des verres sur la série  $\alpha$  ont mis en évidence que les compositions chimiques C2, C3, CM1, CM2, M4 et M5 étaient adaptées pour réaliser des tests de scellement de cellules SOFC. Par conséquent, ces 6 formulations ont été retenues pour la suite des travaux recensés dans ce mémoire.

La diminution de la taille des particules permet d'abaisser les températures caractéristiques et de diminuer la viscosité des verres. Des grains plus fins permettent notamment de faciliter le frittage des poudres de verre et de diminuer éventuellement la température de l'opération de scellement. Cependant, la diminution de la taille des grains améliore le processus de cristallisation (ou dévitrification) des verres. Ainsi, les cinétiques de cristallisation vont provoquer de plus fortes nucléations et croissances des cristaux. Enfin, la réactivité chimique des poudres de verre peut également être plus importante au contact d'autres matériaux (acier ou YSZ). Les séries  $\alpha$  et  $\beta$  ont finalement été conservées pour réaliser ultérieurement des tests plus directement liés à l'application SOFC.

## II. Propriétés requises vis-à-vis de l'application verre de scellement SOFC

La première propriété à contrôler dans le cahier des charges des verres de scellement destinés à une application SOFC est l'étanchéité entre les compartiments anodiques et cathodiques. Le verre est en contact direct avec l'acier K41X et l'électrolyte 8YSZ. De nombreux problèmes de réactivités chimiques entre les verres contenant du BaO et les collecteurs de courant ont déjà été décrits [8]. Nous avons déjà montré la possible formation de BaCrO<sub>4</sub> à l'interface verre-acier avec des silicates contenant peu ou pas de bore dans le chapitre III. Par conséquent, avant de réaliser des scellements sur des cellules complètes, il a été nécessaire de vérifier si des interactions chimiques entre les verres sélectionnés et l'acier K41X pouvaient se produire. Des assemblages sous forme de sandwichs acier-verre-acier ont été élaborés à cette fin. L'étanchéité à l'hélium de ces sandwichs a également été contrôlée. La préparation des assemblages et le test d'étanchéité sont explicités dans le chapitre V.

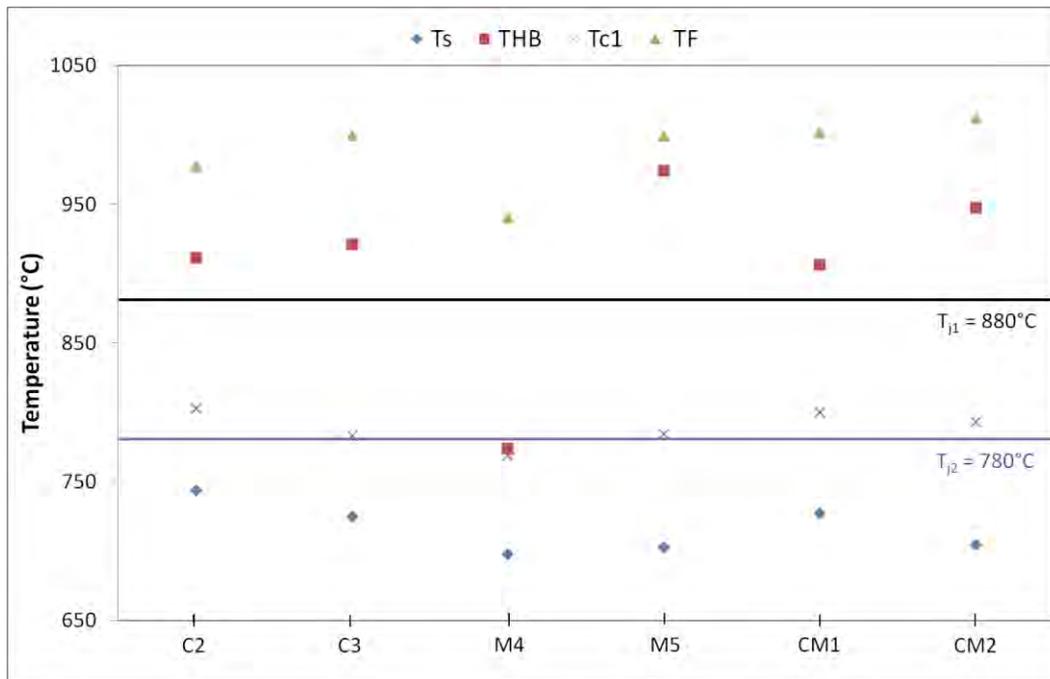
L'influence de la taille des particules sur les résultats obtenus lors de ces tests a été vérifiée en utilisant des poudres de verres des séries  $\alpha$  et  $\beta$ .

### II.1 Choix des traitements thermiques de scellement et de vieillissement sur 100h

L'opération de scellement s'effectue généralement à 850-900°C. La viscosité d'un verre idéale pour cette opération est inférieure à 10<sup>5,5</sup> Pa.s et doit être supérieure à la température d'écoulement du verre (10<sup>2,4</sup> Pa.s selon Pascual et al. [8]). Flugel et al. utilisent comme critère de scellement une viscosité de 10<sup>5</sup> Pa.s [10]. Afin de pouvoir comparer les 6 verres sélectionnés, nous avons déterminé une température de scellement commune. Les données obtenues par HSM et ATD, qui ont été nécessaires à la résolution de ce problème sont représentées sur la figure IV-6 en fonction de chaque formulation.

La température idéale de scellement doit être nécessairement supérieure aux T<sub>S</sub> des verres où la viscosité est proche de 10<sup>5,3</sup> Pa.s (tableau IV-5). Il est également nécessaire que les verres soient suffisamment dévitrifiés pour assurer une bonne tenue mécanique au scellement. Par conséquent la température de cristallisation maximale des verres doit être atteinte. Geasee et al. ont montré que la température de scellement idéale devait être entre 40°C et 80°C au-dessus de la T<sub>SP</sub> avec une rampe de montée en température de 2°C/minute [3]. Cependant, dans le cadre de cette étude, les valeurs de T<sub>SP</sub> des verres n'ont pu être mesurées avec suffisamment de précision. En prenant en compte toutes ces considérations, nous avons utilisé la figure IV-4 afin de déterminer la température de scellement et étudié la zone de

températures [ $T_{C1}$ - $T_{HB}$ ]. La fin du palier de dévitrification, qui a été assimilé à une viscosité de  $10^5$  Pa.s, est situé vers 870-880°C pour les verres C2, C3 et CM1. A partir de cette température, la hauteur relative (et donc la viscosité) des pastilles de verre chute brutalement. Une température de scellement  $T_{J1}$  (joining température) a été fixée à 880°C (30°C à 40°C en dessous de la  $T_{HB}$ ) pour les futures mises en forme avec ces verres. Cette température a également été utilisée pour sceller les assemblages avec les verres CM2 et M5 (différences de 68°C et 94°C avec la  $T_{HB}$ ). Par contre, la  $T_{HB}$  du verre M4 étant beaucoup plus basse et proche de la température de cristallisation  $T_{C1}$  du verre concerné, une deuxième température de scellement  $T_{J2}$  a été déterminée à 780°C pour les futurs assemblages avec cette formulation.



**Figure IV-6 : Températures caractéristiques des verres utilisées pour déterminer les traitements thermiques de scellement  $T_{J1}$  et  $T_{J2}$**

Les opérations de vieillissement des assemblages ont été réalisées à des températures de fonctionnement des piles SOFC sur une durée de 100 heures. Un des objectifs a été d'identifier les problèmes de réactivités chimiques issues des interactions verres-acier à haute température sous air. Par conséquent, afin d'amplifier les phénomènes de diffusion une température de fonctionnement de 800°C a été utilisée pour les 5 verres ayant la température de scellement  $T_{J1}$  la plus élevée. Les assemblages scellés avec le verre M4 ont subi un traitement thermique à une température moins élevée de 700°C car la tenue mécanique de l'assemblage n'aurait pu être assurée à 800°C à cause d'une viscosité du verre trop faible (la hauteur relative de la pastille de poudre de verre M4 chute en figure IV-4 à cette température). Les traitements thermiques utilisés pour les 6 verres sont représentés sur la figure IV-7. Les

rampes de montée et de descente en température sont de 2°C/minute afin d'éviter que les contraintes thermomécaniques entre les constituants des assemblages soient trop importantes et ne dégradent pas les scellements. Un palier à 350°C de 30 minutes a été nécessaire afin d'éliminer le liant organique inclus dans la pâte de verre avant les étapes de scellement.

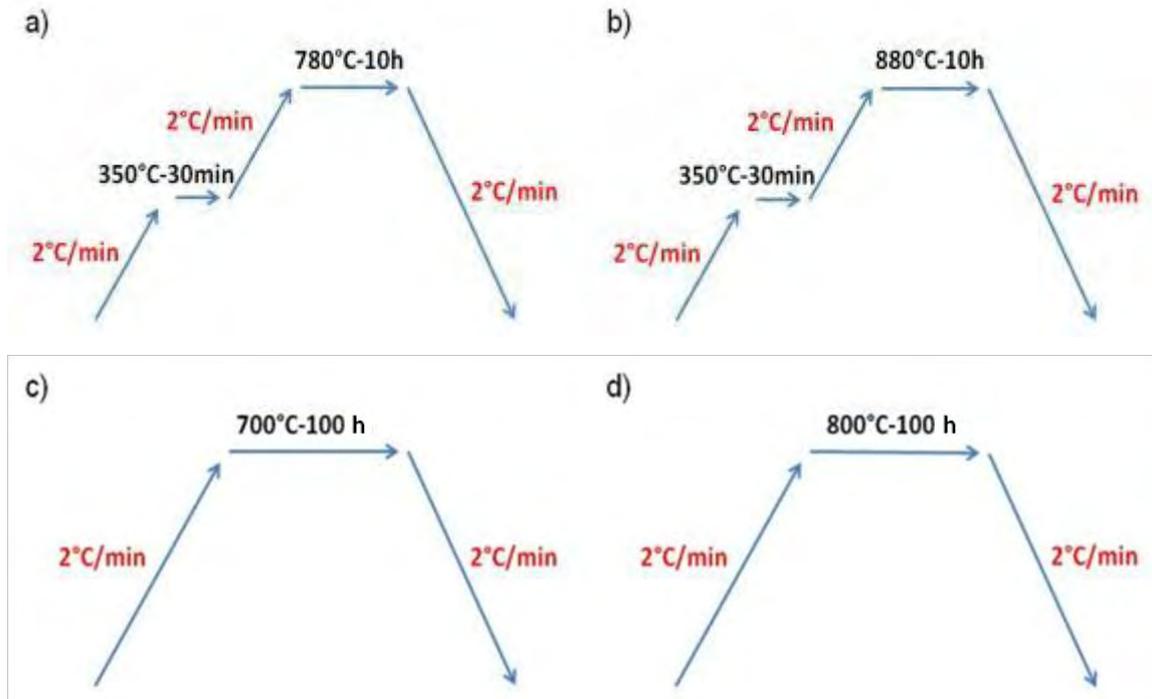


Figure IV-7 : Traitements thermiques utilisés pour les opérations de scellement et les tests de vieillissement des assemblages acier-verre-acier avec a) et c) le verre M4, b) et d) les verres M5, CM1, CM2, C2 et C3

## II.2 Tests avec les poudres de verre issues de la série $\alpha$

### II.2.1 Mesures d'étanchéité à l'hélium d'assemblages acier-verre-acier

L'étanchéité des échantillons a été évaluée à la fin de chaque opération (à température ambiante) à l'aide de l'équipement décrit dans le chapitre II. Les taux de fuites mesurés sur les échantillons scellés avec les pâtes de verre C2, C3, M4, CM1 et CM2 (2 sandwichs de chaque formulation) ont été très faibles après scellement et également après un vieillissement de 100 heures à 800°C (700°C pour l'assemblage avec M4). Les taux de fuites mesurés ont été ainsi inférieurs à la valeur définie pour l'application, c'est-à-dire  $10^{-7}$  mbar.l.s<sup>-1</sup> (tableau IV-9). Le dépôt de la pâte de verre M5 s'est avéré plus difficile lors de la préparation des assemblages car la viscosité du mélange liant organique/poudre de verre (15/85) n'a pu être contrôlée à cause de l'agglomération des particules. Des assemblages ont néanmoins pu être réalisés. Il en a résulté que le verre M5 a une mauvaise adhérence au métal avec la présence de bulles d'air visibles à l'œil nu dans le matériau après scellement (figure IV-12). Plusieurs facteurs peuvent

être à la source de cette mauvaise adhérence : mauvaise homogénéité de la pâte de verre, viscosité du verre ou phénomènes de dévitrification inadaptés aux conditions de scellement (presque 100°C sous la  $T_{HB}$  de M5), mauvaise dégradation du liant ou présence d'autres composés carbonés dans la poudre de verre (qui ont causé la présence de bulles en surface de la pâte de verre)...

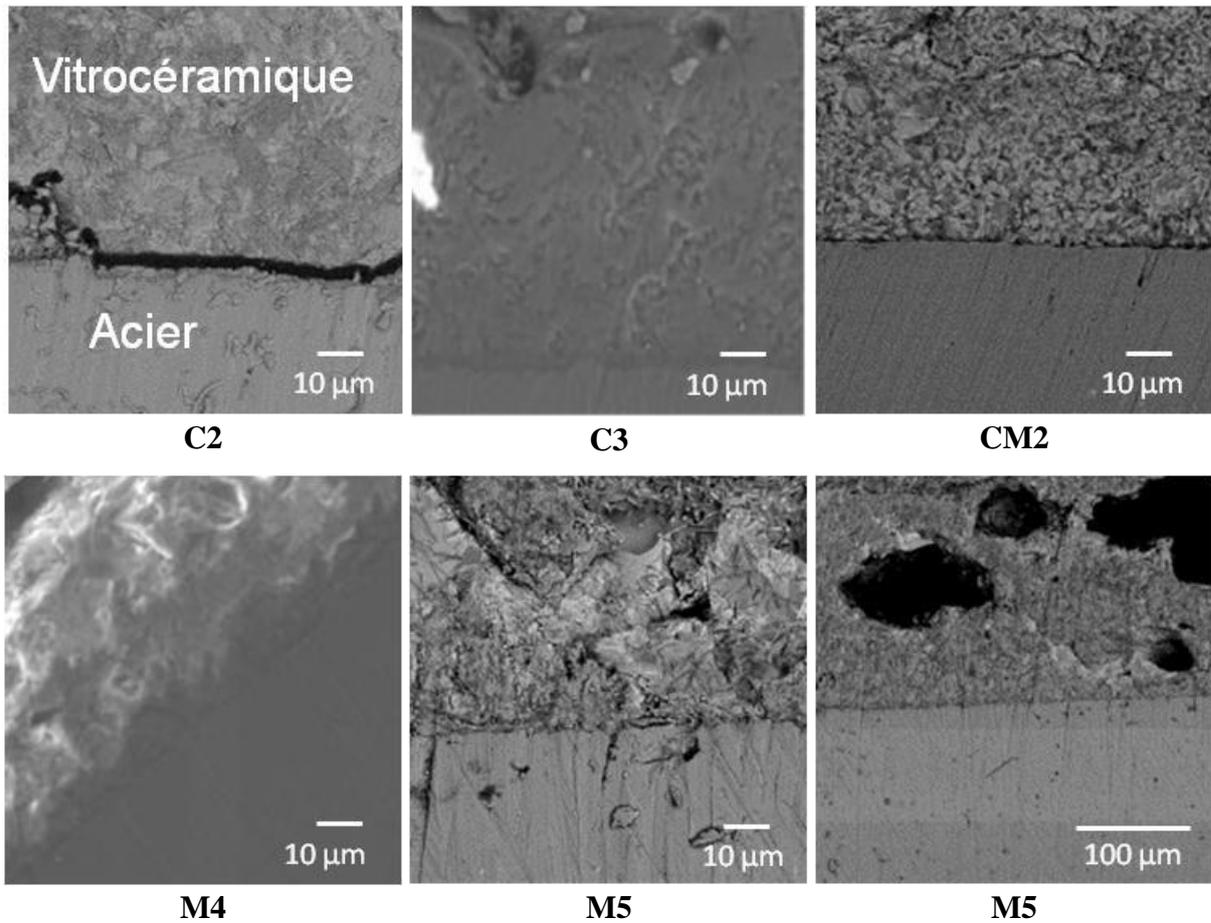
Tests d'étanchéité à l'hélium (mbar.l.s <sup>-1</sup> ) – Série $\alpha$					
Verres utilisés	C2	C3	M5	CM1	CM2
b) Scellement 880°C-10h	1.10 <sup>-9</sup>	1.10 <sup>-8</sup>	> 1	1.10 <sup>-9</sup>	1.10 <sup>-8</sup>
d) Vieillissement 800°C-100h	4.10 <sup>-8</sup>	1.10 <sup>-8</sup>	/	2.10 <sup>-8</sup>	1.10 <sup>-8</sup>
Verre utilisé	M4				
a) Scellement 780°C-10h	1.10 <sup>-8</sup>				
c) Vieillissement 700°C-100h	1.10 <sup>-8</sup>				

Tableau IV- 9 : Résultats des tests d'étanchéité à l'hélium sur les sandwichs acier-verre-acier scellés avec les poudres de la série  $\alpha$

Une étude de la microstructure a été nécessaire afin d'observer et de comprendre les mécanismes de dégradation sous air des joints formés.

### **II.2.2 Réactivités chimiques vis-à-vis de l'acier**

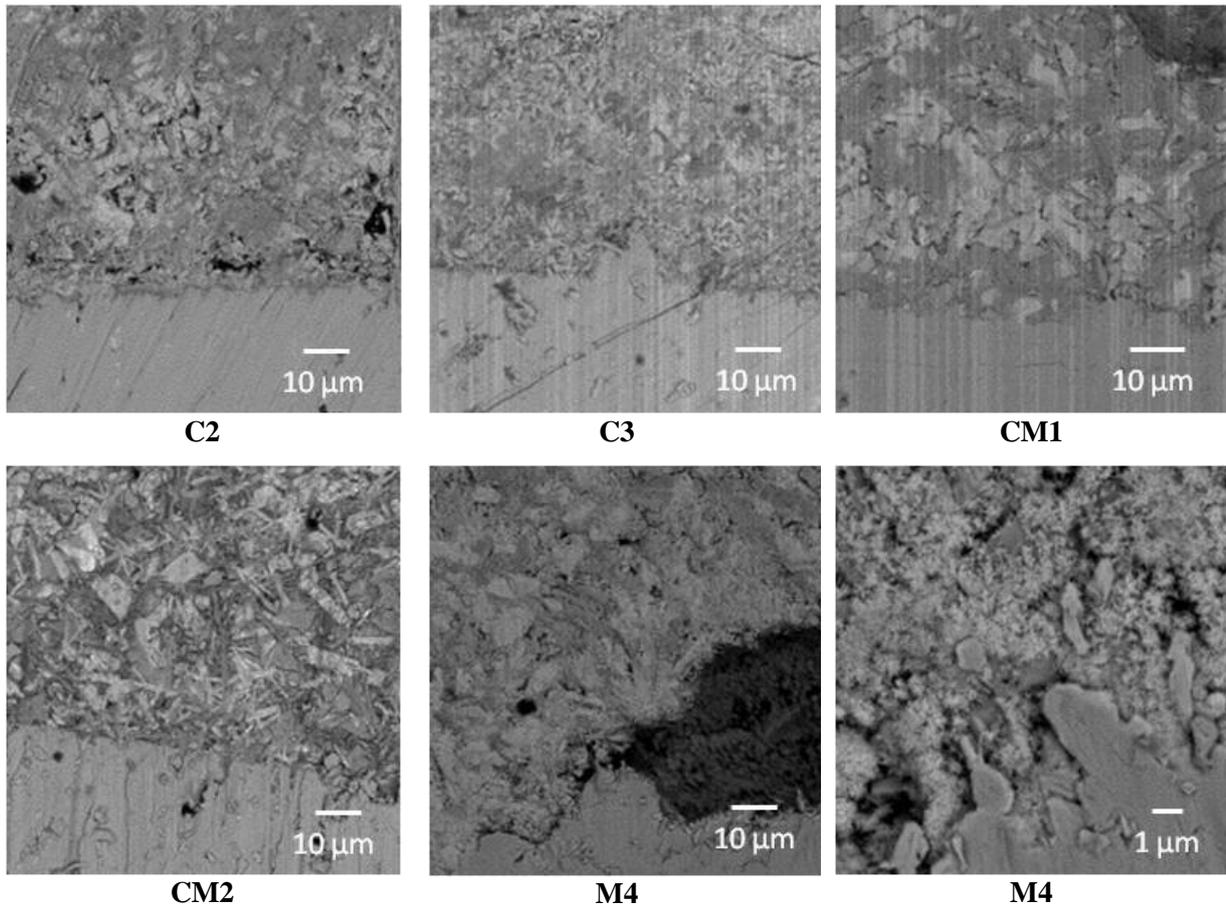
Les micrographies obtenues ont confirmé la très bonne adhérence entre l'acier et les 6 verres utilisés post-scellement (figure IV-8) et post-vieillissement (figure IV-9). Le phénomène de dévitrification a eu lieu au sein de tous les verres (mieux visible sur les images en contraste chimique). Par contre, des pores de plus de 100  $\mu\text{m}$  de diamètre ont été observés dans le verre M5 post-scellement, ce qui explique la mauvaise étanchéité obtenue avec ce matériau. Il est possible que la dévitrification du matériau ait débuté avant la fin de la densification de celui-ci, ce qui a figé les pores résiduels. Le  $Sc$  mesuré sur la poudre de verre est positif dans le cas d'une rampe de montée en température de 10°C/minute (tableau IV-8), ce qui laisse supposer que les phénomènes sont indépendants dans ces conditions. Cependant, avec une rampe de montée en température inférieure pour les assemblages (2°C/minute), les températures de cristallisation et de densification maximale diminuent et il est possible que la cristallisation débute avant que le matériau soit assez dense.



*Figure IV-8 : Micrographies des interfaces verre-acier (vues en coupe) après scellement (les images de C3 et M4 ont été obtenues à partir des électrons secondaires. Les autres images ont été réalisées en mode électrons rétrodiffusés.)*

Sur les micrographies obtenues post-scellement ou post-vieillessement, aucune nouvelle interphase n'a été formée aux interfaces verre-acier. La phase noire observée à l'interface de C2 et de l'acier après scellement est de la résine issue de la préparation des échantillons pour les analyses microscopiques (figure IV-8). D'après des analyses EDX ponctuelles, aucune diffusion atomique n'a été constatée post-vieillessement sous air, ce qui atteste d'une bonne inertie chimique des matériaux vitrocéramiques. Après 100 heures à 700°C, de petits cristaux en forme d'aiguilles, attribués à un silicate de magnésium  $\text{MgSiO}_3$ , se sont également formés en quantité importante, proches de l'interface M4-acier (figure IV-9). Ces cristaux ont un CTE assez élevé pour ne pas dégrader les propriétés thermomécaniques du joint ( $7-9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [8]).

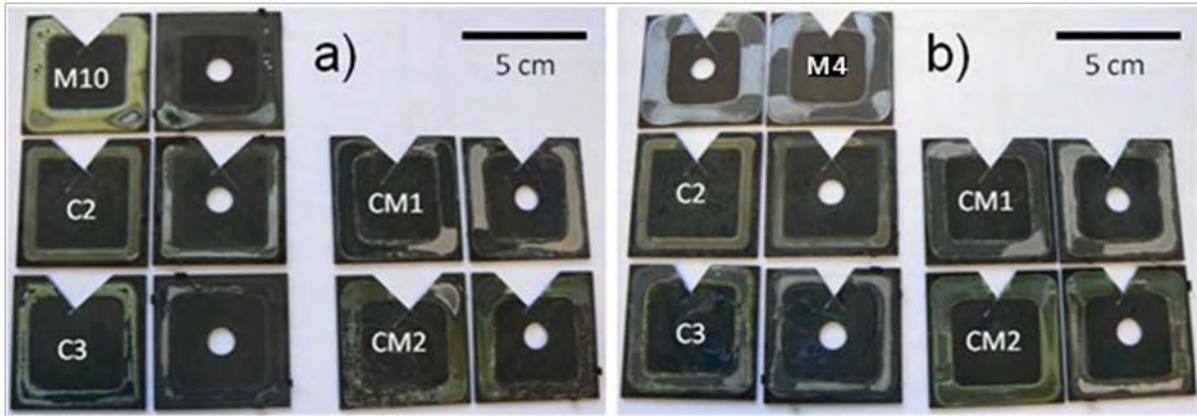
La dévitrification s'est produite au sein de tous les verres avec des particularités différentes (propagations, progressions, orientations des cristaux). Il est à noter que la progression de cette dévitrification est plus rapide dans les verres qui ont des teneurs plus élevées en CaO et MgO (plus de cristaux dans C3, CM2 et M5). Ces aspects ont été évalués après un vieillissement plus long dans le chapitre suivant.



**Figure IV-9 : Micrographies en électrons rétrodiffusés des interfaces verre-acier (vues en coupe) après vieillissement de 100 heures à 800°C sous air (excepté pour M4 à 700°C)**

Les photographies des assemblages après fractures sont présentées sur la figure IV-10. La rupture n'intervient pas au sein du verre mais au niveau de l'interface métal-verre (zones de métal nues) même après un vieillissement de 100 heures. Ceci atteste de la bonne tenue mécanique au niveau du volume des vitrocéramiques élaborées. Les verres utilisés ont des viscosités convenables pour une application verre de scellement SOFC étant donné qu'il n'y a pas eu d'écoulement de matériaux en dehors des assemblages lors des traitements thermiques.

Par contre, une coloration jaune-verte est présente en surface du verre M5. Celle-ci peut indiquer la présence d'une nouvelle phase qui a été assimilée à du  $\text{BaCrO}_4$ . Cette phase est particulièrement néfaste pour la tenue mécanique des assemblages (chapitre I). Par conséquent, ce matériau n'a pas fait l'objet d'un vieillissement prolongé car il n'est pas compatible pour un scellement SOFC. Des « zones grises-vertes » plus foncées apparaissent également aux points de triple contacts verre-acier-air notamment sur les assemblages scellés par les verres C2, C3, CM1 et CM2. Des tests de vieillissement sur des durées plus importantes ont été réalisés afin d'observer une éventuelle propagation de ce phénomène (chapitre V).



*Figure IV-10 : Photographies des faciès de rupture de certains sandwichs acier-verre-acier après des traitements thermiques a) de scellement, b) de vieillissement sur 100h*

Néanmoins, à l'issue de ces premiers tests, tous les verres issus des poudres de la série  $\alpha$  excepté M5 sont adaptés en termes de propriétés thermomécaniques, de réactivité chimique vis-à-vis de l'acier, d'étanchéité et d'adhérence en vue d'une future application SOFC.

### **II.3 Tests des verres issus des poudres de la série $\beta$**

Nous avons vérifié qu'une plus faible granulométrie permettait de réduire les températures caractéristiques des verres, ce qui constitue un atout pour diminuer la température de scellement. L'objectif de ces tests est de vérifier l'influence de la granulométrie des poudres de verre sur la réactivité chimique entre les verres et l'acier.

#### **II.3.1 Mesures d'étanchéité à l'hélium d'assemblages acier-verre-acier**

Les poudres de verres CM1 et C2 issues de la série  $\beta$  ont été utilisées pour réaliser des assemblages acier-verre-acier. Les taux de fuites mesurés sur l'assemblage scellé par le verre CM1 demeurent compatibles avec une future application SOFC car inférieurs à  $10^{-7}$  mbar.l.s<sup>-1</sup> (tableau IV-10). Par contre, les scellements réalisés avec le verre C2 ne sont pas suffisamment étanches. De plus, l'étanchéité des assemblages est encore plus dégradée après un traitement thermique de 100h à 800°C. Etant donné que les températures caractéristiques des verres diminuent avec la taille des grains, il est possible que la viscosité des verres ait diminuée. Les cinétiques de cristallisation et les réactivités chimiques avec l'acier ont également été modifiées. La combinaison de ces facteurs peut expliquer pourquoi les propriétés d'étanchéités ont été dégradées ou non avec les poudres de verre issues de la série  $\beta$ .

<b>Tests d'étanchéité à l'hélium (mbar.l.s<sup>-1</sup>) - Série <math>\beta</math></b>		
<b>Verres utilisés</b>	<b>CM1</b>	<b>C2</b>
Scellement 880°C-10h	$1.10^{-9}$	$5.10^{-5}$
Vieillessement 800°C-100h	$1.10^{-9}$	$3.10^{-2}$

*Tableau IV-10 : Résultats des tests d'étanchéité à l'hélium sur les sandwichs acier-verre-acier scellés avec les verres issus des poudres de la série  $\beta$*

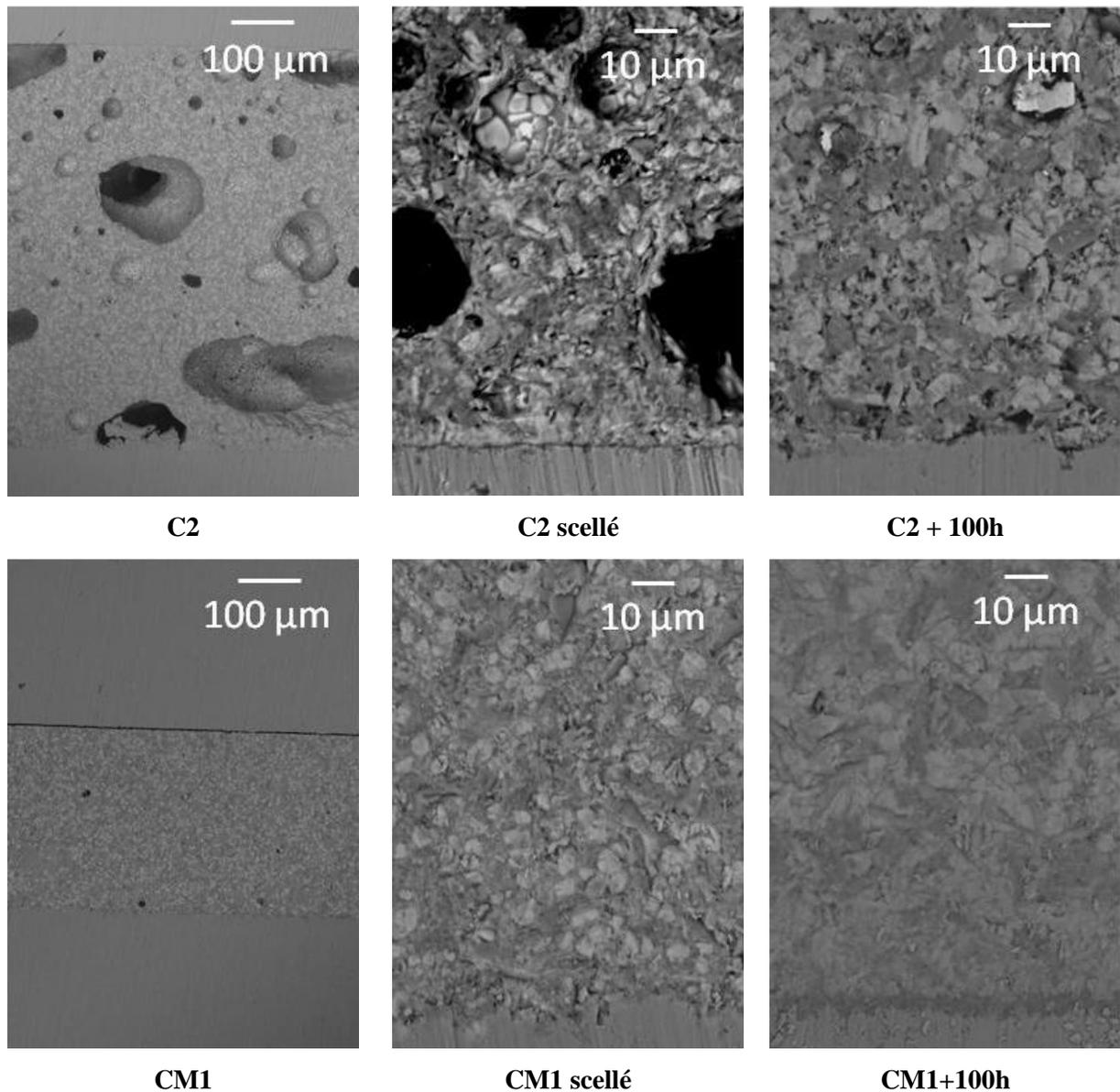
Une étude de la microstructure a été réalisée, en complément, afin d'expliquer les éventuels mécanismes de dégradation sous air des joints formés avec les poudres de verre issues de cette série.

### **II.3.2 Réactivités chimiques vis-à-vis de l'acier et de l'électrolyte YSZ**

Les micrographies des assemblages scellés avec C2 et CM1 ont montré que les verres adhèrent à l'acier K41X après les différents traitements thermiques (figure IV-11).

Cependant, des pores de plus de 100  $\mu\text{m}$  de diamètre ont été observés dans le verre C2 après les opérations, ce qui explique la mauvaise étanchéité obtenue. Ces pores sont présents au sein du verre et également à l'interface verre-acier. Il n'y a pas eu de formations de nouvelles phases à cette interface. Par conséquent, ces pores sont dus aux propriétés intrinsèques du verre. Ce résultat n'était pas attendu, car pour le verre C2 issu de la poudre  $\beta$ , la densification et le début de la dévitrification sont mieux séparés que pour le verre issu C2 de la poudre  $\alpha$  (le paramètre  $S_c$  sur le verre C2 est plus grand). Une diminution de la viscosité du verre C2 (baisse des températures caractéristiques sur les poudres de verre issues de la série  $\beta$ ) aurait pu provoquer un affaissement du verre sous l'effet de la charge sur les assemblages. Néanmoins, l'épaisseur du joint est conséquente (environ 600-650  $\mu\text{m}$ ) et le verre ne s'est pas plus étalé sur l'acier que lors du scellement avec la poudre C2- $\alpha$ . Une hypothèse est que la plus grande surface spécifique des poudres permet de diminuer considérablement la température de début de cristallisation de ce matériau. D'un point de vue mécanique, les nombreux cristaux formés ont assuré un maintien du verre au détriment de la fermeture des pores lors des traitements thermiques. La  $T_x$  du verre a également pu être surestimée.

Seulement quelques pores de diamètre inférieur à 10  $\mu\text{m}$  sont présents au sein du joint CM1- $\beta$ , ce qui explique que les assemblages scellés avec ce verre sont suffisamment étanches. Il n'y a pas de diffusion atomique entre le verre CM1- $\beta$  et l'acier provoquant la formation de nouvelles phases après l'opération de scellement. Une couche de chromine ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) analysée par EDX a néanmoins été observée à l'interface verre-acier après l'opération de vieillissement. Cette couche atteint 2-3  $\mu\text{m}$  au centre du joint et 5-7  $\mu\text{m}$  sur les côtés exposés à l'air. L'oxydation est peut-être due à une mauvaise préparation de la surface de l'acier.



*Figure IV-11 : Micrographies en électrons rétrodiffusés des interfaces verre-acier (vue en coupe) après scellement (à gauche et au milieu) et après un test de vieillissement de 100h- 800°C (à droite) sous air pour des assemblages avec les verres C2 et CM1 issus de la série  $\beta$*

## II.4 Mesures de résistivités électriques à haute température

Des sandwichs acier - verre (série  $\beta$ ) - acier ont également été préparés afin de pouvoir mesurer la résistivité électrique des verres à haute température à l'aide d'un appareil de mesures d'impédance (chapitre II). Les courbes d'impédance obtenues sont des demi-cercles qui ne sont pas centrés sur l'axe  $Z'$  (figure IV-12). Nous avons donc utilisé l'élément CPE comme cela a été décrit dans le chapitre II afin de calculer les résistances réelles des assemblages lors des mesures. Les mesures ont été réalisées à 700°C, excepté pour l'assemblage avec M4 où la température a été abaissée à 670°C car le verre ne permettait pas l'obtention d'une bonne tenue mécanique à cause de la pression exercée par l'appareil de

mesure. La perturbation envoyée sur les assemblages est un courant sinusoïdal d'amplitude 400mA et la gamme de fréquences s'étend de 100 Hz à  $1.10^7$  Hz. La gamme  $[1.10^4-1.10^7]$  Hz a été utilisée pour les calculs de résistance avec le logiciel Zview.

La résistance de l'acier K41X a été négligée devant celle des verres (facteur 1/10000). Les calculs de résistances, les dimensions des assemblages et les résistivités électriques déduites des verres issus de la série  $\beta$  sont présentés dans le tableau IV-11. Toutes les valeurs de résistivité électrique des verres sont supérieures à la valeur critique de  $10^4$  Ohm.cm requise pour une application comme verre de scellement SOFC [1]. Par conséquent, 4 verres après un traitement thermique de scellement ont des propriétés isolantes adéquates à 700°C. M4 a été stable mécaniquement dès 670°C (stabilisé sur 1 heure) où les propriétés requises en termes d'isolation électrique sont également atteintes et même supérieures à celles des autres matériaux compte tenu de l'abaissement de la température.

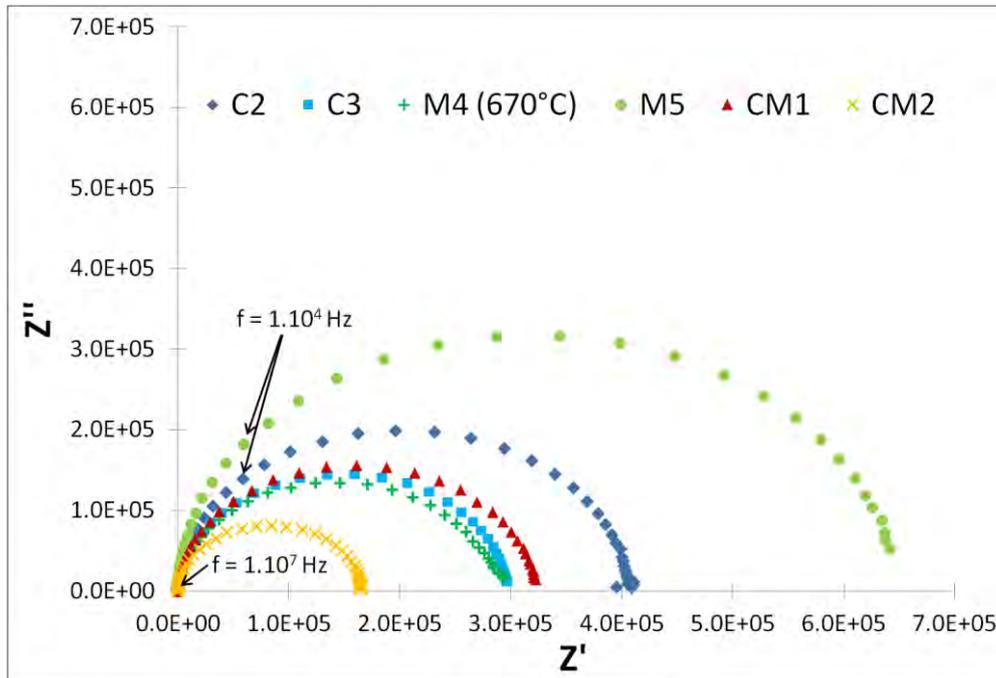


Figure IV-12 : Mesures d'impédance réalisées sur des assemblages acier-verre-acier à 700°C (670°C pour l'assemblage avec M4)

Verre	Largeur (Ø en cm)	Epaisseur (cm)	Résistance (Ohm)	Résistivité (Ohm.cm)	Erreur absolue (Ohm.cm)
<b>C2</b>	0,79	0,19	$3,7 \cdot 10^5$	<b><math>9,5 \cdot 10^5</math></b>	$5 \cdot 10^4$
<b>C3</b>	0,79	0,19	$2,7 \cdot 10^5$	<b><math>7 \cdot 10^5</math></b>	$5 \cdot 10^4$
<b>CM1</b>	0,75	0,21	$2,9 \cdot 10^5$	<b><math>6,1 \cdot 10^5</math></b>	$5 \cdot 10^4$
<b>CM2</b>	0,75	0,22	$1,7 \cdot 10^5$	<b><math>3,4 \cdot 10^5</math></b>	$5 \cdot 10^4$
<b>M4</b>	0,97	0,06	$2,5 \cdot 10^5$	<b><math>3,1 \cdot 10^6</math></b>	$1 \cdot 10^5$
<b>M5</b>	0,70	0,24	$6,0 \cdot 10^5$	<b><math>9,6 \cdot 10^5</math></b>	$5 \cdot 10^4$

*Tableau IV-11 : Dimensions moyennes des verres dans les assemblages acier-verre-acier et résultats des mesures électriques*

➤ **Conclusion sur les premiers tests électriques et d'étanchéité**

Les premiers tests d'étanchéité réalisés avec les poudres des séries  $\alpha$  et  $\beta$  permettent d'obtenir un ou plusieurs scellements étanches avec les formulations de verres sélectionnées. Des températures caractéristiques moins élevées ont été acquises sur les verres issus de la série  $\beta$ . Cela peut permettre de réaliser des scellements à des températures moins élevées. Les problèmes d'étanchéité avec le verre C2 issu de la série  $\beta$  peuvent être liés à diverses causes : mauvaise préparation des assemblages, cinétique de cristallisation exacerbée, impuretés dans la poudre... Cependant, il semble que le phénomène de dévitrification et la mesure de la  $T_x$  ont été mal estimés. Des petites particules de verre peuvent ainsi améliorer le processus de cristallisation à cause d'une surface spécifique plus importante au détriment de la densification du matériau.

Par contre, l'étanchéité d'un assemblage avec la poudre de verre M5 de la série  $\alpha$  n'a pu être réalisée notamment à cause de problèmes de mise en forme et/ou au phénomène de dévitrification qui débute avant la fin du processus de densification du matériau. De plus, la formation d'une phase vert-jaune à l'interface verre-acier a été assimilée à du  $BaCrO_4$  (figure IV-10). Cette formulation ne sera plus utilisée car même avec des grains plus petits, il y aura réactivité chimique avec l'acier et les phénomènes de dévitrification et de densification ne sont pas supposés devenir indépendants (il se passe l'inverse avec la poudre de verre C2).

Enfin, tous les verres ont des résistivités électriques conformes après scellement.

5 formulations (C2, C3, CM1, CM2 et M4) ont donc été conservées pour la suite des travaux dans le dernier chapitre et les propriétés thermomécaniques ainsi que la structure des vitrocéramiques ont fait l'objet d'investigations plus approfondies dans la partie suivante.

### **III. Evolution des propriétés structurales et thermomécaniques des verres sous air (Série $\beta$ )**

Les poudres de la série  $\beta$  sont susceptibles d'influer plus fortement sur l'évolution des propriétés thermomécaniques et structurales des verres lors des traitements thermiques à cause d'une surface spécifique plus grande. Il existe trois évolutions possibles de la dévitrification des vitrocéramiques au cours du temps pour l'application visée :

- Une augmentation du rapport phases cristallines/phase amorphe due à une forte cinétique de nucléation. La cinétique de nucléation des cristaux est particulièrement élevée lors de l'opération de scellement.
- Une augmentation du rapport phases cristallines/phase amorphe due à la croissance des cristaux. Cette croissance commence dès le scellement puis se prolonge au cours des opérations SOFC à haute température.
- La formation de nouvelles phases cristallines. De nombreuses phases cristallines se forment lors du traitement de scellement initial. Au cours du vieillissement du verre, la formation de nouvelles phases est possible car les cinétiques de réactions sont plus ou moins lentes. Les interactions avec un autre matériau peuvent également favoriser ou inhiber certaines réactions chimiques.

Toutes ces évolutions modifient les propriétés thermomécaniques des matériaux. Il est nécessaire que les vitrocéramiques formées post-scellement évoluent peu avec le temps, lors du fonctionnement à haute température. Ainsi, les propriétés thermomécaniques ont été vérifiées et les cristaux formés dans les vitrocéramiques ont été identifiés après scellement et après un vieillissement de 100 heures à 800°C.

#### **III.1 Après l'opération de scellement**

##### **III.1.1 Identification des phases cristallines**

Nous avons réalisé 2 traitements thermiques différents afin d'optimiser l'étape du scellement. Des diagrammes de diffraction de rayons X identiques ont été obtenus sur des pastilles de verre traitées à 880°C-10h (780°C-10h pour M4) et à 850°C-2h (750°C-2h pour M4). Par conséquent, la température et le temps d'opération influent peu sur les propriétés structurales des verres et la viscosité des verres est peu altérée par le changement à 850°C-2h (750°C-2h pour M4). Ce nouveau traitement a été conservé pour la poursuite des travaux.

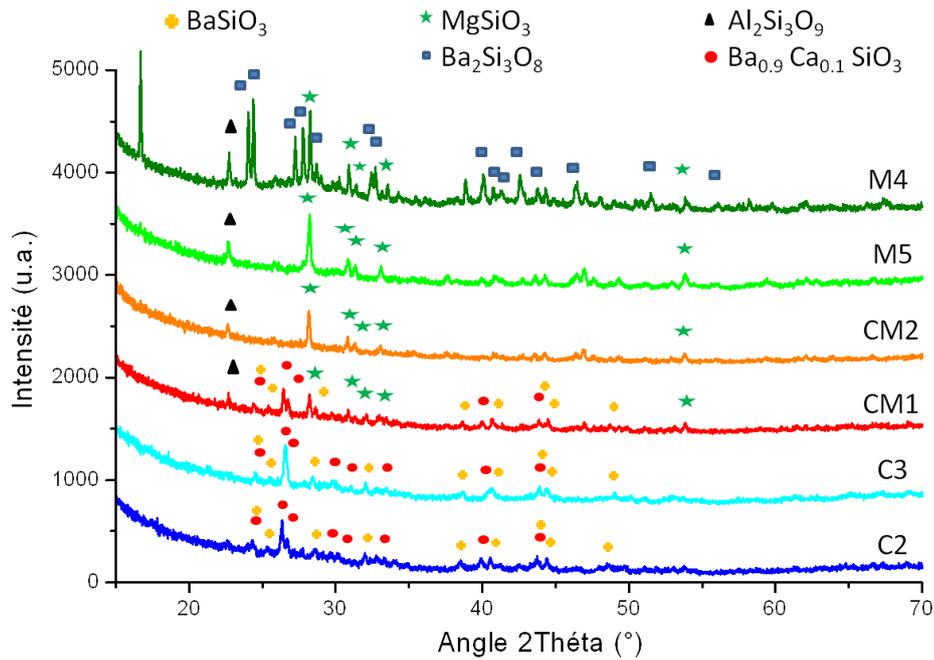


Figure IV-13 : Diagrammes de diffraction obtenus sur les verres dévitrifiés après un traitement thermique de  $880^{\circ}\text{C}-10\text{h}$  ou  $850^{\circ}\text{C}-2\text{h}$  sous air ( $750^{\circ}\text{C}-2\text{h}$  pour M4)

Les diagrammes de diffraction obtenus sont présentés sur la figure IV-13. Dans tous les verres, de nombreux silicates de baryum ont été identifiés, les phases les plus présentes étant  $\text{BaSiO}_3$  et  $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ . Les silicates de baryum ont des CTE généralement élevés compris entre  $9.10^{-6} \text{ K}^{-1}$  et  $15,4.10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [11,12]. Des silicates de baryum-calcium avec des CTE élevés également ( $12.10^{-6} \text{ K}^{-1}$  à  $14.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) ont été identifiés dans les verres C2, C3 et CM1. Par contre, la phase dominante dans les 3 autres matériaux est du  $\text{MgSiO}_3$  qui a un CTE un peu moins élevé ( $7-9.10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [11]).

Il est nécessaire de réaliser des analyses thermomécaniques afin de voir l'influence de la formation de ces cristaux sur les propriétés thermomécaniques des vitrocéramiques formées.

### **III.1.2 Dilatation des verres**

Les analyses thermomécaniques des verres dévitrifiés après un traitement thermique simulant un scellement sous air sont présentées dans le tableau IV-11. La plupart des CTE mesurés (entre  $200^{\circ}\text{C}$  et  $550^{\circ}\text{C}$ ) sont en diminution par rapport aux CTE des verres initialement formés (C3, CM1, CM2, M5). La formation de cristaux de  $\text{MgSiO}_3$  avec un CTE moins élevé ( $7-9.10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [11]) est une explication plausible à la diminution des CTE des vitrocéramiques CM1, CM2 et M5. De la même manière, la formation de cristaux de silicates de baryum-calcium dans le verre C2 explique l'augmentation du CTE de ce matériau lors de la dévitrification. Par contre, la formation simultanée de silicate de baryum  $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$  (et d'autres silicates de baryum) et de  $\text{MgSiO}_3$  permet d'obtenir un matériau M4 dont le CTE global varie

peu lors de l'opération de scellement. Enfin, la diminution du CTE de C3 est plus difficile à corréler avec les propriétés structurales de ce matériau bien que les CTE de BaSiO<sub>3</sub> et de Ba<sub>0,9</sub>Ca<sub>0,1</sub>SiO<sub>3</sub> soient proches ( $9-13.10^{-6} \text{ K}^{-1}$  et  $12-14.10^{-6} \text{ K}^{-1}$  respectivement [11]).

Verres	CTE Verres (V) ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )	CTE Scellés (S) ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )	CTE (V)- CTE (S) ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )
<b>C2</b>	12,5	<b>13,9 ± 0,5</b>	1,4
<b>C3</b>	14,5	<b>13,5 ± 0,5</b>	-1,0
<b>CM1</b>	13	<b>12,7 ± 0,5</b>	-0,3
<b>CM2</b>	12,9	<b>11,9 ± 0,5</b>	-1,0
<b>M4</b>	13	<b>13,1 ± 0,7</b>	0,1
<b>M5</b>	13,6	<b>11,9 ± 0,7</b>	-1,8

*Tableau IV-12 : Résultats des analyses thermomécaniques effectuées sur les verres après un traitement thermique de 850°C-2h sous air (750°C-2h pour M4)*

Même si les incertitudes liées aux mesures sont élevées, les résultats des analyses de dilatométrie obtenus permettent de lier les propriétés thermomécaniques et la structure des matériaux. Les CTE des verres ayant subi un traitement thermique de scellement demeurent proches des objectifs fixés car la différence avec le CTE de l'acier K41X ( $13.10^{-6} \text{ K}^{-1}$  entre 200°C et 550°C) est inférieure à  $1.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

## III.2 Après 100 heures de vieillissement

### **III.2.1 Evolution des phases cristallines**

Après le traitement de scellement optimisé à 850°C-2h, les massifs dévitrifiés ont été soumis à un traitement simulant des conditions de fonctionnement proches des SOFC à 800°C durant 100 heures sous air (700°C-100h pour le massif M4). Les profils des diagrammes de diffraction des verres dévitrifiés C2, C3, CM1, CM2 et M5 sont similaires à ceux des verres qui ont subi seulement le traitement thermique de scellement (figure IV-14). Il n'y a donc pas de nouvelles phases formées au cours du vieillissement des matériaux. Les pics sont mieux définis mais les rapports d'intensités des pics de diffraction sont similaires. Par conséquent, il n'y a pas d'évolution cinétique plus importante entre les phases cristallines des vitrocéramiques et aucune réaction n'est favorisée lors du vieillissement en comparaison avec l'opération de scellement.

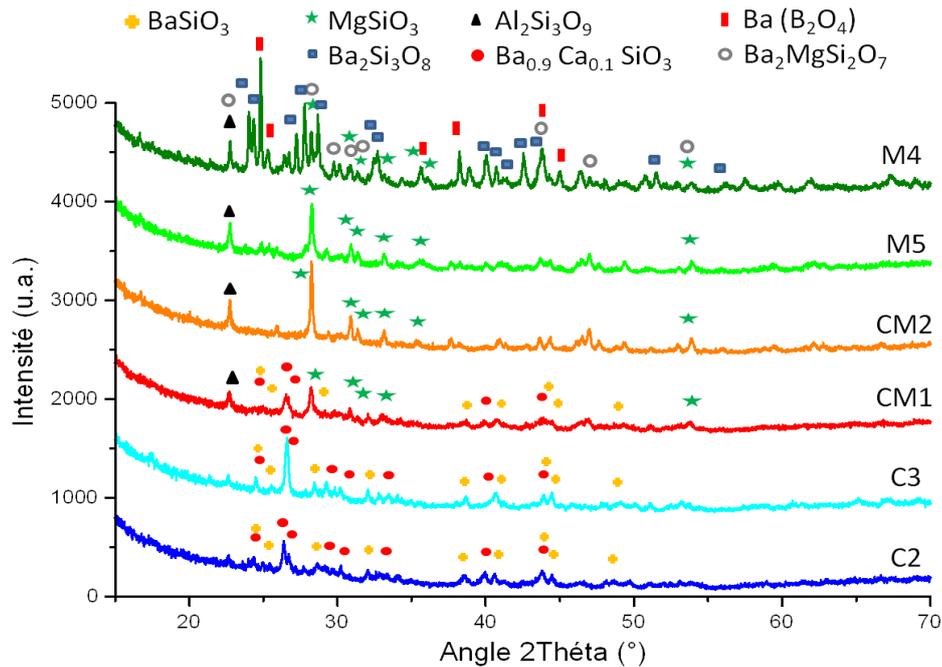


Figure IV-14 : Diagrammes de diffraction obtenus sur des verres dévitrifiés après un traitement thermique de 850°C-2h sous air (750°C-2h pour M4) suivi de 800°C-100h sous air (700°C-100h pour M4)

La structure de M4 a été modifiée avec la formation de nouvelles phases cristallines  $BaB_2O_4$  et  $Ba_2MgSi_2O_7$ . Les cristaux de  $BaB_2O_4$  sont généralement anisotropes avec des CTE (mesurés entre la température ambiante et 900°C) de  $4.10^{-6} K^{-1}$  sur le paramètre de maille  $a$  et  $36.10^{-6} K^{-1}$  sur le paramètre  $c$  [13]. Cette nouvelle phase pourrait correspondre à l'apparition des cristaux de faible taille proche de l'acier (figure IV-9), d'abord attribués à des cristaux de  $MgSiO_3$ . Cela serait alors problématique car la dilatation sur l'axe  $c$  est très importante et la croissance de ces cristaux entraînerait une délamination de l'assemblage verre-acier. Le CTE de  $Ba_2MgSi_2O_7$  est moins élevé ( $10.10^{-6} K^{-1}$  entre 100°C et 600°C [14]) et moins problématique pour de futurs assemblages avec le verre M4.

Les phases hexacelsian et monocelsian  $BaAl_2Si_2O_8$  n'ont pas été identifiées dans les vitrocéramiques. Par analogie, le monocelsian, susceptible de faire diminuer brutalement le CTE des vitrocéramiques, a été souvent observé dans des formulations à forte teneur en BaO après des traitements thermiques courts. Par exemple, cette phase a été détectée après 60h de traitement thermique à 750°C dans la vitrocéramique G18 (de composition BBCAS décrite dans le chapitre I) [15]. Dans notre cas, les 2 causes possibles de cette absence sont :

- Une teneur en  $Al_2O_3$  trop faible pour favoriser la formation de ces phases dans les matériaux avec les conditions de traitements thermiques utilisées.
- Une non-détection par la technique des rayons X mais cela implique que la part de cristaux dans les matériaux est très faible.

### **III.2.2 Evolution de la dilatation des verres**

Les CTE mesurés après un vieillissement de 100 heures à 800°C sont plus faibles que les CTE mesurés après scellement, excepté pour le verre M5 (tableau IV-12). Cette diminution est inférieure à  $0,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  et est à moduler avec les incertitudes liées aux mesures. Dans les verres CM1, CM2 et M4, cette diminution peut être liée à une augmentation du nombre et/ou de la taille des cristaux de  $\text{MgSiO}_3$ . Dans les verres C2 et C3, il est possible que la formation de cristaux de silicates de baryum-calcium soit limitée par la teneur en CaO plus faible que la teneur en BaO. Des cristaux de silicates de baryum avec des CTE légèrement moins élevés se forment plus facilement, ce qui cause la diminution des CTE de ces 2 verres. Enfin, l'augmentation du CTE de M5 est plus difficile à interpréter. Une explication possible est que la nucléation de  $\text{MgSiO}_3$  a été favorisée lors du scellement à 850°C mais à 800°C, sur une durée plus longue, d'autres mécanismes de cristallisation se sont produits favorisant le développement de phases plus riches en baryum.

Les CTE des matériaux après la succession de traitements thermiques (CTE (100h) - CTE (V)) diminuent, excepté celui de C2. Le matériau le plus stable d'un point de vue thermomécanique est le verre de formulation M4. La forte teneur en  $\text{B}_2\text{O}_3$  de ce matériau et l'utilisation d'une température de scellement (780°C) très proche de la température de cristallisation maximale (770°C) ont eu un effet important sur cette stabilité. Les CTE de C3, CM1 et CM2 diminuent régulièrement mais cela n'est pas dû à la formation de nouvelles phases qui sont les mêmes après scellement et vieillissement. Les CTE des verres M5 et C2 fluctuent irrégulièrement. Cela peut-être dû à des cinétiques de cristallisations différentes à 850°C et à 800°C et à une formation de cristaux contenant du calcium ou du magnésium qui diminue à cause de la diminution de la quantité de matière au sein de la phase amorphe.

<b>Verres</b>	<b>CTE (100h) (<math>10^{-6} \text{ K}^{-1}</math>)</b>	<b>CTE (100h) - CTE (S) (<math>10^{-6} \text{ K}^{-1}</math>)</b>	<b>CTE (100h) - CTE (V) (<math>10^{-6} \text{ K}^{-1}</math>)</b>
<b>C2</b>	<b>13,3±0,5</b>	-0,6	0,8
<b>C3</b>	<b>12,8±0,5</b>	-0,8	-1,7
<b>CM1</b>	<b>12,1±0,5</b>	-0,6	-0,9
<b>CM2</b>	<b>11,2±0,5</b>	-0,7	-1,7
<b>M4</b>	<b>12,7±0,5</b>	-0,4	-0,3
<b>M5</b>	<b>13,1±0,5</b>	1,2	-0,5

*Tableau IV-13 : Résultats des analyses thermomécaniques effectuées sur les verres après un traitement thermique de 850°C-2h sous air (750°C-2h pour M4) suivi de 800°C-100h sous air (700°C-100h pour M4)*

Pour conclure, les CTE des verres dévitrifiés après vieillissement sont compris entre  $11,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  et  $13,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , soit des valeurs qui permettent d'envisager une application SOFC pour chacune des formulations si seulement ce critère devait être pris en considération. Il est évidemment nécessaire d'observer le comportement thermomécanique à plus long terme de ces matériaux. En effet, bien que les phases cristallines identifiées paraissent stables dans la plupart des verres, les CTE continuent à diminuer. Cette diminution devrait être de moins en moins forte au cours du temps car les matériaux deviennent de plus en plus stables d'un point de vue chimique. Par analogie avec le verre G18 qui a une composition proche du verre C3, les 100 premières heures sont celles où le CTE est susceptible d'être le plus modifié [15]. Une autre possibilité est de réaliser le scellement des matériaux C2, C3, CM1, CM2 et M5 à des températures encore plus proches de leur température de cristallisation maximale, afin de figer mécaniquement les matériaux de façon rapide.

## IV. Récapitulatif – Sélection des formulations

Les résultats des différentes caractérisations réalisées sur les verres dans ce chapitre sont regroupés dans le tableau IV-13. Les verres B2, B3, M3 et A1 n'ont pas fait l'objet de ces caractérisations car il a été considéré que leurs  $T_g$  respectives sont trop élevées pour une application comme verre de scellement dans une SOFC fonctionnant à  $800^\circ\text{C}$ .

Les verres C3, M5 et CM2 ont des critères de stabilité vis-à-vis de la dévitrification qui sont supérieurs aux autres verres. Cependant, le verre M5 s'est révélé trop poreux durant les tests d'étanchéité d'assemblages acier-verre-acier. Le verre C3 a un CTE élevé, ce qui peut s'avérer être un problème car les contraintes thermomécaniques sont plus importantes. L'utilisation de ce verre demeure néanmoins acceptable car il est nécessaire de vérifier ses propriétés post-scellement avec les cristaux issus de la dévitrification. Les premières caractérisations sur les 6 verres de la série  $\alpha$  ont démontré que 5 formulations sont adaptées pour l'application : C2, C3, M4, CM1 et CM2.

Les caractérisations de 2 verres de la série  $\beta$  ont permis de démontrer que des grains de poudre de verre plus fins permettent de diminuer les températures caractéristiques des verres. Cela n'a pas été observé sur des verres élaborés par voie solide où l'influence de la taille de grains a été étudiée [7,8]. Par conséquent, cet effet peut-être lié à la méthode d'élaboration par voie sol-gel utilisée. La diminution de la taille des grains permet notamment de réaliser des scellements à des températures moins élevées. Par contre, la diminution de la taille des grains peut avoir un effet sur la réactivité chimique des verres, notamment vis-à-vis de l'acier

collecteur de courant des cellules. Cependant, aucune nouvelle phase néfaste pour la stabilité mécanique des assemblages n'a été formée aux interfaces verre-acier même après un traitement de 100 heures à 800°C en utilisant des poudres de verre issues de la série  $\beta$ .

L'assemblage scellé avec le matériau C2 issu de la poudre de verre de la série  $\beta$  n'est pas étanche, ce qui peut être dû à une cinétique de cristallisation qui a été modifiée par la taille des grains de verre plus faible et qui stabilise mécaniquement le verre sans pouvoir fermer les pores. Nous avons pourtant montré que les phénomènes de densification et de cristallisation étaient mieux séparés lorsque les grains étaient plus fins. Il se pourrait que la  $T_X$  de C2 soit alors surestimée. Ce problème n'affecte pas tous les verres car l'assemblage acier-verre-acier avec le verre CM1 issu de poudres de la série  $\beta$  est étanche.

Critères	C2	C3	M4	M5	CM1	CM2	C2	C3	M4	M5	CM1	CM2
	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\beta$	$\beta$	$\beta$	$\beta$	$\beta$	$\beta$
$T_g < 630$ (°C)	633	615	610	608	618	596	633	/	/	/	624	/
CTE(V) ( $10^{-6} K^{-1}$ )	12,5	14,5	13	13,6	13	12,9	/	/	/	/	/	/
Kh'	0,33	0,39	0,29	0,35	0,33	0,36	0,24	/	/	/	0,27	/
$T_X - T_g$	77	107	75	102	90	110	67	/	/	/	66	/
Étanchéité après 100h	Oui	Oui	Oui	Non	Oui	Oui	Non	/	/	/	Oui	/
Réactivité verre-acier après 100h	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	/	/	/	Couche $Cr_2O_3$	/
CTE(100h) ( $10^{-6} K^{-1}$ )	/	/	/	/	/	/	13,3	12,8	12,7	13,1	12,1	11,2
CTE(100h) - CTE(S) ( $10^{-6} K^{-1}$ )	/	/	/	/	/	/	-0,6	-0,8	-0,4	1,2	-0,6	-0,7
Résistivité ( $10^5 \Omega.cm$ )	/	/	/	/	/	/	10	7,6	11	10	6,3	3,4

*Tableau IV-14 : Récapitulatif des données obtenues à partir de diverses caractérisations sur les verres issus des poudres des séries  $\alpha$  et  $\beta$*

Les verres issus de la série  $\beta$  ont été préférés pour la suite des travaux à ceux formés à partir de la série  $\alpha$  car la diminution des températures caractéristiques en vue de la future application est un élément essentiel. Il faut néanmoins vérifier que la densification des matériaux est optimale avant le début de la dévitrification à haute température. Le traitement de scellement a été optimisé à 850°C-2h afin de suivre l'évolution des températures

caractéristiques des verres élaborés. Les mesures d'analyse thermique et des propriétés rhéologiques des verres C3, CM2, M4 et M5, issus de la série  $\beta$ , n'ont pas été réalisées. Nous avons considéré que les températures caractéristiques de ces verres devaient être légèrement inférieures à celles mesurées sur la série  $\alpha$ , comme dans les cas des verres C2 et CM1. Les CTE mesurés après scellement et après un vieillissement de 100 heures sont adaptés à une application SOFC. Ils ont tendance à diminuer faiblement en fonction du temps d'utilisation du verre à 800°C. Enfin les résistivités électriques de tous les verres issus de la série  $\beta$  sont supérieures à la limite requise pour l'application.

Les 6 verres ont des propriétés intrinsèques adaptés à la future application. Cependant, le verre M5 issu de la série  $\alpha$  ne permet pas d'assurer l'étanchéité d'un assemblage acier-verre-acier, notamment à cause de la difficulté à mettre en forme des assemblages avec cette poudre de verre. Egalement, il n'est pas certain qu'un verre M5 issu de la série  $\beta$ , avec une cinétique de cristallisation améliorée par l'augmentation de la surface spécifique des grains de poudre de verre, permette de réaliser l'étanchéité d'assemblages acier-verre-acier. Par conséquent, seuls les verres C2, C3, M4, CM1 et CM2 ont été retenus pour réaliser une étude dans le chapitre suivant avec des traitements thermiques plus longs et sous atmosphères oxydante et réductrice.

## Références

- [1] K. Mahapatra, K. Lu  
*Seal glass for solid oxide fuel cells*  
Journal of Power Sources 195, 7129-7139, 2010
- [2] A. I. Priven,  
*General method for calculating the properties of oxide glasses and glass forming melts from their composition and temperature*  
Glass Technology 45, issue 6, 244–254, 2004
- [3] P. Geasee, T. Schickert, U. Diekmann, R. Conradt,  
*Glasses from the system RO-R2O3-SiO2 as sealants of high chromium steel components in the planar SOFC*  
J.G. Heindrich, F. Aldinger (Eds), Ceramic Materials and Components for Engines, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 57-62, 2001
- [4] M.K. Mahapatra, K. Lu, R.J. Bodnar,  
*Network structure and thermal property of a novel high temperature seal glass*  
Applied Physics A 95, 493–500, 2009
- [5] R.C. Weast,  
*Handbook of Chemistry and Physics*  
CRC Press, Inc., 56th edition, 1975-1976
- [6] N.P. Bansal, E.A. Gamble,  
*Crystallization kinetics of a solid oxide fuel cell seal by differential thermal analysis*  
Journal of Power Sources 147, 107-115, 2005
- [7] D. Coillot  
*Développement du concept d'autocicatrisation pour le scellement à haute température de cellules électrochimiques*  
Thèse, Université de Lille 1, 2010
- [8] M.J. Pascual, A. Duran, M.O. Prado  
*A new method for determining fixed viscosity points of glasses*  
Physics and Chemistry of Glasses 46, Issue 5, 512-520, 2005
- [9] C. Lara, M.J. Pascual, A. Duran,  
*Glass-forming ability, sinterability and thermal properties in the systems RO–BaO–SiO2 (R = Mg, Zn)*  
Journal of Non-Crystalline Solids 348, 149–155, 2004
- [10] A. Flügel, M.D. Dolan, A.K. Varshneya, Y. Zheng, N. Coleman, M. Hall, D. Earl, S.T. Misture,  
*Development of an Improved Devitrifiable Fuel Cell Sealing Glass : I Bulk Properties*  
Journal of The Electrochemical Society 154 (6), B601-B608, 2007

- [11] J.W. Fergus,  
*Sealants for solid oxide fuel cells*  
Journal of Power Sources 147, 46-57, 2005
- [12] M. Kerstan, C. Rüssel,  
*Baryum silicates as high thermal expansion seals for solid oxide fuel cells studied by high-temperature X-ray diffraction (HT-DRX)*  
Journal of Power Sources 196, 7578-7584, 2011
- [13] D. Eimerl, L. Davis, S. Velsko, E. K. Graham, A. Zalkin ,  
*Optical, mechanical, and thermal properties of barium borate*  
Journal of Applied Physics 62, 1968-1983, 1987
- [14] M. Kerstan, M. Müller, C. Rüssel,  
*Thermal expansion of  $Ba_2ZnSi_2O_7$ ,  $BaZnSiO_4$  and the solid solution series  $BaZn_{2-x}Mg_xSi_2O_7$  studied by high-temperature X-ray diffraction and dilatometry*  
Journal of Solid State Chemistry 188, 84–91, 2012
- [15] K.D. Meinhardt, D.S. Kim, Y.S. Chou, K.S. Weil,  
*Synthesis and properties of a barium aluminosilicate solid oxide fuel cell glass-ceramic sealant*  
Journal of Power Sources 182, 188-196, 2008



# **Chapitre V**

## **Vers la réalisation d'une SRU**



A l'issue du chapitre IV, 5 verres ont été sélectionnés après plusieurs caractérisations effectuées après 100 heures de traitement dans des conditions proches d'une application comme scellement SOFC sous air. Dans ce chapitre, ces verres ont été soumis à des traitements thermiques de plus longues durées sous atmosphères oxydante et réductrice afin de vérifier qu'il n'y a pas de dégradations des propriétés d'étanchéité. L'inertie chimique des matériaux développés envers les constituants scellés a été également vérifiée. Le verre présentant le meilleur compromis a ensuite été soumis à des tests complémentaires afin d'évaluer sa durabilité et les éventuels mécanismes de dégradation. Enfin, des mesures électriques ont été réalisées sur plusieurs cellules scellées avec le verre sélectionné. Une comparaison avec une cellule scellée avec un verre commercial a été établie.

## I. Tests de vieillissement prolongé à 1000 heures sous différentes atmosphères

### I.1 Tests de vieillissement de 1000 heures sous air à 700°C

La préparation des assemblages acier-verre-acier utilisés lors de ce test a été décrite préalablement dans le chapitre II. Les photographies de la figure V-1 présentent les dépôts de pâtes de verre sur les carrés d'acier de 5cm<sup>2</sup> (réalisés en mission à Aachen) avant assemblage et les sandwichs après traitement thermique de scellement à 850°C durant 2 heures (750°C-2h pour M4) suivi d'un vieillissement de 1000 heures à 700°C sous air. Ces tests ont été réalisés avec des poudres de la série  $\alpha$  (particules < 70 $\mu$ m) car, à ce moment de la thèse, les résultats sur les poudres de la série  $\beta$  n'étaient pas connus.

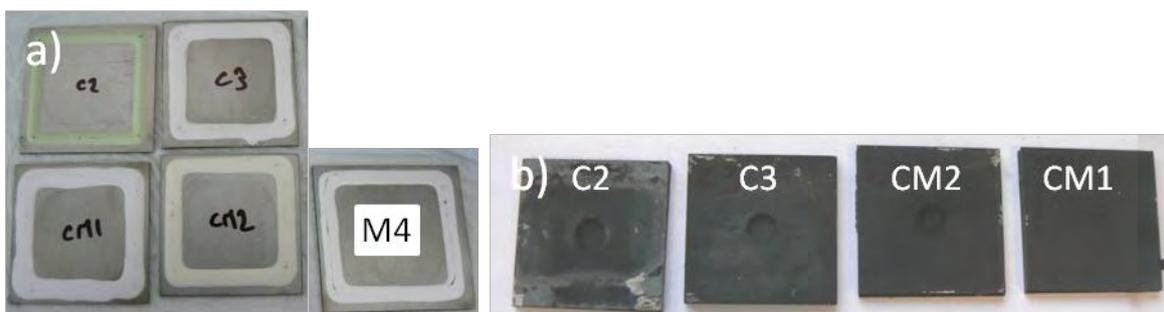


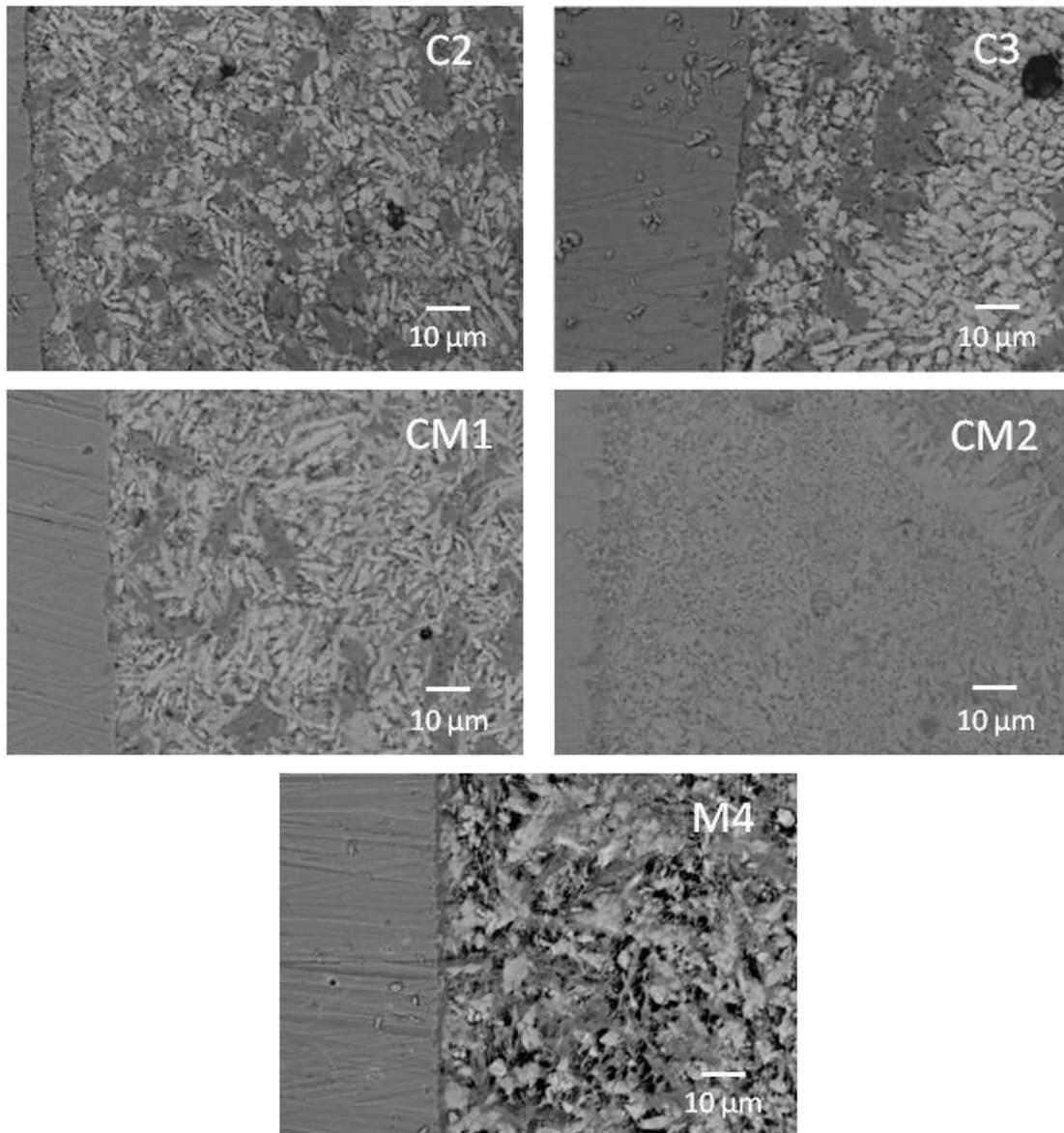
Figure V-1: Photographies a) des pâtes de verre déposées sur les carrés d'acier, b) de quelques sandwichs acier-verre-acier après scellement à 850°C-2h suivi de 1000h sous air à 700°C

Echantillon	H <sub>2</sub> in	H <sub>2</sub> out t = 0h	H <sub>2</sub> out t = 250 h	H <sub>2</sub> out t = 500 h	H <sub>2</sub> out t = 750 h	H <sub>2</sub> out t = 1000 h	Commentaires
Réf. ZrO <sub>2</sub>	4	3,992	4	4,056	4	3,848	/
M4	4	3,992	4,016	4,032	3,992	3,832	Etanche
C2	4	3,992	4	3,992	3,992	3,864	Etanche
C3	4	3,992	4	3,984	3,984	3,84	Etanche
CM1	4	3,992	4	3,992	3,984	3,864	Etanche
Réf. ZrO <sub>2</sub>	4	3,784	3,776	3,784	/	3,768	/
CM2	4	3,784	3,752	3,784	/	3,816	Etanche

*Tableau V-1 : Résultats des tests d'étanchéité à l'hydrogène réalisés à température ambiante toutes les 250 heures (en l.h<sup>-1</sup>) après un test de vieillissement de 1000h sous air à 700°C*

Des cycles thermiques ont été réalisés lors de ces tests afin de soumettre les assemblages à des contraintes thermomécaniques identiques à celles subies par les cellules SOFC du côté cathodique. Ainsi, toutes les 250 heures, le four contenant les assemblages a été refroidi à une vitesse de 2°C/min. Des mesures d'étanchéité à l'hydrogène ont été réalisées à température ambiante puis les échantillons ont été remis dans le four afin de continuer le processus de vieillissement. La rampe de montée en température a été également de 2°C/min.

Les résultats des tests d'étanchéité à l'hydrogène (effectués à température ambiante) sont présentés dans le tableau V-1. Il est nécessaire d'étalonner précisément le détecteur d'hydrogène avec une référence en zircone (étanche) avant chaque test. Nous nous référons ensuite à cette valeur pour évaluer l'étanchéité des assemblages. Les mesures d'étanchéités avec le verre CM2 n'ont pas été réalisées au même moment que pour les autres assemblages et les valeurs de référence sont différentes. Les flux d'hydrogène mesurés en sortie du montage à t = 0h, 250h, 750h et 1000h sont proches ou identiques aux flux d'hydrogène injectés (écart relatif < 0.5%) pour tous les assemblages excepté celui mis en forme avec le verre CM2 à t = 1000h. Dans ce cas, l'écart relatif est de ~1,3%, ce qui reste peu élevé. Par conséquent, tous les assemblages ont été considérés comme étanches (à t = 500h, l'écart relatif atteint 1,6-1,8% mais cela est dû à un léger problème sur la mesure de la référence qui paraît un peu élevée).



**Figure V-2 : Micrographies en coupe (électrons rétrodiffusés) de l'interface verre-acier des assemblages traités durant 1000h à 700°C sous air**

Les micrographies montrent que les verres choisis adhèrent bien à l'acier (figure V-2). Quelques pores de 20 µm à 40 µm de diamètre ont été observés dans les verres C2 et C3. Des pores de diamètres inférieurs à 20 µm sont présents dans les autres verres. Le verre M4 est notamment constitué de nombreux pores de diamètre inférieur à 4-5 µm. Des cristaux avec des morphologies et des compositions différentes ont été observés dans les verres et leur composition a été évaluée par EDX. Des cristaux de silicates de baryum-calcium forment ainsi des zones grises entre les cristaux de silicates de baryum (blancs) dans C2, C3 et CM1. Les cristaux de silicates de baryum ont une forme aciculaire plus marquée dans le verre CM1 (1-3 µm de largeur et 10-20 µm de longueur environ). Il est possible que l'ajout de MgO ait promu la formation et la croissance de ces cristaux comme cela a été décrit dans une étude menée

précédemment [1]. Des petits cristaux ( $\leq 1 \mu\text{m}$ ) sont répartis de façon homogène dans le verre CM2. Des cristaux de faibles tailles sont également présents dans le verre M4 dans des proportions plus modérées.

## I.2 Tests de vieillissement de 1000 heures sous air à 800°C

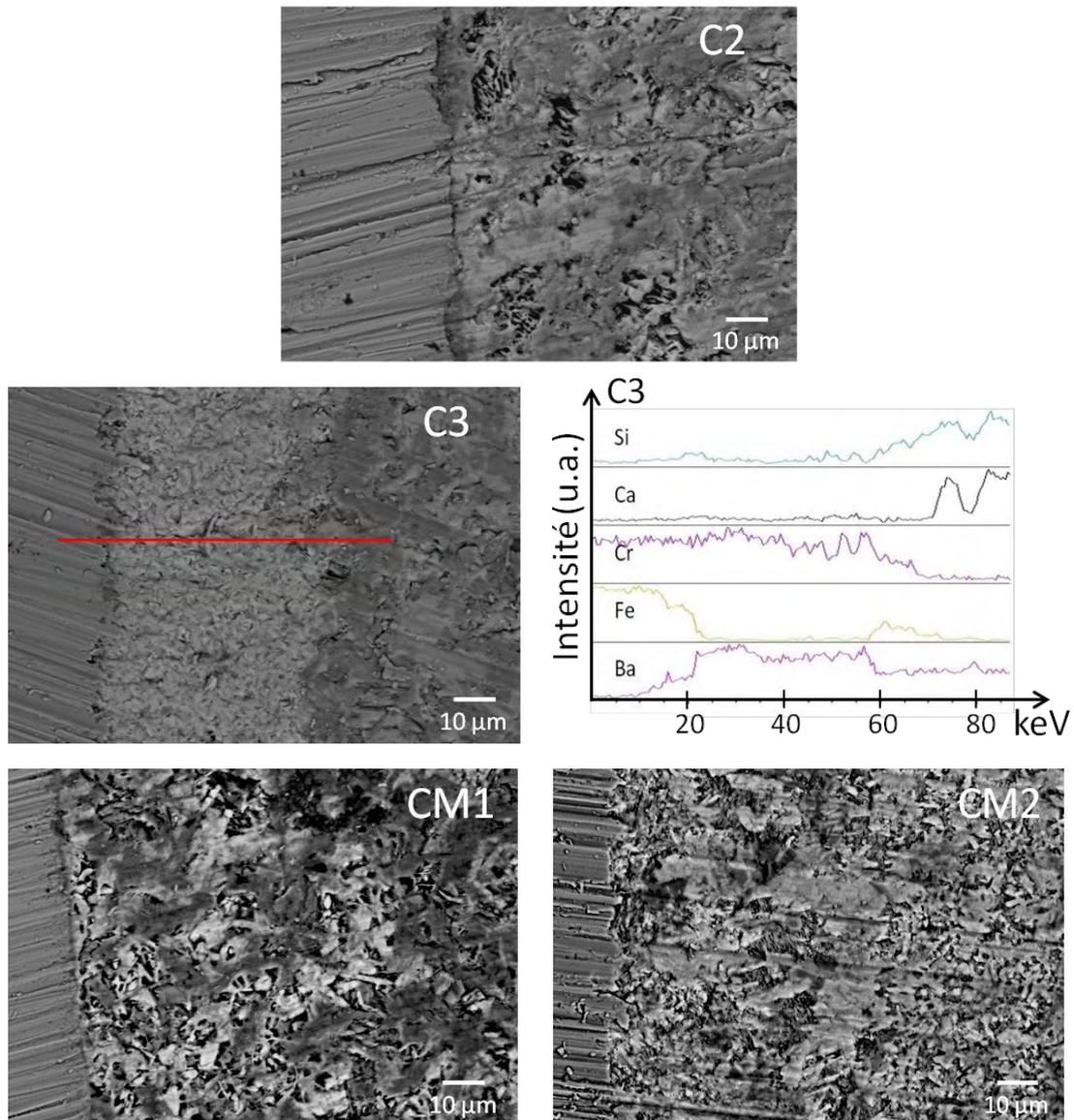
Des sandwichs identiques à ceux réalisés précédemment (chapitre V-1.1) ont été traités à 800°C durant 1000 heures sous air sans réaliser de cycles thermiques. Un traitement à plus haute température augmente la réactivité chimique entre les verres et l'acier et ainsi « accélère » le vieillissement des assemblages. Nous avons observé dans le chapitre IV que le verre M4 avait une viscosité trop faible pour assurer une tenue mécanique suffisante d'un assemblage à 800°C. Par conséquent, ce matériau n'a pas été utilisé lors de ces tests. Ces tests ont été réalisés également avec des verres issus des poudres de la série  $\alpha$  (grains  $< 70 \mu\text{m}$ ) car, à ce moment de la thèse, les résultats sur les poudres de la série  $\beta$  n'étaient pas encore connus.

Echantillon	H <sub>2</sub> in	H <sub>2</sub> out	Commentaires
Réf. ZrO <sub>2</sub>	4	4	/
C2	4	1,224	Perméable
<b>CM2</b>	<b>4</b>	<b>3,992</b>	<b>Etanche</b>
<b>CM1</b>	<b>4</b>	<b>3,808</b>	<b>Peu perméable</b>
C3	4	0,456	Perméable

*Tableau V-2: Résultats des tests d'étanchéité à l'hydrogène réalisés à température ambiante (en l.h<sup>-1</sup>) après une opération de scellement à (850°C-2h) suivie d'un test de vieillissement à 800°C (1000h) sous air*

Les mesures d'étanchéité après le traitement thermique ont montré (tableau V-2) que les verres C2 et C3 ne sont pas adaptés pour réaliser l'étanchéité de tels assemblages. Le verre CM1 ne permet pas d'obtenir une étanchéité parfaite mais le flux d'hydrogène mesuré en sortie du montage pour l'assemblage scellé avec le verre CM2 est satisfaisant.

Les observations en coupe des interfaces verre-acier réalisées après traitement thermique (figure V-3) ont révélé une bonne adhérence entre les verres et l'acier. Aucune nouvelle phase n'a été formée entre les verres C2, CM1, CM2 et l'acier K41X. Par contre, une nouvelle phase est présente à l'interface verre C3-acier. Le profil EDX de la figure V-3 montre que cette phase est constituée de baryum et de chrome. Du BaCrO<sub>4</sub> a ainsi été formé. Cette phase est décrite comme étant le produit d'une réaction chimique entre le baryum contenu dans le verre et le chrome présent en surface de l'acier [2,3]. Ce chromate de baryum engendre des contraintes thermomécaniques qui vont être à l'origine de fissures dans les matériaux voisins. De plus, des pores de 50-100  $\mu\text{m}$  de diamètre sont présents dans le verre C3, ce qui explique la perméabilité de cet assemblage.



*Figure V-3 : Micrographies en coupe (électrons rétrodiffusés) de l'interface verre-acier des assemblages traités durant 1000h à 800°C sous air*

Plusieurs pores de 50 µm de diamètre sont également présents au sein du verre C2. Peu de pores de moins de 30-40 µm de diamètre sont inclus dans les verres CM1 et CM2. Les cristaux contenus dans ces verres sont moins facilement observables qu'après le traitement thermique à 700°C. Cependant, les analyses EDX ont montré qu'il y avait toujours des zones de cristaux de silicates de baryum-calcium (grises) et de cristaux de silicates de baryum (blanches) dans les verres C2, C3 et CM1. Les microstructures des matériaux CM1 (forme aciculaire de certains cristaux) et CM2 (cristaux plus petits) obtenues sont similaires après des traitements thermiques sous air de 1000 heures à 700°C ou 800°C.

Les 2 tests réalisés montrent que les matériaux élaborés peuvent être utilisés sur des longues durées sous air. Cependant, le test à 800°C montre les limites en termes de réactivité chimique ou d'étanchéité de certains verres. L'utilisation de poudres de verre avec des

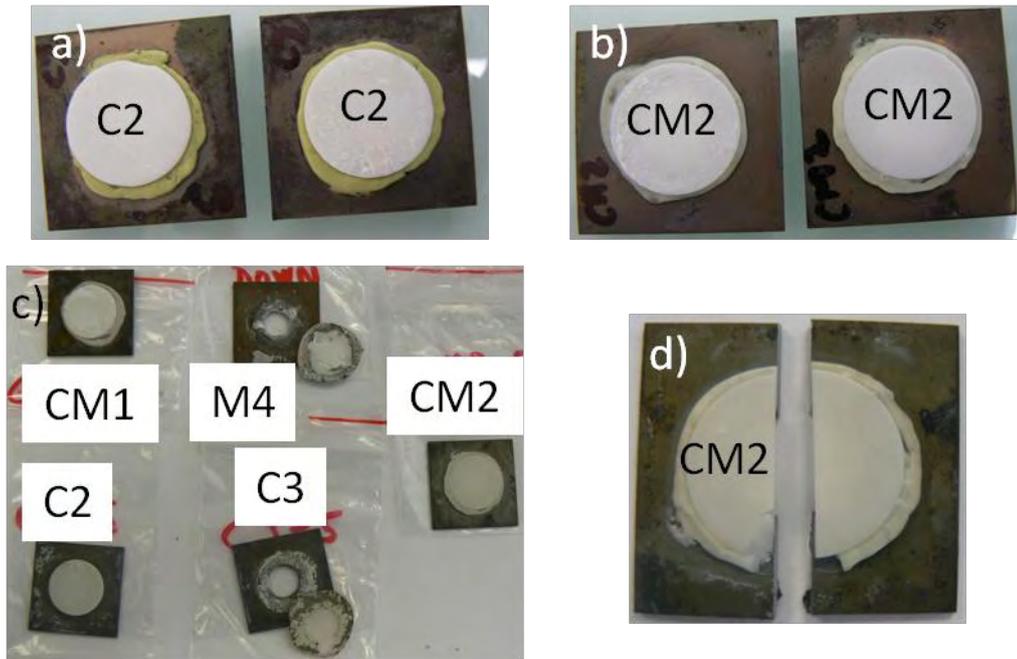
---

particules plus fines (série  $\beta$ ) peut avoir une influence sur la réactivité chimique entre les verres et l'acier. Il est nécessaire de réaliser des tests dans des conditions identiques avec ces poudres pour vérifier cet effet, bien que la différence de taille ne soit pas si importante (rapport de 1/3).

### I.3 Vieillissement de 1000 heures sous $H_2/H_2O$ à 700°C

Des assemblages acier K41X-verre-YSZ ont été réalisés (chapitre II) avant de subir un traitement thermique à 700°C pendant 1000h sous 40% $H_2$ /60% $H_2O$ . L'objectif a été d'évaluer la réactivité chimique des verres vis-à-vis des autres matériaux de cellule et de comprendre les mécanismes de dégradation des assemblages sous atmosphère réductrice.

Les conditions sont d'autant plus sévères pour les verres que le taux de vapeur d'eau dans le four est élevé. A cette température, cela peut favoriser la volatilisation locale de  $B(OH)_3$ ,  $BO(OH)$ ,  $Si(OH)_4$  ou de  $Ba(OH)_2$  à la surface des verres tout comme celle de  $CrO_2(OH)_2$  en surface de l'acier [4]. Ce phénomène se produit plus facilement pour former des composés volatils à base de bore et à base de chrome. Les énergies libres des réactions ( $\Delta G_R$ ) menant à la formation de ces composés à 700°C, calculées à l'aide des données de Chase et al. [5], sont cependant positives. Par ordre de stabilité croissante,  $\Delta G_R = 21$  kJ/mol, 81,2 kJ/mol, 86,3 kJ/mol, 110,4 kJ/mol et 119 kJ/mol, pour former respectivement les composés volatils  $B(OH)_3$ ,  $BO(OH)$ , du  $CrO_2(OH)_2$ , du  $Ba(OH)_2$  et  $Si(OH)_4$ . Les conditions utilisées sont proches de celles rencontrées dans les électrolyseurs à haute température où les problèmes de réactivité chimique sont équivalents. Les verres formés sont issus des poudres de la série  $\beta$ .



**Figure V-4 : Photographies des quelques assemblages a) et b) post-scellement sous air, c) et d) post-veillissement de 1000h à 700°C sous  $H_2/H_2O$  (d) découpé pour faire des micrographies en coupe)**

2 assemblages acier-verre-YSZ ont été formés avec chacune des 5 formulations de verres sélectionnés. Tous les verres ont adhéré à l'acier et à la pastille d'YSZ (figure V-3-a et b) lors des opérations de scellement à 850°C-2h sous air (750°C-2h pour le verre M4). Par contre, les scellements réalisés avec les verres C2 et C3 ne sont pas étanches dès cette étape (tableau V-3 à t=0h). Ce problème a été évoqué en ce qui concerne le verre C2 avec des grains fins (série  $\beta$ ) dans le chapitre précédent. L'augmentation de la teneur en CaO dans le verre C3 n'est pas favorable à la réalisation de nouveaux scellements étanches. L'opération de vieillissement sous atmosphère réductrice a néanmoins été réalisée sur tous les assemblages afin d'exacerber les phénomènes de dégradation pour les identifier précisément.

Après l'opération de vieillissement sous  $H_2/H_2O$ , seuls 4 assemblages sur les 10 formés ont résisté d'un point de vue mécanique (tableau V-3 à t=1000h). Les pastilles d'YSZ se sont décollées de leur support en acier pour tous les assemblages scellés avec les verres C3 et M4 et pour un assemblage sur 2 muni de joints CM1 et C2. Une partie conséquente des joints utilisés est restée collée à la pastille d'YSZ (partie externe du joint en général), l'autre à l'acier (partie proche du trou central dans le carré d'acier). Une porosité importante visible à l'œil nu dans les verres C3 est à l'origine des problèmes de tenue mécanique pour les assemblages concernés. Une phase de coloration vert sombre est présente en surface de l'acier où les joints ont été décollés notamment sur les assemblages mis en forme avec les verres C2, C3 et CM1. Les 2 pastilles d'YSZ scellées à l'acier à l'aide du verre CM1 sont fissurées à l'issue du test. L'évolution de la dilatation des matériaux au cours du temps paraît être en cause dans ces 2

assemblages. Les flux d’hydrogène mesurés en sortie du montage destiné à vérifier l’étanchéité des assemblages sont particulièrement faibles pour l’assemblage encore collé avec C2 et pour un autre collé avec CM2, ce qui atteste de la perméabilité de ces assemblages. Seul un assemblage scellé avec le verre CM2 demeure étanche après ce test. Cet assemblage reste uni même après la découpe pour la préparation des échantillons en vue de faire des micrographies en coupe (figure V-4-d), ce qui atteste d’une excellente tenue mécanique.

La reproductibilité sur la production des assemblages a été difficile à obtenir car le dépôt de la pâte n’était pas automatisé comme c’était le cas pour les cellules mises en forme à Aachen. Par conséquent, la quantité de pâte comme la forme du joint n’ont pas été parfaitement identiques lors des préparations. Une optimisation du procédé au niveau de la préparation est nécessaire pour s’assurer que ces résultats soient reproductibles. Cependant, le fait qu’un assemblage scellé avec le verre CM2 reste toujours étanche après ce test sévère malgré une préparation non optimale est prometteur. Le verre CM2 paraît donc être particulièrement adapté dans ces conditions d’utilisation.

Plusieurs micrographies ont été réalisées aux interfaces verres-acier (figure V-5) et verres-YSZ (figure V-6 et V-7) post-vieillessement. Les verres C2, CM1 et CM2 sont les seuls qui adhèrent à l’acier à l’issue de ce test. Si aucune nouvelle phase n’a été formée à l’interface des verres CM2 - acier, une couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  de 2  $\mu\text{m}$  d’épaisseur (en moyenne) est présente entre le verre C2 et l’acier (figure V-5). De plus, le verre C2 est constitué de nombreux pores, avec une taille supérieure à 100  $\mu\text{m}$  de diamètre, situés au centre du verre et près de l’interface acier-verre. Ces pores vont entraîner une dégradation des propriétés mécaniques du joint en favorisant la propagation de fissures. La formation de la couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  à partir du chrome contenu dans l’acier est à l’origine de la formation des pores près de l’interface d’après la réaction à 800°C [2]:



Les pores sont donc constitués de dihydrogène. La phase  $\text{BaCrO}_4$  n’a pas été identifiée à l’interface C2-acier. Par conséquent, la phase vert-sombre observée en surface des carrés d’acier scellés avec C2 est supposée être du  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Cette phase a été identifiée au même endroit sur les assemblages mis en forme avec les verres M4 et CM1. Le phénomène concernant la formation de pores près de l’interface verre-acier se produit donc également au sein des verres M4 et CM1 où la porosité est importante (bien que cela soit moins visible dans le verre CM1). Le verre CM2 est constitué de quelques pores de diamètre inférieur à 20  $\mu\text{m}$  répartis de façon homogène. Il n’est donc pas concerné par ce problème.

t = 0h (après scellement)				t = 1000h-700°C à 40%H <sub>2</sub> /60%H <sub>2</sub> O		
Echantillon	H2 in	H2 out	Commentaire	H2 in	H2 out	Commentaire
Ref. ZrO <sub>2</sub>	4	4,056	/	4	3,912	/
M4-1	4	3,952	Etanche	/	/	Pastille YSZ décollée + porosité
M4-2	4	3,928	Etanche	/	/	Pastille YSZ décollée + porosité
C2-1	4	2,672	Perméable	4	1,96	Fuites, Pastille YSZ collée
C2-2	4	2,624	Perméable	/	/	Pastille YSZ décollée
C3-1	4	2,472	Perméable	/	/	Pastille YSZ décollée + porosité
C3-2	4	2,32	Perméable	/	/	Pastille YSZ décollée + porosité
CM1-1	4	3,968	Etanche	4	2,288	Fuites, Pastille YSZ fissurée et collée
CM1-2	4	4,008	Etanche	/	/	Pastille YSZ fissurée et décollée
<b>CM2-1</b>	<b>4</b>	<b>3,976</b>	<b>Etanche</b>	<b>4</b>	<b>3,856</b>	<b>Etanche</b>
CM2-2	4	3,928	Etanche	4	2,12	Fuites, Pastille YSZ collée

Tableau V-3 : Résultats des tests d’étanchéité à l’hydrogène effectués à température ambiante (en l.h<sup>-1</sup>) après un test de vieillissement de 1000h à 700°C sous H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O des assemblages acier-verre-YSZ

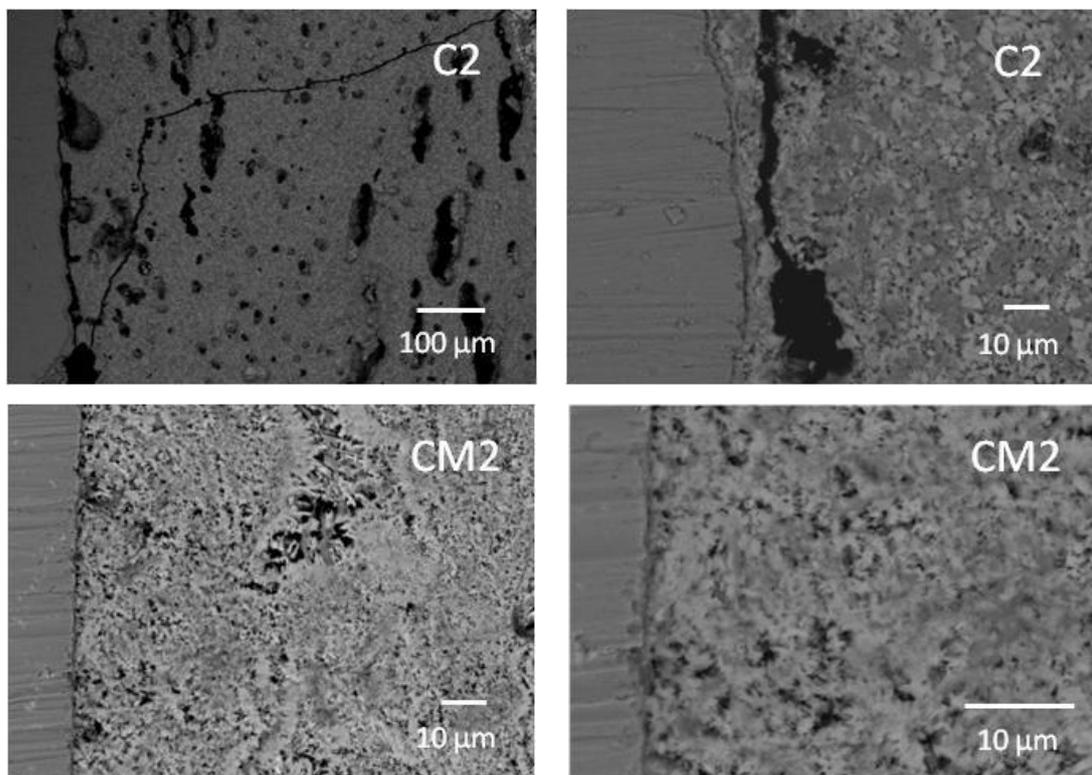
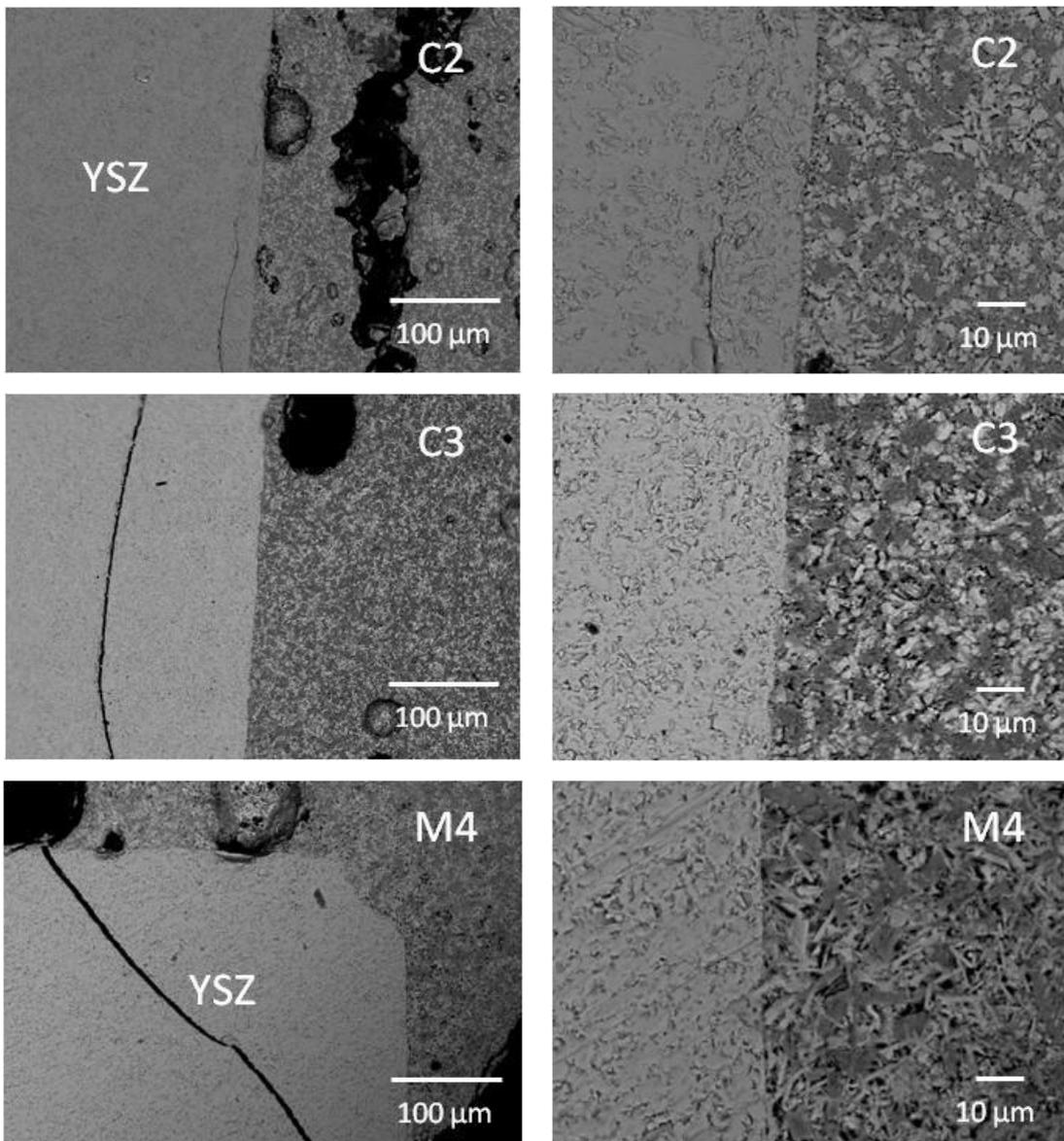


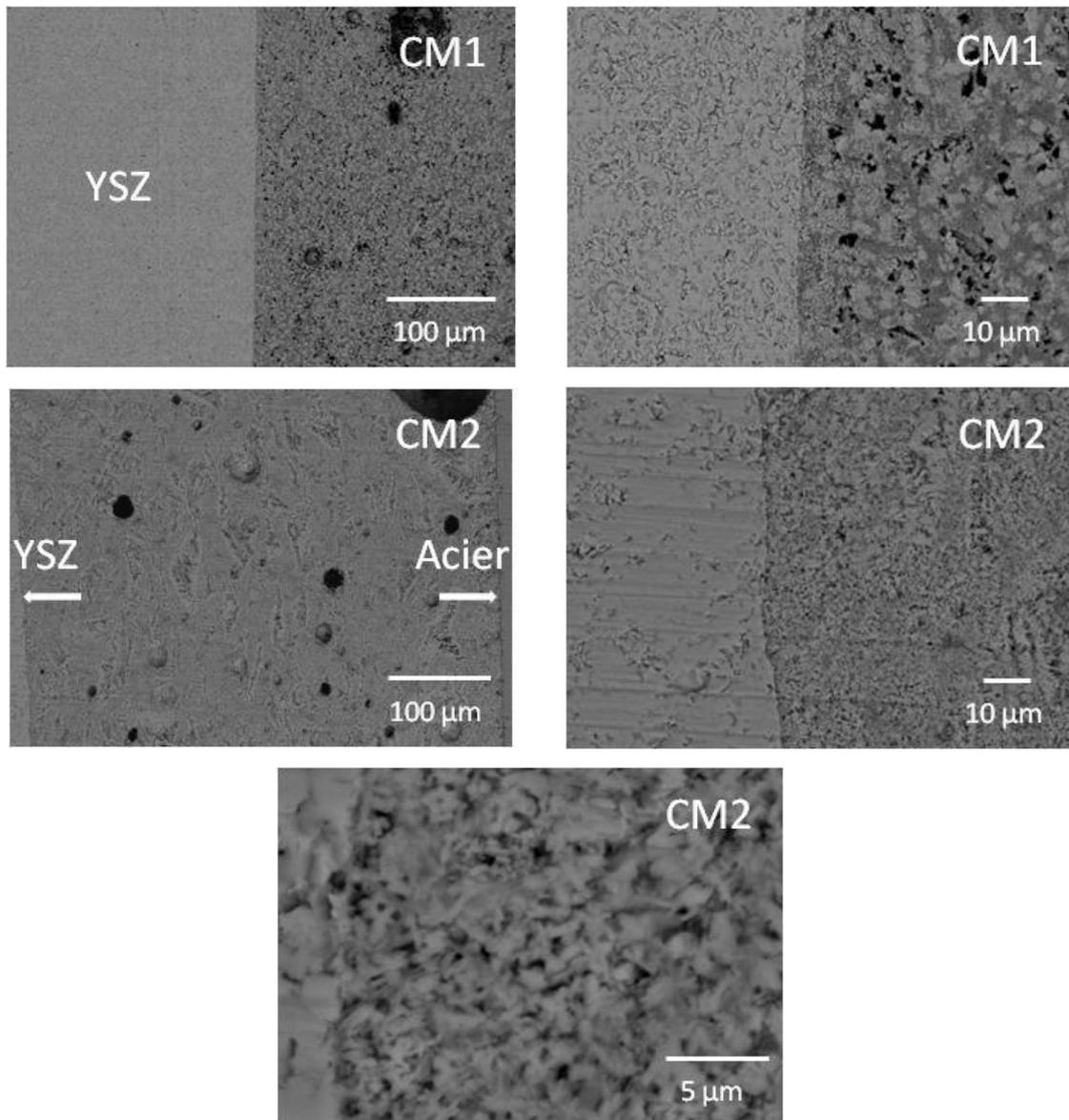
Figure V- 5 : Micrographies en coupe (électrons rétrodiffusés) de l’interface verre-acier des assemblages mis en forme avec les verres C2 et CM2 (850°C-2h sous air) et traités durant 1000h à 700°C sous H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O

Les verres adhèrent tous à la zircone yttrée à la fin du traitement thermique sous atmosphère réductrice (figures V-6 et V-7). Les fissures apparaissant dans la pastille YSZ des assemblages scellés avec les verres C2, C3 et M4 sont dues aux contraintes thermomécaniques provoquées par la dilatation des matériaux ou ont été formées lors de la préparation des échantillons pour leur observation par microscopie électronique. Aucune fissure n'est présente aux interfaces verre-YSZ, ce qui atteste d'une excellente adhérence des matériaux. De plus, il n'y a pas de porosité plus importante au voisinage des interfaces YSZ-verre. Enfin, les analyses EDX n'ont révélé aucune nouvelle phase à ces interfaces. Le mécanisme d'adhérence n'est donc pas lié à une réactivité chimique importante entre les 2 matériaux, ce qui est favorable pour une tenue mécanique durable des assemblages.



**Figure V-6 : Micrographies en coupe (électrons rétrodiffusés) de l'interface verre (C2, C3, M4)-YSZ des assemblages mis en forme (850°C-2h sous air) puis traités durant 1000h à 700°C sous H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O**

Au sein des verres C2, C3 et CM2, les tailles et morphologies des cristaux sont quasi-identiques à celles des verres traités sous atmosphère oxydante à la même température (figure V-2). Par conséquent, ces 3 matériaux sont particulièrement stables dès l’opération de scellement et dépendent peu de l’atmosphère lors de traitements thermiques à 700°C. La forme aciculaire des cristaux de silicates de baryum est légèrement plus marquée dans le verre M4 et moins prononcée dans le verre CM1. La cinétique de cristallisation (nucléation et croissance) est donc influencée par l’atmosphère utilisée lors du traitement thermique dans ces cas.



*Figure V-7 : Micrographies en coupe (électrons rétrodiffusés) de l'interface verre (CM1, CM2)-YSZ des assemblages mis en forme (850°C-2h sous air) puis traités durant 1000h à 700°C sous H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O*

Les cristaux sont répartis de manière homogène dans tous les matériaux. Quelques cristaux inclus dans CM1 et la plupart des cristaux visibles dans CM2 ont des tailles inférieures ou égales au micron (grandissement en bas de la figure V-7). Le mélange des phases cristallines a ainsi été réalisé à plus petite échelle. Ces cristaux de faible taille ont permis de « figer » le verre dès l'opération de scellement car la cinétique de croissance des cristaux est lente. Ce phénomène est susceptible de stabiliser les diffusions atomiques à l'origine de la formation de nouvelles phases à l'interface verre-acier. Les propriétés mécaniques du joint demeurent ainsi identiques après scellement et après de longs tests de vieillissement sous différentes atmosphères.

#### **I.4 Sélection d'un verre en vue d'une application SOFC**

Les 5 verres sélectionnés sont tous étanches après un traitement thermique prolongé à 700°C sous air. La forte réactivité chimique de C3 vis-à-vis de l'acier sous air et les porosités contenues dans C2, C3, CM1 et M4 à l'issue des différents traitements thermiques (sous air et sous H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O) sont défavorables à la tenue mécanique d'assemblages de cellules SOFC.

Un seul verre de formulation CM2 a des propriétés remarquables après 1000 heures de tests sous des conditions identiques à celles utilisées dans le cadre d'un fonctionnement de cellules SOFC (sous différentes atmosphères). Il a été démontré que l'utilisation de la voie sol-gel a permis de réaliser un matériau particulièrement stable mécaniquement, chimiquement et résistant aux hautes températures. Les propriétés du verre CM2 sont regroupées dans le tableau récapitulatif V-4.

Les formulations des scellements rigides sont généralement de type BCAS sans oxyde de magnésium ou CMAS avec un peu d'oxyde de baryum (chapitre I). La composition chimique retenue dans ces travaux est finalement de type BBCMAS. Flügel et Dolan ont étudié ce genre de matériaux. Un verre dénommé n°17 avec une formulation proche de notre matériau mais constitué d'additifs supplémentaires (composition chimique du verre n°17 : 29,7% BaO-6% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-6% CaO-6% MgO-5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-34,8% SiO<sub>2</sub>-7% SrO-2% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1,5% Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) a notamment été désigné comme l'un des 3 meilleurs candidats de leurs études pour ses bonnes propriétés rhéologiques et thermomécaniques avant (CTE de 10,9.10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> et T<sub>g</sub> de 690°C) et après dévitrification (CTE de 10,7.10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>) [6,7].

<b>Avant scellement (Elaboration à 1300°C-3h)</b>	<b>Après scellement (880°C -10h ou 850°C-2h)</b>	<b>Après des tests de vieillessement</b>
<p><b>Composition théorique</b> 35BaO-32,5 SiO<sub>2</sub>-10B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- 10MgO-10CaO-2,5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></p> <p><b>Composition évaluée par ICP</b> 36,7BaO-29,9SiO<sub>2</sub>-9,6B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- 10,4MgO-10,7CaO-2,8Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*</p> <p><b>Structure</b> Amorphe*</p> <p><b>CTE(200-550°C)</b> 12,9.10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>*</p> <p><b>d<sub>50</sub></b> 6,04µm</p> <p><b>T<sub>g</sub></b> 596°C*</p> <p><b>T<sub>S</sub></b> 705°C*</p> <p><b>T<sub>HB</sub></b> 947°C*</p>	<p><b>Etanchéité à l’hélium</b> &lt; 1.10<sup>-7</sup> mbar.l.s<sup>-1</sup>*</p> <p><b>Interface verre-acier</b> Bonne adhérence, pas de réactivité chimique avec l’acier*</p> <p><b>Cristaux</b> MgSiO<sub>3</sub>, silicates de baryum</p> <p><b>CTE(200-550°C)</b> 11,9.10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup></p> <p><b>Résistivité</b> 3,4.10<sup>5</sup>Ω.cm</p> <p><b>Porosité du verre</b> Quelques pores de Ø &lt; 20µm*</p>	<p><b>100h-800°C-air</b> Etanche (He) &lt; 1.10<sup>-8</sup>mbar.l.s<sup>-1</sup> Inertie chimique avec l’acier*</p> <p><b>1000h-700°C-air</b> Etanche (H<sub>2</sub>), pas de réactivité chimique avec l’acier*</p> <p><b>1000h-800°C-air</b> Etanche (H<sub>2</sub>), pas de réactivité chimique avec l’acier*</p> <p><b>1000h-700°C-H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O</b> Etanche (H<sub>2</sub>), pas de réactivité chimique avec l’acier et YSZ</p> <p><b>CTE(200-550°C)</b> 11,2.10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> <b>800°C-100h</b></p> <p><b>Porosités du verre (identiques)</b> Quelques pores de Ø &lt; 20µm</p> <p><b>Cristaux (identiques)</b> MgSiO<sub>3</sub>, silicates de baryum Morphologies et tailles similaires</p>

**Tableau V-4 : Récapitulatifs des propriétés évaluées sur le verre CM2 à différentes étapes (avant et après scellement et après des traitements thermiques de vieillissement)**

Les données suivies d’un astérisque dans le tableau V-4 ont été recueillies à l’aide de poudre de verre de la série α. Bien que la formulation soit identique, nous avons montré qu’une différence de la taille des particules des poudres de verre pouvait engendrer des modifications sur le comportement visqueux d’un verre à haute température. Cependant, la cinétique de dévitrification du verre CM2 n’est pas modifiée au vu de la microstructure similaire obtenue après des tests de vieillissement de 1000h sous air et sous H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O avec des poudres de verres ayant une granulométrie différente. Un vieillissement supplémentaire de 1000h sous air devrait être, tout de même, réalisé avec une poudre de verre CM2 issue de la série β afin de vérifier que la réactivité chimique avec l’acier demeure identique. La prise en compte des données recueillies sur le verre CM2 a débouché sur le dépôt d’un brevet couvrant le procédé et la formulation du matériau. Des tests supplémentaires ont été réalisés en fin de thèse afin de confirmer la compatibilité de ce verre vis-à-vis d’une application SOFC.

## II. Tests supplémentaires sur le verre CM2 (série $\beta$ )

Des tests supplémentaires ont été réalisés afin de vérifier les bonnes propriétés du matériau CM2 sur des traitements thermiques de longues durées et d'optimiser les processus d'élaboration et de mise en forme du joint.

Tout d'abord, des pastilles de poudre de verre CM2 (issu de la série  $\beta$ ) ont subi un traitement thermique de scellement à 850°C durant 2 heures avant d'être soumises à un nouveau vieillissement de 200h à 800°C (opérations effectuées sur une feuille de platine). La microstructure des pastilles et la structure des phases cristallines ont ainsi été évaluées sur un test de vieillissement prolongé afin d'observer l'évolution des propriétés thermomécaniques du verre au cours du temps à haute température.

Ensuite, de nouveaux joints formés à l'aide d'une pâte « aqueuse » constituée de poudre de verre issue de la série  $\beta$  ont été mis en forme. Après un traitement thermique sous air à 700°C, des tests d'étanchéités ont été réalisés sur un assemblage acier-verre-acier.

Enfin, nous avons évalué la possibilité de diminuer la température d'élaboration du verre CM2. En effet, le mélange homogène (des oxydes) obtenu par voie sol-gel permet d'élaborer des matériaux à des températures moins élevées, ce que nous n'avons pas pu étudier dans le chapitre III à cause d'un nombre de candidats trop important (10 verres sélectionnés). Des traitements thermiques à de plus basses températures ont donc été effectués sur les poudres d'oxydes issues des xérogels CM2 pour optimiser l'étape d'élaboration.

### II.1 Evolution de plusieurs propriétés du verre sur un vieillissement prolongé

#### **II.1.1 Contrôle de la formulation**

Un des éventuels problèmes rencontrés par les borosilicates est lié à la volatilisation du  $B_2O_3$  à haute température [8,9]. Il en résulte une pollution par  $B_2O_3$  des éléments actifs de la cellule et notamment de la cathode, ce qui peut dégrader les performances électriques [10]. Par exemple, Zhang et al. ont montré qu'il y avait jusqu'à 0,6 mg/cm<sup>2</sup> de perte de masse due à la volatilisation de  $B_2O_3$  au cours d'un traitement thermique de 650h à 780°C d'un verre 20BaO-20SrO-10B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50SiO<sub>2</sub> [11]. La composition chimique du verre CM2 et en particulier sa teneur en  $B_2O_3$  doit être contrôlée après des traitements thermiques prolongés.

Verre	SiO <sub>2</sub>	BaO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO
CM2 Théorique	30,7	36	10,3	2,6	10,3	10,3
CM2 évalué par ICP (1300°C)	29,9	36,7	9,6	2,8	10,4	10,7
CM2 200h-800°C	/	/	10,3	2,9	9,9	11,3

*Tableau V-5 : Composition chimique du verre CM2 après élaboration et après un traitement thermique de vieillissement prolongé de 800°C-200h (%mol.)*

Le verre CM2 contient initialement 9,6% mol. de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (mesuré par ICP) après l’élaboration à 1300°C. L’erreur relative pour chaque teneur mesurée par ICP étant de ± 2%, la valeur mesurée demeure assez proche de la valeur théorique. Après l’étape de scellement suivi du traitement thermique de 200 heures à 800°C sous air, la teneur en B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été peu modifiée (tableau V-5). En effet, la valeur mesurée par ICP est identique à la valeur théorique initiale. Par conséquent, l’influence des traitements thermiques utilisés sous air avec ce matériau (assemblages, vieillissements...) sur la teneur en B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est négligeable. Il est néanmoins nécessaire de vérifier ce résultat sur des durées plus grandes (1000 à 5000 heures) car la volatilisation est lente comme l’a reporté Zhang [11].

Les autres additifs majeurs (MgO et CaO) ou mineur (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sont proches des valeurs théoriques également. Le verre CM2 demeure particulièrement stable d’un point de vue chimique à haute température et sous atmosphère oxydante sur une durée importante. Ceci confirme encore la stabilité structurale et microstructurale de ce verre observée précédemment lors de tests sur des durées encore plus importantes. Des mesures sous hydrogène et vapeur d’eau à haute température permettraient de finaliser ces résultats bien que nous supposons que la composition chimique doit peut varier au vu de la microstructure après le test de 1000 heures à 700°C sous H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O (figure V-7).

### **II.1.2 Vers une stabilisation des propriétés thermomécaniques**

Le CTE du verre CM2 a tendance à diminuer lors de l’opération de scellement (tableau V-6). La diminution est ensuite plus lente lorsqu’une opération de vieillissement du verre à 800°C sous air durant 100 heures a été réalisée. Cela est lié à la stabilisation des phases cristallines en présence dans le verre. Cependant, il est nécessaire que le CTE du verre ne soit pas inférieur à 10.10<sup>-6</sup>.K<sup>-1</sup> lors du fonctionnement d’une SOFC car la différence de CTE avec l’acier collecteur de courant de la cellule deviendrait trop importante, ce qui nuirait aux propriétés mécaniques de l’assemblage.

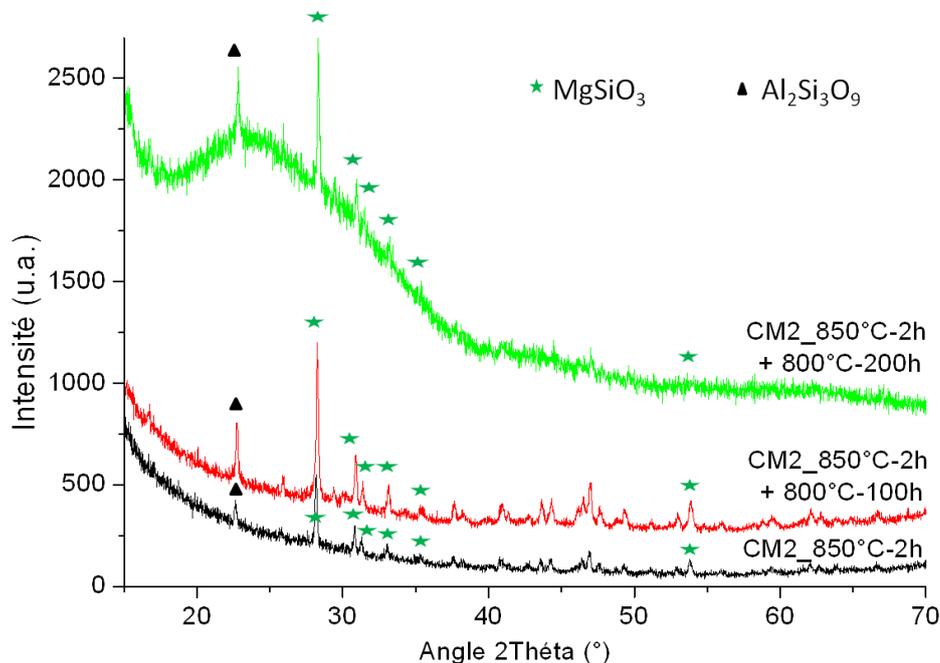
Echantillon	CTE verre	CTE verre scellé	CTE à t = 100h-800°C	CTE à t = 200h-800°C
CM2	12,9.10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>	11,9.10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>	11,3.10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>	11,2.10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>

*Tableau V-6 : CTE (200-550°C) du verre CM2 après différents traitements thermiques*

Un autre traitement de 200 heures sous air à 800°C a été réalisé après scellement afin de vérifier l'effet d'un vieillissement prolongé (tableau V-6). Le CTE moyen mesuré (toujours sur 3 pastilles de verre) est proche de celui mesuré pour les pastilles traitées à 700°C durant 100h. Par conséquent, la stabilisation du CTE de CM2 à une valeur proche de  $11.10^{-6} \text{ K}^{-1}$  sur des traitements thermiques prolongés est confirmée par ce test.

### **II.1.3 Corrélation structure-propriétés thermomécaniques**

Les pastilles de verres précédemment traitées à 800°C durant 200h ont été analysées par diffraction des rayons X. Les diagrammes de diffraction obtenus sur le verre CM2 après scellement et après les 2 traitements thermiques utilisés dans le cadre de ces travaux sont présentés sur la figure V-8.



*Figure V-8 : Diagrammes de diffraction obtenus sur le verre CM2 après différents traitements thermiques*

Il y a peu d'évolution au niveau de la structure du matériau CM2 en fonction des traitements thermiques utilisés. En effet, les pics sur tous les diagrammes de diffraction ont été indexés à des angles de diffraction identiques. La phase cristalline majoritaire est toujours le MgSiO<sub>3</sub> et plusieurs silicates de baryum, difficiles à identifier, sont présents dans le matériau. Il n'y a pas de formation de nouvelles phases dans le matériau CM2. Le rapport phases cristallines/phase amorphe dans le matériau est susceptible d'évoluer mais n'a pu être évalué par cette technique. Cependant, les différentes micrographies du verre après 1000h à 700°C et 800°C (figures V-5, V-6 et V-7) démontrent que l'état de dévitrification est avancé, donc le rapport va peu évoluer par la suite. Une faible évolution de la structure du matériau CM2

permet d’avoir un matériau stable à haute température. Les propriétés thermomécaniques du matériau vont donc être également assez stables car les phases cristallines influencent fortement le CTE. Par conséquent, le lien microstructure-structure (cristalline)-propriétés thermomécaniques établi a permis de vérifier la stabilité de la vitrocéramique après un traitement thermique prolongé.

## II.2 Test d’étanchéité avec une pâte de verre « aqueuse »

Un dernier test d’étanchéité a été réalisé dans le but d’optimiser le processus de mise en forme du joint de scellement. La poudre de verre CM2 (série  $\beta$ ) a été mélangée avec de l’eau pour former une pâte aqueuse. Cette pâte a une plus faible viscosité que la pâte de verre formée avec le mélange éthylcellulose/terpinéol. En conséquence, lors de l’application sur un carré d’acier de 5 cm<sup>2</sup>, elle a été étalée sur une surface plus importante et l’épaisseur du joint a été diminuée. Un autre carré d’acier de 5 cm<sup>2</sup> avec un trou central de 10 mm a été déposé après séchage de la pâte afin de former un assemblage acier-verre-acier. Un scellement à 850°C de cet assemblage durant 2 heures a été réalisé dans les mêmes conditions que pour les précédents assemblages acier-verre-acier (chapitres IV et V). Un traitement thermique de vieillissement sous air à 700°C identique à la partie V.1.1. a été opéré. Les résultats des tests d’étanchéité intermédiaires et après 1000 heures de vieillissement sont présentés dans le tableau V-7.

L’assemblage réalisé avec la pâte de verre « CM2 + eau » est étanche tout au long des opérations thermiques. La mise en forme par une voie aqueuse n’a donc pas eu d’influence sur l’étanchéité du scellement. Ce type de mise en forme n’utilise pas de produits organiques qui sont éliminés à haute température. Il limite donc les problèmes liés à la porosité résiduelle, ce qui est prometteur dans le cadre de la formation des futurs assemblages.

Echantillon	t = 0h t = 250h t = 500h t = 1000h					Commentaire
	H <sub>2</sub> in	H <sub>2</sub> out	H <sub>2</sub> out	H <sub>2</sub> out	H <sub>2</sub> out	
Réf. ZrO <sub>2</sub>	4	3,784	3,776	3,784	3,768	/
CM2 + eau	4	3,784	3,76	3,784	3,816	<b>Etanche</b>

*Tableau V-7 : Résultats des tests d’étanchéité à l’hydrogène réalisés à température ambiante (en l.h<sup>-1</sup>) après un test de vieillissement de 1000 heures à 700°C sur l’assemblage acier-verre « CM2 +eau »-acier*

### II.3 Diminution de la température d'élaboration du verre CM2

La poudre issue du xérogel CM2 a été soumise à différents traitements thermiques (inférieurs à la température initialement choisie de 1300°C) entre 900°C et 1100°C puis les composés massifs obtenus ont été broyés et analysés par DRX (figure V-9). Les poudres obtenues sont noires à 900°C, noires-grises à 1000°C et grises à 1100°C quelle que soit la durée du traitement.

Des pics de diffraction sont présents sur les diagrammes des poudres traitées à 900°C et 1000°C, ce qui atteste de la présence de phases cristallines. Par contre, les traitements thermiques à 1100°C permettent d'obtenir des poudres amorphes comme pour le verre CM2 élaboré à 1300°C. Une prolongation du traitement thermique pendant 3 heures permet d'obtenir une poudre de couleur grise plus claire et ainsi d'éliminer plus efficacement les composés carbonés résiduels. En conclusion, un traitement thermique d'élaboration du verre CM2 à 1100°C est suffisant. Le matériau formé est supposé être autant homogène que le verre élaboré à 1300°C étant donné que la poudre élaborée par voie sol-gel est constituée d'un mélange homogène d'oxydes mixtes. L'utilisation de la voie sol-gel a permis de montrer qu'il est possible de réaliser des verres à des températures moins élevées. Afin de s'assurer que l'élaboration du verre à 1100°C n'a pas d'influence sur les propriétés requises pour l'application SOFC, il est nécessaire de faire à nouveau des tests d'étanchéité, de résistivité électrique et d'autres analyses (thermomécaniques, structurales...). Ces tests n'ont cependant pu être réalisés dans le cadre de cette thèse.

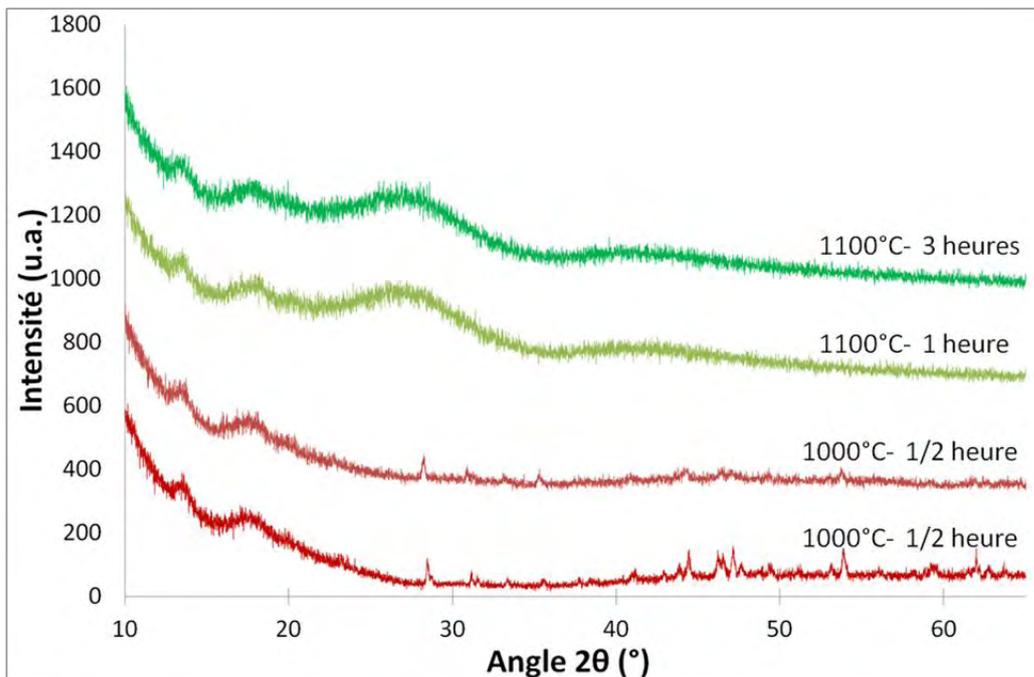


Figure V-9 : Diagrammes de diffraction obtenus sur les xérogels CM2 traités à différentes températures

### **III. Caractérisations des propriétés électriques de cellules SOFC scellées avec le verre CM2**

Le verre CM2 a été sélectionné à partir de plusieurs tests simulant des conditions (températures, atmosphères) appliquées lors du fonctionnement d'une pile SOFC. Dans cette dernière partie, des tests électriques sur des cellules SOFC ont été réalisés en collaboration avec le LEPMI à Grenoble. Les performances électriques d'une cellule mise en forme avec un verre commercial Schott 8422 et de 2 cellules scellées avec le verre CM2 (issu d'une poudre de la série  $\beta$ ) ont été comparées. Plusieurs paramètres ont été évalués au cours de ces expériences : traitement de réduction, OCV, densité de courant lors d'une mise sous polarisation à potentiel constant, courbes de polarisation et puissance délivrée par les cellules. Certaines cellules ont également fait l'objet d'une analyse post-mortem afin d'observer la diffusion des éléments du verre dans les matériaux scellés.

#### **III.1 Préparation des cellules et réalisation du montage expérimental**

Les caractéristiques techniques des matériaux de cellule utilisés pour les caractérisations électriques sont présentées dans le tableau V-8. Des demi-cellules anode-électrolyte ont été préparées par le FZ de Jülich. La cathode de 10 mm de diamètre (en noir sur la figure V-10a) a été déposée par sérigraphie à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne.

Lors de la préparation du montage expérimental, la cellule a été collée à une bague en alumine (figure V-10a) à l'aide d'une colle cyanoacrylate. Une pâte de verre a été réalisée en mélangeant la poudre de verre avec de l'eau. La pâte de verre a été déposée manuellement à l'aide d'une spatule entre l'électrolyte de la cellule (transparent car de faible épaisseur) et la bague en alumine (figure V-10b). L'épaisseur du joint est comprise entre 2 et 3 mm pour les cellules 1 et 2 et est de 1-1,5 mm pour la cellule 3. Un fil d'or de 5 cm de diamètre est collé aux abords de la bague en alumine à l'aide de la colle cyanoacrylate. Ce fil d'or sert à réaliser l'étanchéité entre la bague et un tube en alumine qui constitue la partie cathodique du four où les tests électriques ont été réalisés.

La bague est insérée dans le four avec la partie anodique en alumine. Des diffuseurs gazeux sont ensuite introduits du côté de l'anode et de la cathode (figure V-10c). Une grille en or au bout des diffuseurs permet de collecter le courant généré par la cellule à haute température. Le montage final est présenté sur la figure V-11. Une contrainte de compression a été appliquée sur chaque compartiment par l'intermédiaire de vérins mécaniques.

# TEST	Verre de scellement	Anode (épaisseur)	Electrolyte (épaisseur)	Cathode (épaisseur)	Aire active de la cathode
LEPMI Cellule 1 (Φ 19 mm)	Schott 8422	NiO-YSZ 1 mm	8YSZ 10 μm	LSM ~ 50 μm	0,79 cm <sup>2</sup>
CIRIMAT/LEPMI Cellule 2 (Φ 19 mm)	CM2				
CIRIMAT/LEPMI Cellule 3 (Φ 19 mm)	CM2				

Tableau V-8 : Matériaux utilisés lors des tests électriques pour les cellules 1, 2 et 3

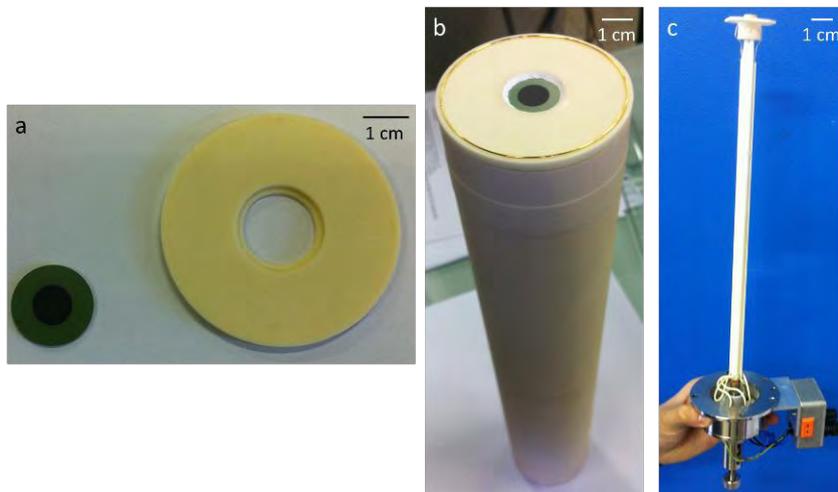


Figure V-10 : Photographies des différentes étapes du montage expérimental réalisé avec la cellule SOFC CIRIMAT/LEPMI : a) monocellule et bague en alumine, b) Cellule collée à la bague avec mise en place du verre de scellement et du joint d'or, c) diffuseur cathodique avec collecteur de courant (grille d'or)

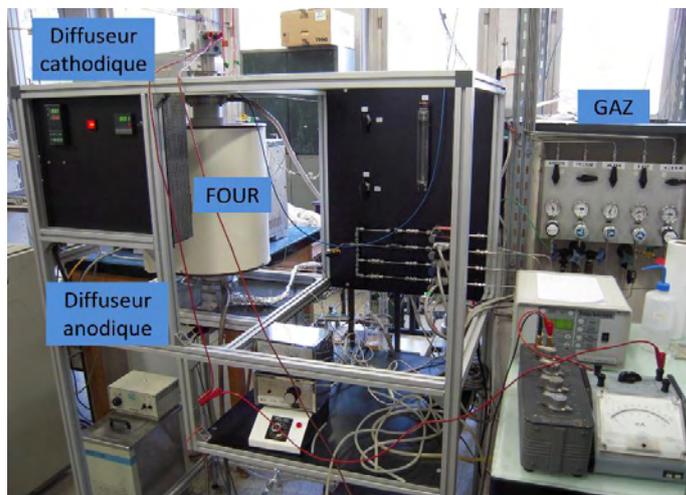


Figure V-11 : Photographie du montage expérimental destiné aux tests électriques à haute température de cellules complètes SOFC

### III.2 Traitements thermiques initiaux

Le premier traitement thermique a été réalisé à 850°C (rampe de montée en température de 2°C/min) afin d'assurer l'étanchéité avec la pâte de verre. Cette température a été maintenue pendant 2 heures. Lors de cette étape, des flux d'argon et d'air de 33,3 ml.min<sup>-1</sup> ont été appliqués respectivement du côté anodique et cathodique.

La température a été ensuite maintenue à 800°C pour effectuer la réduction de l'anode durant 2 heures. Cette opération a été réalisée par palier en ajoutant de l'hydrogène progressivement dans le compartiment anodique (8,33 ml.min<sup>-1</sup> toutes les 30 minutes), ce qui permet de limiter les contraintes thermomécaniques. Des flux d'air et de 50%H<sub>2</sub>/50%Ar de 66,6 ml.min<sup>-1</sup> ont été appliqués, respectivement des côtés cathodique et anodique, à la fin de l'opération. L'hydrogène n'a pas été humidifié à 3% comme dans le cas d'une pile à combustible SOFC pour les 3 cellules testées afin d'avoir des conditions de fonctionnement identiques.

Les variations des tensions des cellules en circuit ouvert (OCV) au cours du traitement thermique de réduction sont identiques pour la cellule 1 scellée avec le verre Schott et pour les cellules 2 et 3 mises en forme avec le verre CM2. Le remplacement progressif de l'argon par du dihydrogène a provoqué une augmentation de la tension en circuit ouvert des cellules due à la réduction progressive de NiO en Ni du côté anodique (figure V-12). L'OCV final après une stabilisation de quelques heures est de 1,15V, 1,12V et 1,11V respectivement pour les cellules 1, 2 et 3. Ces valeurs démontrent que l'étanchéité réalisée lors du traitement thermique des cellules à 850°C durant 2 heures sous air est suffisante pour envisager une application SOFC.

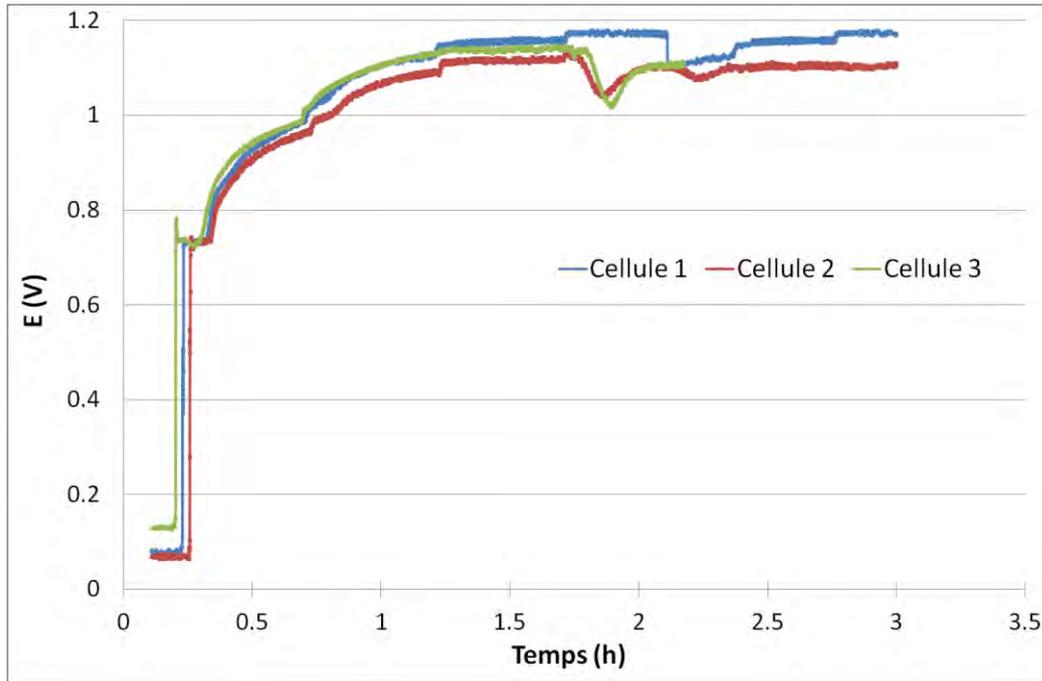


Figure V-12 : Mesures du potentiel des cellules en circuit ouvert (OCV) lors du traitement de réduction

### III.3 Propriétés électriques initiales des cellules

Les propriétés électriques des cellules 1 et 3 ont été mesurées à 800°C et celles de la cellule 2 à 760°C. Un des objectifs de l'utilisation d'une température moins élevée est d'envisager une utilisation du verre vers 700-750°C (températures utilisées dans les IT-SOFC). Les performances électriques des cellules sont présentées sur la figure V-13. Les puissances délivrées (marquées d'un « P » dans la légende de la figure V-13) par les cellules 1 et 3 sont proches de 180-200 mW/cm<sup>2</sup> à 0,3A/cm<sup>2</sup> alors que la cellule 2 atteint à peine les 100mW/cm<sup>2</sup> pour une densité de courant de 0,2A/cm<sup>2</sup>. Les courbes de polarisation des cellules 1 et 3 ont des profils similaires. Par conséquent, les performances électriques des cellules scellées avec les verres CM2 et Schott8422 sont similaires à 800°C. La diminution de la température de fonctionnement à 760°C réduit les performances électriques de moitié. Cette diminution est due à la perte de conduction ionique au sein de l'électrolyte à plus basse température. Ce premier test prouve que le verre CM2 peut être utilisé pour des applications SOFC à 760°C ou à 800°C.

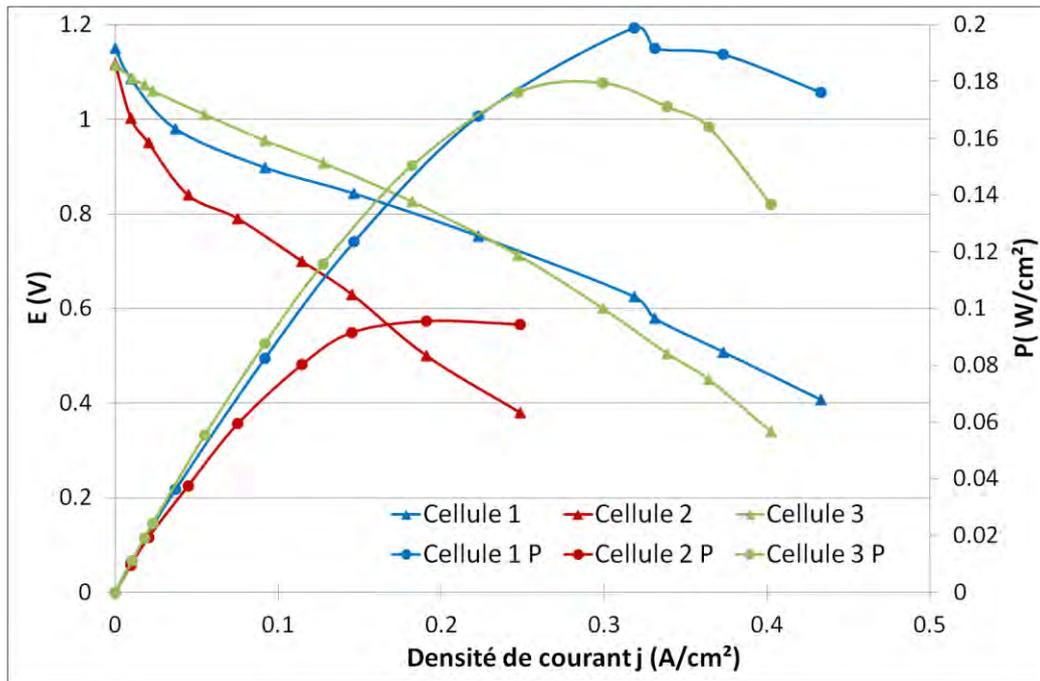


Figure V-13 : Courbes de polarisation et densité de courant-puissance des cellules à une température de 800°C (760°C pour la cellule 2) après le traitement de réduction

### III.4 Evolution de la densité de courant à potentiel constant

La densité de courant  $j$  débitée par les cellules a été mesurée durant 2 heures sous polarisation à un potentiel constant de 0,5V à 800°C pour les assemblages 1 et 3 et à 760°C pour l'assemblage 2 (figure V-14). Le courant débité par la cellule 1 (verre Schott) diminue constamment passant de 0,27 A/cm<sup>2</sup> à 0,20-0,21 A/cm<sup>2</sup> au cours du temps. Les mesures à 760°C n'ont été enregistrées que durant 1 heure par l'équipement. Bien que la cellule ait été polarisée à 0,5V durant 2 heures, il manque donc 1 heure d'enregistrement des données. Une diminution de la densité de courant a été également observée bien qu'elle se stabilise au bout de 45 min. La densité de courant est particulièrement stable sur la cellule 3 à 800°C.

Les rapports  $j/j_0$  après 2 heures sous polarisation (après 1 heure pour la cellule 2) sont de ~0,75, ~0,90 et 0,97 respectivement pour les cellules 1, 2 et 3. Par conséquent, les performances électriques des cellules 2 et 3, mises en forme avec le verre CM2, sont moins dégradées sous polarisation constante à haute température. Les OCV enregistrés n'ont pas été altérés après la polarisation car ils demeurent à 1,16V, 1,14V et 1,11V respectivement pour les cellules 1, 2 et 3. L'étanchéité des cellules est donc assurée par les verres Schott8422 et CM2.

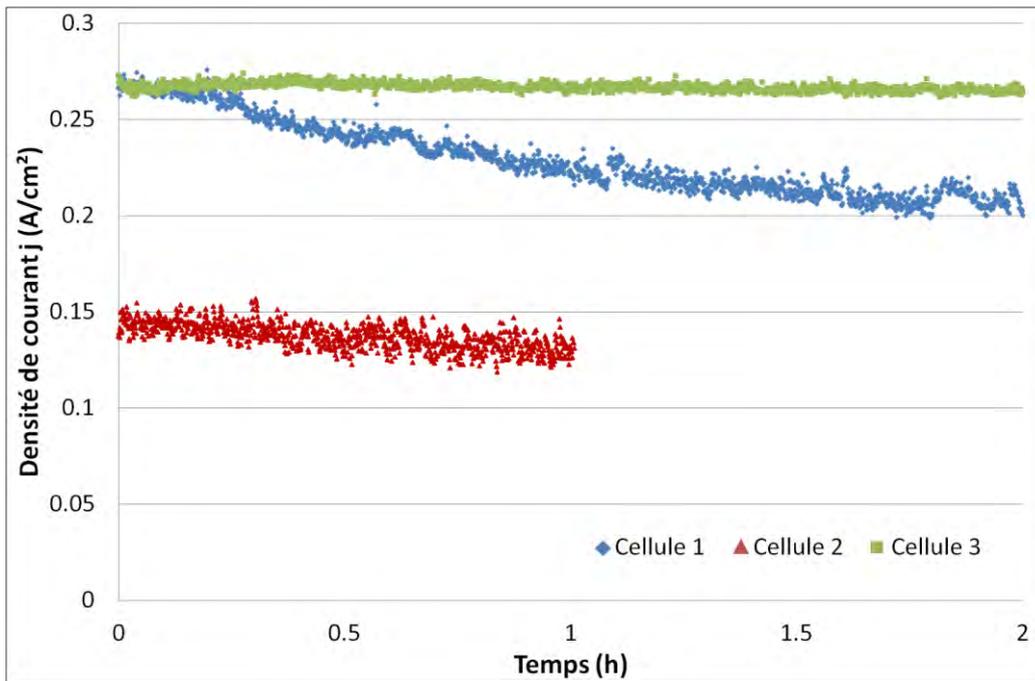


Figure V-14 : Evolution de la densité de courant au cours du temps sous une polarisation constante de 0,5V à 800°C (760°C pour la cellule 2)

### III.5 Propriétés électriques à $t = 2$ h de polarisation

Les propriétés électriques des cellules 1 et 3 ont été caractérisées à 800°C et celles de la cellule 2 à 760°C après la polarisation à 0,5V de 2 heures (figure V-15).

La puissance délivrée par la cellule 1 scellée avec le verre Schott8422 est diminuée de moitié par rapport à la puissance initiale (figure V-13) alors que celle délivrée par la cellule 3 à 800°C reste stable. Les performances électriques enregistrées sur la cellule 2 à 760°C demeurent quasiment inchangées et sont proches des performances mesurées sur la cellule 1 à 800°C. Le seul paramètre modifié entre les cellules 2 et 3 et la cellule 1 est la composition chimique du scellement. Cependant, avec une OCV stable à 1,14V, la diminution des performances électriques de la cellule 1 n'est pas due à une perte d'étanchéité non assurée par le verre Schott8422. Il est nécessaire d'observer la microstructure des cellules post-mortem afin d'avoir plus d'informations sur la cause des dégradations des performances électriques.

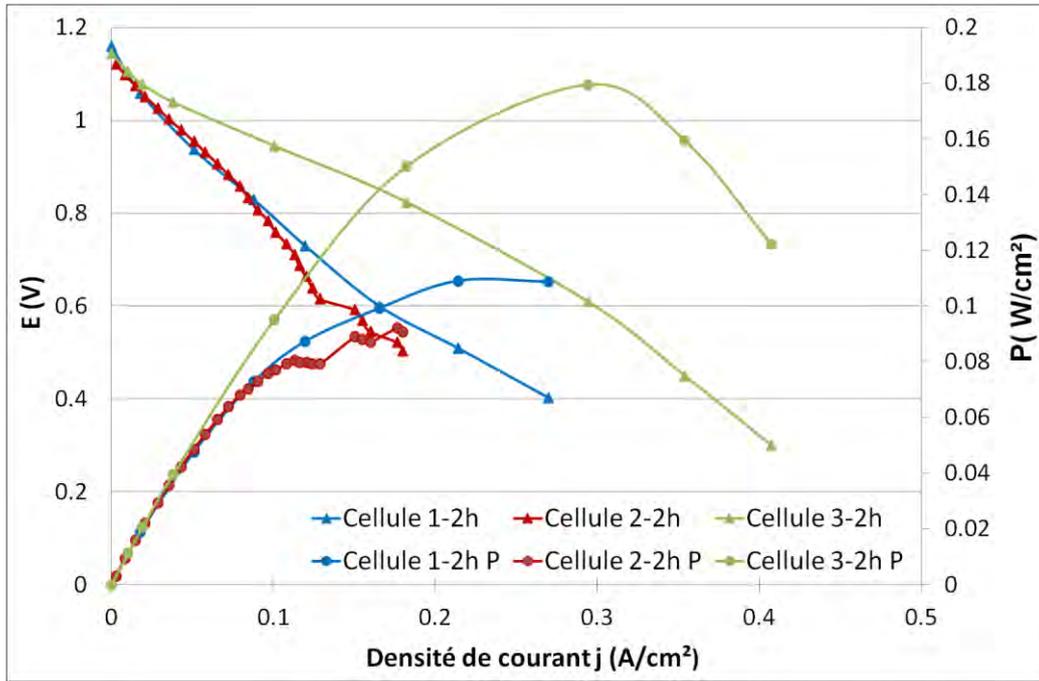


Figure V-15 : Courbes de polarisation et densité de courant-puissance des cellules à  $t=2h$  de polarisation et à une température de  $800^{\circ}C$

### III.6 Suite des tests électriques et caractérisations des cellules SOFC post-mortem

Après les premiers tests de polarisation, les cellules ont été maintenues à haute température et de nouveaux tests électriques ont été réalisés sous différentes atmosphères du côté anodique (tableau V-9). Les tests sur la cellule 1 ont été stoppés au bout d’une journée à cause de la dégradation rapide des performances électriques. Les caractérisations électriques supplémentaires réalisées sur la cellule 2 ont montré une dégradation des performances électriques de l’ordre de 20% par rapport aux données initiales après 6 heures de polarisation constante à 0,5V et à  $760^{\circ}C$ . Des tests ont été poursuivis mais ceux-ci démontrent une diminution progressive du débit de courant même après avoir utilisé une température plus élevée de  $800^{\circ}C$ . Enfin, la dernière cellule a fait l’objet d’une polarisation constante à 0,6V sous méthane (côté anodique) à  $800^{\circ}C$  durant 1800 heures (figure V-16). L’expérimentation sur cette cellule a été stoppée à cause d’une coupure sur le réseau électrique.

Echantillon (joint)	Temps passé à haute température	Polarisation à 0,5V
Cellule 1 (Schott8422)	~ 1 jour	2h- $800^{\circ}C$ ( $H_2$ )
Cellule 2 (CM2)	~ 7 jours	18h- $760^{\circ}C$ + 18h- $800^{\circ}C$ ( $H_2$ )
Cellule 3 (CM2)	75 jours	2h- $800^{\circ}C$ ( $H_2$ ) + 1800h- $800^{\circ}C$ ( $CH_4$ )

Tableau V-9 : Caractéristiques des traitements thermiques et électriques utilisés sur les cellules SOFC

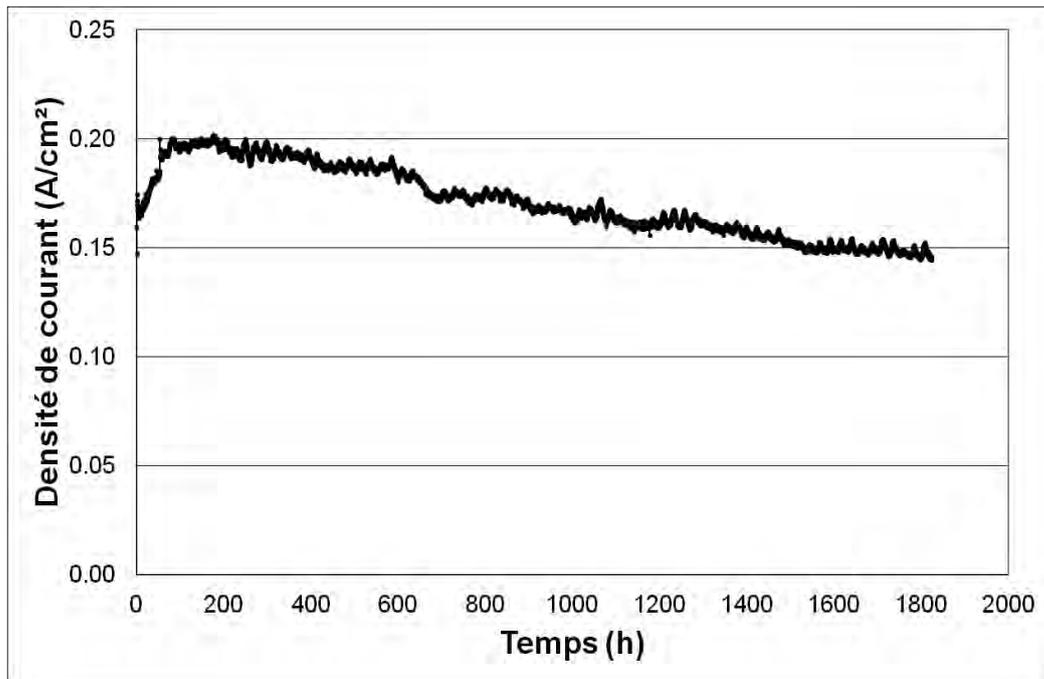


Figure V-16 : Densité de courant de la cellule 3 en fonction du temps à 0,6V

Lors du test de longue durée sur la cellule 3, le méthane a été introduit progressivement dans le compartiment anodique de la façon suivante :

- de  $t = 0\text{h}$  à  $t = 24\text{h}$ ,  $7,5\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  d'argon et  $0,83\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  de méthane (étape I),
- de  $t = 24\text{h}$  à  $t = 53\text{h}$ ,  $3,33\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  d'argon et  $0,83\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  de méthane (étape II),
- de  $t = 53\text{h}$  à  $t = 1800\text{h}$ ,  $0,83\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  de méthane (étape III).

Un débit d'air de  $50\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  a été maintenu du côté de la cathode lors de ce test.

Au bout de 1000h, le courant débité par la pile à 0,6V diminue de 15%. Il a diminué de 25% environ en fin de test. Le verre CM2 a permis de maintenir une étanchéité suffisante au cours de cette expérimentation. La baisse de courant peut-être attribuée à différents facteurs liés au cœur de pile (augmentation de la résistance de l'électrolyte...) qui sont actuellement étudiés au LEPMI.

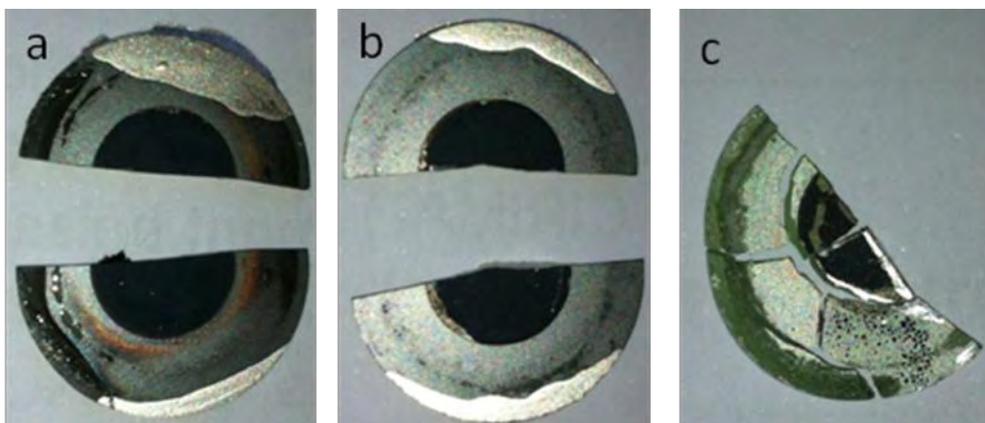
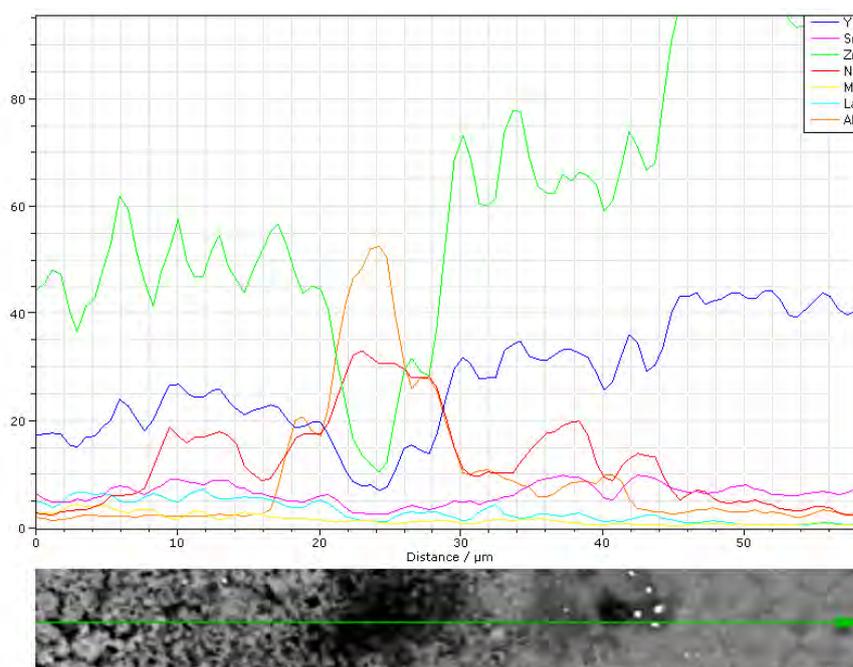


Figure V-17: Photographies des cellules a) 1, b) 2 et c) 3

En fin d’essai, les cellules ont été refroidies en suivant l’inertie thermique du four (après coupure de courant du four volontaire pour les cellules 1 et 2). Un débit de  $66,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  d’Ar/2%H<sub>2</sub> non humidifié a été maintenu à l’anode, et un débit d’air de  $66,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  a été maintenu à la cathode pour les cellules 1 et 2. Celles-ci n’ont pas été détériorées lors du refroidissement (figure V-17a et 17b). Elles se sont simplement décollées de la bague en alumine au niveau des joints de verre puis ont été découpées en 2 parties pour réaliser des analyses micrographiques en coupe. Par contre, la cellule 3 a été brisée en plusieurs morceaux lors du choc thermique. La rupture semble provenir de la cathode (partie noire au centre de la figure V-17c) dont une partie demeure collée au collecteur de courant (grille collectrice en or). Le verre de scellement est visible en périphérie des cellules (noir ou transparent sur la cellule 1, transparent sur la cellule 2 et vert sur la cellule 3). Au niveau macroscopique, il est visible que le verre CM2 ne s’est pas écoulé en direction de la cathode sur les cellules 2 et 3. Un halo gris-orangé apparaît près de la cathode de la cellule 1. Cette coloration explique la détérioration des performances électriques de la cellule 1 lors du test de mise sous polarisation constante. Elle a différentes causes possibles :

- Une détérioration de la fine couche d’YSZ en cet endroit.
- Une diffusion des éléments du verre Schott8422 vers la cathode. 3 possibilités ont été envisagées : soit le verre s’est écoulé sous l’effet de la température et de la pression maintenue, soit une espèce a diffusé au sein du matériau YSZ, soit un élément du verre s’évapore facilement à cette température et s’est recondensé dans cette zone.



**Figure V-18 : Profil linéaire par EDX des éléments à l’interface cathode-électrolyte de la cellule 1 (verre Schott8422)**

Des analyses EDX effectuées à mi-chemin entre les cathodes et les verres ont permis de démontrer qu'il n'y avait pas eu d'écoulement du verre ou de diffusion atomique des éléments du verre au sein de l'électrolyte YSZ. Des analyses identiques au sein des cathodes des cellules 1 et 2 montrent que les cathodes ne sont pas polluées. Une micrographie couplée à une analyse EDX a été réalisée en bordure de la cathode dans la zone grise-orangée (figure V-18). Une zone noire a été observée entre la cathode (à gauche) et le matériau électrolytique (à droite). Cette zone constitue un point triple (interaction des 2 matériaux avec l'air). Le profil EDX révèle des concentrations élevées en aluminium et en sodium, éléments qui ne sont pas présents dans les 2 matériaux de cœur de pile. Par conséquent, ce sont certainement des éléments du verre Schott8422 qui sont présents dans cette zone ou une pollution était présente au sein des matériaux de cœur de pile ou a été déposée lors des expérimentations.

### III.7 Discussion

L'étanchéité des cellules scellées avec le verre CM2 est préservée après mise sous polarisation constante à 0,5V et à haute température. Ce critère de performance du verre avec des propriétés d'étanchéité similaires au verre commercial Schott8422 constituait un premier objectif. Les performances électriques des cellules 2 et 3 sont conservées après quelques heures de polarisation à 0,5V contrairement à celles de la cellule 1. Il est nécessaire de comparer les propriétés des 2 verres utilisés lors de cette étude afin de pouvoir comprendre les mécanismes de dégradation des propriétés électriques.

Propriétés		Verre CM2	Schott8422
Composition (%molaire)	<b>BaO</b>	36,7	0,2
	<b>SiO<sub>2</sub></b>	29,9	69,8
	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2,8	x ?
	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>0</b>	12
	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>0</b>	4,1
	<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	9,6	7, 8
	<b>CaO</b>	10,7	0,4
	<b>MgO</b>	10,4	?
<b>T<sub>g</sub> (°C)</b>		596	540*
<b>T<sub>L</sub> (°C)</b>		~ 700°C	722*
<b>DRX après scellement</b>		Silicates de magnésium et de baryum	?

Tableau V-10 : Comparatif de quelques propriétés des verres CM2 et Schott8422 [12]\*

La composition du verre CM2 élaboré par voie sol-gel est différente du Schott8422 (tableau V-10). Notamment, la teneur en  $\text{SiO}_2$  est beaucoup plus élevée dans le Schott 8422. Il y a également des oxydes  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{K}_2\text{O}$ , qui sont formés d'ions alcalins  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  qui peuvent diffuser facilement du verre vers les éléments de la cellule. Du sodium a d'ailleurs été identifié aux abords de la cathode de la cellule 1 (figure V-18). Le composé  $\text{K}_2\text{O}$  n'a pas été utilisé dans les verres commerciaux « JV1 » et « JV2 », étudiés par Nonnet et al. et dont les compositions chimiques sont proches du verre 8422, car il était très mobile en présence de vapeur d'eau [13]. Dans notre cas, bien que du potassium n'ait pas été observé aux abords de la cathode (pas pris en compte dans l'analyse EDX) il est possible que des ions  $\text{K}^+$  aient diffusé vers cette partie de la cellule en présence de vapeur d'eau synthétisée du côté anodique. L'aluminium identifié dans la zone, sur la figure V-18, a également diffusé ou provient d'une impureté au sein du cœur de pile. Toutes ces diffusions ont affecté la structure de la cathode LSM de la cellule 1, ce qui a modifié des propriétés de ce composé. Par conséquent, les performances électriques de la cellule 1 ont été dégradées.

Les verres CM2 et Schott8422 sont ramollis au-dessus de  $700^\circ\text{C}$ . Le domaine viscoplastique des verres est donc atteint pour des tests à  $760^\circ\text{C}$  ou  $800^\circ\text{C}$ . Les  $T_g$  sont proches et conformes pour une application entre  $700^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$ . Les viscosités des 2 verres à  $800^\circ\text{C}$  sont proches au début du scellement. Cependant, il y a une forte nucléation dès l'opération de scellement dans le verre CM2 (silicates de baryum et magnésium), ce qui lui confère une bonne tenue mécanique, ce qui a été démontré sur un test de longue durée avec la cellule 3. Peu d'informations existent sur la dévitrification du verre Schott8422. Celui-ci a une viscosité suffisamment élevée pour réaliser des tests électriques sur des cellules SOFC à l'échelle d'une journée (cellule 1). Il serait néanmoins nécessaire de réaliser des tests plus longs avec ce verre afin de vérifier sa tenue mécanique lors d'opérations SOFC à haute température et de mieux comprendre les mécanismes de dégradation des cellules causés par ce matériau.

## IV. Conclusion et perspectives sur le verre CM2

Le verre CM2 élaboré par voie sol-gel est le matériau le plus adapté pour une application SOFC. Le procédé d'élaboration permet d'obtenir un verre homogène à basse température. La température d'élaboration peut être réduite à 1100°C.

Dans le cadre de ce travail, le verre élaboré à 1300°C a des propriétés adéquates en termes d'adhérence et d'inertie chimique vis-à-vis de l'acier et de la zircone yttrée à haute température et sous différentes atmosphères (oxydante et réductrice). La résistivité électrique de ce verre à 700°C après un traitement thermique de scellement est également idéale. La mise en forme d'assemblages a été réalisée de différentes manières (robotisée et manuelle) avec ou sans liant (éthylcellulose ou eau). Les propriétés d'étanchéité demeurent identiques indépendamment du procédé d'assemblage, et ce sur des durées significatives à haute température (1000 heures). D'un point de vue mécanique, ce verre a également de bonnes propriétés. En effet, après scellement la microstructure est « figée » mais le verre est capable de résister à plusieurs cycles thermiques sous air. Aucune fissure n'a été observée au sein du verre ou au sein des matériaux scellés par ce verre après tous les différents traitements thermiques réalisés. Les phases cristallines évoluent également peu après l'opération de scellement à 850°C-2h, ce qui explique une faible évolution des propriétés thermomécaniques qui restent toujours adaptées à l'application SOFC. Enfin, après une opération de scellement et un traitement de réduction, les performances électriques à 800°C d'une cellule mise en forme à l'aide du verre CM2 sont similaires à celles enregistrées sur une cellule utilisant un verre commercial pour sa mise en forme. Les propriétés électriques des cellules 1 et 3 sont ensuite conservées à cause de l'inertie chimique du matériau CM2. Par contre, la densité de courant de la cellule 1, mise en forme avec le verre commercial Schott8422, diminue rapidement. Il est possible que cette dégradation soit liée à une diffusion d'ions alcalins dans la cathode. Les tests menés sous hydrogène sur la cellule 3 ont été poursuivis sous méthane (non humidifié) sur une longue durée. La densité de courant sous une polarisation constante à 0,6V, mesurée lors de ce dernier test, a été altérée de seulement 15% au bout de 1000 heures par rapport à une valeur initiale proche de 0,2 A/cm<sup>2</sup>.

Néanmoins, il reste à vérifier quelques propriétés du verre CM2 afin de confirmer définitivement qu'il est un bon candidat pour une application SOFC ou IT-SOFC :

- Le verre CM2 dévitrifié sous H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O, en partant de la série β (grains plus fins), a des propriétés d'étanchéité satisfaisantes. Néanmoins, un test sur une longue durée (1000

---

heures au moins) sous air nécessite d'être réalisé avec cette poudre « CM2- $\beta$  ». En effet, la réactivité chimique du composé pourrait être exacerbée sous air à haute température et pourrait engendrer la formation de BaCrO<sub>4</sub> à l'interface verre-acier (bien cela n'ait pas été observé avec la poudre « CM2- $\alpha$  » qui a une taille de grains légèrement plus importante).

- Les températures caractéristiques ( $T_g$ ,  $T_S$ ,  $T_{HB}$ , ...) de la poudre CM2- $\alpha$  sont connues et il a été démontré que sur deux verres de compositions chimiques proches de CM2 (C2 et CM1), la diminution de la taille des grains sur la série  $\beta$  provoquait une diminution globale des températures caractéristiques comprises entre 20° et 40°. Par analogie, il a été conclu que le même phénomène devait se produire avec le verre CM2- $\beta$ . Cependant, il est nécessaire de connaître les températures caractéristiques exactes de ce matériau et de nouvelles analyses devraient être menées pour optimiser son utilisation future.
- Les effets des différents ajouts et notamment du MgO devraient être étudiés de façon approfondie afin de mieux expliquer les bénéfices de l'utilisation de ce matériau.
- La cinétique de cristallisation doit également faire l'objet d'une étude plus approfondie afin de confirmer que le matériau est stable après l'opération de scellement.
- Il est nécessaire de vérifier les teneurs en trioxyde de dibore du verre après 1000 heures sous air et H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O. Bien que la composition de CM2 n'ait pas été modifiée après 200h de traitement à 800°C, la volatilisation de ce composé est un phénomène lent et une pollution même faible des éléments de cœur de pile peut dégrader les performances électriques.

## Références

- [1] J. Puig, F. Ansart, P. Lenormand, L. Antoine, J. Dailly  
*Sol-gel synthesis and characterization of barium (magnesium) aluminosilicate glass sealants for solid oxide fuel cells*  
Journal of Non-Crystalline Solids 357, 3490-3494, 2011
- [2] Z. Yang, J.W. Stevenson, K.D. Meinhardt,  
*Chemical interactions of barium-calcium-aluminosilicate-based sealing glasses with oxidation resistant alloys*  
Solid State Ionics 160, 213-225, 2003
- [3] L. Peng, Q. Zhu,  
*Thermal cycle stability of BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> sealing glass*  
Journal of Power Sources 194, 880-885, 2009
- [4] Nathan Jacobson, Dwight Myers, Elizabeth Opila, Evan Copland,  
*Interactions of water vapor with oxides at elevated temperatures*  
Journal of Physics and Chemistry of Solids 66, 471-478, 2005
- [5] M.W. Chase,  
*NIST-JANAF Thermochemical Tables*  
Journal of Physical and Chemical Reference Data, monograph n°9, 1999
- [6] A. Flügel, M.D. Dolan, A.K. Varshneya, Y. Zheng, N. Coleman, M. Hall, D. Earl, S.T. Misture,  
*Development of an Improved Devitrifiable Fuel Cell Sealing Glass : I Bulk Properties*  
Journal of The Electrochemical Society 154 (6), B601-B608, 2007
- [7] M.D. Dolan, S.T. Misture,  
*Development of an Improved Devitrifiable Fuel Cell Sealing Glass : II Crystallization Behavior and Structures of Crystalline Phases*  
Journal of The Electrochemical Society 154 (7), B700-B711, 2007
- [8] Z. Guopei,  
*Glass-ceramics in the B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system*  
Journal of Non-Crystalline Solids 52, 455-60, 1982
- [9] M.J. Snyder, M.G. Mesko, J.E. Shelby  
*Volatilization of boron from E-glass melts*  
Journal of Non-Crystalline Solids 352, 669-73, 2006
- [10] K. Chen, N. Ai, C. Lievens, J. Love, S.P. Jiang  
*Impact of volatile boron species on the microstructure and performance of nano-structured (Gd,Ce)O<sub>2</sub> infiltrated (La,Sr)MnO<sub>3</sub> cathodes of solid oxide fuel cells*  
Electrochemistry Communications 23, 129-132, 2012

- [11] T. Zhang, Q. Zou  
*Tuning the thermal properties of borosilicate glass ceramic seals for solid oxide fuel cells*  
Journal of the European Ceramic Society 32, issue 16, 4009–4013, 2012
- [12] Site internet de Schott :  
[www.schott.com](http://www.schott.com)  
*Schott technical glasses : Physical and technical properties (format pdf)*  
Référence 90491 english04100.7 kn/lang, Printed in Germany, p 29
- [13] H. Nonnet, H. Khedim, F. Mear,  
*Development and Characterization of Glass and Glass Ceramic Sealants for Solid Oxide Electrolyser Cells*  
Journal of the Australian Ceramic Society 48, 205– 210, 2012



# **Conclusion générale**



---

L'objectif de ces travaux était de parvenir à élaborer des matériaux de scellement et d'évaluer leurs propriétés en vue d'une application SOFC. Le choix de développer des verres avec une forte teneur en baryum a été décidé à partir d'éléments retenus dans la littérature. Le cahier des charges des verres de scellement a imposé de respecter de nombreux critères. L'étanchéité et l'inertie chimique des matériaux vis-à-vis des autres matériaux des cellules SOFC ont notamment fortement influencées les orientations de cette étude.

➤ **Elaboration par voie sol-gel de silicates avec une forte teneur en baryum**

La première étape a consisté à optimiser un protocole de synthèse de silicates de baryum par voie sol-gel. Des précurseurs sous formes d'alcoxydes et d'acétates ont été choisis en fonction de leur solubilité dans l'eau ou dans les solvants utilisés, mais aussi de par leur aptitude à ne pas produire de réactions (précipitations, séparations de phases) au cours de la transition sol-gel. Les conditions de synthèse et notamment la température, le temps d'homogénéisation des sols entre chaque ajout et les paramètres d'hydrolyse et de complexation ont tout d'abord été déterminés à partir de systèmes ternaires BAS (BaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Le premier critère de sélection a été traduit par l'obtention de gels BAS homogènes. Il a été démontré qu'après une étape de calcination fixée à 850°C, un mélange d'oxydes cristallisés et amorphes est obtenu à partir de ces gels. Des résidus carbonés ont également été observés au sein de ces poudres d'oxydes. Les premiers matériaux BAS élaborés à 1300°C sont des précurseurs de verres constitués de phases amorphes à l'aspect vitreux et de phases cristallines constituées essentiellement de silicates de baryum. Il a été montré qu'une teneur en BaO proche de 36% molaire permet d'obtenir un matériau BAS avec une expansion thermique idéale dans le cadre d'une application SOFC. Des silicates multicomposés avec cette teneur en BaO et avec différentes teneurs en CaO, MgO et B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont ensuite été élaborés à partir d'un protocole de synthèse optimisé. Bien que des massifs amorphes et translucides aient été obtenus dès 1150°C avec certaines compositions chimiques, des résidus carbonés étaient encore présents. Une température d'élaboration fixée à 1300°C a permis d'obtenir des verres amorphes et transparents qui ont été caractérisés lors de ces travaux.

Il a été démontré que l'utilisation de la voie sol-gel permet de réaliser des verres de scellement à forte concentration en baryum. De plus, la température d'élaboration, d'abord fixée à 1300°C, a été optimisée à 1100°C pour le verre de formulation CM2 sélectionné en fin de cette étude. Les verres pour cette application sont généralement élaborés par voie conventionnelle à des températures comprises entre 1300°C et 1600°C. Par conséquent, des

---

verres de scellement ont été obtenus à des températures moins élevées grâce à la synthèse par voie liquide.

➤ **Propriétés thermophysiques des verres avant et après la dévitrification**

Les différentes analyses thermiques effectuées sur les poudres de verres ont été utiles afin de comprendre les caractéristiques rhéologiques des matériaux élaborés. La  $T_g$  des verres a été un premier indicateur qui a permis de sélectionner 6 formulations qui pouvaient être envisagées dans le cadre d'une application SOFC. Ces verres (C2, C3, M4, M5, CM1 et CM2) sont de type BXAS avec  $X = \text{MgO}, \text{CaO}$  et  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Les paliers de stabilisation des aires et hauteurs relatives de pastilles de poudre de verre lors des tests de microscopie chauffante ont été associés au phénomène de dévitrification formant des cristaux de silicates de baryum (figure IV-4). Le prolongement de ces paliers pour les verres CM2 et M5 a été attribué à la cristallisation de silicates de magnésium. L'augmentation de la teneur en  $\text{B}_2\text{O}_3$  dans le matériau M4 entraîne une diminution des températures caractéristiques et de la viscosité. A partir de ces données, une température de scellement de  $880^\circ\text{C}$  a été retenue pour les verres C2, C3, CM1, CM2 et M5 alors qu'une température de mise en forme de  $780^\circ\text{C}$  a été choisie pour le matériau M4.

Une diminution des températures caractéristiques des matériaux a été constatée lors des analyses thermiques sur des poudres de verres avec des particules plus fines. Cela permet de diminuer la température de scellement. Celle-ci a d'ailleurs été optimisée à  $850^\circ\text{C}$  ( $750^\circ\text{C}$  pour M4) pour les derniers assemblages et mises en forme de cellules SOFC.

Les CTE des 6 verres sélectionnés sont conformes car proches du CTE de l'acier K41X (différence  $< 1.10^{-6} \text{K}^{-1}$ ). Après des traitements thermiques équivalents à ceux des scellements, soit à  $850^\circ\text{C}$ -2h et  $750^\circ\text{C}$ -2h, les CTE des matériaux ont tendance à diminuer faiblement (excepté dans le cas de C2). Après un traitement thermique de vieillissement dans les conditions de fonctionnement d'une pile SOFC, soit 100 heures à  $800^\circ\text{C}$ , il a été constaté que les CTE continuaient à diminuer plus ou moins fortement selon les matériaux (excepté pour M5). Cependant, tous les CTE mesurés demeurent acceptables car situés entre ceux de l'acier K41X et de la zircone yttrée. L'évolution des CTE a été corrélée avec l'évolution des phases cristallines au sein des matériaux. La formation de silicates de magnésium a notamment eu un effet sur la diminution des CTE mesurés. Cependant, une stabilisation rapide des CTE de ces matériaux après 100 heures de traitement thermique est envisageable. En effet, les micrographies réalisées sur les verres dévitrifiés montrent que leur microstructure évolue peu

---

après scellement et jusqu'à 1000 heures de traitement à haute température sous atmosphères oxydante et réductrice.

➤ **Étanchéité des différents assemblages et réactivité chimique des verres avec l'acier**

La réactivité chimique entre le chrome de l'acier et le baryum contenu dans les verres peut aboutir à la formation de la phase  $\text{BaCrO}_4$ , qui nuit aux assemblages à cause d'un coefficient de dilatation élevé. Cette réactivité a servi de critère pour sélectionner les compositions chimiques de verre à forte teneur en baryum après la synthèse par voie sol-gel. Il avait alors été constaté que les verres contenant du bore avait une meilleure adhérence à l'acier et que le bore empêchait la formation de la phase non recherchée.

Les tests d'étanchéité sur différents assemblages après des traitements thermiques sous air avec les poudres de verre de la série  $\alpha$  ont prouvé que les 6 verres sélectionnés étaient exploitables à haute température sur des durées courtes (100 heures à  $800^\circ\text{C}$  ou  $700^\circ\text{C}$ ) ou plus longues (1000 heures à  $700^\circ\text{C}$ ). Cependant, après des tests plus sévères sous air (1000 heures à  $800^\circ\text{C}$ ) et sous  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  (1000 heures à  $700^\circ\text{C}$ ), seul le verre CM2 demeure étanche. En effet, de nombreux pores de diamètres importants ( $> 50\text{-}100\ \mu\text{m}$ ) sont présents au sein des autres verres. Un mécanisme de formation des pores proche de l'interface verre-acier a été mis en évidence, notamment pour le verre C2. En fait, le chrome va s'oxyder en surface de l'acier en présence de vapeur d'eau et du dihydrogène va être dégagé dans le verre formant ainsi les pores près de l'interface. Ce phénomène n'a pas été mis en évidence pour les autres verres mais la présence supposée d'oxyde de chrome en surface de l'acier au niveau des joints CM1 et M4 (figure V-4) implique la même conséquence. Enfin, la forte réactivité chimique entre le verre C3 et l'acier a abouti à la formation d'une couche de  $\text{BaCrO}_4$  de plus de  $50\ \mu\text{m}$  après 1000 heures de traitement thermique à  $800^\circ\text{C}$  sous air. La porosité au sein de ce verre et la formation de cette couche sont à l'origine des problèmes d'étanchéité.

➤ **Stabilité chimique et thermomécanique du verre CM2 lors d'applications SOFC**

Le verre CM2 a montré des propriétés satisfaisantes en termes d'étanchéité, d'adhérence et d'inertie chimique vis-à-vis de l'acier et de la zircone yttrée lors de tous les tests à haute température et sous différentes atmosphères (oxydante et réductrice). La mise en forme d'assemblages peut être effectuée de différentes manières (robotisée et manuelle) avec ou sans liant (éthylcellulose ou eau). Ce verre a également de bonnes propriétés mécaniques car, après le scellement, la microstructure est « figée » mais le verre a résisté à plusieurs cycles thermiques sous air. Aucune fissure n'a été observée au sein du verre ou au sein des matériaux scellés par ce verre après tous les différents traitements thermiques réalisés. Les phases

---

crystallines évoluent peu après l'opération de scellement, ce qui explique une faible évolution des propriétés thermomécaniques. En effet, le CTE se stabilise vers  $11,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  après 200 heures de traitement thermique à  $800^\circ\text{C}$ . Il est donc compris entre les CTE de l'acier K41X et de l'électrolyte YSZ, ce qui permet d'éviter d'avoir des contraintes thermomécaniques importantes au sein de la SRU (serial repeat unit). Le verre CM2 peut ainsi être utilisé comme joint d'étanchéité pour des applications à  $700^\circ\text{C}$  ou à  $800^\circ\text{C}$ . Cependant, une utilisation à  $800^\circ\text{C}$  serait préférable pour conserver des propriétés viscoplastiques et pouvoir absorber d'éventuels chocs dans le cas où la température de ramollissement du verre dévitrifié ne serait pas trop élevée ( $T_s < 850^\circ\text{C}$ ).

Deux cellules SOFC ont été mises en forme avec le verre CM2. Il a été montré que la température de fonctionnement idéale pour ce verre se situe entre  $750^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$ . Les performances électriques à  $800^\circ\text{C}$  de cellules mises en forme avec les verres CM2 et un verre commercial destiné à cette application sont similaires ou supérieures. En effet, après une mise sous polarisation constante à  $0,5\text{V}$  et sous dihydrogène pur du côté anodique, il a été constaté que les propriétés électriques de la cellule scellée avec CM2 sont conservées contrairement à la cellule mise en forme avec le verre commercial. Des tests sous une polarisation constante à  $0,6\text{V}$  avec cette cellule SOFC ont été poursuivis sous méthane pur sur une longue durée. La densité de courant mesurée lors de ce dernier test a été altérée de seulement 15% au bout de 1000 heures par rapport à une valeur initiale proche de  $0,2 \text{ A/cm}^2$ . Le verre CM2 a donc résisté mécaniquement et il n'y a pas eu de diffusions atomiques qui auraient pu nuire aux propriétés électriques des éléments actifs de la cellule.

### ➤ Perspectives

Plusieurs pistes peuvent être envisagées pour donner suite à ces travaux. Des tests complémentaires à fournir en particulier sur le verre CM2 sont cités en fin du chapitre V.

Le test le plus pertinent concerne certainement la vérification des teneurs en trioxyde de dibore du verre après 1000 à 5000 heures sous air et sous  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ . Bien que la composition de CM2 n'ait pas été modifiée après 200h de traitement à  $800^\circ\text{C}$ , la volatilisation de  $\text{B}_2\text{O}_3$  est un phénomène lent et une pollution même faible des éléments de cœur de pile peut dégrader les performances électriques.

Les propriétés mécaniques ainsi que l'adhérence du verre CM2 sur les substrats (électrolyte et acier inoxydable) doivent également être quantifiées après des traitements thermiques à haute température afin de confirmer que la fine microstructure de ce matériau permet de conserver des scellements rigides et stables.

D'un point de vue technique, les effets des différents ajouts sur la dévitrification et notamment celui de MgO devraient être vérifiés et approfondis afin de mieux expliquer les bénéfices de l'utilisation de ce composé dans les matériaux élaborés et plus spécifiquement dans CM2. Des tests complémentaires, notamment en résonance magnétique nucléaire, et des analyses structurales (WAXS, SAXS...) pourraient fournir des données à l'échelle moléculaire sur les matériaux élaborés.

L'effet de la diminution de la taille des grains a eu une conséquence positive sur la diminution des températures caractéristiques des matériaux élaborés par voie sol-gel alors que les  $d_{50}$  n'ont été diminués que d'un facteur 3. Il serait intéressant de contrôler la possible diminution de ces températures avec des poudres de verre nanométriques. L'utilisation de la voie sol-gel pour élaborer ce genre de matériaux aurait alors un intérêt supplémentaire.

Enfin, des tests de 10000 heures à 700°C ou 800°C sur des SRU scellées avec le verre CM2 avec du dihydrogène humidifié comme combustible du côté anodique, permettraient de confirmer définitivement le potentiel de ce matériau – issu d'une combinaison spécifique procédé sol-gel / sélection de compositions chimiques – pour l'application visée.

**Titre :** Développement de verres de scellement par voie sol-gel en vue de l'élaboration d'une Serial Repeat Unit (SRU) pour piles à combustible SOFC

**Résumé :** Les verres de scellement permettent d'assurer l'étanchéité à haute température des systèmes SOFC en séparant les compartiments anodiques et cathodiques. Les scellements rigides sont soumis à différentes contraintes simultanées (thermomécaniques, chimiques, électriques,...) lors des cycles thermiques d'une pile SOFC. Ces travaux ont consisté à développer des verres de scellement pour les systèmes SOFC en utilisant un procédé de synthèse en milieu liquide : la voie sol-gel. De basses températures de mise en forme et une homogénéité en composition chimique des matériaux formés ont été obtenues à l'aide de ce procédé. Les verres élaborés correspondent aux compositions chimiques  $B_xAS$  ( $BaO-x=CaO, MgO, B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ ) avec une forte teneur en BaO afin d'avoir des coefficients d'expansion thermique compatibles avec les autres éléments de la cellule SOFC. Les caractérisations des propriétés des verres ont permis de démontrer que plusieurs matériaux élaborés avaient les propriétés requises pour une application en tant que scellement SOFC. Plusieurs tests de scellement à haute température sous atmosphère oxydante et réductrice ont mis en avant le fait que la réactivité chimique avec l'acier des interconnecteurs était un critère déterminant dans le choix de la formulation d'un verre idéal contenant du BaO. Un verre avec une composition chimique optimisée a finalement été sélectionné pour réaliser des tests électriques sur une cellule en fonctionnement. Les premiers résultats obtenus sur la cellule scellée sont prometteurs et font du verre élaboré un candidat potentiel aux futures applications SOFC.

**Mots-clés :** SOFC, vitrocéramiques, scellement, sol-gel.

**Title : Development of glass seals using a sol-gel route in order to elaborate a serial repeat unit for solid oxide fuel cells applications**

**Abstract:** Glass seals are used to ensure gas-tightness at high temperature for SOFC systems by separating the anode and cathode compartments. These rigid seals are subject to different strains simultaneously (thermomechanical, chemical, electrical, ...) during thermal cycles of a SOFC. This work consisted in developing glass seals for SOFC systems using a synthesis process in a liquid medium: the sol-gel process. Low temperatures shaping and homogeneity in chemical composition of materials formed were obtained using this method. The as-formed glasses correspond to the chemical compositions  $B_xA_s$  ( $BaO-x = CaO, MgO, B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ ) with a high content of BaO in order to have coefficients of thermal expansion compatible with the other components of the SOFC. The characterization of the glass properties have demonstrated that several materials had developed the required properties for application as SOFC sealing. Several tests of sealing at high temperature under oxidizing and reducing atmosphere highlighted the fact that the chemical reactivity with steel interconnects was a critical criteria in selecting the ideal formulation in BaO containing glasses. A glass with optimized chemical composition was finally selected to realize electrical tests on an operational cell. The first results on the sealed cell are promising and the glass used is a potential candidate for future SOFC applications.

**Key words :** SOFC, Glass-ceramics, sealant, sol-gel.