



Caractérisation électrochimique de matériaux céramiques à microstructure contrôlée pour Piles à Combustible SOFC fonctionnant à température réduite

Annabelle Brisse

► To cite this version:

Annabelle Brisse. Caractérisation électrochimique de matériaux céramiques à microstructure contrôlée pour Piles à Combustible SOFC fonctionnant à température réduite. Matériaux. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2006. Français. NNT : . tel-00103670

HAL Id: tel-00103670

<https://theses.hal.science/tel-00103670>

Submitted on 5 Oct 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Joseph Fourier-Grenoble I, U.F.R de CHIMIE

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITE JOSEPH-FOURIER DE GRENOBLE

Discipline : CHIMIE
Spécialité : Electrochimie

Présentée et soutenue publiquement
par

Annabelle BRISSE

Le 26 septembre 2006

**Caractérisation électrochimique de matériaux céramiques à
microstructure contrôlée pour Piles à Combustible SOFC
fonctionnant à température réduite.**

Directeur de thèse
Monsieur J. Fouletier Université Joseph Fourier, Grenoble I

Jury

Mesdames et Messieurs :

Président de jury	M. J.C. Grenier	Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux
Rapporteurs	Mme A. Ringuede	Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris
	M. A. Atkinson	Imperial College Londres
Examineur	M. C. Guizard	CNRS/St Gobain CREE Cavaillon
Directeur de thèse	M. J. Fouletier	Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces de Grenoble
Codirectrice de thèse	Mme C. Barthet	Laboratoire Céramiques et Composants Avancés du CEA/Le Ripault
Membre invité	Mme A.-L. Sauvet	Laboratoire Céramiques et Composants Avancés du CEA/Le Ripault

A mon grand père.

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire Céramiques et Composants Avancés au Commissariat à l'Energie Atomique du Ripault.

Je remercie F. Blein, le chef de laboratoire ainsi que les différentes personnes ayant contribué à ma venue sur le centre d'étude du Ripault.

Je tiens à exprimer ma plus vive reconnaissance à Monsieur J. Fouletier, professeur au Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI) de Grenoble, d'avoir encadré mes travaux. J'ai pu apprécier sa disponibilité malgré les kilomètres qui nous séparaient.

Je remercie vivement Madame C. Barthet, ingénieur au C.E.A., d'avoir encadré ce travail durant trois années. Je la remercie pour son aide et son soutien aussi bien scientifique que moral.

J'exprime ma plus profonde gratitude à Madame A.L. Sauvet, ingénieur au C.E.A., qui a fortement contribué à l'aboutissement de ce mémoire. Durant ces trois ans, j'ai pu apprécier ses qualités pédagogiques et humaines ainsi que sa grande disponibilité.

Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait Monsieur J.C. Grenier, professeur à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux en acceptant de présider le jury de cette thèse.

Je prie également Monsieur A. Atkinson, professeur à l'Imperial College de Londres et Madame A. Ringuede, chargée de recherche à l'Université de Chimie de Paris, d'accepter l'expression de ma profonde gratitude pour avoir mobilisé leur temps et leurs compétences à l'appréciation de ce mémoire.

Je remercie également Monsieur C. Guizard, directeur de recherche au CNRS, d'avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie vivement Monsieur L. Dessemond pour son accueil sympathique au LEPMI et pour les fructueuses discussions scientifiques que nous avons eues.

J'ai une pensée pour mes collègues de bureau, Anne-Cécile pour sa bonne humeur communicative et Adrien pour les discussions animées que nous avons eues.

Mes remerciements s'adressent aussi aux équipes de caractérisation des Laboratoires Microstructure et Comportement et Expertises Chimiques et Physico-chimiques du C.E.A. le Ripault et au personnel du Consortium de Moyens Technologiques de Grenoble.

Je remercie d'une façon générale ceux qui ont contribué à la bonne humeur quotidienne du laboratoire et animé les différentes pauses café : J-L, J, P, T, B, N, Y, Y, F, V, L, L, A, A, J-L, S, K, C, M, M, Y, F, J, S, G...

J'exprime ma plus profonde gratitude et mon affection à mes parents qui m'ont permis de découvrir cet univers et à toute ma famille pour leur soutien sans faille.

Enfin, je remercie Benoît, à mes côtés depuis dix ans, pour sa patience et son soutien qui m'a sans nul doute permis de réaliser ce travail.

Table des Matières

Introduction	1
Chapitre I : Bibliographie sur les piles à combustible SOFC.....	5
I.1. Introduction.	8
I.2. Présentation générale des piles à combustible SOFC (Solid Oxide Fuel Cell).	8
I.2.1. Principe de fonctionnement et composants.	8
I.2.2. L'électrolyte.	9
I.2.3. Les électrodes.	10
I.3. Diminution de la température de fonctionnement.	12
I.3.1. L'électrolyte, les composés de structure apatite.	12
I.3.1.a. Les différentes voies de synthèse des oxyapatites.	13
I.3.1.b. La structure apatite au silicium.	14
I.3.1.c. Mécanisme de conduction.	14
I.3.1.c.i. Influence d'une sous-stœchiométrie cationique.	15
I.3.1.c.ii. Influence d'une sur-stœchiométrie en oxygène.	16
I.3.1.d. Conductivité ionique.	16
I.3.1.d.i. Influence du lanthanide.	16
I.3.1.d.ii. Influence du dopage.	17
I.3.1.d.iii. Influence de la pression partielle d'oxygène.	18
I.3.1.d.iv. Influence de la pureté et de la mise en forme.	18
I.3.1.e. Conclusion.	19
I.3.2. La cathode, les nickelates.....	20
I.3.2.a. Méthodes d'élaboration.	21
I.3.2.b. La structure cristallographique.	22
I.3.2.b.i. La phase quadratique type T, notée HTT.....	22
I.3.2.b.ii. Le rôle des contraintes structurales.....	23
I.3.2.b.iii. Effet de l'intercalation d'oxygène sur la structure de $A_2NiO_{4+\delta}$	24
I.3.2.c. Propriétés électriques.	25
I.3.2.c.i. La conductivité électrique.	25
I.3.2.c.ii. Coefficients de diffusion et d'échange de surface (D^* et k).	27
I.3.2.d. Compatibilité chimique des oxyapatites avec les matériaux de cathode.	27
I.3.3. L'anode.....	28
I.3.3.a. Cermet métal catalyseur/matériau d'électrolyte.	28

I.3.3.a.i. Le cermet Ni/YSZ.	28
I.3.3.a.ii. Le cermet Cu/YSZ.	29
I.3.3.b. Les oxydes conducteurs mixtes.	30
 Chapitre II : Synthèse des poudres	37
II.1. Introduction	39
II.2. Elaboration des matériaux par synthèse à l'état solide.	40
II.3. L'électrolyte : $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$.	41
II.3.1. Synthèse.	41
II.3.2. Elaboration des pastilles.....	45
II.3.3. Conclusion sur le composé $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$	50
II.4. La cathode : $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$.	50
II.4.1. Synthèse.	50
II.4.2. Elaboration des pastilles.....	54
II.4.3. Réactivité entre l'apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ et les nickelates $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$	56
II.4.4. Conclusion sur le composé $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$	56
II.5. Elaboration du matériau d'anode : cermet Ni-$\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$.	57
II.5.1. Elaboration par mélange de poudres : Voie A.	58
II.5.2. Elaboration par imprégnation d'une matrice poreuse d'électrolyte : Voie B.	60
II.5.3. Conclusion sur le matériau d'anode Ni- $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$	65
II.6. Conclusion.	66
 Chapitre III : Mise en forme des électrodes	70
III.1. Introduction.	72
III.2. L'enduction centrifuge	73
III.3. Elaboration des barbotines des matériaux d'électrodes	74
III.3.1. La barbotine « cathodique » ($\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$).	74
III.3.2. La barbotine « anodique » ($\text{NiO-La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$, voie A).	75

III.3.3. La barbotine « anodique » (graphite- $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$, voie B).....	76
III.4. Réalisation des dépôts d'électrode.....	77
III.4.1. Caractérisations physico-chimiques des demi-cellules.....	78
III.4.1.a. Demi-cellule cathode/électrolyte.....	78
III.4.1.b. Demi-cellule anode/électrolyte.	81
III.5. Conclusion.....	88
 Chapitre IV : Caractérisations électrochimiques	 90
IV.1. Introduction.....	93
IV.2. Techniques électrochimiques et montages expérimentaux.....	93
IV.2.1. La spectroscopie d'impédance.....	93
IV.2.2. La semi-perméabilité électrochimique.....	94
IV.3. L'électrolyte : $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$.....	97
IV.3.1. Propriétés électriques de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$	97
IV.3.2. Influence de la mise en forme.....	101
IV.3.2.a. Influence du pressage.....	101
IV.3.2.b. Influence de la température de frittage.....	103
IV.3.3. Détermination du nombre de transport électronique.....	109
IV.3.3.a. Méthode de Patterson.....	109
IV.3.3.b. Semi-perméabilité électrochimique.....	110
IV.3.4. Vieillissement.....	114
IV.3.4.a. Influence du temps.....	114
IV.3.4.b. Influence de l'atmosphère de mesure.....	115
IV.3.5. Conclusion sur l'électrolyte $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$	119
IV.4. La cathode : $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$	120
IV.4.1. Détermination de la température de frittage optimale.....	120
IV.4.2. Etude de la cellule symétrique $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}/\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}/\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$	123
IV.4.2.a. Influence de la température.....	123
IV.4.2.b. Influence de la pression partielle d'oxygène.....	130
IV.4.2.c. Influence de la nature du gaz inerte.....	133

IV.4.2.d. Evolution dans le temps.	134
IV.4.3. Discussion.....	135
IV.5. L'anode : cermet Ni-La₉Sr₁Si₆O_{26,5}	139
IV.5.1. Caractérisations du matériau d'anode obtenu par la voie A.....	139
IV.5.1.a. Observations par MEB à la suite des mesures électrochimiques.....	141
IV.5.1.b. Conclusion sur la voie A.....	144
IV.5.2. Caractérisations du matériau d'anode obtenu par la voie B.....	144
IV.5.2.a. Observations par MEB	147
IV.5.2.b. Conclusion sur la voie B.....	150
IV.6. Conclusion.	150
 Conclusions et Perspectives	 155
 Annexe I : Matériaux céramiques de pile SOFC	 158
I.1. Nouveaux matériaux d'électrolyte envisagés pour les SOFC fonctionnant à température intermédiaire (650 – 750°C).....	159
I.1.1. La cérine dopée.....	159
I.1.2. Les gallates de lanthane.....	159
I.1.3. Les BiMevox.	160
I.1.4. Les LaMox.....	160
I.1.5. Les phases perovskite et brownmillerite dérivées de Ba ₂ In ₂ O ₅	160
I.1.6. Les composés pyrochlores.	161
I.2 Diagramme de phases La₂O₃-SiO₂.	162
I.3. Valeurs de conductivité d'oxyapatites substituées ou non substituées.	165
I.4. Les nouveaux matériaux de cathode envisagés pour les SOFC fonctionnant à température intermédiaire (650-750°C).	168
I.4.1. Les cobaltites de lanthane dopées strontium (La _{1-x} Sr _x CoO _{3-δ}).....	168
I.4.2. Coefficients de diffusion et d'échange surfacique de quelques composés.....	170

I.5. Les nouveaux matériaux d'anode utilisés dans les SOFC fonctionnant à température intermédiaire (650-750°C).	170
I.5.1. Les oxydes à base de cériine.	170
I.5.2. Les chromites de lanthane.....	171
I.5.3. Les oxydes à base de titane.	172
I.5.4. Les cermets à base de 8YSZ.....	172
 Annexe II : Techniques Expérimentales.....	178
II.1. Analyse de la répartition granulométrique.	179
II.2. Pycnométrie hélium.	180
II.3. Surface spécifique (BET).....	180
II.4. Dilatométrie.....	180
II.5. Analyses thermogravimétrique et thermique différentielle.....	181
II.6. Mesure de densité hydrostatique.	181
II.7. La diffraction des rayons X.	181
II.8. Microscopie électronique à balayage et Microsonde de Castaing.....	181
 Annexe III : Techniques électrochimiques et montages utilisés	183
III.1. La spectroscopie d'impédance.	184
III.2. La semi-perméabilité électrochimique.....	189
 Tables des illustrations	193

Introduction

Introduction

Les députés R. Galley et C. Gatignol, dressaient en 2001 le bilan des ressources énergétiques et introduisaient l'intérêt croissant des piles à combustible : *« Cette technique de production d'électricité à partir de l'hydrogène a fait l'objet d'un certain nombre de travaux dans les années 1960 notamment sous l'impulsion des programmes de conquête de l'espace pour la fourniture d'électricité à bord des engins spatiaux. Malgré quelques tentatives, aucune application n'a pu être développée en dehors de ce dernier domaine du fait de la prédominance des énergies d'origine fossile. La prise de conscience des nuisances causées par celles-ci à l'environnement et à la santé humaine, du fait des émissions engendrées par leur combustion s'est faite progressivement. Une attention croissante est aussi accordée au fait que leurs réserves sont nécessairement limitées et que leur rythme de consommation actuel est tel que l'on risque de se retrouver un jour devant une pénurie d'énergie, surtout dans les transports, extrêmement dépendants du pétrole. »*

Il semble donc nécessaire de commencer à réfléchir à ce qui pourrait succéder au « tout pétrole », la pile à combustible faisant partie des futurs envisageables ».

Pourquoi les piles à combustible (PAC) ?

La pile à combustible est une « très vieille innovation ». Son principe de fonctionnement a été découvert et démontré dès 1839 par le physicien anglais William Grove. Deux électrodes reliées extérieurement par un circuit électrique et séparées par un électrolyte sont alimentées, l'une par de l'hydrogène – qui fait office de combustible – et l'autre par l'air. La réaction globale est celle de formation de l'eau. Dans une pile classique, les matériaux constituant les électrodes sont consommés. Avec le temps et en fonction de leur utilisation, ils se dégradent (oxydation de l'anode «négative» et réduction de la cathode «positive») pour finalement rendre le processus inactif. Dans une PAC, les matériaux constitutifs ne réagissent pas et seuls les gaz (combustible et comburant) sont consommés. Leur rendement total est très élevé, pouvant atteindre 80% pour les piles à oxyde électrolyte solide qui permettent un fonctionnement en cogénération (production d'électricité et de chaleur). Il existe différents types de piles à combustibles caractérisés par leur température de fonctionnement, la nature des matériaux qui les composent et leurs applications potentielles.

Dans ce travail, nous nous intéressons aux piles à oxyde électrolyte solide (SOFC). Celles-ci sont composées de trois matériaux céramiques (cathode, électrolyte et anode) conducteurs ioniques et/ou électroniques à hautes températures (900 – 1000°C). Elles sont principalement envisagées pour la production décentralisée d'électricité et la cogénération à usage domestique. L'industrialisation de ces

systèmes est difficile compte tenu du coût élevé des matériaux d'interconnexion, tels que les chromites de lanthane, et du vieillissement prématuré des matériaux céramiques utilisés ($\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (LSM) comme matériau de cathode, zircone dopée à 8% molaire d'oxyde d'yttrium (8YSZ) comme électrolyte et un cermet Ni-8YSZ comme matériau d'anode). Depuis quelques années, les recherches tendent à diminuer la température de fonctionnement de ces systèmes vers 700°C afin de permettre l'utilisation d'aciers inoxydables moins coûteux comme matériaux d'interconnexion et de ralentir la dégradation des matériaux céramiques. Cependant, diminuer la température de 200 – 300°C affecte les propriétés électrochimiques des matériaux : une réduction de la conductivité ionique de l'électrolyte et de la cinétique des électrodes s'ensuit.

Concernant l'électrolyte, deux solutions sont proposées à l'heure actuelle :

- diminuer l'épaisseur ($\leq 15 \mu\text{m}$) de l'électrolyte traditionnel 8YSZ,
- trouver de nouveaux matériaux conducteurs ioniques présentant des performances équivalentes à 8YSZ.

Concernant les électrodes, il semble incontournable de remplacer les matériaux d'électrode traditionnels et plus particulièrement le matériau de cathode pour lequel les surtensions résultant de l'abaissement de la température de fonctionnement limitent fortement les performances de la pile.

Le CEA a choisi la stratégie du changement en développant un nouveau matériau d'électrolyte et de nouveaux matériaux d'électrodes. Des oxyapatites de composition générale $\text{A}_{10-x}\text{B}_x(\text{MO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$ ont été choisies comme matériau d'électrolyte. Parallèlement, des composés de structure $\text{A}_2\text{MO}_{4+\delta}$ ont été étudiés comme matériau de cathode conducteur mixte (ionique et électronique). Les nickelates de composition $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$, proposés par l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, présente une conductivité électronique de 100 S.cm^{-1} à 700°C.

L'objectif de cette thèse a été d'étudier l'association de ces matériaux prometteurs et de développer un matériau d'anode compatible avec ce nouvel électrolyte afin de proposer une cellule SOFC fonctionnant à température intermédiaire. Pour cela, le travail de thèse a été divisé entre trois parties :

- la synthèse des poudres des matériaux,
- leur mise en forme,
- la caractérisation des propriétés électrochimiques des matériaux individuels et sous forme de cellules symétriques électrode/électrolyte/électrode en liaison avec leur mode d'élaboration et leur microstructure.

Le premier chapitre présente les caractéristiques requises pour les matériaux de piles SOFC et les matériaux céramiques traditionnellement utilisés. Ensuite, une étude bibliographique des matériaux envisagés pour abaisser la température de fonctionnement des SOFC a été réalisée. Enfin, les différents modes d'élaboration des cermets anodiques (nickel-YSZ et cuivre-YSZ) ont été

présentés pour servir de base à la réalisation d'un cermet nickel-oxyapatite compatible avec l'électrolyte $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$.

Le second chapitre est consacré à l'élaboration des différents matériaux. Les poudres d'électrolyte et de cathode ($\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ et $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$) ont été synthétisées par réaction à l'état solide. Deux méthodes d'élaboration ont été envisagées pour le matériau d'anode, la réalisation d'un composite $\text{NiO-La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ par mélange de poudre et l'imprégnation d'une matrice poreuse d'apatite par une solution de nickel.

Le chapitre III est dédié à la mise en forme des couches minces de poudres d'anode et de cathode sur le substrat dense d'électrolyte par la technique d'enduction centrifuge.

Le chapitre IV a pour objectif de caractériser et de mesurer les propriétés électrochimiques des matériaux, puis des cellules symétriques $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}/\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}/\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$ et $\text{NiO-La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}/\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}/\text{NiO-La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$. Pour l'électrolyte $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$, des mesures par spectroscopie d'impédance en fonction de différents paramètres tels que la température de frittage ou la pression partielle d'oxygène ainsi que des mesures de semi-perméabilité électrochimique ont été réalisées. Les cellules symétriques électrode/électrolyte/électrode ont ensuite été caractérisées afin de déterminer les résistances d'interfaces et de polarisation des matériaux d'électrodes. Des mesures en fonction de la température, de la pression partielle d'oxygène et de la nature du gaz ont permis d'identifier les différentes étapes de la réaction cathodique. Enfin, les performances électrochimiques de la cellule symétrique « anodique » ont été mesurées en fonction de la méthode d'élaboration du cermet anodique.

Chapitre I : Bibliographie sur les piles à combustible SOFC

Chapitre I

Bibliographie sur les piles à combustible SOFC.

I.1. Introduction.	8
I.2. Présentation générale des piles à combustible SOFC (Solid Oxide Fuel Cell).	8
I.2.1. Principe de fonctionnement et composants.	8
I.2.2. L'électrolyte.	9
I.2.3. Les électrodes.	10
I.3. Diminution de la température de fonctionnement.	12
I.3.1. L'électrolyte, les composés de structure apatite.	12
I.3.1.a. Les différentes voies de synthèse des oxyapatites.	13
I.3.1.b. La structure apatite au silicium.	14
I.3.1.c. Mécanisme de conduction.	14
I.3.1.c.i. Influence d'une sous-stœchiométrie cationique.	15
I.3.1.c.ii. Influence d'une sur-stœchiométrie en oxygène.	16
I.3.1.d. Conductivité ionique.	16
I.3.1.d.i. Influence du lanthanide.	16
I.3.1.d.ii. Influence du dopage.	17
I.3.1.d.iii. Influence de la pression partielle d'oxygène.	18
I.3.1.d.iv. Influence de la pureté et de la mise en forme.	18
I.3.1.e. Conclusion.	19
I.3.2. La cathode, les nickelates.	20
I.3.2.a. Méthodes d'élaboration.	21
I.3.2.b. La structure.	22
I.3.2.b.i. La phase quadratique type T, notée HTT.	22
I.3.2.b.ii. Le rôle des contraintes structurales.	23
I.3.2.b.iii. Effet de l'intercalation d'oxygène sur la structure de $A_2NiO_{4+\delta}$.	24
I.3.2.c. Propriétés électrochimiques.	25
I.3.2.c.i. La conductivité.	25

I.3.2.c.ii. Coefficients de diffusion et d'échange de surface (D^* et k).....	27
I.3.2.d. Compatibilité chimique des oxyapatites avec les matériaux de cathode.	27
I.3.3. L'anode.....	28
I.3.3.a. Cermet métal catalyseur/matériau d'électrolyte.	28
I.3.3.a.i. Le cermet Ni/YSZ.	28
I.3.3.a.ii. Le cermet Cu/YSZ.	29
I.3.3.b. Les oxydes conducteurs mixtes.	30

I.1. Introduction.

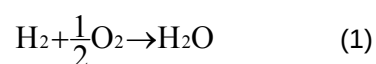
Ce chapitre a pour objectif de présenter le principe de fonctionnement des cellules SOFC, leurs caractéristiques fonctionnelles et les solutions à apporter pour les optimiser. Après avoir fait l'état de l'art des matériaux céramiques utilisés à ce jour, la problématique de diminution de la température de fonctionnement de ces systèmes, sera présentée ainsi que les différents moyens mis en œuvre pour y parvenir. Parmi ces moyens, le développement de nouveaux matériaux céramiques sera abordé et permettra d'introduire les matériaux étudiés dans ce travail.

I.2. Présentation générale des piles à combustible SOFC (Solid Oxide Fuel Cell).

Les piles à combustible à électrolyte solide (SOFC) sont les piles à combustible (PAC) les plus prometteuses dans la mesure où leur fonctionnement à haute température (700 – 1000°C) permet la cogénération. Leur rendement électrique est de l'ordre de 40%. Couplées à des turbines à gaz avec un alternateur, le rendement de l'ensemble atteint 60% et 70% si les gaz sont pressurisés à l'entrée de la pile. Leur puissance peut aller de 10 kilowatts à quelques mégawatts [1].

I.2.1. Principe de fonctionnement et composants.

Le principe de fonctionnement d'une SOFC est illustré sur la figure I.1. La réduction électrochimique de l'oxygène à la cathode conduit à la formation d'ions oxyde qui diffusent à travers l'électrolyte conducteur ionique pour atteindre le matériau d'anode où se produit l'oxydation électrochimique du combustible (hydrogène ou hydrocarbure) avec production simultanée d'électricité, d'eau et de chaleur. La réaction globale est la suivante :



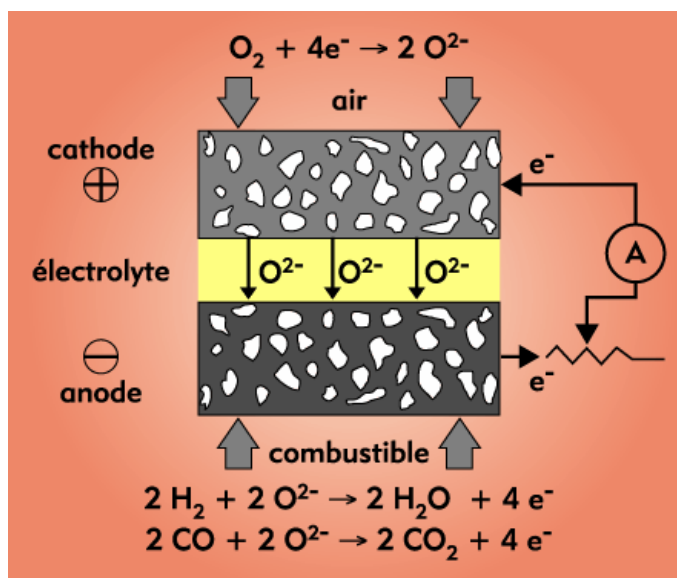


Figure I.1 : Schéma de principe d'une pile à combustible SOFC.

Une cellule SOFC est ainsi constituée de 3 matériaux céramiques dont les caractéristiques sont décrites dans les paragraphes suivants.

I.2.2. L'électrolyte.

L'électrolyte doit être un matériau dense afin de séparer les gaz combustible et comburant. Il doit être conducteur ionique pour permettre la migration des ions oxyde O^{2-} de la cathode vers l'anode tout en étant isolant électronique afin d'empêcher les court-circuits entre les électrodes. Le cahier des charges couramment admis pour le matériau d'électrolyte est le suivant :

- Avoir une conductivité purement ionique par les ions oxyde O^{2-} de l'ordre de $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$ à 900°C ,
- Être stable sous une large gamme de pressions partielles d'oxygène ($10^{-20} < pO_2 < 0,2 \text{ atm}$),
- Être stable chimiquement par rapport aux autres composants de la pile,
- Posséder de bonnes propriétés thermiques et mécaniques, comme par exemple une bonne résistance mécanique aux gradients thermiques,
- Posséder un coefficient de dilatation adapté à ceux des autres composants de la pile.

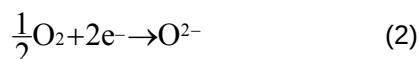
La zircone dopée à l'oxyde d'yttrium est généralement utilisée comme matériau d'électrolyte dans les piles SOFC [2]. Dans le système $Y_2O_3\text{-}ZrO_2$, la conductivité la plus élevée est observée pour 8% mol. de Y_2O_3 ($\sigma = 3 \times 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ à 900°C) (YSZ) et diminue rapidement lorsqu'on diminue le taux de dopant ($\sigma = 4 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à 900°C pour 3% en mole de Y_2O_3 , TZP) [3]. Cependant, cette composition à 3% mol. de Y_2O_3 présente des propriétés mécaniques supérieures : à titre d'exemple, la résistance

mécanique est de l'ordre de 1000 MPa pour 3% mol. de Y_2O_3 comparée à 280-300 MPa pour les compositions à 8% mol. de Y_2O_3 .

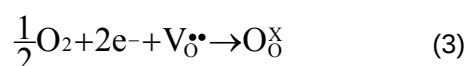
1.2.3. Les électrodes.

La cathode :

La cathode est le siège de la réduction de l'oxygène.



Elle est poreuse pour permettre à l'oxygène gazeux de diffuser jusqu'au point de réaction. Le gaz est adsorbé puis dissocié et réduit en ions O^{2-} grâce à la présence de lacunes d'oxygène. Le lieu où se produit cette réaction et où sont présents simultanément les électrons de la cathode, les lacunes d'oxygène de l'électrolyte et l'oxygène gazeux est appelé point triple ou triple contact (TPB pour Triple Phase Boundary en anglais). Ce processus est schématisé sur la figure 1.2 et peut être résumé par la réaction (3) selon la notation de Kröger et Vink [4]).



où $V_O^{\bullet\bullet}$ représente une lacune d'oxygène de l'électrolyte et O_O^x un atome d'oxygène inséré dans le réseau de l'électrolyte dans la position normale.

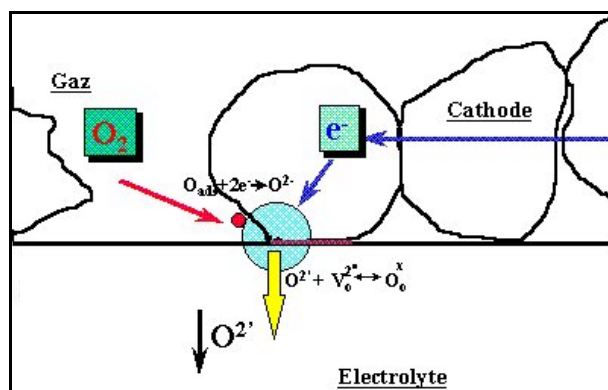


Figure 1.2 : Point triple (TPB).

Le cahier des charges généralement admis pour le matériau de cathode est le suivant :

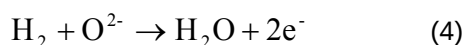
- Avoir une conductivité électronique élevée, 10 à 100 $S.cm^{-1}$ à 900°C,
- Etre stable chimiquement sous air,
- Avoir de bonnes propriétés électrochimiques vis-à-vis de la réduction de l'oxygène (3),

- Avoir une bonne compatibilité mécanique et chimique avec les autres composants de la pile.

Les manganites de lanthane dopés strontium ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, LSM) [5] sont les matériaux de cathode conducteurs électroniques les plus utilisés ($\sigma = 200 \text{ S.cm}^{-1}$ à 900°C). Cependant, des problèmes de compatibilité avec l'électrolyte YSZ sont observés en raison d'un coefficient de dilatation thermique plus élevé que celui de YSZ [5] ($12,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ et $11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour YSZ). Plusieurs auteurs [6, 7] ont résolu ce problème en préparant une électrode composite YSZ/LSM. Ceci permet d'ajuster les coefficients de dilatation entre les matériaux de cathode et d'électrolyte. De plus, l'ajout de zircone yttrée dans l'électrode permet l'extension de la zone réactionnelle. Néanmoins, des problèmes de réactivité en température entre LSM et YSZ ont été observés entraînant la formation de phases secondaires isolantes telles que $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ou SrZrO_3 [8] (cf. Annexe I). L'emploi de couches protectrices d'oxydes conducteurs mixtes chimiquement inertes, tels que $(\text{CeO}_2)_{0,8}(\text{SmO}_{1,5})_{0,2}$ [9] ou $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{InO}_3$ [10] a été proposé.

L'anode :

L'anode est le siège de la réaction entre l'hydrogène gazeux et les ions O^{2-} provenant de l'électrolyte.



Poreuse pour acheminer le combustible à l'interface électrolyte-anode, elle sert aussi à évacuer l'eau formée sous forme de vapeur d'eau. Ainsi le matériau d'anode doit satisfaire plusieurs conditions :

- Présenter une conductivité électronique élevée, 10 à 100 S.cm^{-1} ,
- Etre stable chimiquement jusqu'à des pressions partielles d'oxygène de l'ordre de 10^{-20} atm,
- Présenter une bonne activité catalytique vis-à-vis de la réaction (4),
- Avoir un coefficient de dilatation compatible avec celui des autres composants de la pile.

Une conductivité électronique élevée associée à la nécessité d'opérer sous atmosphère réductrice contraint à l'utilisation d'un métal comme anode. Différents métaux ont été envisagés tels que Ni [11, 12], Pt [12] ou Ru. Setoguchi et al. [13] ont étudié l'activité électrochimique de Ni, Co, Fe, Pt, Mn et Ru et ont trouvé que le nickel présentait la meilleure activité catalytique vis-à-vis de la réaction d'oxydation de l'hydrogène. Pourtant, son faible point de fusion ($\approx 1455^\circ\text{C}$) et son coefficient de dilatation thermique important ne permettent pas son utilisation directe au contact d'un électrolyte tel que YSZ. L'utilisation d'un cermet Ni/YSZ comme matériau d'électrode permet :

- D'ajuster les coefficients de dilatation thermique des matériaux d'électrolyte et d'anode,
- De répartir uniformément le nickel et d'éviter son agglomération,

- De délocaliser la réaction électrochimique.

Des anodes composées de Ni/YSZ sont communément utilisées depuis 1970 comme matériaux d'anode fonctionnant sous hydrogène.

Une pile SOFC fonctionne classiquement à haute température (900-1000°C) afin d'obtenir une conductivité ionique suffisante dans l'électrolyte classique de 8YSZ. Cependant, utiliser de telles températures pose de nombreux problèmes tels que l'instabilité chimique ou le vieillissement prématuré des matériaux céramiques ainsi que le coût prohibitif des matériaux d'interconnexion.

I.3. Diminution de la température de fonctionnement.

Diminuer la température de fonctionnement en deçà de 750°C permettrait d'utiliser des matériaux d'interconnexion moins coûteux tels que des aciers inoxydables. Pourtant, une diminution de la température entraîne une augmentation de la chute ohmique de l'électrolyte et des surtensions d'électrodes, se traduisant par une diminution des performances de la cellule. Deux solutions sont alors proposées :

- La mise en œuvre de couches très minces d'électrolyte pour limiter la chute ohmique,
- La recherche d'un électrolyte bon conducteur ionique à plus basse température et de matériaux d'électrodes présentant de bonnes performances électrochimiques à (650 - 750°C).

I.3.1. L'électrolyte, les composés de structure apatite.

De nouveaux électrolytes sont proposés pour les piles SOFC fonctionnant à plus basses températures. Il s'agit entre autres des gallates de lanthane ($\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_y\text{Mg}_{1-y}\text{O}_3$, LSG), de la cérine dopée au gadolinium ou au samarium ($\text{Ce}_x\text{Gd}_{1-x}\text{O}_y$, $\text{Ce}_x\text{Sm}_{1-x}\text{O}_y$, CGO et CSO respectivement), des BiMeVox et composés à base de bismuth tel que $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ dopés. Les LaMox et d'autres matériaux de structure perovskite et brownmillerite sont apparus au début des années 1990. Bien que présentant des valeurs de conductivité électrique élevées, aucun de ces matériaux ne satisfait l'ensemble du cahier des charges de l'électrolyte, avec tantôt une conductivité électronique sous atmosphère réductrice (CGO, CSO et les LaMox), tantôt une réactivité avec les matériaux d'électrodes (LSG, BiMeVox et composés à base de bismuth). Les caractéristiques de ces différents matériaux sont présentées en Annexe I. Enfin en 1995, Nakayama et al. [14] citent la structure apatite

$\text{A}_{10-x}\text{M}_x(\text{MO}_4)_6\text{O}_{2\pm\delta}$ où A est un cation de terre rare, alcalin, alcalino-terreux ou un métal de transition et M du silicium ou du germanium. Ce matériau est présenté comme électrolyte conducteur des ions oxyde.

Des études intensives sur les phases de type apatite $A_{10-x}\square_x(MO_4)_6O_{2\pm\delta}$ ont débuté dans les années 1990 [15-31]. Actuellement, les meilleurs résultats de conduction anionique sont observés pour les apatites silicatées et germanatées de formulation globale $Ln_{10-x}\square_x(MO_4)_6O_{2\pm\delta}$ avec Ln un cation lanthanide. Les apatites à base de germanium (type $La_{9,33}Ge_6O_{26}$) semblent moins étudiées compte tenu du coût élevé du germanium, de sa tendance à former des phases vitreuses et surtout de sa sublimation à haute température [32, 33]. Sansom et al. [32] ont mis en évidence qu'un chauffage à 1500°C (température minimale pour obtenir une densité suffisante) pendant 120 h, entraînait une perte de 3% en masse de germanium. Les apatites au silicium sont plus intéressantes de part leur stabilité chimique.

1.3.1.a. Les différentes voies de synthèse des oxyapatites.

Plusieurs modes de synthèse existent à ce jour :

- Synthèse en phase solide.

C'est la méthode la plus courante. Les précurseurs sont des oxydes, des hydroxydes, des carbonates ou des sulfates, etc. L'obtention d'une phase pure nécessite des températures de chamottage élevées de l'ordre de 1500°C [14, 16, 17, 34-36], avec des étapes de broyage intermédiaires [17, 36]. Néanmoins, cette technique permet d'obtenir de gros volumes de poudre et est facilement industrialisable.

- Synthèse sol-gel.

Ce mode de synthèse permet d'obtenir des oxydes à plus basses températures que par la voie de synthèse en phase solide. Ainsi, la morphologie des poudres est mieux contrôlée. Des études ont été réalisées par Tao et al. [37, 38] qui obtiennent des apatites silicatées à 800°C. Célérier et al. [39] obtiennent la phase $La_{9,33}Si_6O_{26}$ à 1000°C. Néanmoins, la densification de ces poudres nécessite encore des températures supérieures à 1500°C.

- Autres méthodes.

D'autres méthodes de « chimie douce » ont été utilisées pour obtenir des hydroxyapatites. Parmi celles-ci, on peut citer la co-précipitation [40], la synthèse micro-ondes [41] ou encore la synthèse hydrothermale [42]. Cependant, aucune d'entre elles n'a été utilisée pour synthétiser des apatites à charpente silicatée ou germanatée. Des monocristaux d'apatites silicatées ont également été obtenus grâce à une synthèse par fusion de zone [43-45].

I.3.1.b. La structure apatite au silicium.

La structure apatite (figure I.3) cristallise dans le système hexagonal compact. Les deux groupes d'espace $P6_3$ et $P6_3/m$ sont généralement proposés pour décrire la structure. Dans la maille apatite, les cations A et les oxygènes possèdent chacun deux sites de symétrie différente. Le squelette de la structure est composé de tétraèdres de SiO_4^{4-} contenant un site cationique de type 6h de coordination 4. Les liaisons Si-O de ces tétraèdres sont fortement covalentes et confèrent à la structure une grande stabilité chimique. Le site cationique 4f, situé le long de l'axe c de la structure, possède une coordination de 9. Il est le plus grand site de la structure et est entouré d'ions oxyde appartenant aux tétraèdres. Ces sites sont inclus dans un canal formé par les ions oxyde ligands des tétraèdres. Le troisième site cationique dit 6h a une coordination de 7. Plus petit que le site 4f, son environnement est composé de 6 ions oxyde, ligands des tétraèdres et d'un ion oxyde n'appartenant pas à ceux-ci. L'ensemble de ces sites forme un canal contenant les ions oxyde n'appartenant pas aux tétraèdres. Le dernier site dit 2a contient des oxygènes (O5) et s'arrange le long de l'axe c dans un canal formé par les sites 6h.

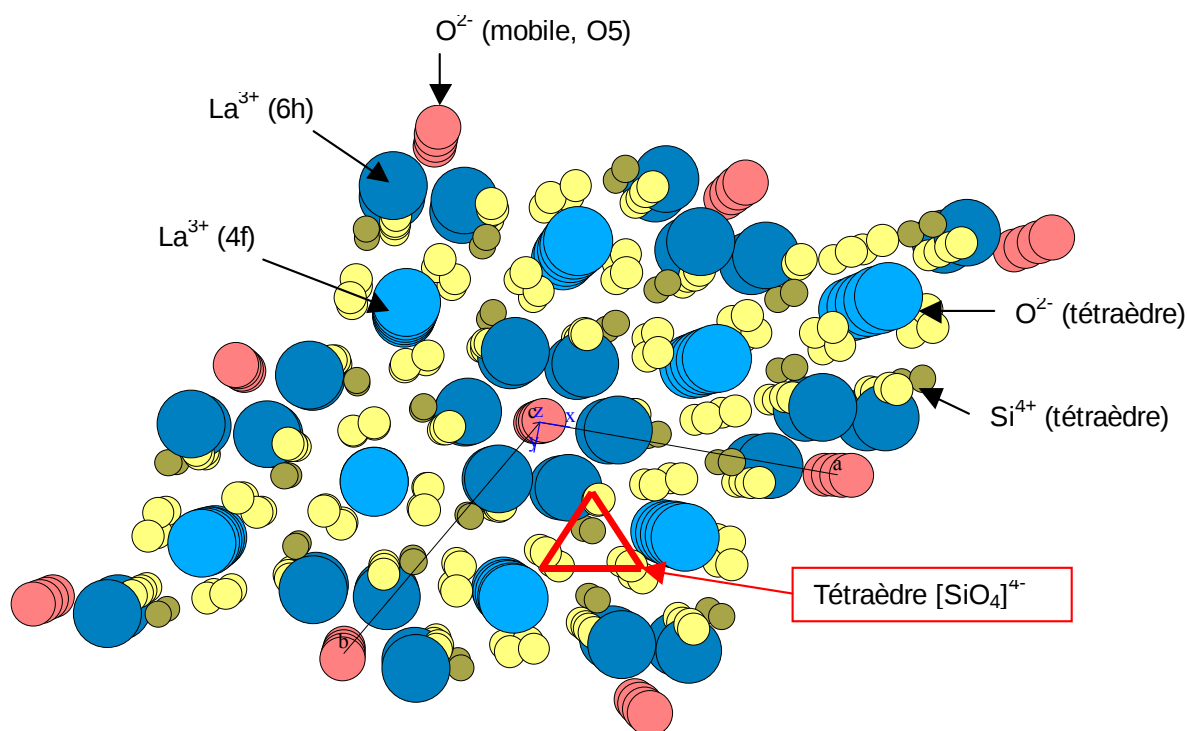


Figure I.3 : Structure apatite $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$.

I.3.1.c. Mécanisme de conduction.

La structure apatite fait l'objet de nombreuses recherches pour comprendre son mécanisme de conduction [30-32, 45-47]. Plusieurs hypothèses sont proposées pour expliquer les mécanismes de diffusion des oxygènes dans les composés stœchiométriques et sur-stœchiométriques en oxygène [32, 46]. Cependant, tous les chercheurs s'accordent pour dire que la conductivité anionique des oxyapatites se produit via les ions O^{2-} (O5) situés sur les sites 2a (beaucoup moins liés à la structure que les oxygènes des tétraèdres SiO_4), qui forment un tunnel parallèle à l'axe c. La conductivité de cette structure est alors anisotrope. Les études sur monocristaux (tableau I.1) montrent en effet une augmentation de la conductivité lorsque celle-ci est mesurée parallèlement à l'axe c [43, 45, 47].

Composition	Référence	σ (S.cm ⁻¹)	
Sm _{9,33} Si ₆ O ₂₆	[44]	Parallèle à c	2,2x10 ⁻²
		Perpendiculaire à c	4,7x10 ⁻³
Pr _{9,33} Si ₆ O ₂₆	[44]	Parallèle à c	2,2x10 ⁻²
		Perpendiculaire à c	2,2x10 ⁻³
Nd _{9,33} Si ₆ O ₂₆	[43]	Parallèle à c	6,4x10 ⁻²
		Perpendiculaire à c	1,3x10 ⁻³

Tableau I.1 : Mesure de la conductivité à 600°C dans deux directions, parallèle et perpendiculaire à l'axe c, de monocristaux de silicates de structure apatite élaborés par fusion de zone à 1900°C.

Afin de comprendre le mécanisme de conduction des apatites, des travaux ont été menés sur des composés sous stœchiométriques, stœchiométriques et sur stœchiométriques en cations et/ou en oxygènes.

I.3.1.c.i. Influence d'une sous-stœchiométrie cationique.

Il a été montré qu'une sous stœchiométrie cationique permettait d'augmenter la conductivité anionique des apatites [18, 23, 32, 48-51]. Les composés La_{9,33}(SiO₄)₆O₂ ne contiennent que des lacunes cationiques à hauteur de 6,7% dans leur structure. En effet, la structure apatite peut accueillir dix cations de terres rares distribués dans les sites 4f et 6h de la maille. Les lacunes cationiques se situent préférentiellement sur les sites 4f [43]. Les interactions entre les ions oxyde des sites 2a (O5) et les cations des sites 6h sont très importantes pour la migration des ions oxyde puisque quand un site 4f est vide, les cations en position 6h se déplacent vers le site vacant afin de conserver la neutralité électrique locale. Les interactions coulombiennes entre les ions oxyde des sites 2a et les cations en 6h qui les entourent sont alors affaiblies. L'introduction de lacunes cationiques permettrait donc d'augmenter la mobilité des ions oxyde (O5) localisés aux sites 2a. Cette particularité structurale n'est pas observée dans les phases stœchiométriques complètement substituées telle que La₈Sr₂Si₆O₂₆.

I.3.1.c.ii. Influence d'une sur-stœchiométrie en oxygène.

Par ailleurs, la conductivité ionique peut être améliorée par l'existence d'une sur-stœchiométrie en oxygène [20, 30, 35, 37, 38, 49, 52, 53]. En effet, la quantité d'oxygène en site 2a est variable. Par exemple, Léon-Reina et al. [30] ont étudié la composition $\text{La}_{9,55}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,32}$ par diffraction des neutrons et prévoient l'existence d'oxygènes interstitiels à la périphérie des tunnels d'oxygènes mobiles (O5). Ces oxygènes interstitiels sont très proches des atomes de lanthane et des tétraèdres SiO_4 . Ainsi, la conductivité de ces matériaux sur-stœchiométriques en oxygène serait gouvernée par 2 paramètres : la quantité de lacunes autour du lanthane qui permet la relaxation de la maille autour des oxygènes interstitiels et la quantité d'oxygènes interstitiels. Cette hypothèse est en accord avec les travaux de modélisation de Tolchard et al. [54]. Selon leurs calculs, la diffusion des ions oxyde se ferait par les sites interstitiels situés à proximité du canal selon un mouvement sinusoïdal « a non linear pathway ».

Récemment, Sansom et al. [55] ont révélé par RMN du Si^{29} , que les structures $[\text{SiO}_4]^{4-}$ des composés possédant des lacunes cationiques ($\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$) ou des oxygènes supplémentaires ($\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$) étaient déplacées ou présentaient des distorsions à cause de la présence d'oxygènes interstitiels. Le déplacement coopératif des structures $[\text{SiO}_4]^{4-}$ lors de l'insertion d'oxygènes interstitiels jouerait un rôle important dans les propriétés de conduction des apatites.

I.3.1.d. Conductivité ionique.

I.3.1.d.i. Influence du lanthanide.

La conductivité anionique dans ces phases est influencée par le rayon du lanthanide utilisé dans les composés [14, 16, 17, 52]. Elle diminue avec le rayon du lanthanide et les meilleurs résultats sont observés avec le lanthane (tableau I.2).

Composition	Référence	σ (S.cm ⁻¹)	Ea (eV)	Ri (Å) (CN 7/CN 9)	Température de frittage (°C)
La ₁₀ Si ₆ O ₂₇	[16]	1,1x10 ⁻²	0,65/0,38	1,1/1,2	1700
La ₁₀ Si ₆ O ₂₇	[14]	1,4x10 ⁻³	0,71		1550
Pr ₁₀ Si ₆ O ₂₇	[16]	6,0x10 ⁻³	0,58/0,32	1,06/1,16	1750
Nd ₁₀ Si ₆ O ₂₇	[16]	1,9x10 ⁻³	0,61/0,49	1,04/1,15	1750
Nd ₁₀ Si ₆ O ₂₇	[14]	8,4x10 ⁻⁴	0,74		1550
Sm ₁₀ Si ₆ O ₂₇	[16]	3,9x10 ⁻⁴	0,76/0,72	1,01/1,09	1800
Sm ₁₀ Si ₆ O ₂₇	[14]	8,7x10 ⁻⁵	0,82		1550
Gd ₁₀ Si ₆ O ₂₇	[16]	8,1x10 ⁻⁶	0,91	0,99/1,07	1800
Gd ₁₀ Si ₆ O ₂₇	[14]	1,7x10 ⁻⁴	0,87		1550
Dy ₁₀ Si ₆ O ₂₇	[16]	1,9x10 ⁻⁶	1,09	0,92/1,07	1800
Dy ₁₀ Si ₆ O ₂₇	[14]	1,2x10 ⁻⁶	1,11		1550
Y ₁₀ Si ₆ O ₂₇	[14]	6,8x10 ⁻⁸	1,25	0,92/1,10	1600
Ho ₁₀ Si ₆ O ₂₇	[14]	3,2x10 ⁻⁷	1,28	0,91/1,02	1600
Er ₁₀ Si ₆ O ₂₇	[14]	1,1x10 ⁻⁷	1,30	0,89/1,00	1600
Yb ₁₀ Si ₆ O ₂₇	[14]	1,4x10 ⁻⁷	1,37	0,86/0,98	1600

Tableau I.2 : Influence du rayon ionique du lanthanide sur la conductivité ionique à 700°C des oxyapatites.

I.3.1.d.ii. Influence du dopage.

Différents types de dopage, tantôt sur le site du lanthane, tantôt sur celui du silicium ou sur les deux à la fois ont été étudiés (cf. Annexe 1).

1. Substitution sur le site du lanthane :

La substitution du lanthane par du strontium, du calcium ou du baryum permet d'obtenir une phase apatite présentant une sur-stœchiométrie anionique avec des valeurs de conductivité élevées ($> 10^{-3}$ S.cm⁻¹ à 500°C pour les compositions La₉M₁Si₆O_{26,5}, M = Sr, Ca ou Ba) [52]. Cependant, la formulation optimale varie en fonction des équipes de recherche, La_{9,75}Sr_{0,25}Si₆O_{26,895} pour Arikawa et al. [20] ($\sigma = 3,7 \times 10^{-2}$ S.cm⁻¹ à 800°C, Ea = 0,5 eV) et La₉Ba₁Si₆O_{26,5} pour Slater et al. [52] ($\sigma = 1,3 \times 10^{-2}$ S.cm⁻¹ à 800°C, Ea = 0,6 eV) qui considèrent qu'il n'est pas possible d'obtenir des phases pures au-delà de 26,5 oxygènes.

2. Substitution sur le site du silicium :

La substitution par du fer [24, 34] ou du cobalt [24] (La_{9,33+x/3}Si_{6-x}M_{1,25}O₂₆ avec comme substitution maximale x = 1,5 pour M = Co ou Fe) permet d'augmenter la densité des céramiques (cf. Annexe I).

La conductivité électrique est alors fortement augmentée en particulier dans le cas du cobalt. Cependant, ces oxydes présentent une conductivité électronique plus ou moins importante selon la quantité de cations présents, $\text{La}_{10}\text{Si}_4\text{Fe}_2\text{O}_{26}$ [56], $\text{La}_{9,83}\text{Si}_4\text{Co}_{1,5}\text{O}_{26}$ et $\text{La}_{9,5}\text{Si}_{5,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{26}$ et ce pour des pressions partielles d'oxygène peu réductrices (10^{-5} atm) [24]. Le nombre de transport électronique du composé $\text{La}_{10}\text{Si}_4\text{Fe}_2\text{O}_{26}$, mesuré par semi-perméabilité électrochimique a ainsi été estimé à 0,03 [24] alors que le cahier des charges de l'électrolyte impose $\sigma < 0,01$. La substitution du silicium par l'aluminium, avec comme formulation optimale $\text{La}_{9,83}\text{Si}_{5,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{26,5}$, permet d'obtenir des valeurs de conductivité électrique intéressantes ($\sigma = 4 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à 800°C [35]). Néanmoins, la faible solubilité de l'aluminium dans l'oxyapatite ne facilite pas l'obtention de phases pures pour des températures inférieures à 1500°C . La substitution par le gallium, qui présente une meilleure solubilité dans l'apatite que l'aluminium, permet d'utiliser des températures de synthèse moins élevées (1350°C au lieu de 1500°C pour Al [46]). Cette substitution permet aussi d'augmenter significativement la conductivité ionique avec comme formulation optimisée le composé $\text{La}_{9,67}\text{Si}_5\text{GaO}_{26}$ ($\sigma = 5,2 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à 800°C). En revanche, le coût des précurseurs de gallium est élevé et rend difficile son utilisation. Enfin, la substitution d'une partie du silicium par du germanium a été envisagée par Sansom et al. [26, 53, 57-59]. Les résultats de conductivité sont satisfaisants et les plus fortes conductivités ont été observées pour le composé $\text{La}_{9,33}\text{Si}_2\text{Ge}_4\text{O}_{26}$ ($\sigma = 6 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à 800°C). Il résulte également de cette substitution une amélioration de la stabilité des phases à base de germanium, principalement liée à un meilleur contrôle de la sublimation du germanium. Néanmoins, la stabilité chimique et thermique de ces oxydes doit être améliorée notamment en milieu réducteur [58, 60].

I.3.1.d.iii. Influence de la pression partielle d'oxygène.

Des mesures de conductivité en fonction de la pression partielle en oxygène ont été réalisées sur certains composés. Ainsi la conductivité des compositions $\text{La}_{10-x}\text{Sr}_x\text{Si}_6\text{O}_{27}$ avec $x = 0, 0,25, 0,35, 0,5$ a été trouvée indépendante de la pression partielle en oxygène du gaz pour $1 < p_{\text{O}_2} < 10^{-20}$ atm à 900°C [20]. Nakayama et al. [61] ont également réalisé des mesures de semi-perméabilité électrochimique sur la composition $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ et ont vérifié sa pure conduction ionique.

I.3.1.d.iv. Influence de la pureté et de la mise en forme.

Les composés sur-stœchiométriques en oxygène recensés dans la littérature présentent en général des phases secondaires de type La_2SiO_5 , $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ou La_2O_3 compte tenu de la zone de formation exiguë de l'apatite sur le diagramme de phases $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (cf. Annexe I). Ces phases isolantes peuvent être à l'origine des valeurs de conductivité hétérogènes observées dans la littérature. La densité des pastilles est également un facteur important pour la conduction des apatites. En effet, la conductivité du composé $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ synthétisé par Nakayama et al. augmente en fonction de la pureté de la phase et de la densification des pastilles. Entre 1995 et 2001 ([14], [16], [61]) la densité des pastilles a augmenté pour être supérieure à 95% en 2001. Ainsi, une conductivité de

$1 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ a été mesurée à 800°C pour le composé $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ fritté à 1700°C (densité $> 95\%$ dth) contre $1,4 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ pour le même composé fritté à 1550°C (densité $< 80\%$ dth). Cependant, une phase secondaire de type La_2SiO_5 subsiste dans ce composé [61] et il semble difficile d'affirmer que la composition théorique $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ a bien été obtenue. La figure I.4 présente les courbes d'Arrhenius des composés $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ et $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ recensés dans la littérature.

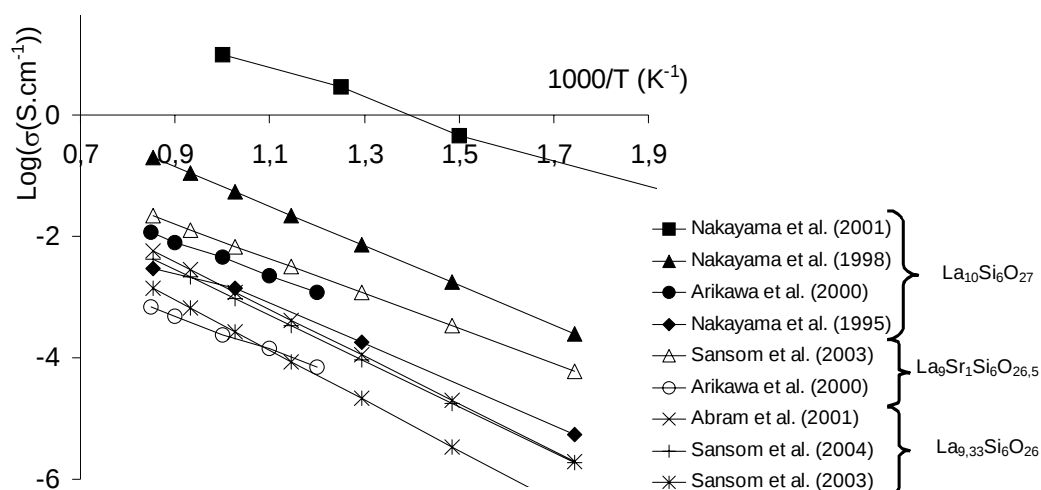


Figure I.4 : Courbes d'Arrhenius des composés $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ ([14], [16], [20], [61]), $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ ([20], [52]) et $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ ([18], [58], [57]).

Compte tenu de la conductivité anisotrope des apatites, les techniques de mise en forme (pressage uni-axial ou isostatique) peuvent également modifier les propriétés de conduction (cf. Annexe I, tableau I.2).

I.3.1.e. Conclusion.

Comparée aux autres matériaux existants à l'heure actuelle, la conductivité des apatites se situe parmi les plus élevées ($\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ mais aussi $\text{La}_{9,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Si}_6\text{O}_{26,895}$) qui sont meilleurs conducteurs que 8YSZ. Le principal avantage de ces composés est leur stabilité sous atmosphère réductrice contrairement aux autres matériaux (Cérine dopée, LaMox, etc., cf. Annexe I). La figure I.5 compare les courbes d'Arrhenius des différents matériaux envisagés comme électrolyte pour les piles SOFC fonctionnant à plus basse température avec celles des composés de structure apatite les plus prometteurs.

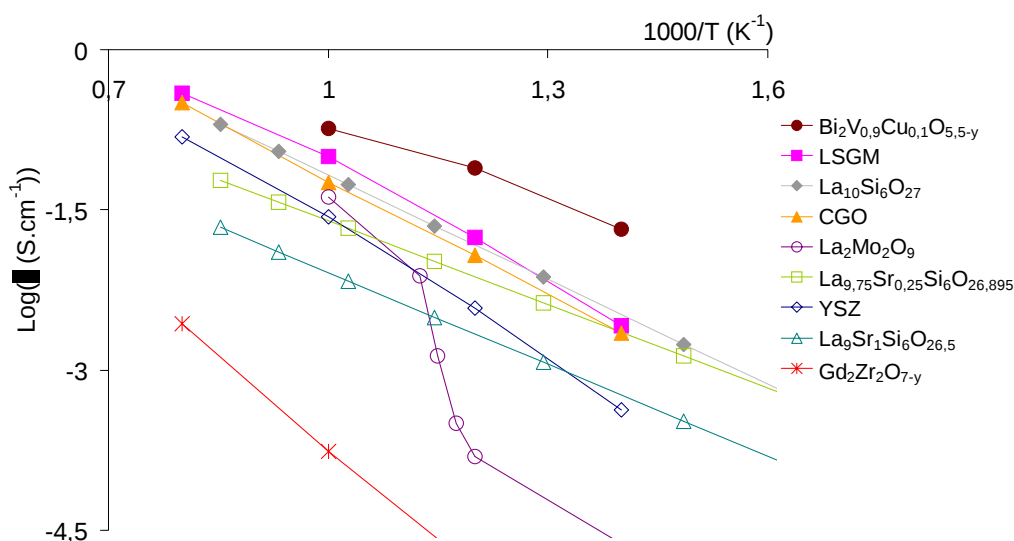


Figure 1.5 : Comparaison des conductivités de quelques matériaux conducteurs des ions oxyde intéressants comme matériaux d'électrolyte. $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ [61], $\text{La}_{9.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Si}_6\text{O}_{26.895}$ – $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$ [52], $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.5-\gamma}$ – LSGM – CGO – YSZ – $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ – $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_{7-\gamma}$ (Tirés de l'article de revue de Kharton et al. [62]).

Les matériaux de structure apatite sont donc prometteurs comme matériaux d'électrolytes notamment les composés $\text{La}_{10-x}\text{Sr}_x\text{Si}_6\text{O}_{27}$ avec $0 \leq x \leq 1$ dont les valeurs de conductivité sont satisfaisantes et indépendantes de la pression partielle en oxygène du gaz.

La mise au point d'une cellule SOFC fonctionnant à température réduite requiert outre le développement d'un nouveau matériau d'électrolyte, l'élaboration et la mise en forme de matériaux d'électrode compatibles avec ce dernier.

1.3.2. La cathode, les nickelates.

Ainsi que détaillé au § 1.2.3., la présence simultanée de l'oxygène de la phase gazeuse, des électrons de la cathode et des lacunes d'oxygène de l'électrolyte limite la surface de la zone réactionnelle. Une amélioration possible consiste à utiliser une cathode conductrice mixte, c'est à dire à la fois conductrice électronique et ionique (Mixed Ionic Electronic Conducting, MIEC), permettant de délocaliser la réduction de l'oxygène sur toute la surface de la cathode et ainsi de diminuer les surtensions des électrodes (figure 1.6).

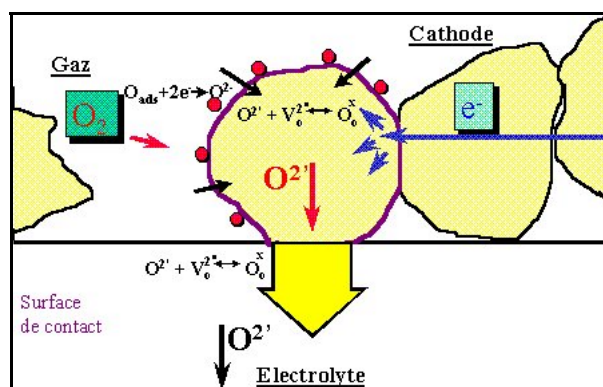


Figure I.6 : Schéma de principe des matériaux d'électrode conducteurs mixtes.

En effet, les ions O^{2-} formés peuvent migrer à travers la cathode jusqu'à l'électrolyte. Cela implique que le matériau de cathode soit non seulement un bon conducteur électronique, mais aussi un bon conducteur ionique et qu'il possède de bonnes propriétés électrocatalytiques vis-à-vis de la réduction de l'oxygène. Celles-ci sont caractérisées par le coefficient d'échange de surface (k).

La plupart des études concernant les conducteurs mixtes portent sur les oxydes de type perovskite formulés ABO_3 . Les cations en site A appartiennent à la famille des terres rares (lanthane, gadolinium, praséodyme, néodyme, samarium ou cérium). Les cations en site B sont des métaux de transition (manganèse ou cobalt). Les matériaux les plus couramment rencontrés sont du type $A_{1-x}Sr_xBO_{3-\delta}$. Récemment, de nouveaux matériaux de structure perovskite ont été étudiés, les nickelates de formule générale $A_2NiO_{4+\delta}$ [63-68].

I.3.2.a. Méthodes d'élaboration.

Trois méthodes de synthèse ont été recensées dans la littérature pour les composés $A_2MO_{4+\delta}$ avec $A = La$ ou Nd et $M = Ni$.

- Synthèse sol-gel [69].

Les précurseurs de néodyme et de nickel sont introduits sous forme de nitrate, $Nd(NO_3)_3$ et $Ni(NO_3)_2$. L'acide nitrique ou l'acide éthylène-diamine-tétracétique (EDTA) sont utilisés comme ligands. Un mélange stœchiométrique de $Nd(NO_3)_3$, $Ni(NO_3)_2$ et du ligand est préparé. La concentration en ions métalliques dans la solution en début d'expérience est de 1 mol/L et le pH est ajusté à 6 par ajout de $NH_3.H_2O$. Le composé est obtenu après chauffage à $1000^\circ C$.

- Synthèse nitrate-citrate [63].

Un mélange stœchiométrique de Nd_2O_3 et NiO est dissous en milieu nitrique. Après mise en solution, de l'acide citrique est ajouté avec un léger excès par rapport à la concentration des cations présents en solution. Après une évaporation lente sur bain de sable, une auto-combustion spontanée

des précipités se produit et donne lieu à un mélange homogène de précurseurs finement divisés et ayant une bonne réactivité chimique. Une calcination sous air à 1000°C pour la phase $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ et 900°C pour les autres compositions est nécessaire pour obtenir un composé pur.

Le composé $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ peut également être préparé en utilisant la méthode de Pechini [70] dans laquelle les nitrates appropriés sont combinés à un excès d'acide nitrique. Le mélange est alors chauffé jusqu'à gélification et ensuite déshydraté et décomposé à 500°C.

- Synthèse par voie solide.

Des poudres de Nd_2O_3 et NiO très pures sont tout d'abord déshydratées sous air à 900-1250°C compte tenu de la forte hygroscopicité de l'oxyde de néodyme [71-73]. Un mélange stœchiométrique des deux composés est ensuite fritté sous air entre 850-1350°C durant 15 à 20 heures avec des étapes de broyage intermédiaires [71-74].

I.3.2.b. La structure cristallographique.

I.3.2.b.i. La phase quadratique type T, notée HTT.

Les composés de type A_2NiO_4 appartiennent à la famille des phases de Ruddlesden Popper [75]. Ils peuvent donc être décrits comme l'intercroissance d'un motif perovskite avec un motif AO. Au dessus d'une certaine température, dépendant du cation de terre rare, la phase est quadratique « High Temperature Tetragonal » notée HTT avec un groupe d'espace $I4/mmm$ (par exemple, $T=499^\circ\text{C}$ pour $\text{La}_2\text{NiO}_{4,0}$ et 262°C pour $\text{La}_2\text{CuO}_{4,0}$). Dans cette phase haute température les composés stœchiométriques $\text{A}_2\text{NiO}_{4,0}$ ont tous la symétrie quadratique type K_2NiF_4 . Les composés A_2NiO_4 ont une structure fortement anisotrope, quasi bi-dimensionnelle. Elle se compose de couches d'octaèdres NiO_6 séparées par un feuillet A_2O_2 type NaCl. Les octaèdres sont alors parfaitement alignés avec l'axe quadratique c (figure I.7).

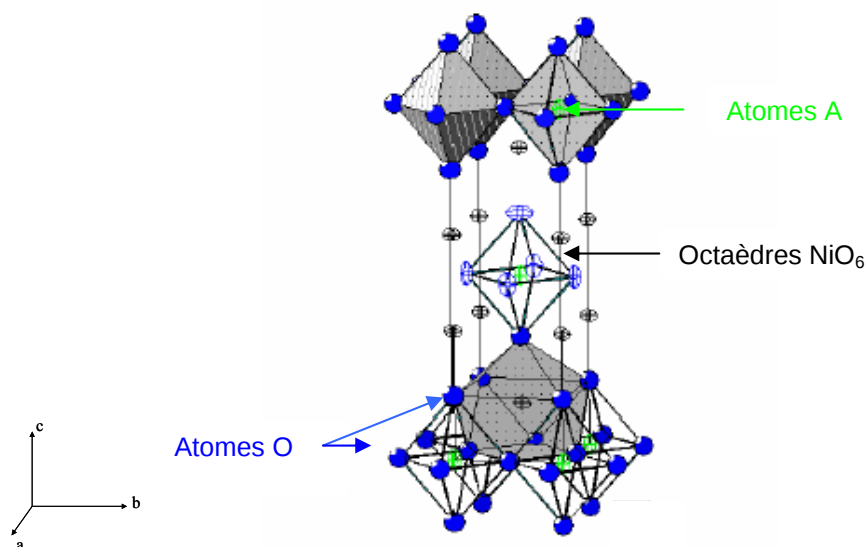


Figure I.7 : Schéma de la phase quadratique de A_2NiO_4 , type T haute température notée HTT.

Le nickel se trouve en coordinence 4+2 alors que la terre rare (A) est en coordinence 4+4+1 d'oxygènes. Une des distances A-O est très petite et génère de fortes contraintes dans le réseau. Un allongement de l'octaèdre NiO_6 parallèlement à l'axe c est induit comme par exemple par effet Jahn Teller. Une représentation plus exacte de la structure peut être faite en considérant que le Ni est en coordinence plan carré. La structure peut alors être décrite comme une succession de feuillets de plans carrés MO_2 et de couches A_2O_2 type NaCl.

I.3.2.b.ii. Le rôle des contraintes structurales.

On peut étendre aux composés K_2NiF_4 le critère de Goldshmidt t surtout utilisé dans le cas des structures perovskites.

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_{Ni} + r_O)}$$

où r_A , r_{Ni} et r_O représentent respectivement les rayons ioniques du cation A, du nickel et de l'oxygène.

Ce facteur traduit l'écart à la symétrie idéale quadratique. Selon sa valeur, on peut prédire les domaines de stabilité de la structure et les distorsions susceptibles d'apparaître.

- Pour des valeurs proches de 1, la structure est non distordue de symétrie quadratique $I4/mmm$ (type T),
- Lorsque $0,87 < t < 1$, la structure subit une distorsion orthorhombique, le volume de la maille élémentaire devenant le double par rapport à celui de la maille quadratique (type T/O),

- Lorsque $t < 0,87$, les composés ne cristallisent plus dans la structure T/O mais dans une structure type T' dans laquelle les ions O^{2-} apicaux de l'octaèdre NiO_6 sont déplacés au centre des tétraèdres formés par les ions A^{3+} au sein des couches A_2O_2 . Le nickel est alors en coordination plan carré et les couches A_2O_2 sont de type fluorine et non plus de type NaCl.

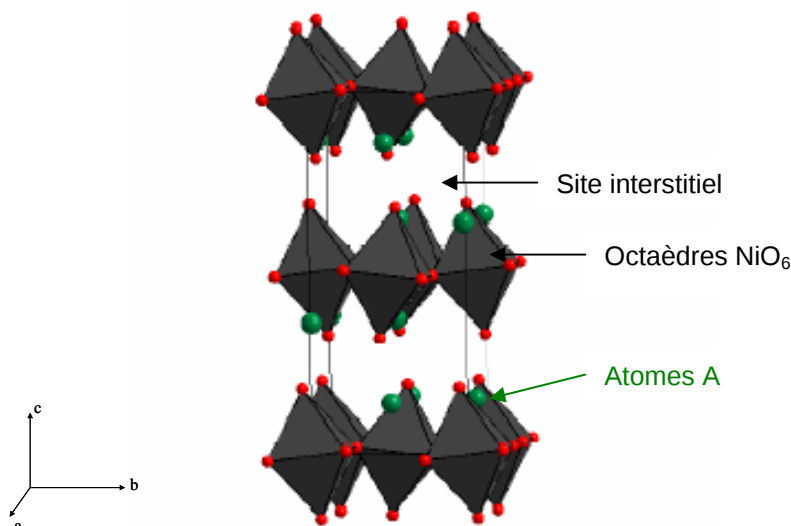


Figure I.8 : Structure A_2NiO_4 distordue, de symétrie orthorhombique, de type T/O.

Goodenough [76] a fait remarquer que pour $t < 1$, les plans de NiO_2 sont en compression et qu'il existe de très fortes contraintes dans la structure. Ce phénomène est amplifié à basse température par la différence de coefficients de dilatation thermique entre les liaisons A-O et Ni-O. Il existe alors différents moyens permettant de diminuer ces contraintes :

- Un tilt coopératif des octaèdres ayant pour conséquence de diminuer l'angle O-Ni-O $< 180^\circ$,
- L'intercalation d'oxygène en position interstitielle dans les couches A_2O_2 avec le départ d'un électron du plan NiO_2 . D'une part, l'insertion d'oxygène s'accompagne d'une inclinaison ou tilt des octaèdres donc d'un mouvement des oxygènes apicaux O_{ap} . D'autre part, l'addition d'un trou dans les plans NiO_6 diminue les forces de compression dans les couches NiO_2 . C'est la raison pour laquelle certains composés A_2NiO_4 sont sur-stœchiométriques en oxygène et donc formulés $A_2NiO_{4+\delta}$.

I.3.2.b.iii. Effet de l'intercalation d'oxygène sur la structure de $A_2NiO_{4+\delta}$.

L'oxygène interstitiel se place dans un site tétraédrique formé par quatre atomes d'oxygène apicaux au niveau de la couche A_2O_2 . La distance entre l' O_{ap} et le site interstitiel étant trop petite,

l'intercalation de O_{int} implique de nouvelles contraintes et l'écartement des O apicaux pour ouvrir le site tétraédrique.

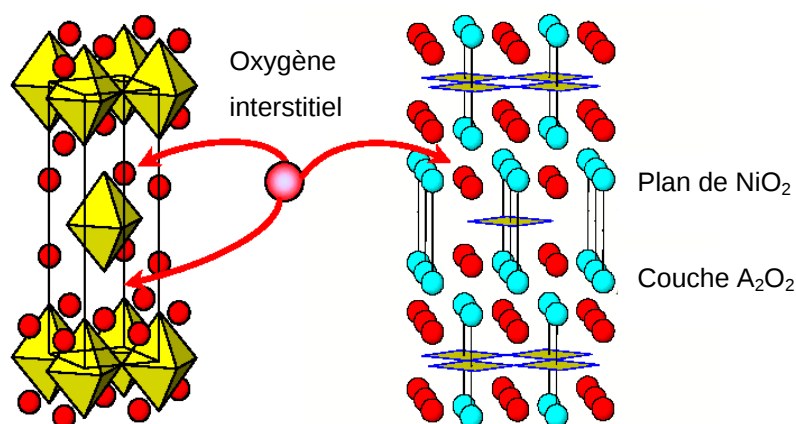


Figure I.9 : Structure de $A_2NiO_{4+\delta}$ montrant les plans de NiO_2 et la localisation des atomes d'oxygène supplémentaires dans les couches de A_2O_2 .

Les oxygènes interstitiels influencent toutes les propriétés de ces phases. Par exemple, les propriétés magnétiques et électroniques changent considérablement avec δ . Ces oxygènes interstitiels, susceptibles de se déplacer de site en site dans la couche A_2O_2 , sont relativement mobiles et rendent le matériau conducteur.

I.3.2.c. Propriétés électriques.

I.3.2.c.i. La conductivité électrique.

Différentes compositions [66], faisant varier la nature de la terre rare ($La_2NiO_{4+\delta}$, $Nd_2NiO_{4+\delta}$), sa quantité ($Nd_{1,95}NiO_{4+\delta}$, $Nd_{1,9}NiO_{4+\delta}$) ou substituant une partie du nickel par du cuivre ($La_2Ni_{0,75}Cu_{0,25}O_{4+\delta}$, $La_2Ni_{0,50}Cu_{0,50}O_{4+\delta}$, $La_2Ni_{0,25}Cu_{0,75}O_{4+\delta}$), ont été étudiées [77]. La figure I.10 présente l'évolution de leur conductivité électrique en fonction de la température.

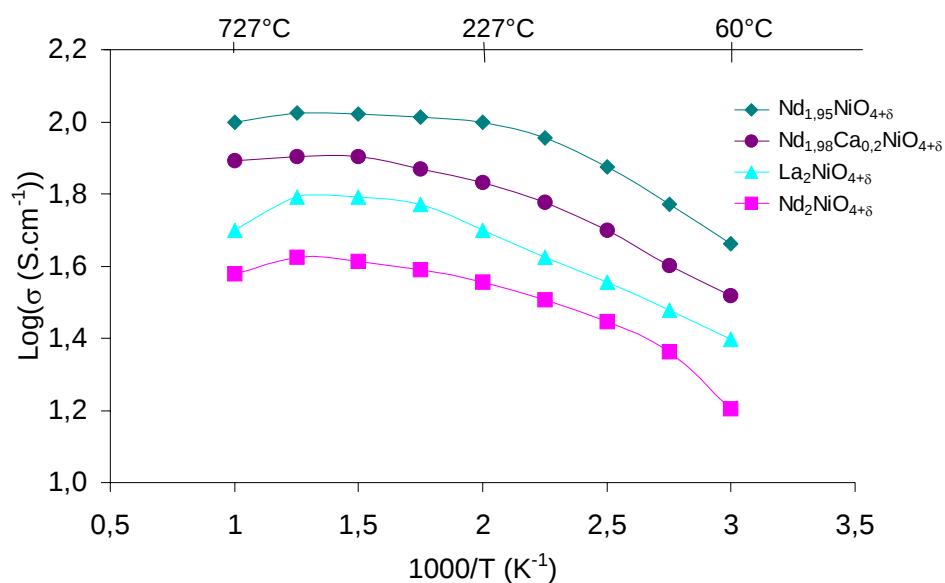


Figure I.10 : Conductivité électrique des différents matériaux potentiellement utilisables comme cathode en fonction de la température [66].

La composition $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ présente les valeurs de conductivité les plus élevées (100 S.cm^{-1} à 700°C). Si l'on compare cette composition aux matériaux de structure perovskite présentés en Annexe I, on constate qu'elle fait partie des matériaux les plus performants (figure I.11).

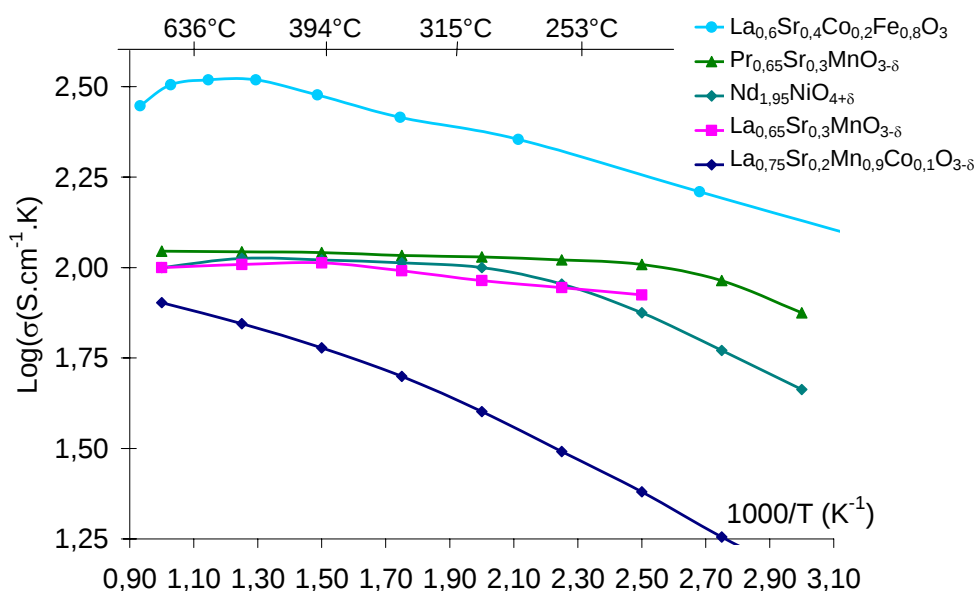


Figure I.11 : Variation de la conductivité en coordonnées d'Arrhenius de la conductivité électrique de matériaux céramiques utilisés comme cathode pour SOFC.

Le composé $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$, bien que présentant des valeurs de conductivité inférieures (100 S.cm^{-1} à 700°C) à celles des composés $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ (LSCF, 320 S.cm^{-1} à 700°C) ou $\text{Pr}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MO}_{3-\delta}$ reste intéressant comme matériau de cathode car son coefficient de dilatation thermique ($13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) est inférieur à celui des autres composés ($17,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour LSCF et de l'ordre de $20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour le composé au praséodyme).

I.3.2.c.ii. Coefficients de diffusion et d'échange de surface (D^* et k).

Les coefficients de diffusion de l'oxygène D^* et d'échange surfacique k des composés $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$ et $\text{Nd}_{1,90}\text{NiO}_{4-\delta}$ ont été mesurés par Boehm et al. [66]. Le tableau I.3 présente les résultats obtenus.

Composés	D^* à 900°C ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)	k à 900°C (cm.s^{-1})
$\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	3×10^{-7}	$0,8 \times 10^{-6}$
$\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$	2×10^{-7}	$4,8 \times 10^{-6}$
$\text{Nd}_{1,90}\text{NiO}_{4-\delta}$	2×10^{-7}	$3,2 \times 10^{-6}$

Tableau I.3 : Coefficients de diffusion et d'échange de surface de nickelates obtenus par Boehm et al. [66] par mesures SIMS.

Si l'on compare ces valeurs à celles des autres matériaux de cathode (cf. Annexe I), on constate que d'une façon générale, ces composés présentent des coefficients de diffusion D^* proches de ceux des perovskites $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ (LSCF) et $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Ni}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ (LSNF) (5×10^{-7} et $5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ respectivement) à 900°C . En revanche à 700°C , les coefficients de diffusion des nickelates sont supérieurs à ceux des perovskites compte tenu d'énergies d'activation plus faibles ($D^* = 6,5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ à 700°C pour $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$ contre $0,2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ pour LSCF à la même température). De même que pour les coefficients D^* , les valeurs des coefficients k des composés sont supérieures à celles des perovskites LSCF et LSCN quelle que soit la température ($k = 7 \times 10^{-7} \text{ cm.s}^{-1}$ à 900°C). On constate, d'après le tableau I.3, que contrairement au coefficient k , le coefficient de diffusion est peu influencé par la teneur en néodyme. La composition présentant le meilleur compromis entre une conductivité ionique élevée (D^* élevé) et une activité catalytique élevée (k élevé) est la composition $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$.

I.3.2.d. Compatibilité chimique des oxyapatites avec les matériaux de cathode.

McFarlane et al. [24] ont étudié la stabilité chimique entre l'oxyapatite et une cathode de type $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MO}_3$ ($M = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$). Pour cela, un mélange équimolaire de ces deux composés a été réalisé et chauffé à 1350°C pendant 24 h. Par diffraction des rayons X, ils ont mis en évidence la

formation d'une phase secondaire de structure apatite due à la migration de M et peut être également de Sr dans l'oxyapatite. Cette phase ne semble pas nuire au fonctionnement de la cellule dans le cas où $M = \text{Fe}$ ou Co car la phase intermédiaire formée ($\text{La}_{10-x}\text{Si}_6\text{M}_y\text{O}_{26+\delta}$ avec $M = \text{Fe}, \text{Co}$) présente de bonnes propriétés de conduction. Cependant, quand $M = \text{Mn}$, les propriétés de la cellule sont dégradées et la conductivité ionique observée pour la composition $\text{La}_8\text{Mn}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$ est faible ($7,5 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ à 800°C).

Des études de réactivité entre les composés de structure apatite $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ et les nickelates $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ont été réalisées par C. Lalanne [78]. Aucune réactivité n'a été observée sur un mélange de poudre de $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ synthétisé par voie solide et de $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ chauffé à 800°C pendant trois semaines. Des études de compatibilité chimique entre les nickelates de néodyme et l'oxyapatite $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ synthétisée par voie sol-gel ont également été réalisées par S. Célérrier et al. [39]. Ces études réalisées à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux ont montré l'absence de réactivité entre les deux composés.

Les nickelates et plus particulièrement la composition $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$ sont des matériaux de cathode prometteurs car outre leurs coefficients de diffusion et d'échange de surface élevés, leurs coefficients de dilatation thermique est proche de celui de 8YSZ ou des matériaux de structure apatite. De plus, l'absence de réactivité avec les matériaux d'électrolytes contrairement à LSCF qui réagit avec la zircone yttrée est un résultat fondamental. Le couple nickelate/apatite comme matériau de cathode et d'électrolyte semble donc très intéressant.

I.3.3. L'anode.

Dans le cadre d'un fonctionnement à température intermédiaire, les matériaux d'anode envisagés sont soit un cermet nickel/matériau d'électrolyte soit des oxydes conducteurs tels que la cérine dopée ou des perovskites.

I.3.3.a. Cermet métal catalyseur/matériau d'électrolyte.

I.3.3.a.i. Le cermet Ni/YSZ.

Le cermet Ni/YSZ est réalisé par mélange de poudres de 8YSZ et de NiO. Ce mélange est fritté sous air puis traité sous atmosphère réductrice. La conductivité du cermet Ni/8YSZ dépend fortement du pourcentage de nickel, elle prend la forme d'une « courbe en S » en fonction de la teneur en nickel [79, 80]. Cette courbe, déduite de la théorie de la percolation, prédit qu'un minimum de 30% en volume de nickel est nécessaire pour obtenir la percolation électronique dans le cermet. Le mécanisme de percolation est influencé par :

- La température de frittage. Plus celle-ci est élevée et moins la percolation a lieu compte tenu de la diminution de porosité et de la distribution de taille de grain,
- La granulométrie du nickel. Plus celui-ci est grossier et plus la microstructure est instable [81],
- Le rapport de taille entre les particules de 8YSZ et celles de NiO. Pour un contenu en nickel et en pores fixé, plus ce rapport est élevé et plus la conductivité électronique est importante [82]. Pourtant, si les grains de 8YSZ sont trop gros, ils peuvent entraîner des micro-fissures [83].

La figure I.12 présente des valeurs de résistances de polarisation (R_E) obtenues avec le cermet Ni/YSZ élaboré par mélange de poudres d'oxydes.

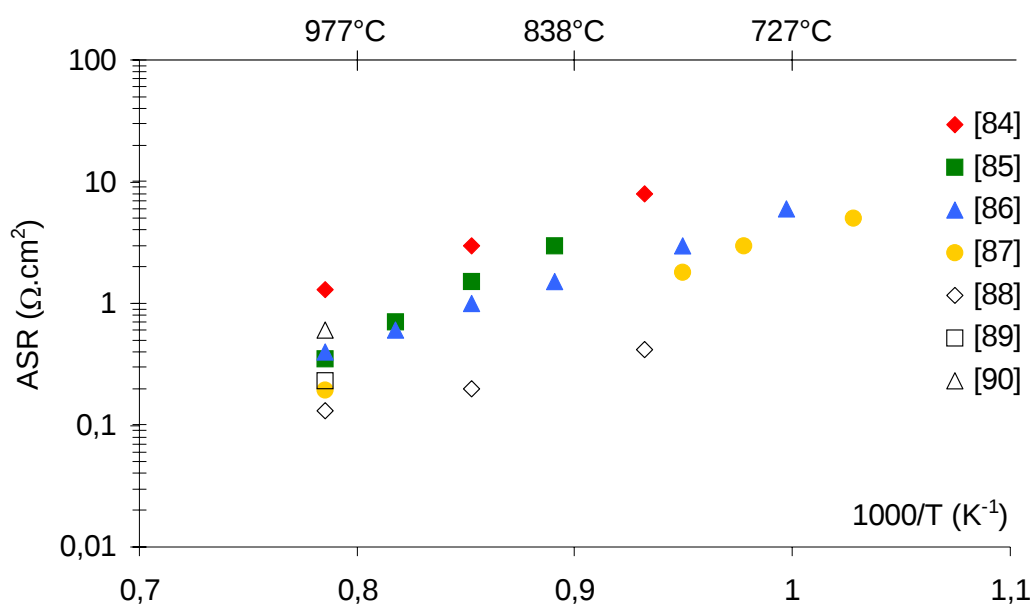


Figure I.12 : Valeurs de résistances de polarisation du cermet Ni/8YSZ issues de la littérature [84-90].

La plupart des résultats présentés dans la littérature sont mesurés à haute température (800-1000°C). En extrapolant les résultats obtenus à 600 et 700°C, on constate que la résistance de polarisation est comprise entre 1 et 30 $\Omega.cm^2$ à 700°C.

I.3.3.a.ii. Le cermet Cu/YSZ.

Une autre méthode d'élaboration a été développée dans le cas d'un fonctionnement sous méthane, utilisant le cuivre comme métal catalyseur. En effet, la température de fusion de CuO (1326°C) ne permet pas le frittage simultané des deux phases CuO et YSZ. De plus, il a été démontré que les ions cuivre Cu^{2+} pouvaient diffuser dans 8YSZ à haute température. Pour éviter cette diffusion, la méthode d'imprégnation a été développée [85-90]. La réalisation d'une matrice céramique poreuse à hauteur de 60% en volume est obtenue en utilisant environ 30% en masse de porogène (graphite, amidon de maïs, PMMA, etc.) [11, 87, 89, 91-98]. Cette matrice est alors imprégnée avec

une solution de sels de cuivre (généralement des nitrates) [11, 80, 92, 94, 98, 99] jusqu'à l'obtention de 15 à 20% en volume de métal dans l'anode [11, 87, 89, 92, 93, 95-98, 100, 101]. Des étapes de recuits intermédiaires à 500-600°C sont généralement réalisées pour décomposer les nitrates [79, 80, 83, 102-104] et obtenir l'oxyde correspondant. Un traitement final sous atmosphère réductrice permet de réduire l'oxyde. Le cuivre étant ajouté après la réalisation de la matrice de 8YSZ, la structure du composite est bien contrôlée. De plus, toutes les étapes nécessaires à l'introduction du cuivre sont réalisées à basse température évitant toute réactivité entre les précurseurs en température. Le cermet Cu/8YSZ présente néanmoins une faible activité électrochimique pour les réactions d'oxydation de l'hydrogène ou du méthane. De l'oxyde de cérium en solution nitrée peut être imprégné pour améliorer l'activité de l'électrode [105, 106]. Ainsi, à 700°C, une résistance de polarisation de 0,8 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ a été mesurée sous H_2 pour le cermet Cu (30% mass.)/ CeO_2 (15% mass.)/8YSZ. Sous CO, la résistance de polarisation de l'anode reste constante. A 700°C, Jung et al. [102] ont observé que la résistance de polarisation de l'anode Cu/ CeO_2 /YSZ diminue quand le contenu en cérium augmente :

- Cermet Cu (16% vol.)/ CeO_2 (8% vol.)/8YSZ ; ASR = 0,50 $\Omega \cdot \text{cm}^2$,
- Cermet Cu (16% vol.)/ CeO_2 (12% vol.)/8YSZ ; ASR = 0,40 $\Omega \cdot \text{cm}^2$.

Ainsi, les propriétés de conduction mixte de la cérium semblent être intéressantes pour améliorer les performances de l'anode, en plus de ses propriétés catalytiques.

La méthode d'imprégnation développée pour le cermet Cu/8YSZ, permet également d'améliorer la microstructure du cermet Ni/8YSZ. En effet, l'imprégnation d'ions métalliques en solution nitrée ($\text{Y}_{0,03}\text{Zr}_{0,97}(\text{NO}_3)_x$) ou ($\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}(\text{NO}_3)_x$) empêche l'agglomération du nickel en formant de fines particules d'oxyde. La résistance de polarisation sous hydrogène du cermet Ni/T3ZP a été divisée par 3 à la suite de l'imprégnation de 1,2 M de $\text{Y}_{0,03}\text{Zr}_{0,97}(\text{NO}_3)_x$: la résistance de polarisation à 800°C vaut 3 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ sans imprégnation et 1,1 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ après imprégnation. Avec l'imprégnation de 2 M de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, la résistance de polarisation vaut 0,48 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ à 800°C. Avec le cermet Ni/8YSZ, la même observation a été faite après l'imprégnation de 3 M de $\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}(\text{NO}_3)_x$: la résistance de polarisation est passée de 2 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ à 800°C à 0,25 $\Omega \cdot \text{cm}^2$.

1.3.3.b. Les oxydes conducteurs mixtes.

Les autres matériaux d'anode envisagés sont des oxydes conducteurs tels que la cérium dopée, les chromites de lanthane ou les titanates. Les matériaux à base de cérium tels que la cérium dopée au gadolinium semblent prometteurs. Marina et al. [83, 102, 107] ont mesuré une résistance de polarisation de 11 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ à 800°C sous hydrogène pour le composé $\text{Ce}_{0,6}\text{Gd}_{0,4}\text{O}_{1,8}$ (CGO). L'ajout de nickel sous la forme d'un cermet permet d'améliorer l'activité électrochimique de ces matériaux. En revanche, la formation de phases secondaires a été observée avec 8YSZ [108].

Les chromites de lanthane ou les titanates de lanthane présentent des propriétés électrochimiques intéressantes. Ainsi, des résistances de polarisation de $5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ont été mesurées à 850°C pour le composé $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Cr}_{0,97}\text{V}_{0,03}\text{O}_3$ [108] et $3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour le composé $\text{La}_2\text{Sr}_4\text{Ti}_6\text{O}_{19}$ à 900°C sous hydrogène [109]. Néanmoins, leur stabilité sous atmosphère réductrice (décomposition et volatilisation du strontium sous hydrogène et volatilisation du chrome en présence d'eau pour les chromites de lanthane [110]), leur réactivité avec les autres matériaux ou leurs valeurs élevées de coefficient de dilatation sont préjudiciables. Les caractéristiques de ces différents composés sont données en Annexe I.

Les oxydes conducteurs semblent prometteurs de part leurs valeurs de conductivité électrique élevées. Néanmoins, aucun ne répond encore complètement aux besoins spécifiés pour le matériau d'anode. Les cermets métal/matériau d'électrolyte présentent l'avantage d'accommoder directement les coefficients de dilatation thermique entre l'électrolyte et l'anode. L'élaboration d'un cermet $\text{Ni/La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ a été envisagée selon les méthodes de synthèse des cermets Ni/8YSZ et Cu/8YSZ.

A titre de rappel, les caractéristiques attendues d'une pile à combustible SOFC délivrant $0,2$ ou $0,5 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ avec un rendement combustible entre 100 et 85% [111] sont reportées dans le tableau I.4.

Puissance	$0,2 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$				$0,5 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$			
Tension de sortie	0,7 V				0,7 V			
Courant attendu	$0,3 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$				$0,7 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$			
Température	700°C		900°C		700°C		900°C	
Résistance normalisée de la cellule en $\Omega \cdot \text{cm}^2$ (ASR pour Area Specific Resistivity en anglais)	1,05	0,65*	0,80	0,50*	0,45	0,30*	0,35	0,20*
ASR de la cathode ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	0,35	0,21*	0,26	0,17*	0,15	0,10*	0,12	0,07*

* Tension délivrée par une pile avec un rendement combustible de 85%.

Tableau I.4 : Caractéristiques attendues d'une pile à combustible SOFC.

Références

- [1] M. Dokiya, T.F. Fuller, A. Hamnett, T. Iwasita, K.V. Kordesch, A.B. LaConti, G. Sandstede, G.G. Schere, J.R. Selman et H. Yokokawa, *Handbook of Fuel Cells Fundamentals Technology and Applications*, Ed. W. Vielstich A. Lamm et A.H. Gasteiger, **1**, (2004).
- [2] S.C. Singhal et H. Iwahara, SOFC III, Pennington, USA, The Electrochemical Society Inc., PV 93-4, p.984, (1993).
- [3] S.P.S. Badwal et J. Drennan, *Sciences of Ceramic Interfaces II*, p.71, (1994).
- [4] F.A. Kröger et H.J. Vink, *Solid State Physics*, Ed. F. Seitz et D. Turnbull, **307**, Academic Press, (1956).
- [5] A. Hammouche, E. Siebert et A. Hammou, *Material Research Bulletin*, **24**, p.367, (1989).
- [6] J. Deseure, Y. Bultel, L. Dessemond et E. Siebert, *Electrochimica Acta*, **50**, p.2037, (2005).
- [7] C.-C.T. Yang, W.-C.J. Wei et A. Roosen, *Material Chemistry and Physics*, **81**, p.134, (2003).
- [8] F. Tietz, *Material Sciences Forum*, **426-432**, p.4465, (2003).
- [9] K.-Z. Fung, J. Chen et A.V. Virkar, *Journal of American Ceramic Society*, **76**, p.2403, (1993).
- [10] O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno et M. Noda, *Solid State Ionics*, **22**, p.241, (1987).
- [11] S. Murakami, Y. Akiyama, N. Ishida, T. Yasuo, T. Saito et N. Furukawa, SOFC II, Luxembourg, Commission of the European Communities, Ed. F. Grosz, P. Zegers, S.C. Singhal et O. Yamamoto, p.561, (1991).
- [12] S.P. Jiang, H. Sasaki, S. Ootoshi, A. Kajimura et M. Ippommatsu, *Solid State Ionics*, **62**, p.125, (1993).
- [13] T. Setoguchi, K. Okamoto, K. Eguchi et H. Arai, *Journal of Electrochemical Society*, **139**, p.2875, (1992).
- [14] S. Nakayama, H. Aono et Y. Sadaoka, *Chemistry Letters*, **6**, p.431, (1995).
- [15] S. Nakayama, T. Kageyama, H. Aono et K. Sadaoka, *Journal of Material Chemistry*, **5**, p.1801, (1995).
- [16] S. Nakayama et M. Sakamoto, *Journal of European Ceramic Society*, **18**, p.1413, (1998).
- [17] C. Barthet, B. Pintault et J.-Y. Poinso, SOFC VII, Ed. S.C. Singhal et H. Yokokawa, PV 2001-16, Tsukuba, p.431, (2001).
- [18] E.J. Abram, D.C. Sinclair et A.R. West, *Journal of Materials Chemistry*, **11**, p.1978, (2001).
- [19] S. Tao et J.T.S. Irvine, *Solid State Ionics*, **154-155**, p.659, (2002).
- [20] H. Arikawa, H. Nishiguchi, T. Ishihara et Y. Takita, *Solid State Ionics*, **31-37**, p.136, (2000).
- [21] J.E.H. Sansom, L. Hildebrandt et P.R. Slater, *Ionics*, **8**, p.155, (2002).
- [22] P. Berastegui, S. Hull, F.J.G. Garcia et J. Grins, *Journal of Solid State Chemistry*, **168**, p.294, (2002).
- [23] P.R. Slater, J.E.H. Sansom, J.R. Tolchard et M.S. Islam, Materials Research Society Symposium, Ed. P. Knauth, J.-M. Tarascon, E. Traversa et H.-L. Tuller, Virginia, p.46, (2002).

- [24] J. McFarlane, S. Barth, M. Swaffer, J.E.H. Sansom et P.R. Slater, *Ionics*, **8**, p.149, (2002).
- [25] J.R. Tolchard, M.S. Islam et P.R. Slater, *Journal of Material Chemistry*, **13**, p.1956, (2003).
- [26] J.E.H. Sansom, J.R. Tolchard, P.R. Slater et M.S. Islam, *Solid State Ionics*, **167**, p.17, (2004).
- [27] A.R. West, A.J. Abram et D.C. Sinclair, *Solid State Ionics*, p.487, (2002).
- [28] S. Nakayama et M. Higuchi, *Journal of Materials Science Letters*, **20**, p.913, (2001).
- [29] J.E.H. Sansom et P.R. Slater, *Solid State Ionics*, **167**, p.23, (2003).
- [30] L. Leon-Reina, E.R. Losilla, M. Martinez-Lara, S. Bruque et M.A.G. Aranda, *Journal of Materials Chemistry*, **14**, p.1142, (2004).
- [31] H. Yoshioka, *Journal of Alloys and Compounds*, **408-412**, p.649, (2006).
- [32] J.E.H. Sansom, L. Hildebrandt et P.R. Slater, *Ionics*, **8**, p.155, (2002).
- [33] J.R. Tolchard, J.E.H. Sansom, P.R. Slater et M.S. Islam, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **8**, p.668, (2004).
- [34] A. Shaula, V.V. Kharton, J.C. Waerenborgh, D.P. Rojas, E.V. Tsipis, N.P. Vyshatko, M.V. Patrakeev et F.M.B. Marques, *Material Research Bulletin*, **39**, p.763, (2004).
- [35] A.L. Shaula, V.V. Kharton, J.C. Waerenborgh, D.P. Rojas et F.M.B. Marques, *Journal of European Ceramic Society*, **25**, p.2583, (2005).
- [36] S. Beaudet-Savignat, A. Lima, C. Barthet et A. Henry, SOFC VIII, Ed. S.C. Singhal et H. Yokokawa, Pennington, p.372, (2003).
- [37] S.W. Tao et J.T.S. Irvine, *Ionics*, **6**, p.389, (2000).
- [38] S.W. Tao et J.T.S. Irvine, *Materials Research Bulletin*, **36**, p.1245, (2001).
- [39] S. Celerier, C. Laberty-Robert, F. Ansart, C. Calmet et P. Stevens, *Journal of European Ceramic Society*, **25**, p.2665, (2005).
- [40] A. Bouhaouss, A. Laghzizil, A. Bensaoud, M. Ferhat, G. Lorent et J. Livage, *International Journal of Inorganic Materials*, **3**, p.743, (2001).
- [41] A. Lopez-Macipe, J. Gomez-Morales et R. Rodriguez-Clemente, *Advanced Materials*, **10**, p.49, (1998).
- [42] J.C. Rendon-Angeles, K. Yanagisawa, N. Ishizawa et S. Oishi, *Journal of Solid State Chemistry*, **151**, p.65, (2000).
- [43] N. Nakagawa, K. Nakajima, M. Sato et K. Kato, *Journal of Electrochemical Society*, **146**, p.1290, (1999).
- [44] M. Higuchi, H. Katase, K. Kodaira et S. Nakayama, *Journal of Crystal Growth*, **218**, p.282, (2000).
- [45] S. Nakayama, M. Sakamoto, M. Higuchi et K. Kodaira, *Journal of Materials Science Letters*, **19**, p.91, (2000).
- [46] J.E.H. Samson, J.R. Tolchard, P.R. Slater et M.S. Islam, *Solid State Ionics*, **167**, p.17, (2004).
- [47] M. Higuchi, K. Kodaira et S. Nakayama, *Journal of Crystal Growth*, **216**, p.317, (2000).
- [48] J.E.H. Sansom, D. Richings et P.R. Slater, *Solid State Ionics*, **139**, p.205, (2001).

- [49] J. Sansom et P.R. Slater, 5th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Ed. Joep Huijsmans, Lucerne, p.627, (2002).
 - [50] Y. Masubuchi, M. Higuchi, S. Kikkawa, K. Kodaira et S. Nakayama, *Solid State Ionics*, **175**, p.357, (2004).
 - [51] H. Okudera, A. Yoshiasa, Y. Masubuchi, M. Higuchi et S. Kikkawa, *Journal of Solid State Chemistry*, **177**, p.4451, (2004).
 - [52] P.R. Slater et J.E.H. Sansom, *Solid State Phenomena*, **90-91**, p.195, (2003).
 - [53] J.E.H. Sansom, P.A. Sermon et P.R. Slater, SOFC IX, Electrochemical Society Inc., Québec, p.1156, (2005).
 - [54] J.R. Tolchard, M.S. Islam et P.R. Slater, *Journal of Materials Chemistry*, **13**, p.1956, (2003).
 - [55] J.E.H. Sansom, J.R. Tolchard, M.S. Islam, D. Apperley et S. Slater, *Journal of Materials Chemistry*, **16**, p.1410, (2006).
 - [56] A.L. Shaula, V.V. Kharton, J.C. Waerenborgh, D.P. Rojas et F.M.B. Marques, *Journal of Solid State Chemistry*, **178**, p.2050, (2005).
 - [57] J.E.H. Sansom et P.R. Slater, *Solid State Phenomena*, **90-91**, p.189, (2003).
 - [58] J.E.H. Sansom et P.R. Slater, *Solid State Ionics*, **167**, p.23, (2004).
 - [59] J.E.H. Sansom, P.A. Sermon et P.R. Slater, *Solid State Ionics*, **176**, p.1765, (2005).
 - [60] J.E.H. Sansom, A. Najib et P.R. Slater, *Solid State Ionics*, **175**, p.353, (2004).
 - [61] S. Nakayama et M. Sakamoto, *Journal of Materials Science Letters*, **20**, p.1627, (2001).
 - [62] V.V. Kharton, F.M.B. Marques et A. Atkinson, *Solid State Ionics*, **174**, p.135, (2004).
 - [63] F. Mauvy, J.-M. Bassat, E. Boehm, J.-P. Manaud, P. Dordor et J.-C. Grenier, *Solid State Ionics*, **158**, p.17, (2003).
 - [64] F. Mauvy, C. Lalanne, J.M. Bassat, J.C. Grenier, H. Zhao, P. Dordor et P. Stevens, *Journal of European Ceramic Society*, **25**, p.2669, (2005).
 - [65] C. Lalanne, F. Mauvy, J.M. Bassat, J.C. Grenier, P. Dordor et P. Stevens, 6th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Ed. M. Mogensen, Lucerne, p.1351, (2004).
 - [66] E. Boehm, Thèse, Université de Bordeaux I, (2002).
 - [67] E. Boehm, J.M. Bassat, P. Dordor, F. Mauvy, J.C. Grenier et P. Stevens, *Solid State Ionics*, **176**, p.2717, (2005).
 - [68] M.-L. Fontaine, C. Laberty-Robert, F. Ansart et P. Taillades, *Journal of Solid State Chemistry*, **177**, p.1471, (2004).
 - [69] C. Li, T. Hu, H. Zhang, Y. Chen, J. Jin et N. Yang, *Journal of Membrane Science*, **226**, p.1, (2003).
 - [70] S.J. Skinner, *Solid State Sciences*, **5**, p.419, (2003).
 - [71] V.I. Voronin, I.F. Berger, V.A. Cherepanov, L.Y. Gavrilova, A.N. Petrov, A.I. Ancharov, B.P. Toloncho et S.G. Nikitenko, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **A 470**, p.202, (2001).
-

- [72] E. Iguchi, H. Satoh, H. Nakatsugawa et F. Munakata, *Physica*, **B 270**, p.332, (1999).
- [73] M.J. Sayagues, M. Vallet-Regi, J.L. Hutchison et J.M. Gonzalez-Calbet, *Journal of Solid State Chemistry*, **125**, p.133, (1996).
- [74] M. Castro et R. Burriel, *Thermochimica Acta*, **269-270**, p.523, (1995).
- [75] S.N. Ruddlesden et P. Popper, *Acta Crystallography*, **10**, p.538, (1957).
- [76] J.B. Goodenough, J.E. Ruiz-Dias et Y.S. Zhen, *Solid State Ionics*, **44**, p.21, (1990).
- [77] V.V. Kharton, E.V. Tsipis, A.A. Yaremchenko et J.R. Frade, *Solid State Ionics*, **166**, p.327, (2004).
- [78] C. Lalanne, Thèse, Université de Bordeaux I, (2005).
- [79] R.J. Gorte, J.M. Vohs et S. McIntosh, *Solid State Ionics*, **175**, p.1, (2004).
- [80] S. Park, R.J. Gorte et J.M. Vohs, *Journal of The Electrochemical Society*, **148**, p.A443, (2001).
- [81] M. Suzuki, H. Sasaki, S. Otsoshi, A. Kajimura et M. Ippommatsu, *Solid State Ionics*, **62**, p.125, (1993).
- [82] N. Kiratzis, P. Holtappels, C.E. Hatchwell, M. Mogensen et J.T.S. Irvine, *Fuel Cells*, **1**, p.211, (2001).
- [83] S. McIntosh, J.M. Vohs et R.J. Gorte, *Electrochimica Acta*, **47**, p.3815, (2002).
- [84] X. Wang, N. Nakagawa et K. Kato, *Journal of Electrochemical Society*, **148**, p.A565, (2001).
- [85] S.P. Jiang et Y. Ramprakash, *Solid State Ionics*, **122**, p.211, (1999).
- [86] P. Holtappels, L.G.J.d. Haart et U. Stimming, *Journal of Electrochemical Society*, **146**, p.2976, (1999).
- [87] J.V. Herle, R. Ihringer et A.J. McEvoy, SOFC V, Ed. S.C. Singhal et H. Tagawa, Electrochemical Society, PV 97-40, Pennington, p.565, (1997).
- [88] S.P. Jiang, Y.Y. Duan et J.G. Love, *Journal of Electrochemical Society*, **149**, p.A1175, (2002).
- [89] S.P. Jiang, P.J. Callus et S.P.S. Badwal, *Solid State Ionics*, **132**, p.1, (2000).
- [90] S. Primdahl et M. Mogensen, *Journal of Electrochemical Society*, **144**, p.3409, (1997).
- [91] H. Kim, S. Park, J.M. Vohs et R.J. Gorte, *Journal of Electrochemical Society*, **A693**, (2001).
- [92] R.J. Gorte, S. Park, J.M. Vohs et C. Wang, *Advanced Materials*, **12**, p.1465, (2000).
- [93] R. Cracium, R.J. Gorte, J.M. Vohs, C. Wang et W.L. Worrell, *Journal of Electrochemical Society*, **146**, p.4019, (1999).
- [94] F. Tietz, F.J. Dias, D. Simwonis et D. Stover, *Journal of European Ceramic Society*, **20**, p.1023, (2000).
- [95] H. Itoh, T. Yamamoto, M. Mori, T. Wanatabe et T. Abe, *Solid State Ionics*, **64**, p.549, (1995).
- [96] T. Fukui, K. Murata, S. Ohara, H. Abe, M. Naito et K. Nogi, *Journal of Power Sources*, **125**, p.17, (2004).
- [97] G.B. Balazs et S. Glass, *Solid State Ionics*, **76**, p.155, (1995).
- [98] B.C.H. Steele, P.H. Middleton et R. Rudkin, *Solid State Ionics*, **40/41**, p.338, (1990).

- [99] S.F. Corbin, X. Zhao-jie, H. Henein et P.S. Apte, *Materials Science and Engineering*, **A262**, p.192, (1999).
- [100] J.-H. Kim et H.-I. Yoo, *Solid State Ionics*, **140**, p.105, (2001).
- [101] F. Tietz, F.J. Dias, D. Simwonis et D. Stover, *Journal of European Ceramic Society*, **20**, p.1023, (2000).
- [102] S. Jung, C. Lu, H. He, K. Ahn, R.J. Gorte et J.M. Vohs, *Journal of Power Sources*, **154**, p.421, (2005).
- [103] C. Lu, W.L. Worrell, C. Wang, S. Park, H. Kim, J.M. Vohs et R.J. Gorte, *Solid State Ionics*, **152-153**, p.393, (2002).
- [104] O. Costa-Nunes, R.J. Gorte et J.M. Vohs, *Journal of Power Sources*, **141**, p.241, (2005).
- [105] Y.M. Park et G.M. Choi, *Journal of Electrochemical Society*, **146**, p.883, (1999).
- [106] C. Lu, W.L. Worrell, J.M. Vohs et R.J. Gorte, SOFC VIII, Ed. S.C. Singhal et H. Yokokawa, Pennington, p.773, (2003).
- [107] C.J. Spengler et R.J. Ruka, Westinghouse Electric Corp., N° Pat. 4,849,254, Pittsburg, (1989).
- [108] O.A. Marina, C. Bagger, S. Primdahl et M. Mogensen, *Solid State Ionics*, **123**, p.199, (1999).
- [109] S. Primdahl, J.R. Hansen, L. Grahl-Madsen et P.H. Larsen, *Journal of Electrochemical Society*, **148**, p.A74, (2001).
- [110] J. Canales-Vazquez, S.W. Tao et J.T.S. Irvine, *Solid State Ionics*, **159**, p.159, (2003).
- [111] J.-N. Audinot, Thèse, Université de Bordeaux I, (1999).

Chapitre II : Synthèse des poudres

Chapitre II

Synthèse des poudres

II.1. Introduction	39
II.2. Elaboration des matériaux par synthèse à l'état solide.....	40
II.3. L'électrolyte : $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$	41
II.3.1. Synthèse.....	41
II.3.2. Elaboration des pastilles.....	45
II.3.3. Conclusion sur le composé $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$	50
II.4. La cathode : $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$	50
II.4.1. Synthèse.....	50
II.4.2. Elaboration des pastilles.....	54
II.4.3. Réactivité entre l'apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ et les nickelates $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$	56
II.4.4. Conclusion sur le composé $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$	56
II.5. Elaboration du matériau d'anode : cermet $\text{Ni-La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$	57
II.5.1. Elaboration par mélange de poudres : Voie A.....	58
II.5.2. Elaboration par imprégnation d'une matrice poreuse d'électrolyte : Voie B.....	60
II.5.3. Conclusion sur le matériau d'anode $\text{Ni-La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$	65
II.6. Conclusion.....	66

II.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la synthèse par voie solide des poudres d'apatite de composition $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ et de nickelate $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$ ainsi qu'à l'élaboration du cermet $\text{Ni-La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$. La synthèse par réaction à l'état solide a été utilisée car elle permet de réaliser de gros volumes de poudre de manière reproductible. La synthèse de l'oxyapatite $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ a fait l'objet d'études approfondies antérieures à ce travail [1]. En revanche, la synthèse par voie solide des nickelates de composition $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$ a été mise au point dans ce travail. Enfin, deux voies d'élaboration ont été étudiées pour le cermet nickel-apatite : la réalisation d'un composite par mélange de poudres et l'imprégnation d'une matrice poreuse d'apatite.

La première partie de ce chapitre est consacrée à la synthèse de la poudre d'apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ et l'obtention de pastilles denses de ce composé. Dans la seconde partie, les différentes étapes de synthèse d'une poudre de $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$ pure et de granulométrie contrôlée sont détaillées. Enfin, la troisième partie décrit les deux techniques d'élaboration du cermet $\text{Ni-La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$.

II.2. Elaboration des matériaux par synthèse à l'état solide.

Les matériaux céramiques d'électrolyte et de cathode ont été élaborés par réaction à l'état solide. La figure II.1 illustre les différentes étapes de ce mode de synthèse.

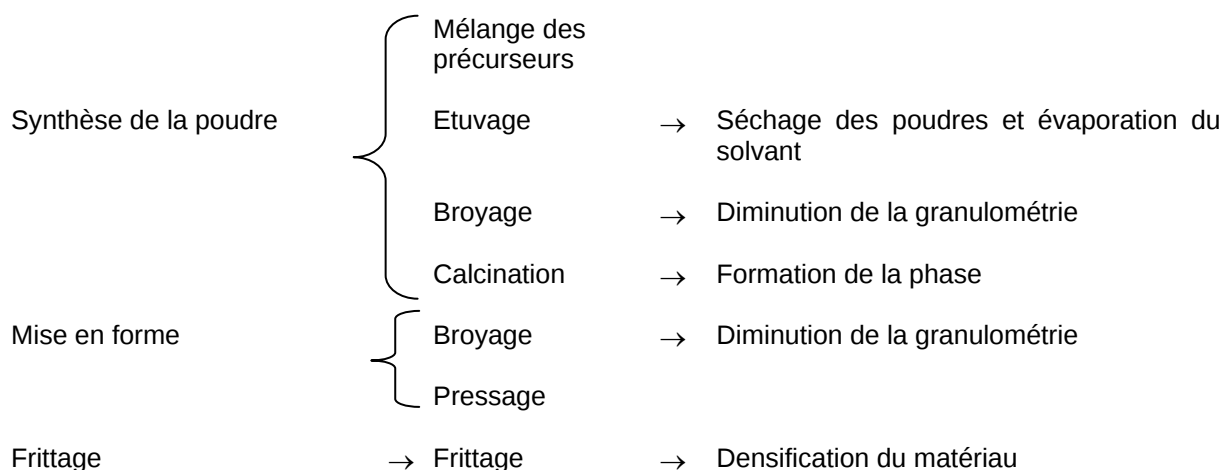


Figure II.1 : Principales étapes du mode de synthèse par réaction à l'état solide.

Après mélange des précurseurs dans l'éthanol, ceux-ci sont séchés puis broyés afin d'homogénéiser et de réduire leurs granulométries. Différents types de broyage sont utilisés. Le broyage à sec permet de réduire la taille des grains aux environs de 5 μm mais la répartition granulométrique peut être étendue. Le broyage par attrition permet d'atteindre des tailles de l'ordre du micron avec une répartition mono-modale. Ces techniques de broyage sont utilisées pour faciliter la formation des phases cristallines lors de la calcination et pour augmenter la réactivité des poudres au frittage.

Des analyses microstructurales ont été réalisées sur l'ensemble des poudres, analyse de la répartition granulométrique, mesure de densité par pycnométrie hélium, détermination de la surface spécifique des poudres par BET, dilatométrie afin d'étudier le comportement en température des matériaux, analyses thermogravimétrique et thermique différentielle (ATG/ATD) et enfin mesure de la densité hydrostatique des pastilles basée sur le principe de la poussée d'Archimède. Les mesures ATD/ATG ont été réalisées au Laboratoire d'Expertise Chimique et Physico-chimique (LECP) du C.E.A.

Des analyses de la pureté des composés synthétisés ont été réalisées par diffraction des rayons X. L'acquisition des diffractogrammes a été effectuée au Laboratoire Microstructure et Comportement (LMC) du C.E.A. avec la raie $K\alpha_1$ du cobalt et au Consortium des Moyens Technologiques Communs (CMTC) de Grenoble avec les raies $K\alpha_1$ du cuivre ou du fer. Des analyses de la microstructure des matériaux ainsi que les contrastes chimiques des phases ont été réalisées par microscopie

électronique à balayage (LMC et CMTC). Toutes ces techniques ainsi que les références des instruments d'analyse sont détaillées en Annexe II.

II.3. L'électrolyte : $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$.

II.3.1. Synthèse.

Le composé de structure apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ a été synthétisé à partir des précurseurs du tableau II.1.

Précurseur	Fournisseur	Pureté	Granulométrie (μm)
SrCO_3	NEYCO	99,9 %	$\varnothing$ moyen = 16,1
La_2O_3	AMPERE industrie	99,99 %	$\varnothing$ moyen = 18,4
SiO_2	CERAC	99,5 %	$\varnothing$ moyen = 2,2

Tableau II.1 : Caractéristiques physico-chimiques des différents précurseurs du composé $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$.

Une première étape de déshydratation de l'oxyde de lanthane hygroscopique, est réalisée à 1000°C pendant 10 h. Les précurseurs sont ensuite mélangés en proportions stœchiométriques dans l'éthanol, séchés puis broyés au broyeur à vibration pendant 5 minutes à 1400 tr/min. La formation de la phase apatite a lieu lors de la calcination à 1500°C pendant 2 h. Des analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées sur poudre avec la raie $K\alpha_1$ du cuivre (figure II.2). A partir de la fiche JCPDS (49-0443) du composé $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$, il a pu être établi que seule la phase $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$, était observée.

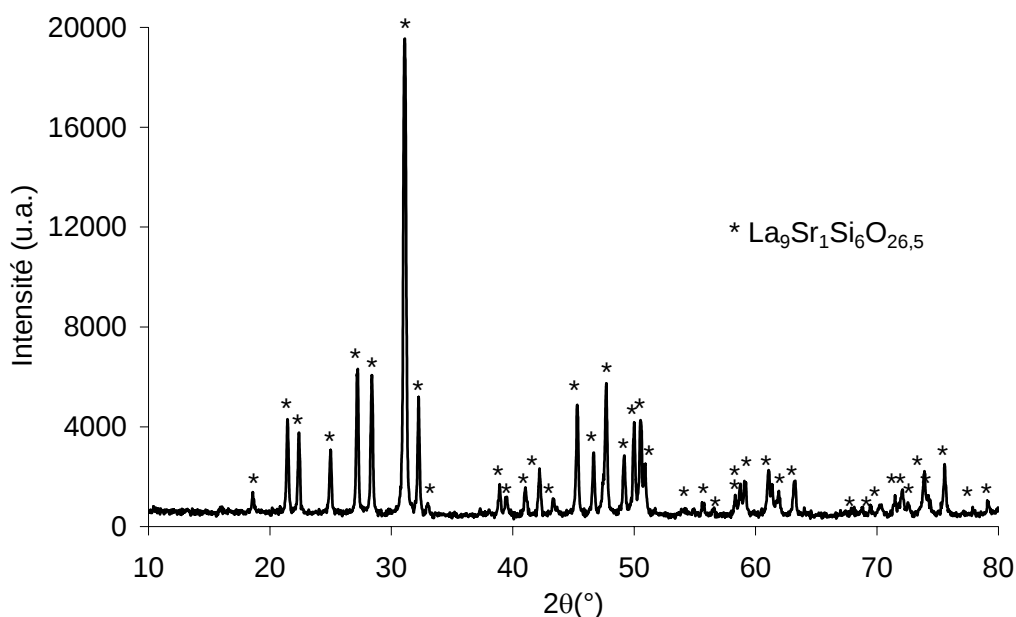


Figure II.2 : Diffractogramme du composé $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ réalisé avec la raie $K\alpha 1$ du cuivre.

Le tableau II.2 présente les paramètres de maille déterminés à partir d'un étalon au silicium, de la phase $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$.

Paramètres	Valeur
a (Å)	9,706 ₍₆₎
c (Å)	7,216 ₍₈₎

Tableau II.2 : Paramètres de maille de la phase $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$.

La comparaison des paramètres de maille obtenus avec ceux de la phase $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ ($a = 9,713$ Å et $c = 7,186$ Å) montre que la substitution du lanthane par du strontium induit une diminution du paramètre a et une augmentation du paramètre c. Ces résultats sont conformes à ceux de J. Sansom [2] sur $\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$ qui observait une augmentation du paramètre c et une diminution des paramètres a et b. Le strontium s'est donc correctement substitué au lanthane dans la maille apatite. A partir de ces paramètres, une densité de 5,44 a été calculée pour le composé $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$.

Des analyses chimiques par spectrométrie d'émission atomique à source plasma, réalisées sur la poudre ont permis de déterminer les pourcentages massiques de chaque élément et de vérifier que la composition obtenue était celle recherchée (tableau II.3).

Eléments	% massique	Masse molaire (g/mol)	Nombre de moles
La	65 ± 3	138,91	0,47
Si	$8,2 \pm 0,5$	28,09	0,28
Sr	$4,3 \pm 0,2$	87,62	0,05
O	21 ± 2	15,99	1,30

Tableau II.3 : Pourcentage massique expérimental des différents éléments constituant $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$.

Le lanthane et l'oxygène sont difficilement quantifiables d'où des incertitudes de mesure élevées. Le rapport expérimental du nombre de moles de silicium sur celui de strontium vaut 5,9 contre 6 en théorie. Cette légère différence peut être attribuée à l'imprécision des mesures et on peut considérer que ces deux éléments sont dans les proportions théoriques de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$.

La poudre obtenue après calcination à 1500°C durant 2 h se présente sous la forme d'agglomérats durs. Un broyage par attrition a été utilisé pour casser ces agglomérats. La figure II.3 présente la répartition granulométrique de la poudre attritée.

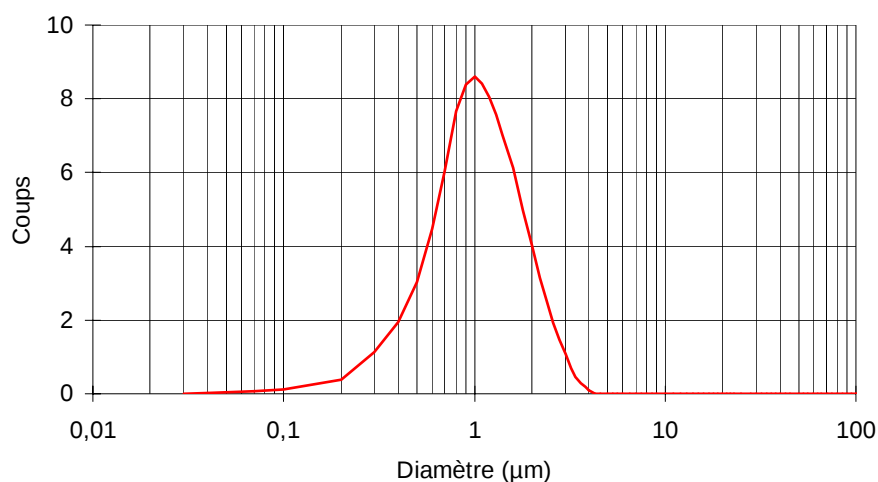


Figure II.3 : Répartition granulométrique de la poudre de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ après un broyage par attrition.

Une poudre mono-modale de granulométrie moyenne de 1 μm est obtenue à l'issue de ce broyage. Une surface spécifique de 4,6 m^2/g a été mesurée par BET en faisant l'hypothèse que les particules sont sphériques. Le comportement thermique des pastilles réalisées par pressage uniaxial à 75 MPa a ensuite été étudié par dilatométrie (figure II.4).

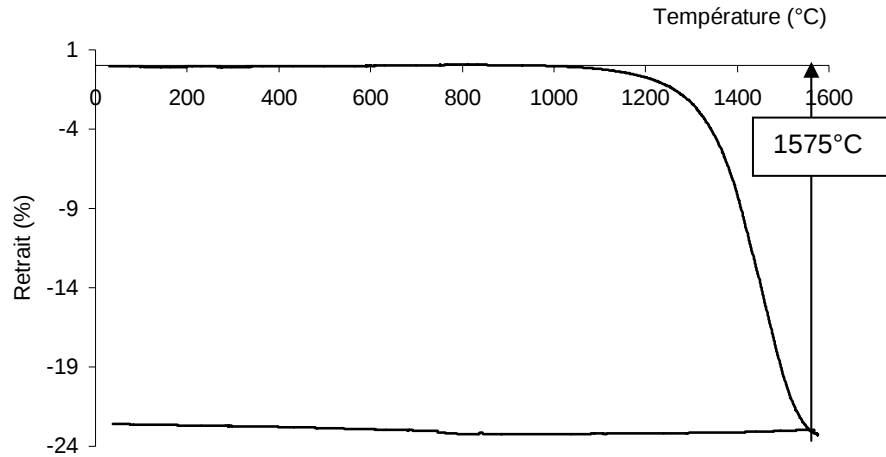


Figure II.4 : Courbe dilatométrique sous air de l'apatite de composition $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$. Rampe de montée en température de 4°C par minute puis palier de 15 minutes à 1600°C .

Le matériau commence son frittage aux environs de 1100°C . A 1575°C , il a atteint son retrait maximal de 22,6 %. Une température de 1575°C est donc requise pour densifier l'apatite.

Une seconde étude dilatométrique a été réalisée sous air sur le matériau dense entre 20 et 1200°C pour déterminer son coefficient de dilatation (figure II.5).

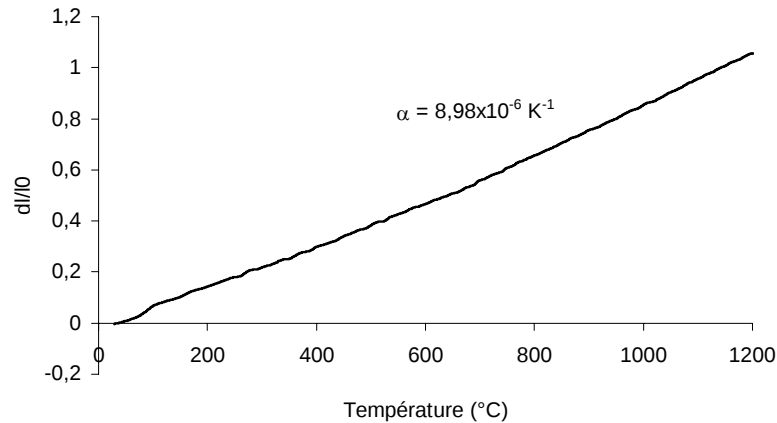


Figure II.5 : Mesure du coefficient de dilatation de l'apatite de composition $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$.

L'apatite présente un coefficient de dilation thermique voisin de $9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ entre 20 et 1200°C identique à ceux relevés par Shaula et al. [3] pour le composé $\text{La}_{9.83}\text{Si}_{4.5}\text{AlFe}_{0.5}\text{O}_{26.8}$ ($8.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) et Kharton et al. [4] pour le composé $\text{La}_7\text{Sr}_3\text{Si}_6\text{O}_{24}$ ($8.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$).

II.3.2. Elaboration des pastilles.

Des pastilles d'apatite de diamètre 20 mm et d'épaisseur voisine de 2 à 3 mm ont été pressées uniaxialement à 75 MPa et frittées sous air pendant 2 h à différentes températures :

- à 1450°C, température pour laquelle le matériau a seulement atteint 50 % de son retrait,
- à 1575°C pour densifier le matériau,
- à 1625°C pour faire croître les grains.

La densité de chaque échantillon a été mesurée par la méthode d'Archimède et est présentée dans le tableau II.4. Les facteurs géométriques (épaisseur de la pastille divisée par sa surface) sont également indiqués.

	$\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$		
Nom	S.A	S.B	S.C
Température de frittage (°C)	1450°C/2 h	1575°C/2 h	1625°C/2 h
% de densité	67,8 %	98,6 %	97,7 %
Facteur géométrique	0,091	0,086	0,088

Tableau II.4 : Caractéristiques des différents pastilles de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ étudiées.

Une densité de l'ordre de 98% de la densité théorique est obtenue après un frittage à 1575°C pendant 2 heures (S.B) et après un frittage à 1625°C/2 h (S.C). A 1450°C, l'échantillon présente une porosité de 30% en volume. Des observations par microscopie optique des échantillons S.B et S.C ont été réalisées pour déterminer la taille des grains (figure II.6). Une attaque chimique a été effectuée au préalable pour révéler les grains.

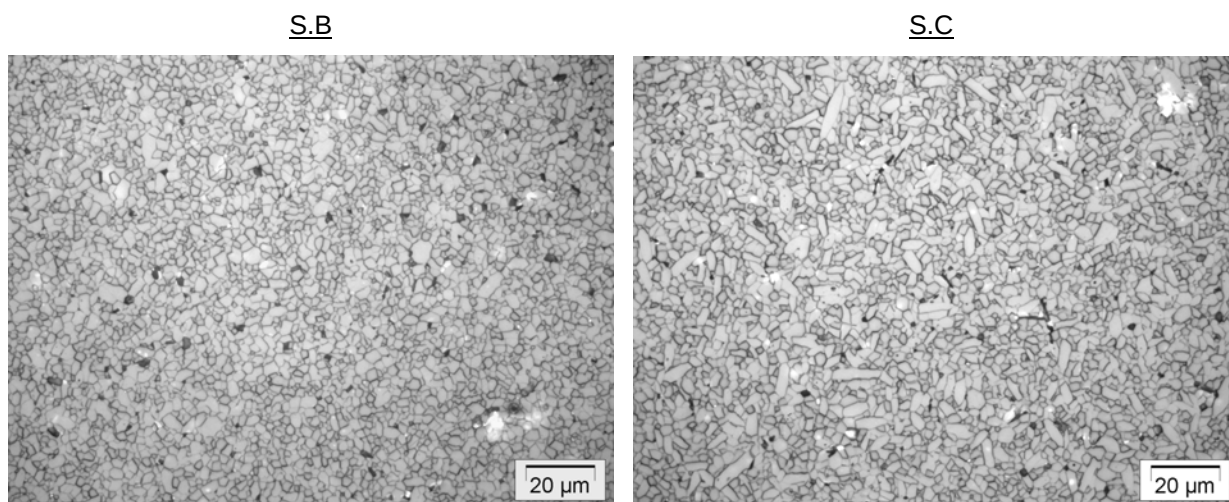


Figure II.6 : Observations au microscope optique des grains des échantillons S.B et S.C après une attaque chimique.

Les deux échantillons S.B et S.C sont totalement densifiés. Après l'attaque chimique, les pastilles ont de nouveau été polies, ainsi les zones sombres peuvent correspondre à des arrachements de grains et non à de la porosité. On constate que le frittage à 1625°C a fait croître les grains de manière importante puisque leur taille est deux fois plus élevée (de l'ordre de 10 µm pour S.C contre 5 µm pour S.B). La croissance de ces grains se fait préférentiellement dans une direction et n'affecte pas de manière uniforme tous les grains. Ainsi les tailles varient de 0,5 à 10 µm. En revanche, aucune orientation des grains n'existe dans la pastille. Des attaques thermiques consistant à recuire le matériau 100°C en dessous de sa température de frittage ont été réalisées sur S.B pour mieux observer le relief des grains et permettre une meilleure visualisation des joints de grains (figure II.7).

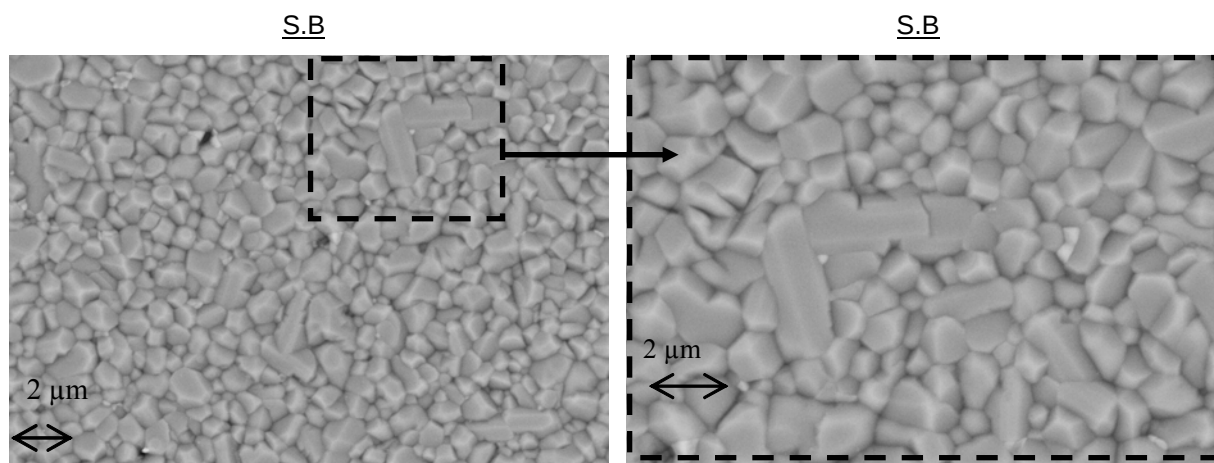
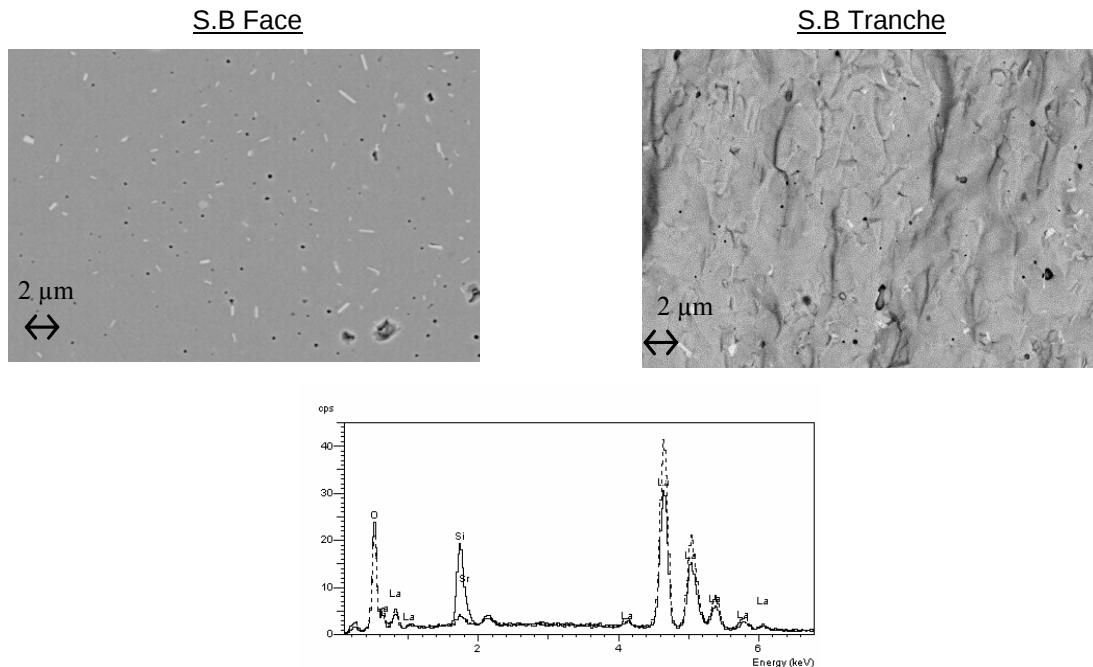


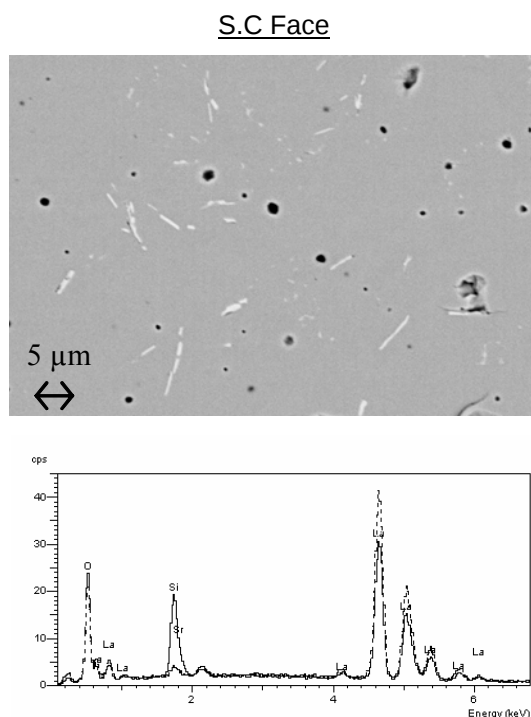
Figure II.7 : Observations par MEB des grains de S.B après une attaque thermique.

Comme le présageait la figure II.6, les grains ne présentent pas d'orientation préférentielle dans la céramique. Néanmoins une croissance plus importante de certains grains peut être observée. Des analyses chimiques de la surface et de la tranche des pastilles S.B et S.C ont également été réalisées en électrons rétro-diffusés (figures II.8 a et 8 b).



Analyses chimiques de la phase apatite en gris (traits pleins) et des bâtonnets blancs (traits pointillés)

Figure II.8 a : Analyses chimiques en surface et sur la tranche de S.B.



Analyses chimiques de la phase apatite en gris (traits pleins) et des bâtonnets blancs (traits pointillés)

Figure II.8 b : Analyses chimiques en surface de S.C.

Sur S.B et S.C, deux contrastes chimiques sont clairement observables. Une phase blanche est visible sous la forme de bâtonnets de largeur voisine de 0,5 μm et de longueur comprise entre de 2 et 10 μm dans l'ensemble de la matrice céramique grise. Si on superpose le diffractogramme obtenu par analyse X des bâtonnets à celui de l'apatite, on constate que l'intensité des pics du lanthane et de l'oxygène est plus élevée dans les bâtonnets. Cette observation renvoie à une phase secondaire de type La₂O₃. Sur le composé S.C les bâtonnets blancs semblent regroupés en îlots dans la matrice céramique. Ils présentent toujours une largeur de l'ordre de 0,5 μm mais leur longueur a augmenté et peut atteindre 10 μm. Si on regarde plus précisément ces bâtonnets, on constate qu'ils sont composés d'un assemblage de 5 à 6 bâtonnets de longueur 2 μm tous orientés dans la même direction (figure II.9).

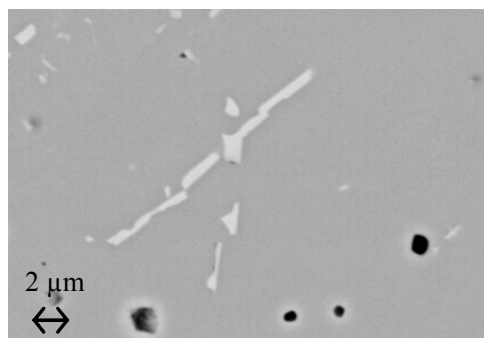


Figure II.9 : Observation MEB en électrons rétro-diffusés (QBSD) de l'alignement des bâtonnets blancs.

Des analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées sur les pastilles S.B et S.C pour déterminer la nature exacte de cette phase secondaire et suivre son évolution en fonction de la température de frittage de l'échantillon (1575°C et 1625°C pendant 2 heures). La figure II.10 compare les DRX des échantillons S.B et S.C associés au spectre DRX d'une pastille de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ frittée à 1625°C pendant 1 heure.

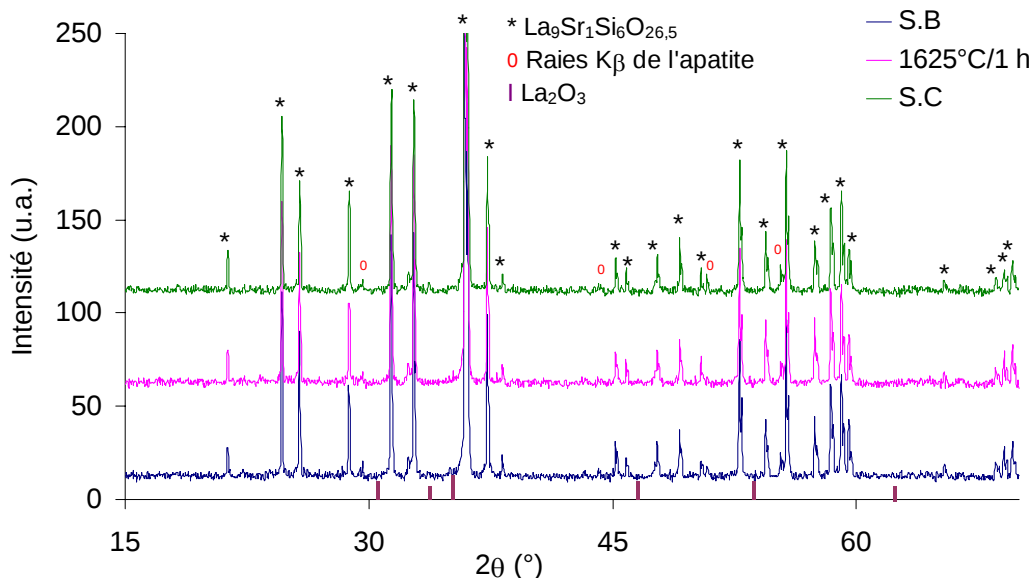


Figure II.10 : Diffractogrammes des échantillons massifs de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ S.B, S.C et d'une pastille frittée à 1625°C pendant 1 h. Les ronds (0) correspondent aux raies $K\beta$ de l'apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$.

Les diffractogrammes obtenus ne permettent pas de confirmer la présence d'une phase secondaire de type La_2O_3 comme le laissaient supposer les analyses chimiques précédentes. Aucune modification des pics n'est observée entre S.B, S.C et l'échantillon fritté 1 heure à 1625°C. On peut néanmoins penser que le pourcentage massique de cette phase secondaire se situe dans la limite de

détection de l'appareil de mesure et que cette phase secondaire n'est présente qu'à une hauteur inférieure à 2% en masse. Deux hypothèses peuvent être envisagées :

- la forte hygroscopicité de l'oxyde de lanthane rend difficile l'obtention de la phase apatite de manière pure. S. Célérier [5] a montré que le taux d'hydrolyse durant la synthèse de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ par voie sol gel, était un paramètre très important. Il est possible qu'en voie solide la présence de vapeur d'eau lors de la calcination entraîne la formation d'hydroxyde de lanthane qui ne participerait pas à la synthèse de la phase apatite. A l'ambiante, ces hydroxydes prendraient la forme d'une phase cristalline de type La_2O_3 ,
- la phase apatite ne tolérerait pas 26,5 oxygènes et rejetterait une partie des oxygènes excédentaires sous la forme de La_2O_3 afin de se stabiliser à une teneur en oxygène inférieure.

Des analyses complémentaires par microscopie électronique à transmission sont nécessaires pour identifier précisément la nature de cette phase secondaire et sa localisation.

II.3.5. Conclusion sur le composé $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$.

La composition $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ a été obtenue par voie de synthèse en phase solide après un chamottage à 1500°C. Un frittage à 1575°C est nécessaire pour densifier les pastilles à 98% de la densité théorique. Une phase secondaire de type La_2O_3 apparaît dans la céramique sous la forme de bâtonnets visibles au MEB en électrons rétro-diffusés. Cette phase secondaire n'est cependant pas observable en DRX. En revanche, elle est mobile dans la matrice céramique et tend à s'agglomérer lorsque la température excède 1575°C.

II.4. La cathode : $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$.

II.4.1. Synthèse.

Les nickelates de composition $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$ ont été synthétisés par réaction à l'état solide. L'étude bibliographique réalisée au chapitre I fournit peu d'informations sur ce mode de synthèse. De plus, le protocole expérimental se compose généralement de nombreuses étapes de calcination et de broyage jusqu'à l'obtention de la phase souhaitée. L'ensemble du protocole de synthèse a donc été défini. Les caractéristiques des précurseurs utilisés pour élaborer le composé $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$ sont présentées dans le tableau II.5.

Précurseur	Fournisseur	Pureté	Granulométrie (μm)
NiO	J.T. Baker	99,99 %	$\varnothing$ moyen = 1,7 μm
Nd ₂ O ₃	Rhodia	99,99 %	$\varnothing$ moyen = 9 μm

Tableau II.5 : Caractéristiques des précurseurs du composé Nd_{1,95}NiO_{4+ δ}

Une première étape de déshydratation de l'oxyde de néodyme est réalisée à 1000°C durant 10 h compte tenu de son caractère hygroscopique. Les précurseurs sont ensuite mélangés en quantité stœchiométrique dans l'éthanol. Après séchage, le mélange de poudre est broyé par attrition durant 1 h à 1500 tr/min. Ce broyage permet d'obtenir une granulométrie mono-modale centrée sur 1 μm . Des études dilatométriques (figure II.11) couplées à des analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques (figure II.12) ont été réalisées sur le mélange de précurseurs afin de déterminer la température de formation de la phase.

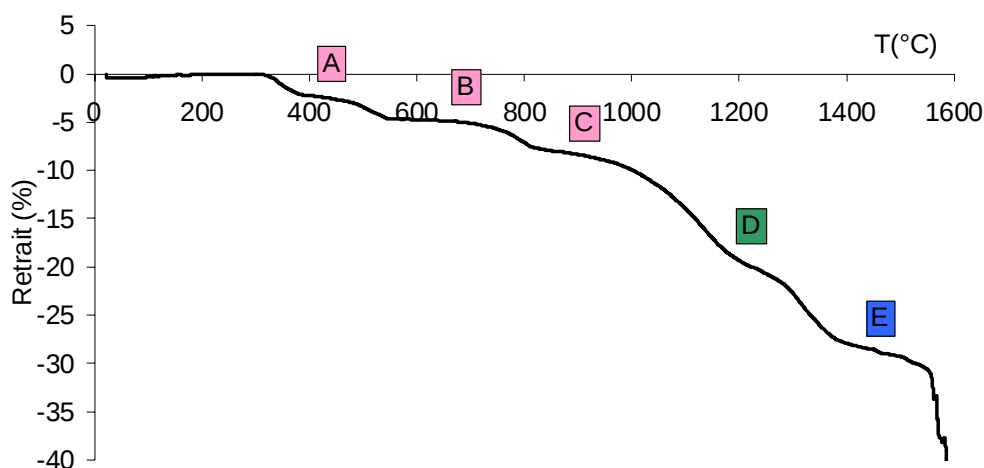


Figure II.11 : Etude dilatométrique sous air d'une pastille de précurseurs Nd₂O₃ et NiO. Rampe de montée en température de 4°C par minute puis palier de 15 minutes à 1600°C.

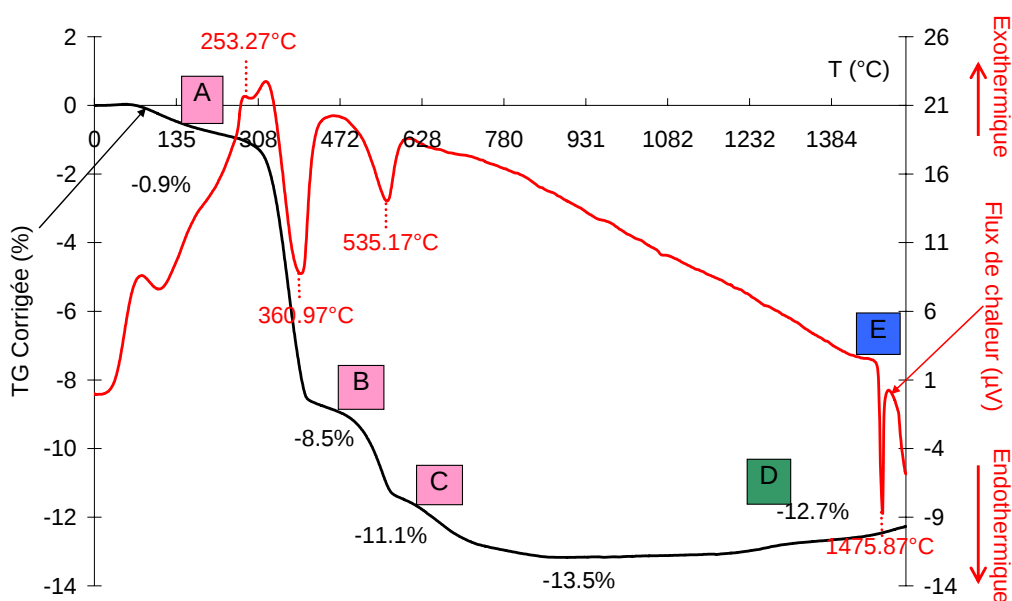


Figure II.12 : Courbes ATD/ATG sous air d'une pastille de précurseurs Nd_2O_3 et NiO . Rampe de montée en température de 10°C par minutes jusqu'à 1500°C .

Après un départ d'eau vers 200°C , puis de CO_2 et d' H_2O dus à la décomposition des carbonates et des hydroxydes (réactions exothermiques) entre 400 - 600°C (étape B), un premier retrait du matériau est observé entre 800 et 1200°C (étape C). Une légère prise de masse entre 1200 et 1400°C peut être associée à la formation de la phase nickelate qui présente une sur-stœchiométrie en oxygène, $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$ (étape D). Au-delà de 1400°C , une troisième perte de masse endothermique, étape E, correspond à la formation d'une phase vitreuse dont la température de fusion est de l'ordre de 1476°C . Les $0,8\%$ de prise en masse mesurés à l'étape D donnent la composition $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4,19\pm 0,01}$ à 20°C . Cette valeur est proche de celle déterminée par Boehm et al. [6] pour le composé $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$, $\delta = 0,17\pm 0,01$.

Des analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées sur la poudre de précurseurs calcinée à 1400°C pendant 2 h afin de déterminer la nature de la ou des phases formées (figure II.13).

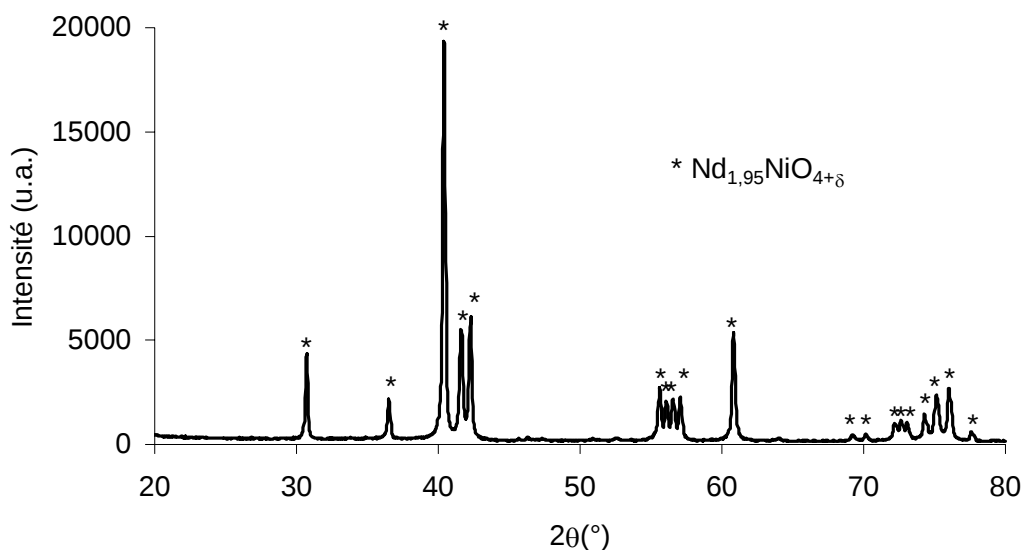


Figure II.13 : Diffractogramme d'un mélange de poudres de Nd_2O_3 et NiO calciné à 1400°C pendant 2 heures. DRX réalisés avec la raie $K\alpha 1$ du fer.

Une seule phase est observée par diffraction des rayons X correspondant à la phase $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$. Des analyses chimiques ont également été réalisées pour vérifier la composition chimique du matériau (tableau II.6).

	Nd	Ni	O	Bilan
% mass. de chaque élément	$67,8 \pm 2,8$	$14,1 \pm 0,6$	$13,9 \pm 1,4$	$95,8 \pm 4,8$
Masse molaire (g/mol)	144,24	58,69	15,99	
Nombre de moles	0,47	0,24	0,87	

Tableau II.6 : Pourcentage massique des éléments constituant le composé $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$.

Le néodyme et l'oxygène sont difficilement quantifiables d'où des incertitudes de mesure élevées. Le rapport du nombre de moles de Nd sur Ni expérimental vaut 1,95 ce qui correspond au rapport théorique du composé $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$. On peut donc estimer que le composé synthétisé est bien le nickelate $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$.

Des mesures ATD/ATG ont été réalisées sur la poudre de $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$ obtenue. Pour cela, une première montée en température jusqu'à 1000°C sous balayage d'air a été réalisée avec une rampe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. La courbe ATD/ATG obtenue est présentée sur la figure II.14.

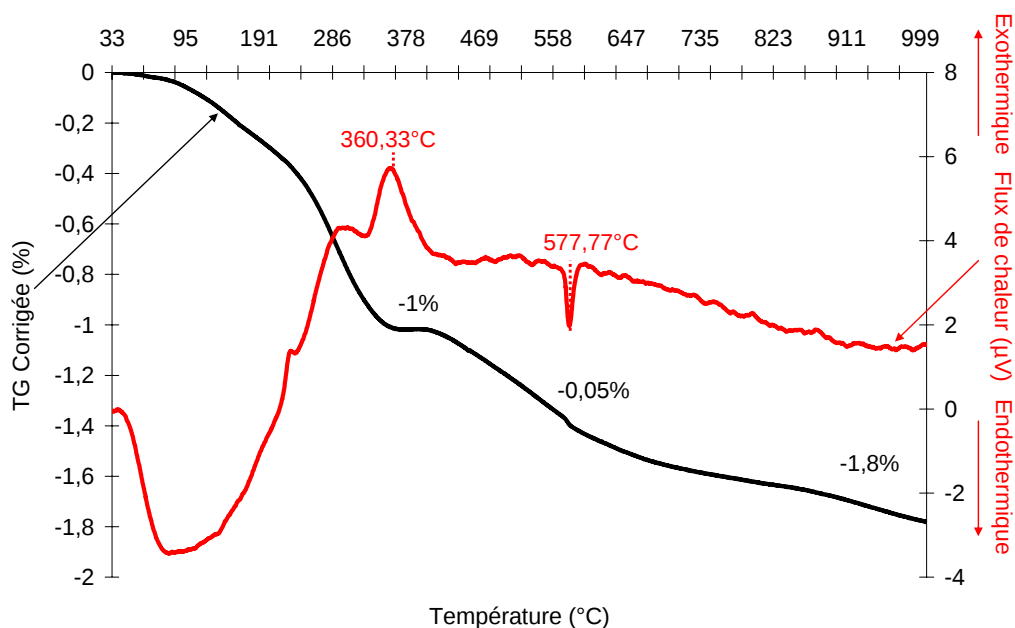


Figure II.14 : Courbe ATD/ATG du composé $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ sous air en fonction de la température.

Différents phénomènes peuvent être observés. Une première perte de masse de l'ordre de 1% est observée de l'ambiante à environ 400°C. Cette étape, endothermique dans un premier temps, devient exothermique autour de 334°C. Cette perte de masse peut correspondre au départ d'eau résiduelle voire d'hydroxydes présents dans le matériau. La perte de masse est ensuite continue de 400°C à 1000°C, température finale à laquelle le matériau n'est pas parfaitement stabilisé. Cette même perte de masse a été observée par E. Boehm [7] qui l'attribue à un échange d'oxygène entre le matériau et la phase gazeuse. La réversibilité de ce phénomène a effectivement été observée lors de la redescente en température avec une reprise en masse du composé. Ainsi, à 1000°C, le nickelate présente la composition $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4.084}$. Enfin, à 570°C, un phénomène de caractère endothermique couplé à une très faible perte de masse (0,05%) a été observé. La même observation a été réalisée par E. Boehm [7] pour le composé $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ vers 600°C. Ce phénomène a été attribué à un changement structural, d'une phase orthorhombique à une phase quadratique conformément aux travaux de Allançon et al. [8] sur le composé $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$.

II.4.2. Elaboration des pastilles.

Un second broyage par attrition à 1500 tr/min durant 2 h a permis de réduire la granulométrie de la poudre à 0,4 μm et d'accroître ainsi sa surface spécifique (7,34 m^2/g). Une étude dilatométrique de cette poudre pressée à 75 MPa a été réalisée afin de déterminer la température de frittage du matériau (figure II.15).

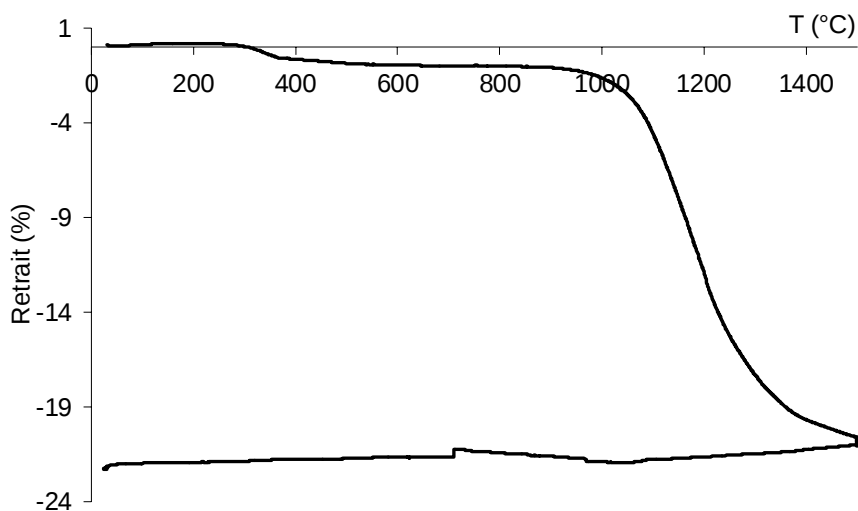


Figure II.15 : Courbe dilatométrique du composé $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$. Rampe de montée en température de 4°C par minute et palier de 15 minutes à 1500°C .

Après un premier retrait entre 100 et 300°C , le frittage débute vers 1000°C . A 1400°C , un retrait de 20% est obtenu. Ensuite, la densification se ralentit jusqu'à 1500°C où le matériau a atteint son retrait maximal. Un coefficient de dilatation thermique de l'ordre de $12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, a ensuite été mesuré pour la composition $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ par une seconde étude dilatométrique sur un échantillon densifié (figure II.16).

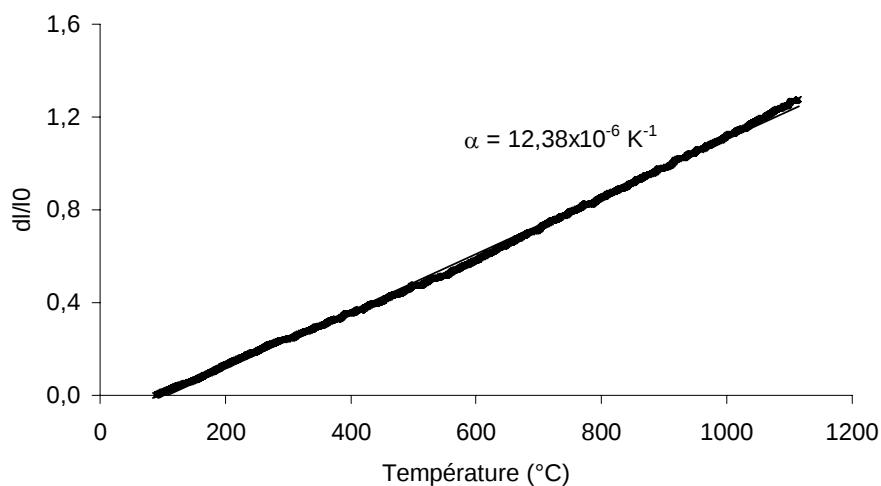


Figure II.16 : Mesure du coefficient de dilatation thermique de $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ entre 20 et 1200°C sous air.

Ce coefficient de dilatation thermique est proche de celui déterminé pour le composé $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($12,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) élaboré par voie nitrate-citrate par Boehm et al [6]. En revanche, il est supérieur à celui

de l'apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ ($9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), pouvant entraîner des problèmes de contraintes mécaniques dans les demi-cellules cathode/électrolyte.

II.4.3. Réactivité entre l'apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ et les nickelates $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$

Compte tenu de la courbe dilatométrique du composé $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$, une température de frittage comprise entre 1000 et 1300°C semble suffisante pour obtenir le dépôt de cathode poreux souhaité. La réactivité du composé avec l'apatite a été réalisée à une température intermédiaire de 1200°C. Un mélange 50/50 en masse de poudres de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ et $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$ a été traité thermiquement à 1200°C pendant 2 h sous air, palier généralement admis pour le frittage de la cathode. Des analyses X du mélange avant et après ce traitement thermique sont présentées sur la figure II.17.

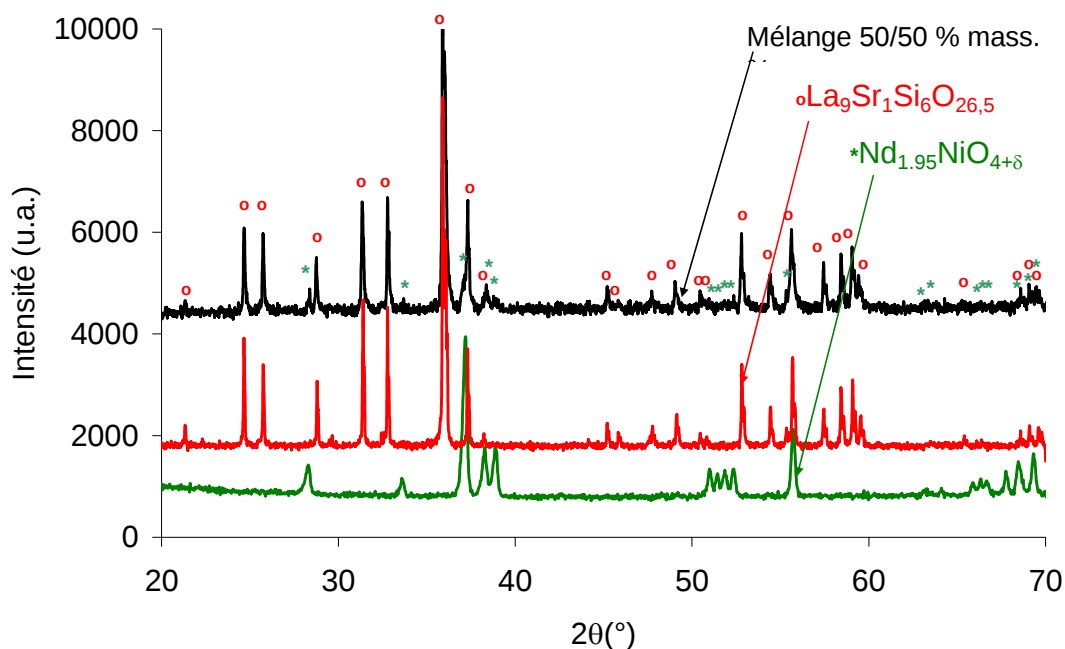


Figure II.17 : Diffractogramme d'un mélange 50/50 de poudres de $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$ et de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ traité thermiquement à 1200°C pendant 2 h. Analyse réalisée avec la raie $K\alpha_1$ du cobalt.

Aucune réactivité n'est observée entre les composés $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ et $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$ après un traitement thermique à 1200°C/2 h sous air.

II.4.4. Conclusion sur le composé $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$

Par synthèse à l'état solide, il a été possible d'élaborer le composé pur $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$. Le mode d'élaboration développé est simple et rapide puisqu'il ne requiert qu'un broyage par attrition des

précurseurs d'une durée d'1 heure et un chamottage de 2 heures à 1400°C, soit 2 étapes de synthèse contrairement aux multiples étapes décrites dans la littérature (chapitre I). Aucune réactivité n'a été observée entre les composés $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$ et $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ après un traitement thermique sous air à 1200°C pendant 2 heures.

II.5. Elaboration du matériau d'anode : cermet Ni- $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$.

Deux voies d'élaboration du cermet anodique Ni/ $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ ont été envisagées. Nous avons vérifié au préalable l'absence de réactivité entre l'oxyde de nickel et l'apatite. Un mélange de poudres 55% vol. de NiO et 45% vol. de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ a été traité thermiquement sous air à 1350°C pendant 2 h. Des analyses par diffraction des rayons X avec la raie $K\alpha_1$ du cuivre ont été réalisées sur ce mélange après traitement (figure II. 18).

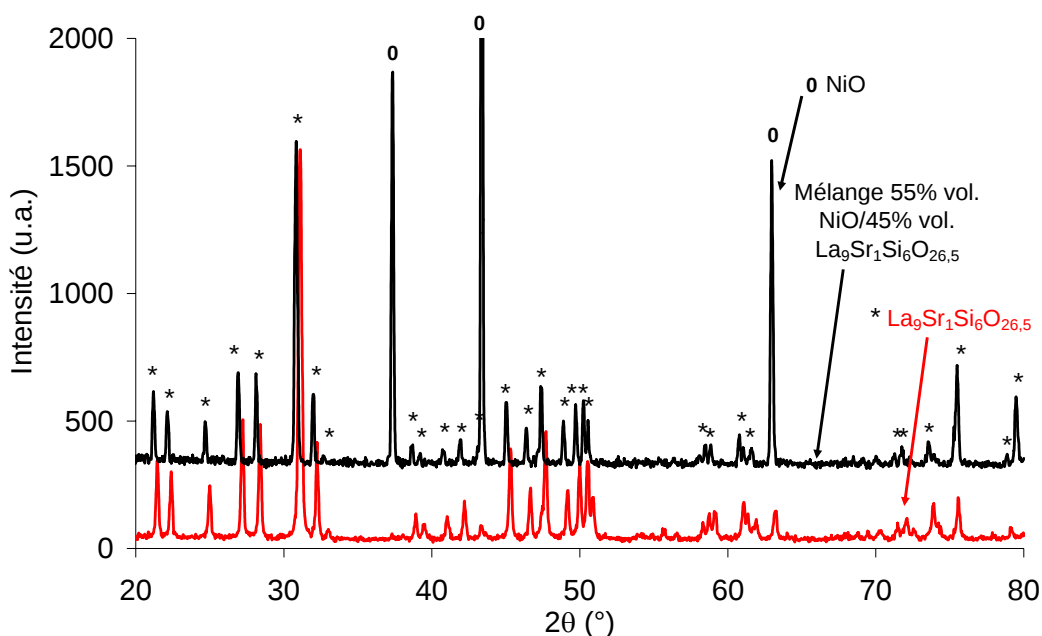


Figure II.18 : Diffractogramme d'un mélange de poudre de NiO et de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ après un traitement thermique sous air à 1350°C pendant 2 h.

Aucune nouvelle phase n'est apparue entre l'oxyde de nickel et la phase apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ après un traitement thermique à 1350°C pendant 2 h sous air. En revanche, on peut noter un léger décalage des raies de l'apatite vers les petits angles. Des études complémentaires sont nécessaires pour expliquer ce décalage qui pourrait être interprété comme une insertion du nickel dans la maille apatite. Pour éviter toute réactivité entre les phases apatite et NiO, les traitements thermiques n'excéderont pas 1300°C lors des différentes étapes d'élaboration du composite NiO/ $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$.

II.5.2.Elaboration par mélange de poudres : Voie A.

La voie A consiste :

- (1) à mélanger les poudres de NiO et de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$,
- (2) à les fritter sous air,
- (3) à réduire l'oxyde de nickel.

Différents précurseurs de NiO ont été envisagés afin d'observer l'influence de leurs propriétés microstructurales (granulométrie, surface spécifique, etc.) sur la microstructure du matériau d'anode. Leurs caractéristiques sont rassemblées dans le tableau II.7.

Fournisseur	Inco broyé	J.T. Baker	Cerac
Couleur	Noir	Vert	Vert
$\varnothing$ moyen (μm)	1,0	1,7	14,7
Surface spécifique (m^2/g)	73	3,7	0,4

Tableau II.7 : Caractéristiques des différentes poudres d'oxyde de nickel.

L'oxyde de nickel Inco a été broyé afin d'obtenir un diamètre moyen proche de celui de la poudre d'apatite ($\varnothing$ moyen = 1 μm). Cet oxyde de nickel de couleur noire n'est pas totalement oxydé contrairement aux oxydes de nickel J.T. Baker et Cerac. Des analyses MEB ont été réalisées sur ces trois oxydes de nickel (figure II.19).

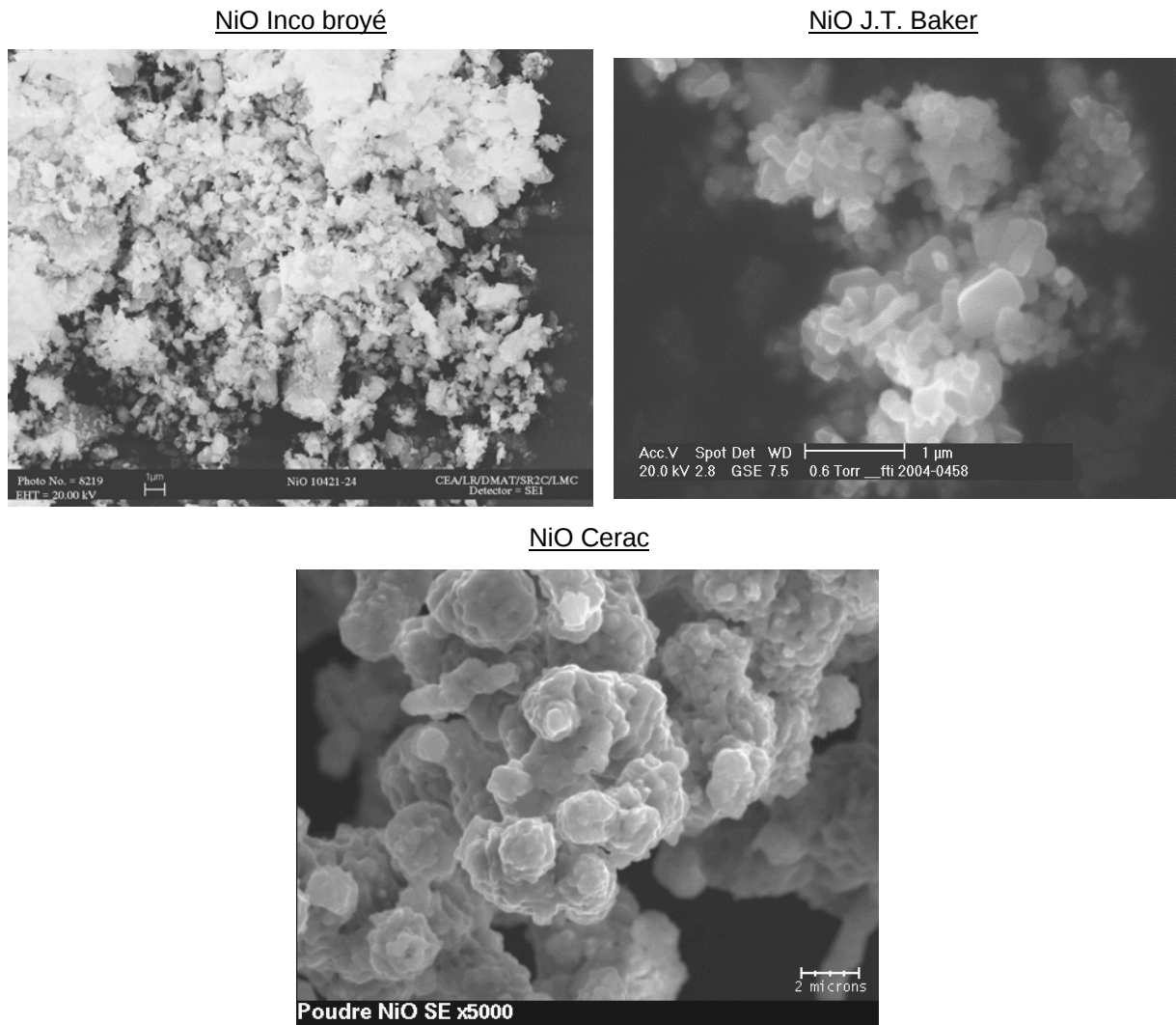


Figure II.19 : Micrographies MEB des différents oxydes de nickel utilisés.

Ces trois oxydes de nickel présentent des granulométries différentes. Le plus fin est l'oxyde de nickel Inco, le plus grossier est le NiO Cerac composé d'agglomérats durs. Le NiO J.T. Baker présente une granulométrie intermédiaire. Les valeurs de surface spécifique mesurées pour les NiO J.T. Baker et Cerac, en faisant l'hypothèse de particules sphériques, semblent confirmer ces tailles de grains. En revanche la surface spécifique élevée de l'oxyde de nickel Inco correspond des particules de très petite taille. Le diamètre moyen des particules peut être calculé à partir de la surface spécifique mesurée selon la relation :

$$d_{\text{moyen}} (\mu\text{m}) = 6/(S \times \rho) \quad (\text{II.1})$$

où S est la surface spécifique et ρ la masse volumique en g/m^3 . On obtient une taille de particules voisine de $150 \mu\text{m}$ qui montre que cet oxyde est fortement aggloméré.

Des pastilles de poudre de NiO ont été réalisées afin d'étudier le comportement dilatométrique de ces oxydes en fonction de leur granulométrie. Leurs courbes dilatométriques sont comparées à celle de l'électrolyte $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ (figure II.20).

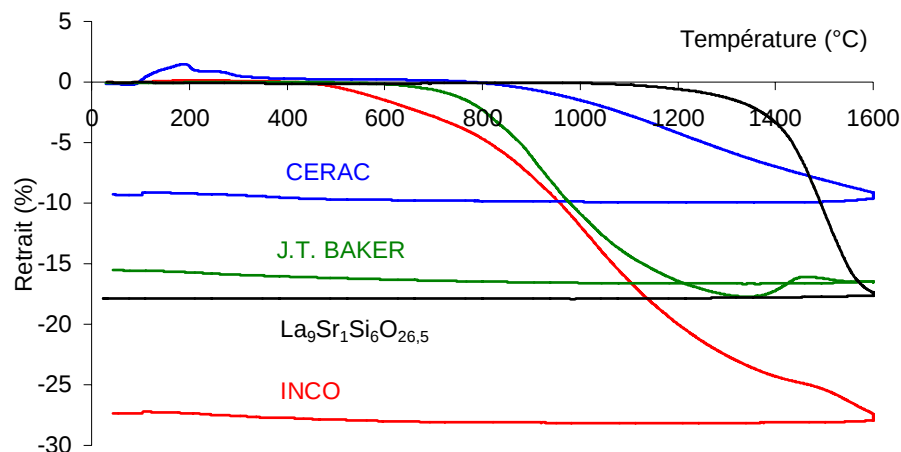


Figure II.20 : Courbes de dilatation sous air des oxydes de nickel Inco, J.T. Baker et Cerac comparées à celle de l'électrolyte $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$. Rampe de montée en température de 4°C par minute et palier de 15 minutes à 1600°C.

Le frittage de NiO est d'autant plus rapide que la granulométrie est fine. Ce frittage rapide conduit à un retrait important du matériau. Le NiO Inco (1 μm) commence à fritter vers 500°C et prend un retrait final de 27%. Le NiO J.T. Baker ($\approx 2 \mu\text{m}$) commence à fritter à 600°C et son retrait final n'est que de 15%. Enfin, le NiO Cerac ($\approx 15 \mu\text{m}$) ne débute son frittage que vers 800°C pour n'atteindre que 10% de retrait au maximum. Si l'on compare les comportements dilatométriques de ces différents oxydes de nickel avec celui de l'électrolyte $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$, on constate que leur frittage commence à des températures nettement inférieures (1100°C pour $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$). En revanche, l'oxyde de nickel J.T. Baker présente un retrait proche de celui de l'électrolyte. Il semble donc être le plus intéressant.

Des mélanges de poudres 53% vol. de NiO J.T. Baker et 37% vol. de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$, permettant d'obtenir après réduction un cermet composé de 40% vol. de Ni et 60% vol. de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$, ont été réalisés. Ce mélange de poudre a ensuite été mis en suspension et déposé par enduction centrifuge comme nous le verrons dans le chapitre III. Enfin, compte tenu des courbes dilatométriques et des analyses par DRX obtenues, la plage de température de frittage du composite NiO/ $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ se situe entre 1100 et 1300°C.

II.5.4. Elaboration par imprégnation d'une matrice poreuse d'électrolyte : Voie B.

La voie B décrite au chapitre I comprend deux étapes. La première est la réalisation d'une matrice poreuse de l'électrolyte en utilisant des porogènes. La seconde étape est l'imprégnation de cette

matrice par un sel de nickel. Deux porogènes ont été testés, le graphite et l'amidon de maïs dont les caractéristiques sont rassemblées dans le tableau II.8.

Porogène	Graphite	Amidon de maïs
Ø moyen (µm)	7,9	15,9
Surface spécifique (m ² /g)	13,6	0,4

Tableau II.8 : Caractéristiques des porogènes testés.

La figure II.21 présente les résultats des observations MEB de ces deux porogènes.

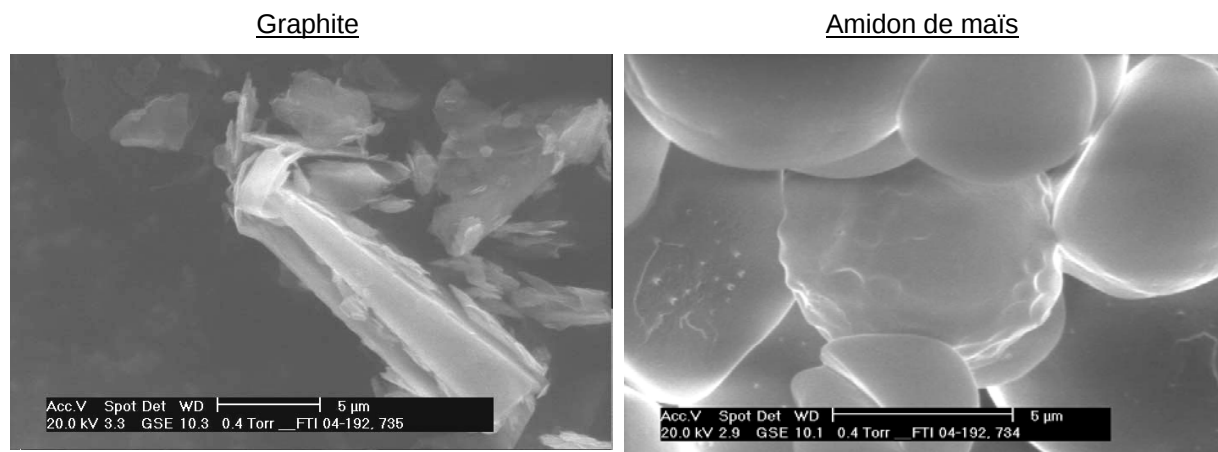


Figure II.21 : Observations MEB du graphite et de l'amidon de maïs testés comme porogènes.

Les particules de graphite sont anisotropes, sous forme de plaquettes, tandis que les particules d'amidon de maïs sont sphériques avec des contours bien définis. Ces deux géométries entraîneront des formes de pores différentes. Des mesures ATD/ATG ont été réalisées pour déterminer les températures de décomposition de ces deux matériaux (figure II.22).

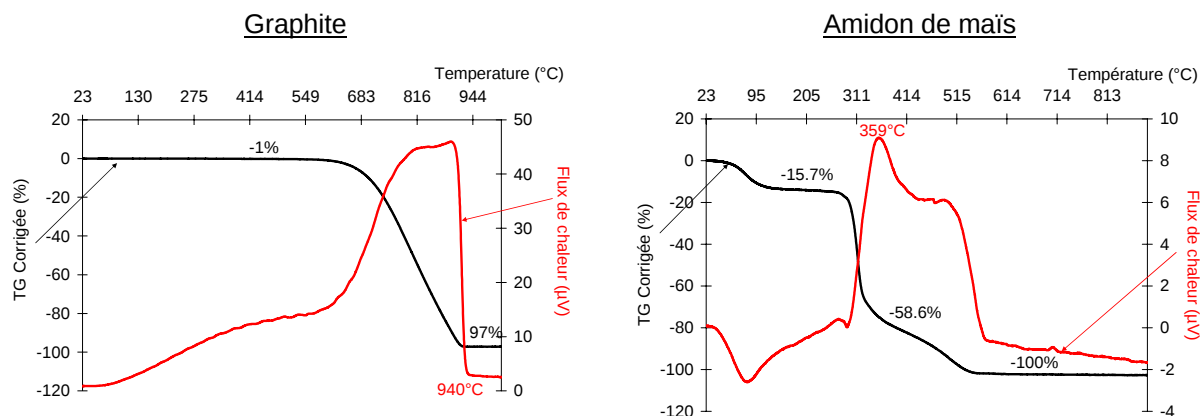


Figure II.22 : Courbes ATD/ATG sous air des poudres de graphite et d'amidon de maïs. Rampe de montée en température de 10°C par minute.

La décomposition du graphite commence vers 700°C mais elle n'est complète qu'au-delà de 950°C. L'amidon de maïs est, quant à lui, complètement éliminé dès 550°C. Compte tenu de la température de frittage élevée de l'apatite (1575°C), le graphite semble le plus approprié puisqu'il va permettre de maintenir le squelette poreux jusqu'à 950°C tandis que l'amidon de maïs décomposé à 500°C n'empêchera pas la densification de l'apatite.

Dans la suite de l'étude, le graphite a donc été choisi comme porogène. De la poudre de graphite a alors été mélangée avec de la poudre de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$. Ce mélange a été pressé uniaxialement à 75 MPa puis fritté selon le cycle de la figure II.23.

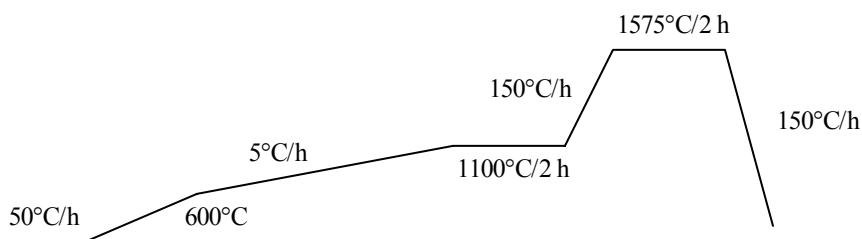


Figure II.23 : Cycle de frittage utilisé pour les pastilles graphite/apatite (30/70 % mass.).

Une rampe de montée en température très lente est nécessaire pour éviter toute fissuration du matériau liée à la décomposition du graphite.

Trois teneurs en graphite ont été étudiées, 10, 20 et 30% en masse. La détermination du pourcentage de porosité obtenu pour les différentes pastilles a été réalisée par la méthode d'Archimède. A partir de la densité théorique du composé $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$, il a également été possible de déterminer le pourcentage de porosité ouverte des échantillons (tableau II.9).

% mass. de graphite	10%	20%	30%
% vol. de graphite	21%	43%	56%
Porosité totale (%)	4,7	33,4	59,9
Porosité ouverte (%)	0,3	31,9	58,8

Tableau II.9 : Porosité totale et fermée en fonction de la teneur en graphite des échantillons.

Conformément à l'étude bibliographique réalisée sur le cermet Cu/YSZ du chapitre I, une porosité voisine de 60% est nécessaire pour avoir une porosité interconnectée permettant une imprégnation à cœur de la matrice poreuse. 30% en masse de graphite sont nécessaires pour obtenir ce taux de porosité. L'observation par MEB de la tranche de la pastille contenant 30% en masse de graphite après un frittage à 1575°C est fournie sur la figure II.24.

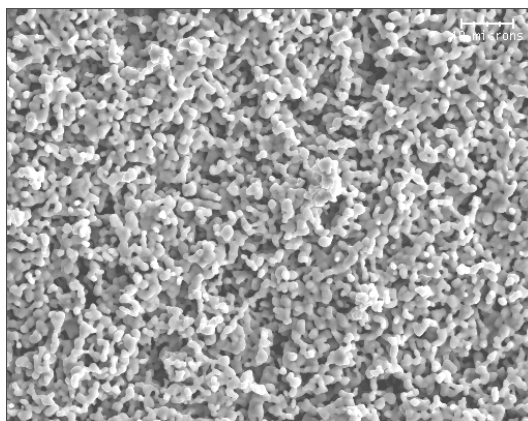


Figure II.24 : Cliché obtenu par MEB d'une pastille de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ contenant 30 % en masse de graphite avant frittage.

La porosité obtenue est répartie uniformément dans l'ensemble de la pastille. Comme le montre le cliché obtenu par MEB, cette porosité est parfaitement interconnectée et ouverte.

Après obtention de la matrice céramique poreuse à 60% en volume, celle-ci est imprégnée avec un sel de nickel. Trois sels de nickel ont été envisagés : le nitrate de nickel, l'acétate de nickel et le formate de nickel. Le pH de leur solution concentrée dans l'eau est donné dans le tableau II.10.

Sel	Formule chimique	pH
Nitrate de nickel	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	2
Acétate de nickel	$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	6
Formate de nickel	$\text{Ni}(\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6

Tableau II.10 : Sels de nickel envisagés pour l'imprégnation.

Des études du comportement de l'apatite en fonction du pH ont révélé une tendance à la décomposition pour des pH inférieurs à 5. De ce fait, le nitrate de nickel présentant un pH de 2 en solution aqueuse n'a pas été utilisé. Compte tenu de la nécessité d'introduire au moins 15% vol. de nickel dans l'anode (cf. chapitre I), l'acétate permet de réduire le nombre d'imprégnations requises puisque sa solubilité est deux fois plus importante que celle du formate de nickel. Des analyses ATD/ATG ont été réalisées sur celui-ci pour déterminer sa température de décomposition et observer les différentes étapes du processus de décomposition (figure II.25).

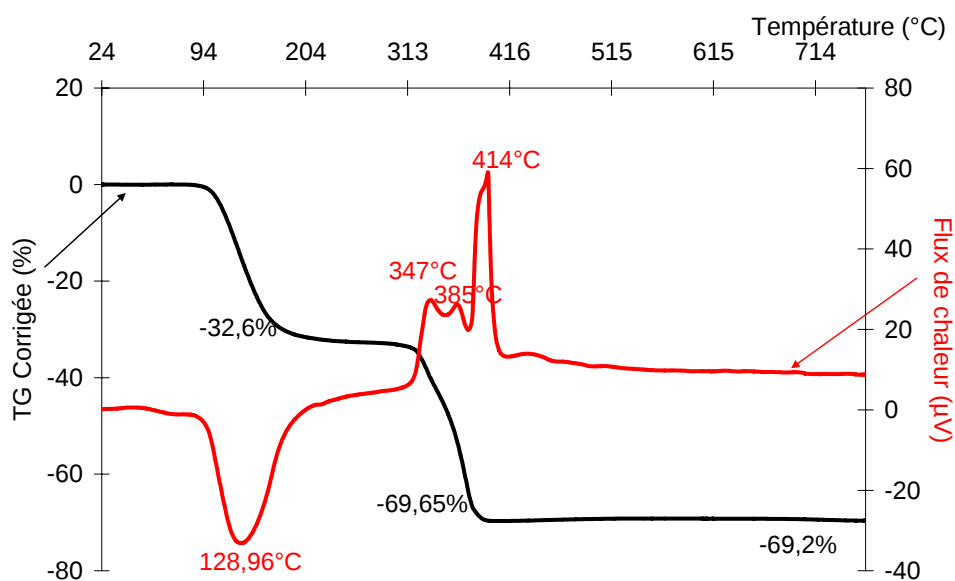


Figure II.25 : Courbe ATD/ATG sous air de l'acétate de nickel. Rampe de montée en température de 10°C par minute.

L'acétate de nickel sous sa forme standard se présente sous une forme tétrahydratée. Le schéma de dégradation est alors le suivant :

Acétate tétrahydraté → acétate anhydre → oxyde de nickel NiO.

Les masses molaires de ces différents composés sont respectivement 248,86 ; 176,80 et 74,70 g/mol. L'acétate de nickel est stable jusqu'au environ de 90°C puis deux pertes de masse successives

sont observées. La première est associée à un pic de caractère endothermique centré sur 129°C aboutissant à un palier de stabilité autour de 250°C (-32,6%). Les pics ATD exothermiques associés à la deuxième étape de dégradation montrent l'importance de la combustion même si on distingue une convolution avec sans doute deux pics de caractère endothermique. La perte de masse finale mesurée entre 400°C et 700°C est de l'ordre de 69%. Le tableau II.11 compare les pertes de masse mesurées et les pertes de masse théoriques fonction de l'hypothèse initiale d'évolution.

	Déshydratation	Transformation en NiO
Pertes mesurées (%)	32,6	69,2
Pertes théoriques (%)	28,96	69,98

Tableau II.11 : Pertes de masse mesurées et théoriques de l'acétate de nickel en fonction de la température.

Il est possible que les groupements acétate de surface soit hydrolysés durant la déshydratation de l'acétate de nickel. Ceci entraîne l'apparition d'acide acétique dans la phase gazeuse et génère donc de l'acétate de nickel basique $(1-x)\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{Ni}(\text{OH})_2$. Sa présence peut expliquer les différences observées. Compte tenu des mesures ATD/ATG obtenues, on peut considérer que les acétates sont totalement éliminés à 500°C. La matrice poreuse d'apatite précédemment réalisée sera donc imprégnée par une solution aqueuse concentrée d'acétate de nickel jusqu'à obtention d'au moins 20% en volume de nickel dans le cermet. Un traitement thermique à 500°C permet d'éliminer les molécules d'acétate et d'obtenir le composite $\text{NiO}/\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ qui sera ensuite réduit sous Ar/H_2 (5% vol.).

II.5.5. Conclusion sur le matériau d'anode $\text{NiO}/\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$.

Deux voies d'élaboration ont été étudiées pour l'anode. Ces deux voies se distinguent entre autre par des températures d'élaboration différentes. Avec la voie A, les comportements dilatométriques proches de l'apatite et du NiO J.T. Baker permettent d'envisager la réalisation de couches minces du composite $\text{NiO}/\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$. Des températures de frittage inférieures à 1300°C ont été retenues pour le composite permettant de limiter une éventuelle diffusion du nickel dans l'apatite. Avec la voie B, une matrice d'apatite poreuse à hauteur de 60% en volume a pu être obtenue avec 30% en masse de graphite. L'utilisation d'acétate de nickel pour introduire 20% en volume de nickel dans l'anode évite toute réactivité puisque le traitement thermique utilisé n'excède pas 500°C.

II.6. Conclusion.

A l'issue de ces différentes étapes de synthèse par voie solide, différents résultats sont mis en avant :

- ✓ Des pastilles denses à 98% de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ ont été obtenues après un frittage à 1575°C de la poudre obtenue par réaction à l'état solide. Bien que les diffractogrammes ne présentent pas de phases secondaires, des inclusions d'une phase riche en lanthane et en oxygène de type La_2O_3 ont été observées par analyses par MEB dans la matrice dense d'apatite. Nous verrons dans le chapitre IV l'impact de sa présence sur les propriétés de conduction de cet électrolyte.
- ✓ Le composé $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$ a été obtenu de manière parfaitement pure par voie solide. Aucune réactivité n'a été observée entre ce composé et l'apatite permettant d'envisager la réalisation de demi-cellules $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}/\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$.
- ✓ Deux voies d'élaboration ont été étudiées pour l'anode. Chacune de ces deux méthodes offre des avantages, selon certains aspects, mais présente également ses propres inconvénients en termes de reproductibilité, contrôle de la microstructure, simplicité, réactivité et vieillissement des matériaux comme présentés dans le tableau II.12.

	Voie A	Voie B
<u>Avantages</u>	- Simplicité d'élaboration compte tenu du frittage simultané des deux phases NiO et apatite	- Frittage individuel des deux phases permettant d'éviter leur réactivité chimique, - Très bonne adhérence entre l'anode et l'électrolyte puisque la matrice poreuse d'apatite est frittée à la même température que l'électrolyte dense, - Augmentation de la surface réactionnelle compte tenu de la faible granulométrie des particules de nickel imprégnées, - Simplicité de changement du métal catalyseur permettant un fonctionnement sous d'autres gaz (CH₄, CO, ...)
<u>Inconvénients</u>	- Modification des différentes étapes d'élaboration en fonction du métal choisi (Cu, Ni, CeO₂, ...), - Risque de réactivité chimique entre les matériaux compte tenu des températures de frittage élevées, - Difficultés d'optimisation de la répartition des phases apatite et NiO permettant la percolation du nickel tout en évitant son agglomération.	- Optimisation du réseau poreux de la matrice d'électrolyte plus complexe, - Nombre d'imprégnations pour atteindre le pourcentage de nickel requis

Tableau II.12 : Avantages et inconvénients des deux techniques proposées pour l'élaboration du cermet Ni-La₉Sr₂Si₆O_{26.5}.

Ces matériaux d'électrodes, cathode et anode ont ensuite été mis en forme par enduction centrifuge sur le substrat dense d'électrolyte (cf. chapitre III). Des cellules symétriques cathode/électrolyte/cathode et anode/électrolyte/anode ont ainsi été réalisées.

Références

1. S. Beaudet-Savignat, A. Lima, C. Barthet et A. Henry, *SOFC VIII*, Ed. S.C. Singhal et M. Dokiya, Pennington, PV 2003-07, p.372, (2003).
2. J. Sansom, *Solid State Ionics*, **139**, p.205, (2001).
3. A. Shaula, V.V. Kharton, J.C. Waerenborgh, D.P. Rojas, E.V. Tsipis, N.P. Vyshatko, M.V. Patrakeev et F.M.B. Marques, *Material Research Bulletin*, **39**, p.763, (2004).
4. V.V. Kharton, A.L. Shaula, M.V. Patrakeev, J.C. Waerenborgh, D.P. Rojas, N.P. Vyshatko, E.V. Tsipis, A.A. Yaremchenko et F.M.B. Marques, *Journal of The Electrochemical Society*, **151**, p.A1236, (2004).
5. S. Celerier, Thèse, Université de Toulouse III, (2005).
6. E. Boehm, J.M. Bassat, P. Dordor, F. Mauvy, J.C. Grenier et P. Stevens, *Solid State Ionics*, **176**, p.2717, (2005).
7. E. Boehm, Thèse, Université de Bordeaux I, (2002).
8. C. Allançon, J. Rodriguez-Carjaval, M.T. Fernandez-Diaz, P. Odier, J.-M. Bassat, J.-P. Loup et J.L. Martinez, *Z. Phys.*, **B 100**, p.85, (1996).

Chapitre III : Mise en forme des électrodes

Chapitre III

Mise en forme des électrodes.

III.1. Introduction.	72
III.2. L'enduction centrifuge.....	73
III.3. Elaboration des barbotines des matériaux d'électrodes.....	74
III.3.1. La barbotine « cathodique » ($\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$).	74
III.3.2. La barbotine « anodique » ($\text{NiO-La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$, voie A).....	75
III.3.3. La barbotine « anodique » (graphite- $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$, voie B).....	76
III.4. Réalisation des dépôts d'électrode.	77
II.4.1. Caractérisations physico-chimiques des demi-cellules.	78
IV.4.1.a. Demi-cellule cathode/électrolyte.	78
IV.4.1.b. Demi-cellule anode/électrolyte.	81
III.5. Conclusion.....	88

III.1. Introduction.

Ce chapitre est dédié aux travaux sur la mise en forme et sur la caractérisation des propriétés physico-chimiques des couches minces des matériaux d'électrode.

La première partie est consacrée à la description du principe d'enduction centrifuge, utilisée pour réaliser des couches minces des matériaux d'électrode.

La deuxième partie présente le protocole expérimental mis au point pour la réalisation des couches minces de $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$, du composite $\text{NiO-La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ obtenu avec la voie A et de la matrice poreuse graphite- $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ (voie B) par la méthode d'enduction centrifuge. Celui-ci comprend :

- l'élaboration de suspensions stables des différents matériaux céramiques (barbotines),
- l'étude des paramètres de l'appareil d'enduction centrifuge,
- l'optimisation du frittage des couches réalisées.

L'optimisation de ces trois étapes doit répondre au cahier des charges des matériaux d'électrodes qui exige des couches d'épaisseur contrôlée, adhérentes, non fissurées et poreuses.

III.2. L'enduction centrifuge comme méthode de dépôt.

L'enduction centrifuge est un procédé de mise en forme de couches minces utilisant la force centrifuge [1]. Il permet de déposer un matériau en suspension dans un solvant sur un substrat. Cette suspension appelée barbotine dans le cas des céramiques est déposée sur un substrat et la rotation de celui-ci entraîne l'étalement du liquide. L'épaisseur du dépôt est contrôlée par différents paramètres tels que la viscosité de la barbotine, la vitesse de rotation du support et la durée de la rotation. La figure III .1 décrit les différentes étapes du procédé d'enduction centrifuge.

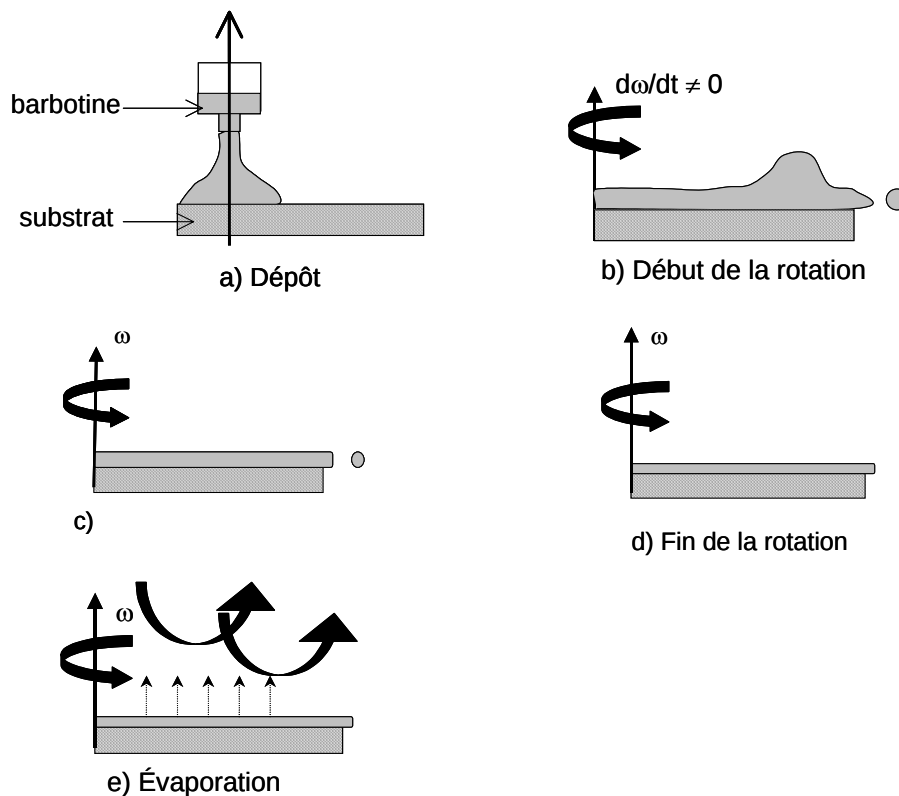


Figure III.1 : Schéma de principe de l'enduction centrifuge.

Dans l'étape a), la barbotine est déposée manuellement à l'aide d'une pipette avant la mise en rotation du substrat. Celui-ci est alors progressivement accéléré jusqu'à atteindre la vitesse consigne (étape b). Lors de cette accélération, une partie du fluide est expulsée et l'épaisseur du dépôt diminue. Le substrat tourne à une vitesse constante (étape c), jusqu'à stabilisation de l'épaisseur (étape d). Enfin, le solvant est évaporé (étape e). L'appareil utilisé dans cette étude est le modèle G3P Desk Top Precision commercialisé par Cookson Electronics.

La première étape pour la réalisation des dépôts de cathode et d'anode est donc l'élaboration des barbotines de ces matériaux.

III.3. Elaboration des barbotines des matériaux d'électrodes.

La barbotine se compose de la poudre céramique, d'un solvant et d'un dispersant.

- La poudre

Différents paramètres doivent être contrôlés tels que la taille des particules et la surface spécifique de la poudre. Une surface spécifique élevée favorise l'agglomération et la sédimentation de la poudre.

- Le solvant

Le solvant assure la solubilisation des différents constituants et participe à la dispersion de la poudre. Différents solvants peuvent être utilisés tels que l'eau ou des produits organiques (méthyle-éthyle-cétone, éthanol, terpinéol, etc.). Le solvant utilisé dans notre étude est le terpinéol car sa température d'évaporation élevée (220°C) ralentit le séchage de la barbotine lors des différentes étapes du dépôt. Il est parfois additionné d'éthanol pour diminuer la viscosité de la suspension.

- Le dispersant

Il assure la dispersion des poudres céramiques dans le solvant. La poudre se disperse de telle sorte que les particules solides la constituant sont séparées par des forces répulsives. Deux mécanismes permettent de maintenir les particules suffisamment éloignées :

- La stabilisation électrostatique consiste à former une double couche électrique autour des particules dans un solvant polaire. Elle est régie par le potentiel de surface des particules et par l'épaisseur de cette couche (formée par l'interaction d'ions avec la surface chargée).
- La stabilisation stérique est assurée par l'adsorption de chaînes polymériques à la surface des particules. L'efficacité de cette stabilisation dépend de l'accrochage des molécules sur la surface des particules et de l'encombrement du dispersant dans le solvant.

Les dispersants cumulant ces deux types de stabilisation sont en général des esters phosphoriques tel que le Beycostat 213 (CECA S.A.) qui a été utilisé dans cette étude.

III.3.1. La barbotine « cathodique » ($Nd_{1,95}NiO_{4+\delta}$).

La barbotine cathodique se compose de la poudre céramique de $Nd_{1,95}NiO_{4+\delta}$, de solvant (mélange d'éthanol et de terpinéol) et de Beycostat 213. Dans un premier temps, les quantités de

poudre et de solvant ont été déterminées afin d'obtenir une barbotine suffisamment chargée. Un rapport massique poudre sur solvant de 70/30 a été choisi.

Le pourcentage massique de dispersant a ensuite été optimisé par mesure de la viscosité de la suspension à une vitesse de 150 tr/min avec un gradient de cisaillement de 180 s^{-1} , figure III. 2.

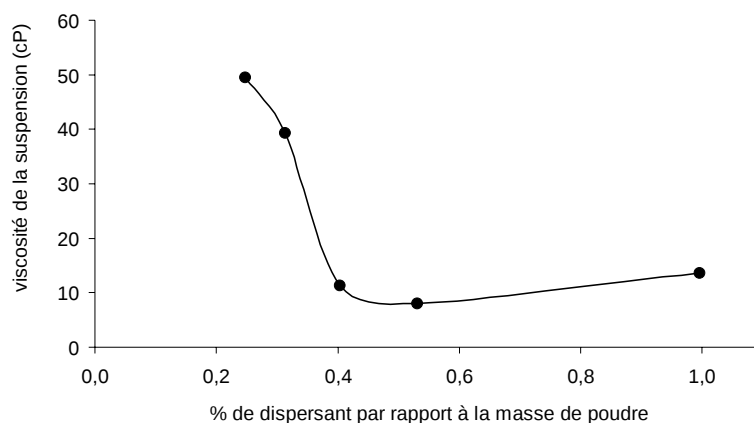


Figure III.2 : Mesure de la viscosité d'une suspension de poudre de $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$ en fonction du pourcentage massique de dispersant (CP213).

Une teneur de 0,4g de dispersant pour 100g de poudre de nickelate est nécessaire pour stabiliser la suspension. La viscosité de la barbotine est alors de l'ordre de 10 cPoises. Finalement, la barbotine se compose de la poudre de nickelate, d'un mélange de solvants (éthanol et terpinéol) et de dispersant dans les proportions indiquées au tableau III.1.

% mass. de $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$	% mass. de dispersant	% mass. de terpinéol	% mass. d'éthanol
67,4	0,4	17,4	14,8

Tableau III.1 : Composition de la barbotine cathodique.

III.3.2. La barbotine « anodique » ($\text{NiO-La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$), voie A.

La réalisation de la barbotine « anodique » s'est déroulée suivant la même procédure, détermination du taux de charge et du pourcentage de dispersant (cf. figure III.3).

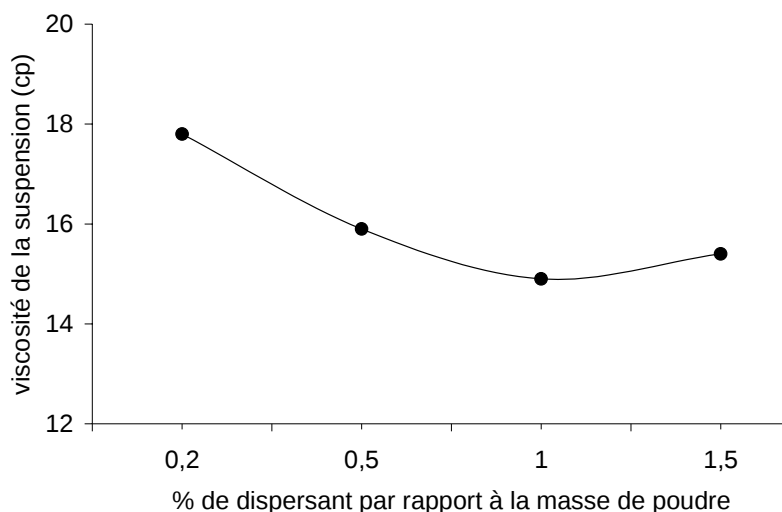


Figure III.3 : Mesure de la viscosité d'une suspension du mélange de poudres $\text{NiO-La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ en fonction du pourcentage massique de dispersant (CP213).

1% en masse de dispersant est nécessaire pour stabiliser la suspension. Finalement, la barbotine anodique issue de la voie A se compose de la poudre composite $\text{NiO-La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$, d'un mélange de terpinéol et d'éthanol et de Beycostat 213 comme dispersant. Le tableau III.2 présente sa formulation.

	$\text{NiO/ La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$
% mass. du mélange $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}/\text{NiO}$	70,2
% mass. de terpinéol	13,1
% mass. d'éthanol	15,7
% mass. de dispersant	1,0

Tableau III.2 : Formulation de la barbotine anodique de la voie A.

Le taux de dispersant requis dépend directement de la granulométrie des poudres de NiO et d'apatite. Il est donc important de maîtriser le mode d'élaboration de l'apatite pour travailler toujours avec la même granulométrie.

III.3.3. La barbotine « anodique » (graphite- $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$), voie B.

Avec la voie B, il est nécessaire de réaliser une couche poreuse du matériau d'électrolyte en utilisant du graphite comme porogène. L'élaboration d'une barbotine de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ a tout d'abord été réalisée sans porogène puis la teneur en porogène désirée a été introduite par substitution à la

poudre d'apatite. Cette substitution n'engendre aucune modification des teneurs des autres ajouts organiques [2]. La formulation de la barbotine d'apatite est donnée dans le tableau III.3.

% mass. de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ ou d'un mélange $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ /graphite	% mass. de dispersant	% mass. de terpinéol	% mass. d'éthanol
76,4	0,69	12,2	10,7

Tableau III.3 : Composition de la barbotine de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ /graphite de la voie B.

Les taux de charge étant du même ordre de grandeur quelle que soit la nature des barbotines, leur viscosité est comprise entre 10 et 15 cP pour une vitesse de rotation de 150 tr/min et un gradient de cisaillement de 180 s^{-1} .

Les barbotines ainsi réalisées et optimisées ont ensuite été déposées par enduction centrifuge sur le substrat dense d'électrolyte selon la méthode décrite sur la figure III.1.

III.4. Réalisation des dépôts d'électrode.

Des études ont été menées pour déterminer la vitesse de rotation de l'appareil permettant d'obtenir des dépôts réguliers et non fissurés. La plage de vitesses de rotation étudiée se situe entre 1000 et 2000 tr/min. Des vitesses de rotation inférieures ou supérieures entraînent des fissures dans les dépôts. Pour les trois vitesses testées (1000, 1500 et 2000 tr/min). Des observations au microscope optique de la tranche et de la surface des demi-cellules ont permis d'estimer l'épaisseur et l'homogénéité des dépôts obtenus. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III.4.

Vitesse (tr/min)	Epaisseur (μm)	Homogénéité
1000	20	Délaminage des bords du dépôt
1500	15	Homogène
2000	10	Homogène

Tableau III.4 : Estimation de l'épaisseur et de l'homogénéité des dépôts en fonction de la vitesse de rotation de l'appareil.

Bien que l'épaisseur de 20 μm obtenue pour une rotation à 1000 tr/min soit la plus intéressante pour l'application envisagée, le délaminage des bords du dépôt n'est pas satisfaisant. En revanche, à 1500 tr/min, le dépôt est homogène et son épaisseur de 15 μm reste satisfaisante.

Le cycle de rotation retenu pour la mise en forme des électrodes par enduction centrifuge est le suivant :

- rampe de montée : 0 à 1500 tr/min en 20 secondes,
- palier : 30 secondes à 1500 tr/min,
- rampe de descente : 1500 à 0 tr/min en 20 secondes.

Après réalisation d'un dépôt d'électrode de part et d'autre de la pastille dense d'électrolyte, les cellules symétriques obtenues sont frittées sous air pendant 2 heures à différentes températures. Les gammes de températures étudiées pour la cathode et l'anode ont été déterminées à partir des courbes de retrait déterminées par dilatométrie de ces deux matériaux, présentées au chapitre II. Pour chaque température de frittage, la demi-cellule considérée électrode/électrolyte sera nommée comme indiqué dans le tableau III.5 dans la suite de l'étude.

T. frittage (°C)	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1575
Nd_{1,95}NiO_{4+δ}	CAT10	CAT11	CAT12	CAT13			
NiO/La₉Sr₁Si₆O_{26,5} (Voie A)		ANO 211	ANO 212	ANO 213			
Gr/La₉Sr₁Si₆O_{26,5} (Voie B)							MAT

Tableau III.5 : Appellation des demi-cellules électrode/électrolyte étudiées en fonction de la température de frittage du dépôt d'électrode.

La microstructure des cellules symétriques obtenues a été observée par MEB. Des analyses par microsonde de Castaing ont également été réalisées pour observer une éventuelle diffusion entre les matériaux d'électrolyte, de cathode et d'anode.

III.4.1. Caractérisations physico-chimiques des demi-cellules.

III.4.1.a. Demi-cellule cathode/électrolyte.

Des observations par MEB ont été réalisées sur la tranche de demi-cellules CAT10, 11, 12 et 13 et sont présentées sur la figure III.4.

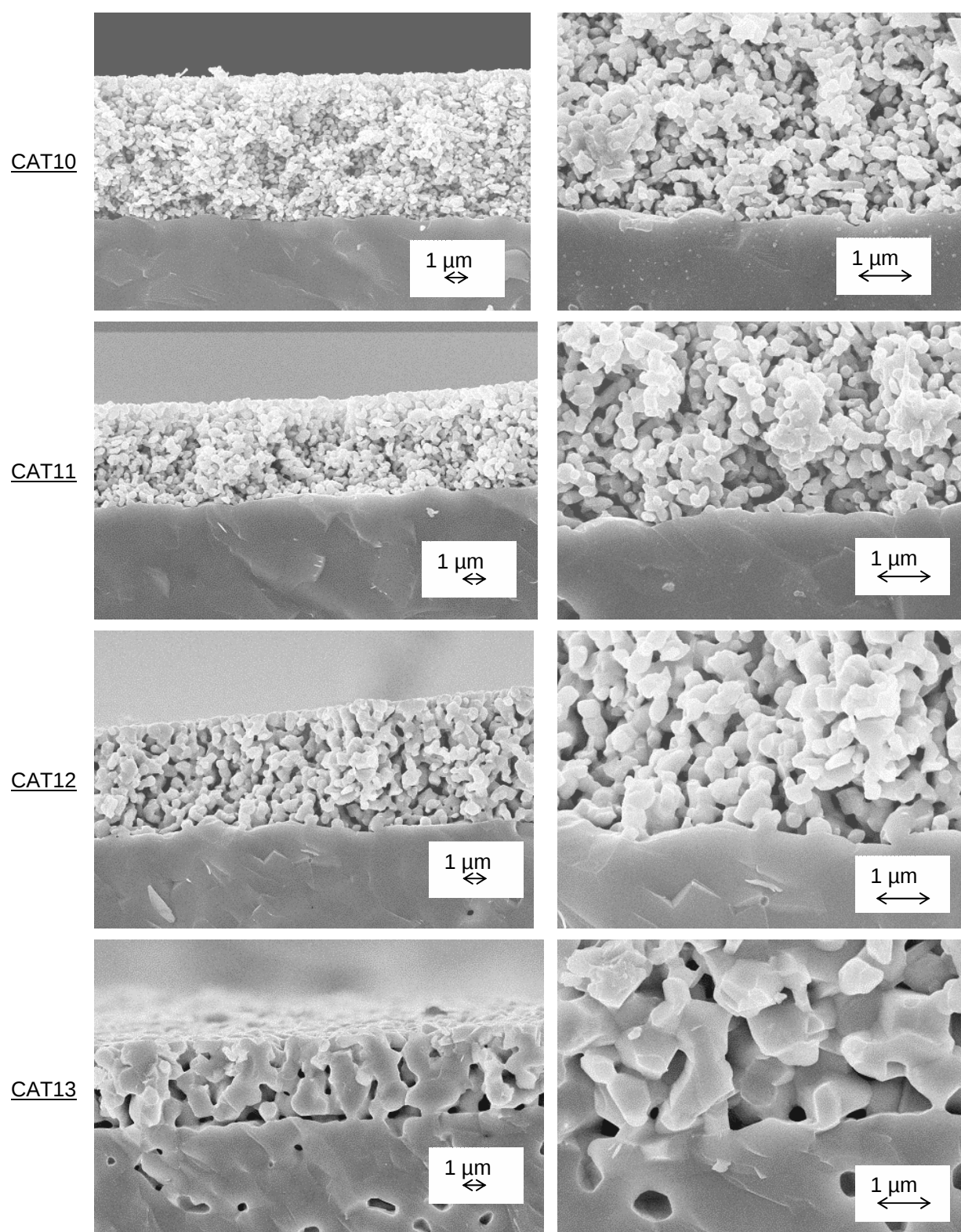
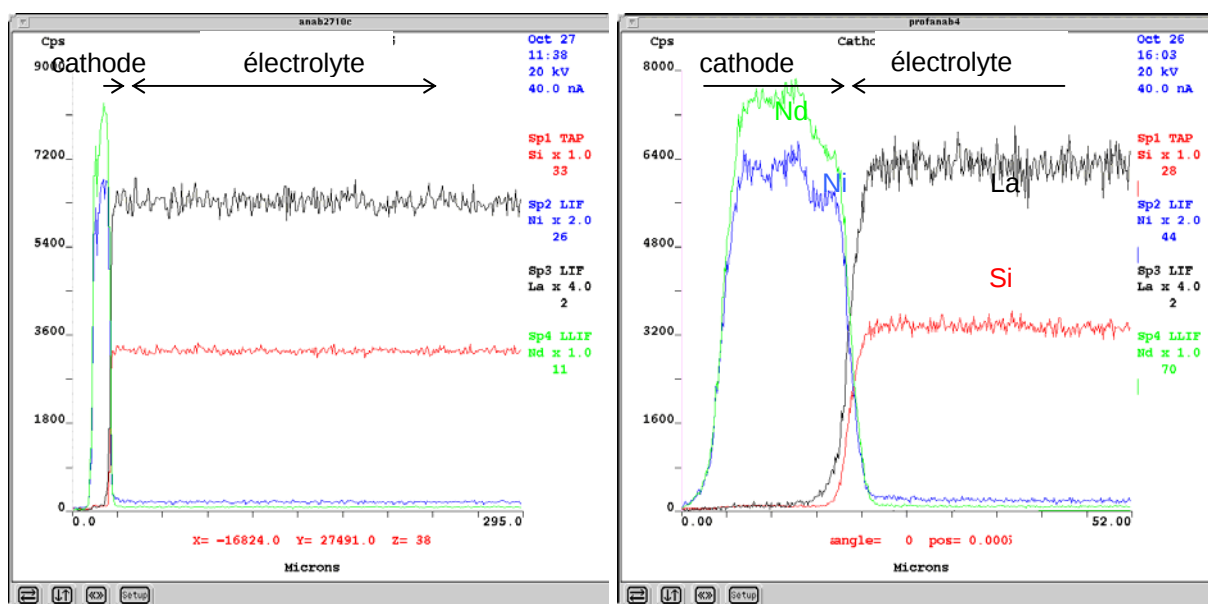


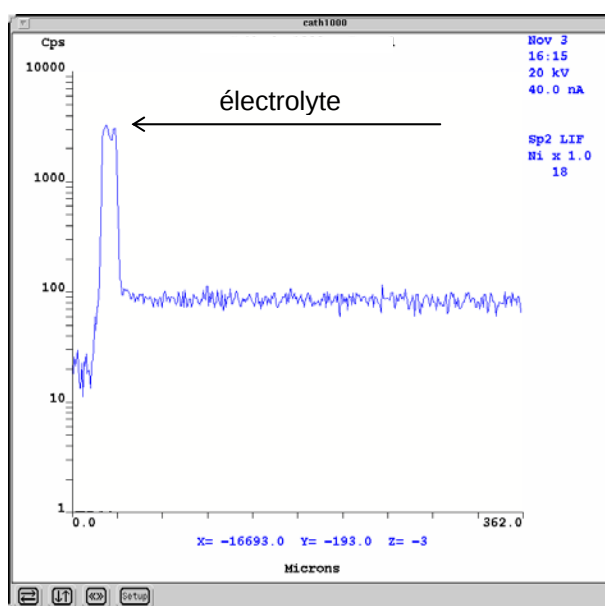
Figure III.4 : Observations MEB de la tranche de demi-cellules cathode/électrolyte frittées à 1000, 1100, 1200 et 1300°C pendant 2 heures (CAT10, 11, 12 et 13).

Les dépôts obtenus par enduction centrifuge sont d'épaisseur contrôlée, voisine de 10 μm . Ces dépôts sont homogènes et réguliers sur l'ensemble du substrat. En fonction de la température de frittage, l'adhérence des dépôts est variable. La demi-cellule frittée à 1000°C (CAT10) ne présente que quelques points d'accroche entre le dépôt de $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$ et l'apatite. Les particules de nickelate commencent à fritter et présentent une taille de grain proche de celle de la poudre. Ce frittage se poursuit à 1100°C et 1200°C avec l'apparition de points d'accroche plus nombreux. A 1200°C, le frittage des particules de cathode s'accélère. Cela se traduit par un grossissement des grains de nickelate entraînant une diminution de la porosité du dépôt. Enfin, à 1300°C, le dépôt est densifié à 70% avec des zones totalement denses ne permettant pas le passage des gaz. La température de frittage des dépôts répondant le mieux en terme d'accroche et de porosité est comprise entre 1100 et 1200°C.

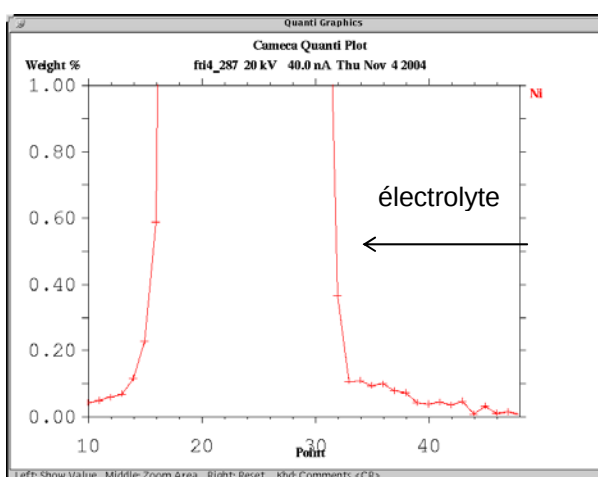
La compatibilité chimique entre les nickelates et l'apatite a été vérifiée sur les demi-cellules ainsi réalisées. Des profils de diffusion des différents éléments constitutifs de la cathode et de l'électrolyte ont été suivis par microsonde de Castaing sur une demi-cellule frittée à 1200°C/2 heures (figure III.7). Les éléments étudiés sont le lanthane et le silicium pour l'apatite ; le nickel et le néodyme pour le nickelate. Les résultats sont présentés sur la figure III.5.



a) Profil de diffusion de Ni, Nd, La et Si



b) Profil qualitatif de Ni



c) Profil quantitatif de Ni

Figure III.5 : Analyse par micro-sonde de Castaing des profils de diffusion des différents éléments constitutifs de l'apatite et du nickelate.

Les profils de diffusion des différents éléments dans la demi-cellule cathodique nickelate/apatite ne semblent pas mettre en évidence d'inter-diffusion d'éléments. Aucune diffusion de Ni n'est mise en évidence sur le profil qualitatif enregistré puisque le signal du nickel diminue de façon brutale à l'interface cathode/électrolyte (figure III.5.b). Le profil quantitatif (figure III.5.c) indique la présence de nickel dans l'apatite à hauteur de 0,1% massique au niveau de l'interface avec la cathode de nickelate. Ce qui correspond à la zone d'accroche de la cathode sur l'électrolyte.

Comme pour la demi-cellule cathode/électrolyte, les mêmes observations par MEB et par microsonde de Castaing ont été réalisées avec la demi cellule anode/électrolyte.

III.4.1.b. Demi-cellule Anode/Electrolyte.

Voie A : Composite $\text{NiO}/\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$.

La figure III.6 présente les observations par MEB réalisées sur la tranche du dépôt ANO 212 fritté à 1200°C pendant 2 h.

ANO212

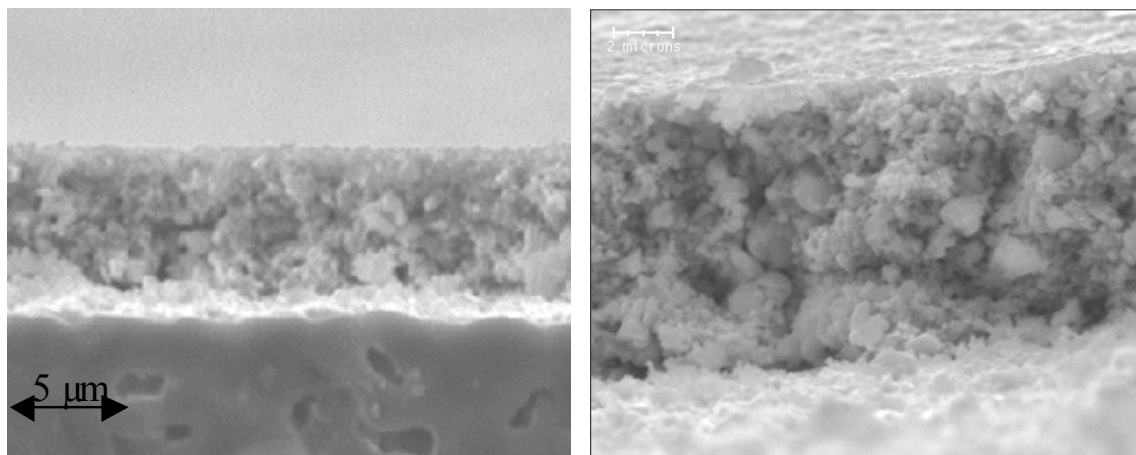
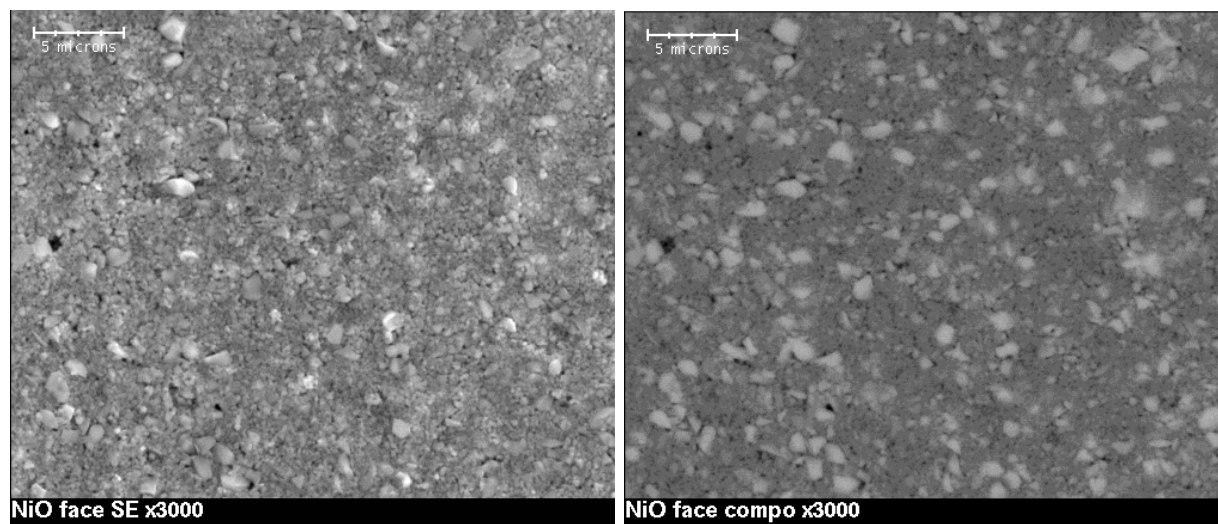


Figure III.6 : Clichés obtenus par MEB de la tranche de la demi-cellule ANO212.

L'épaisseur des dépôts $\text{NiO/La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ est constante et de l'ordre de $10\text{ }\mu\text{m}$. A 1200°C , le frittage de l'apatite est amorcé et des liaisons existent avec l'électrolyte. La figure III.7 présente une observation par MEB et une analyse en composition de la surface du dépôt ANO212 ainsi qu'une cartographie des éléments nickel et lanthane.

ANO 212



a) Analyse morphologique (électrons secondaires)

b) Analyse en composition (électrons rétro-diffusés)

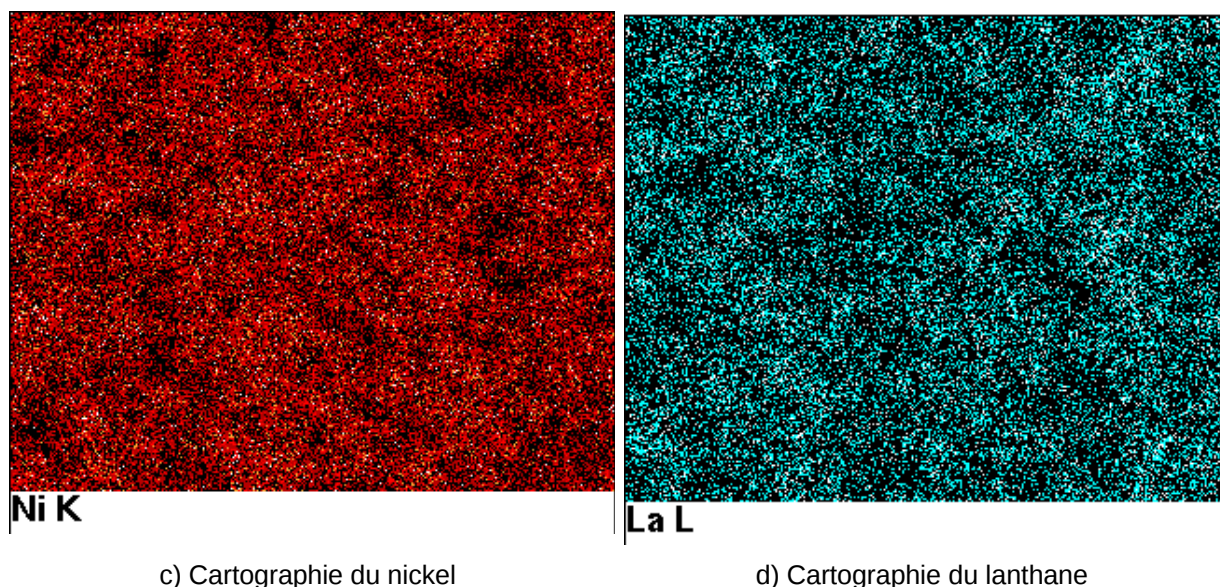
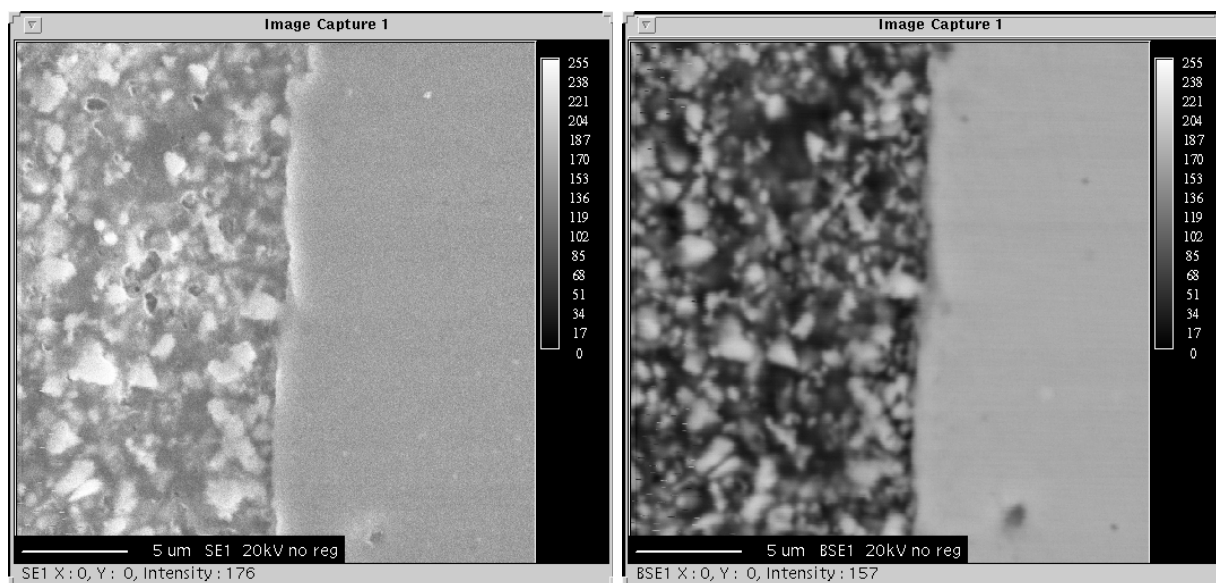


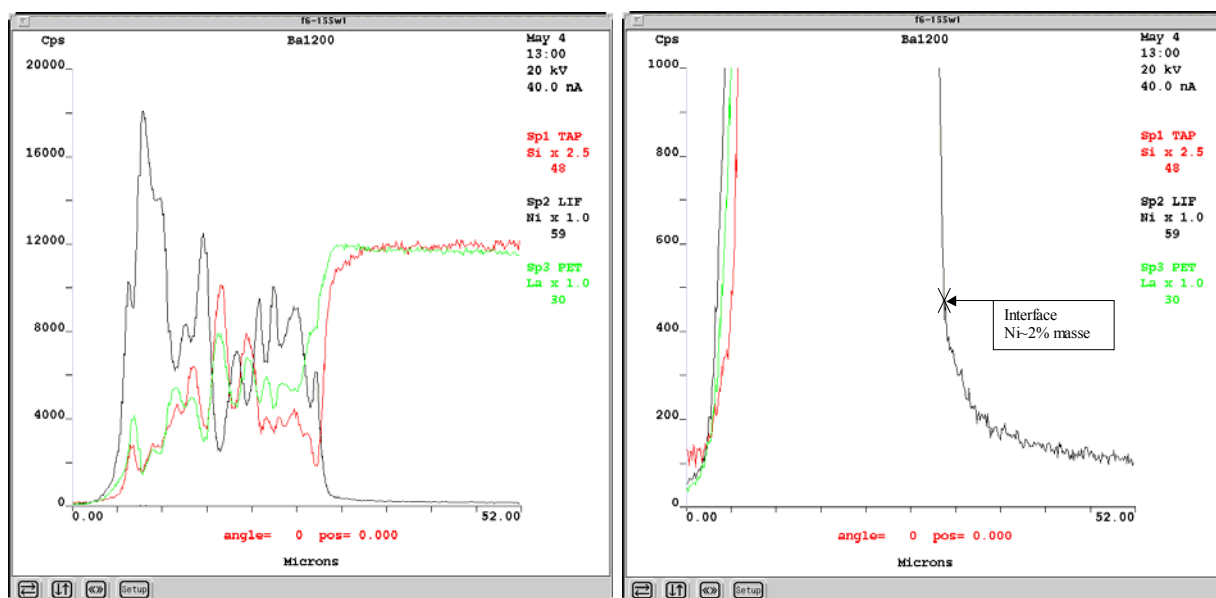
Figure III.7 : Observations par MEB en électrons secondaires (SE) (a) et rétro-diffusés (QBSD) (b) de la demi-cellule ANO212 non réduite et cartographie X du nickel (c) et du lanthane (d).

Sur l'analyse en composition, la phase apatite de masse molaire plus élevée apparaît en blanc tandis que le NiO apparaît en gris foncé. Les grains quasi-sphériques d'apatite ont conservé une taille voisine de 1 μm signifiant une quasi absence de frittage. En revanche, les particules d'oxyde de nickel ne sont plus identifiables et forment un réseau comportant des zones plus densifiées. Les cartographies X du lanthane et du nickel montrent que les deux phases apatite et NiO semblent réparties uniformément dans le dépôt. Des analyses par microsonde de Castaing ont été réalisées sur la tranche de la demi cellule ANO212 afin d'observer une éventuelle réactivité. Les éléments étudiés sont le lanthane et le silicium pour l'apatite et le nickel pour le composite NiO/apatite. Les résultats sont présentés sur la figure III.8.



Observation MEB en mode SE

Observation MEB en mode QBSD



Profil de diffusion de Ni, Si et La sur 52 µm avec un point tous les 0,1 µm.

Détail de la zone de diffusion du nickel sur environ 15 µm dans l'électrolyte.

Figure III.8 : Analyse par micro-sonde de Castaing des profils de diffusion des différents éléments constitutifs de la demi-cellule anode/électrolyte ANO212.

Ces analyses révèlent la présence de nickel jusqu'à 15 µm dans l'électrolyte lorsque la demi-cellule est frittée à 1200°C. Bien qu'il n'y ait pas formation de phase secondaire entre $\text{La}_3\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ et NiO (cf. DRX chapitre II), le nickel semble pouvoir diffuser dans l'apatite.

Voie B : matrice poreuse $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ /graphite

Des observations par MEB ont été réalisées (figure III.9) sur la matrice poreuse d'apatite après élimination du graphite à la suite du frittage sous air à 1575°C pendant 2 h.

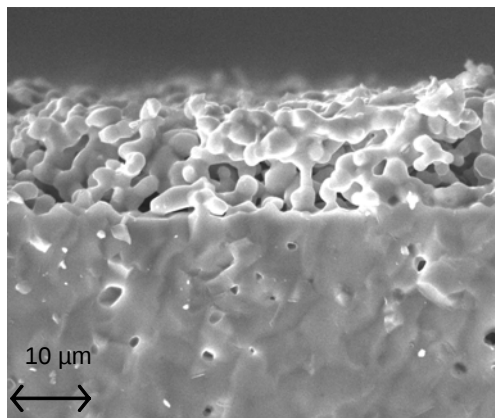


Figure III.9 : Observation par MEB de la tranche d'une matrice poreuse d'apatite de composition $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ (MAT) après frittage et élimination du graphite à 1575°C pendant 2 heures.

La matrice poreuse obtenue présente une épaisseur homogène de 10 μm et est adhérente au substrat d'électrolyte. Sa porosité, essentiellement ouverte, semble correctement répartie. La pesée d'une couche de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ sans graphite et de la couche contenant 30% mass. de graphite, avant et après le frittage, a permis de vérifier que la perte de masse calculée correspondait à la teneur en graphite introduite et qu'aucune réaction parasite n'avait eu lieu durant le frittage. Au final, la matrice d'apatite présente bien le taux de porosité requis de 60% en volume.

Cette matrice a ensuite été imprégnée d'une solution d'acétate de nickel.

Imprégnation de la matrice poreuse

Afin d'imprégner la matrice poreuse avec l'acétate de nickel en solution aqueuse concentrée, le dispositif expérimental suivant a été mis en œuvre (figure III.10).

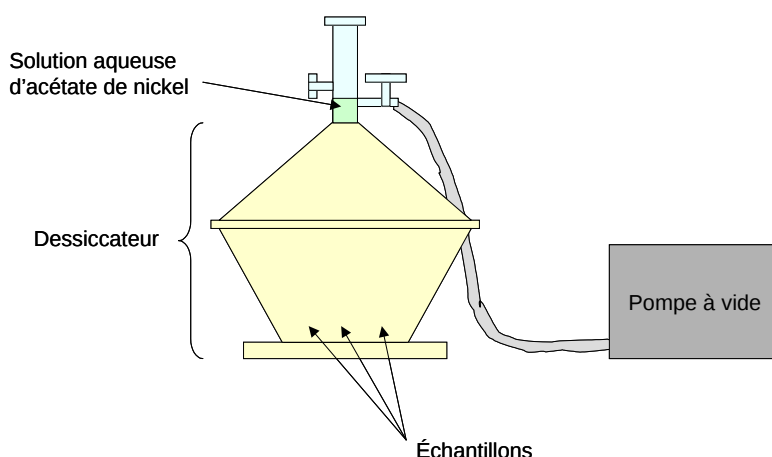


Figure III.10 : Dispositif expérimental mis en œuvre pour imprégner les matrices poreuses.

Les échantillons sont placés dans un dessiccateur, mis sous vide durant 3 heures à l'aide d'une pompe primaire. La solution d'acétate de nickel est ensuite introduite jusqu'à immersion totale des échantillons. Les échantillons immergés sont laissés à la pression atmosphérique durant 1 heure. Les pastilles sont ensuite retirées et mises à sécher en étuves à 100°C pendant 1 h. Des pesées avant et après imprégnation ont permis de déterminer la masse d'acétate de nickel introduite. À partir de celle-ci, des calculs ont permis de remonter à la masse de nickel présente dans la matrice et ainsi d'estimer le pourcentage volumique en nickel correspondant. De cette manière, il a été possible de déterminer le nombre d'imprégnations nécessaires pour obtenir environ 20% en volume de nickel. Plusieurs imprégnations sont donc nécessaires pour atteindre le pourcentage volumique requis. Les études ATD/ATG menée sur l'acétate de nickel ont révélé qu'un traitement thermique à 500°C sous air était nécessaire pour décomposer les molécules d'acétate (cf. chapitre II). Deux possibilités ont alors été envisagées :

- (1) réaliser le traitement thermique après plusieurs imprégnations successives = méthode 1
- (2) effectuer ce traitement entre chaque imprégnation = méthode 2

Le tableau III.6 présente les résultats des pesées obtenues selon ces deux méthodes.

	Méthode 1	Méthode 2
Nombre d'imprégnations	Masse d'acétate de nickel	
1	0,0034	0,0039
2	0,0105	0,0116
3	0,0108	0,0124

Tableau III.6 : Détermination de la masse d'acétate de nickel introduite en fonction de la méthode d'imprégnation envisagée.

Après deux imprégnations successives, la masse d'acétate de nickel introduite n'évolue plus. Le volume de la molécule d'acétate est très important ce qui bloque les pores de la matrice. Il semble donc préférable d'éliminer cette molécule d'acétate entre chaque imprégnation pour permettre à l'acétate de nickel de pénétrer dans les pores. La figure III.11 présente les valeurs de pesée réalisées ainsi que les pourcentages volumiques de nickel calculés en fonction du nombre d'imprégnations réalisées.

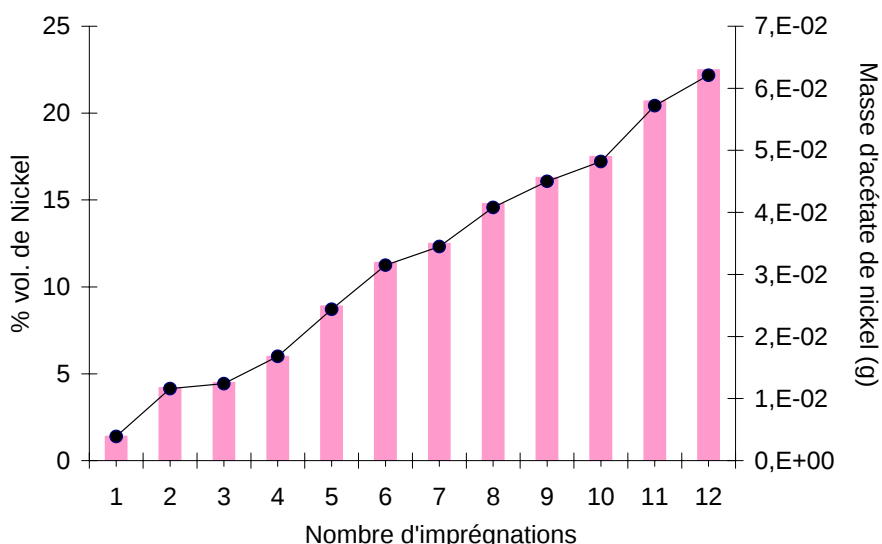


Figure III.11 : Détermination de la masse d'acétate de nickel et du pourcentage volumique de nickel correspondant, dans l'anode en fonction du nombre d'imprégnations réalisées.

On constate que seul 1,4 % vol. de nickel est introduit à la suite de la première imprégnation. En revanche, lors du second passage, cette quantité est triplée. Ce phénomène est peut être à relier à la l'amélioration de la mouillabilité de la matrice poreuse lorsque du nickel est déjà présent sur les parois des pores. Après 12 imprégnations, 1,6 mm³ de nickel ont été introduits dans l'anode ce qui correspond approximativement à 22,5% en volume, valeur conforme à celle retenue dans l'étude bibliographique du chapitre I (20% vol.).

Les dépôts obtenus par enduction centrifuge sont homogènes et d'épaisseur contrôlée, voisine de 10 µm. La voie A permet d'obtenir une répartition homogène des phases apatites et NiO dans l'anode. Néanmoins, à 1100°C/2 heures, le frittage de la phase apatite est insuffisant. Lorsque le dépôt anodique est fritté à 1200°C/2 heures, une diffusion du nickel sur environ 15 µm dans l'électrolyte a été observée par microsonde de Castaing.

La voie B, qui traite séparément les phases apatite et oxyde de nickel de l'anode, a permis d'introduire environ 20% en volume de nickel dans la matrice d'apatite poreuse à 60%. La décomposition de l'acétate à faible température (500°C) permet d'éviter une éventuelle diffusion du nickel dans l'électrolyte.

III.5. Conclusion.

La technique d'enduction centrifuge est une technique satisfaisante pour l'obtention de dépôts minces d'électrodes. Elle a permis de réaliser, de manière reproductible, des couches minces de cathode et d'anode d'épaisseur homogène voisine de 10 μm . Les deux matériaux d'électrodes, anode et cathode ont ainsi été déposés de part et d'autre d'une pastille dense d'électrolyte sous la forme de cellules symétriques cathode/électrolyte/cathode et anode/électrolyte/anode. Cette configuration a été réalisée dans le but d'étudier les propriétés électrochimiques des matériaux d'électrodes et de leur interface avec le matériau d'électrolyte. Deux températures de frittage ont été retenues pour les cellules symétriques cathode/électrolyte, 1100°C et 1200°C pendant 2 heures, conformément aux observations par MEB réalisées. Pour les cellules symétriques anodiques, des températures de frittage comprises entre 1100 et 1300°C pendant 2 heures ont été réalisées selon la voie A. Cette gamme de températures a été retenue pour permettre à la fois le frittage de la phase apatite du composite et éviter une diffusion trop importante du nickel dans l'apatite. Avec la voie B, les deux étapes d'élaboration d'une matrice d'apatite poreuse à 60% en volume et de son imprégnation par de l'acétate de nickel ont été réalisées. Les molécules d'acétates ont été décomposées à 500°C afin d'obtenir au final 22,5% en volume de nickel dans l'anode.

Les cellules symétriques électrode/électrolyte ont ensuite été caractérisées par spectroscopie d'impédance. Les résultats obtenus font l'objet du chapitre IV.

Références

1. P.D. Birnie, www.mse.arizona.edu/faculty/birnie.
2. R.J. Aaberg, R. Tunold, S. Tjelle et R. Odegard, 17th Riso Int. Symp. dans Material Science, High Temperature Electrochemistry, Ceramics and Metals, Ed. Riso National Laboratory, Roskilde, Denmark, p.423, (1996).

Chapitre IV : Caractérisations électrochimiques

Chapitre IV

Caractérisations électrochimiques

IV.1. Introduction.....	93
IV.2. Techniques électrochimiques et montages expérimentaux.....	93
IV.2.1. La spectroscopie d'impédance.....	93
IV.2.2. La semi-perméabilité électrochimique.....	94
IV.3. L'électrolyte : $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$.....	97
IV.3.1. Propriétés électriques de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$	97
IV.3.2. Influence de la mise en forme.....	101
IV.3.2.a. Influence du pressage.....	101
IV.3.2.b. Influence de la température de frittage.....	103
IV.3.3. Détermination du nombre de transport électronique.....	109
IV.3.3.a. Méthode de Patterson.....	109
IV.3.3.b. Semi-perméabilité électrochimique.....	110
IV.3.4. Vieillessement.....	114
IV.3.4.a. Influence du temps.....	114
IV.3.4.b. Influence de l'atmosphère de mesure.....	115
IV.3.5. Conclusion sur l'électrolyte $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$	119
IV.4. La cathode : $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$.....	120
IV.4.1. Détermination de la température de frittage optimale.....	120
IV.4.2. Mécanisme réactionnel de la cellule symétrique $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}/\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}/\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$	123
IV.4.2.a. Influence de la température.....	123
IV.4.2.b. Influence de la pression partielle d'oxygène.....	130
IV.4.2.c. Influence de la nature du gaz.....	133
IV.4.2.d. Evolution dans le temps.....	134

IV.4.3. Discussion.....	135
IV.5. L'anode : cermet Ni-La₉Sr₁Si₆O_{26,5}	139
IV.5.1. Caractérisations du matériau d'anode obtenu par la voie A.....	139
IV.5.1.a. Observations par MEB.	141
IV.5.1.b. Conclusion sur la voie A.....	144
IV.5.2. Caractérisations du matériau d'anode obtenu par la voie B.....	144
IV.5.2.a. Observations par MEB	147
IV.5.2.b. Conclusion sur la voie B.....	150
IV.6. Conclusions.	150

IV.1. Introduction.

Ce chapitre a pour objectif d'étudier les propriétés électrochimiques du matériau d'électrolyte et des matériaux de cathode et d'anode. La première partie de ce chapitre est consacrée à la présentation des techniques électrochimiques utilisées, la spectroscopie d'impédance et la technique de semi perméabilité électrochimique pour caractériser l'électrolyte et les interfaces électrode/électrolyte. Après avoir déterminé les propriétés de conduction de l'apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$, des études ont été menées pour mesurer son nombre de transport électronique. Nous nous sommes ensuite intéressés aux interfaces électrode/électrolyte. Pour la cellule symétrique cathode/électrolyte/cathode, l'influence de la température, de la pression partielle d'oxygène et de la nature du gaz inerte sur les performances électrochimiques a été étudiée afin de déterminer l'étape limitant la cinétique de la réaction d'électrode. Les performances électrochimiques de la cellule anodique ont été mesurées en fonction du mode d'élaboration de l'anode : voie A ou voie B. Les résultats obtenus ont été corrélés aux observations par MEB afin de déterminer les paramètres microstructuraux à optimiser.

IV.2. Techniques électrochimiques et montages expérimentaux.

IV.2.1. La spectroscopie d'impédance.

La spectroscopie d'impédance est une technique expérimentale bien connue pour l'étude des propriétés électriques et électrochimiques des céramiques à base d'oxyde. Nous l'avons utilisée pour l'étude des propriétés de conduction de l'électrolyte $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ et des réactions d'électrodes sur les cellules symétriques électrode/électrolyte/électrode. Nous avons principalement utilisé la représentation de Nyquist des électrochimistes dans laquelle l'impédance est représentée dans un repère orthonormé cartésien. L'axe des abscisses correspond aux valeurs de Z' (partie réelle de Z) et celui des ordonnées à celles de Z'' (partie imaginaire de Z). Cette technique est détaillée en Annexe III. Les mesures ont été réalisées avec des impédancemètres SOLARTRON 1260 et 1255 ; et HEWLETT PACKARD 4192A LF. La fréquence balayée est comprise entre 10^{-3} et 10^7 Hz, le logarithme des fréquences est indiqué sur les diagrammes d'impédance. L'amplitude du signal sinusoïdal en tension varie entre 10 et 50 mV, domaine de linéarité couramment admis pour les conducteurs ioniques et vérifié pour l'apatite. Les mesures sont réalisées à l'abandon. Pour l'étude des propriétés électrochimiques de l'électrolyte, les deux électrodes sont des dépôts de platine réalisés soit au pinceau à partir d'une laque de platine (6929 Engelhard) et recuits un quart d'heure à 900°C sous air, soit par pulvérisation cathodique. Aucune influence de la méthode de dépôt des électrodes n'a été observée. Pour l'étude de l'interface électrode/électrolyte, les mesures ont été réalisées sur des cellules symétriques afin d'éviter toute distorsion des lignes de courant. Le matériau

d'électrode a été déposé de manière symétrique de chaque côté du substrat dense d'électrolyte par enduction centrifuge décrite précédemment (chapitre III).

IV.2.2. La semi-perméabilité électrochimique.

La mesure du flux de semi-perméabilité électrochimique à travers un électrolyte dense permet la détermination du nombre de transport électronique. Avec cette méthode, Fouletier et al. [1] ont montré que des nombres de transport électronique aussi faibles que 10^{-4} ou 10^{-5} pouvaient être mesurés. Le principe de cette méthode est détaillé en Annexe III. Le dispositif expérimental utilisé est schématisé sur la figure IV.1.

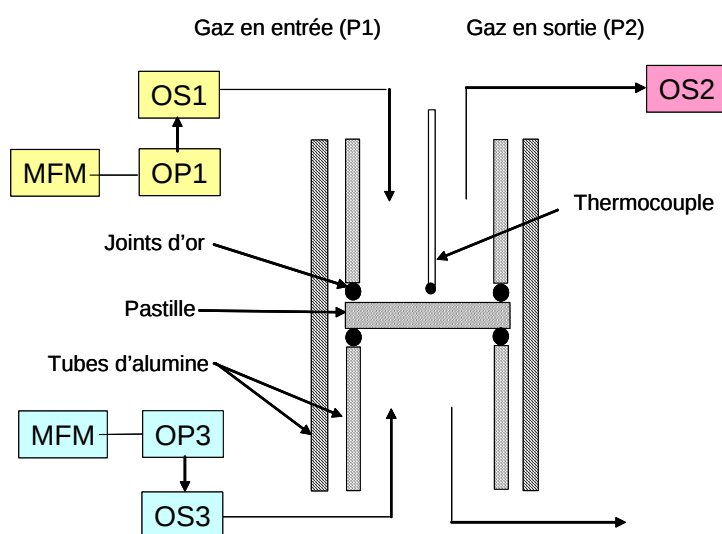


Figure IV.1 : Dispositif expérimental de mesure de semi-perméabilité électrochimique.

La cellule expérimentale est composée de la pastille étudiée de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$, d'épaisseur 0,44 cm. Celle-ci est placée entre deux tubes d'alumine ; l'étanchéité du système est assurée par des joints d'or (figure IV.2).

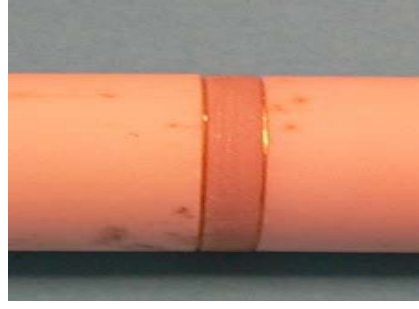


Figure IV.2 : Pastille d'apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ pressée entre deux tubes d'alumine par l'intermédiaire de joints d'or.

Le débit de gaz dans la chambre de mesure (chambre supérieure sur la figure IV.1) est mesuré par un débitmètre massique (TYLAN). Le gaz porteur choisi est de l'argon. La pression partielle d'oxygène est contrôlée par une pompe électrochimique OP1 et mesurée grâce à des jauges à oxygène en zircone yttrée (OS1 et OS2). Les pressions P1 et P2 sont les pressions d'oxygène en amont et en aval de la chambre du haut respectivement. La pression partielle d'oxygène P1 en amont est fixée à 10^{-6} atm. La pression partielle d'oxygène dans la chambre inférieure est contrôlée par une pompe et une jauge à oxygène (OP3 et OS3). La variation de la pression partielle d'oxygène $P_2 - P_1$ correspond au flux conjugué des ions oxyde et des défauts électroniques de la céramique, aucun courant électrique global ne traverse la paroi céramique. En désignant par ΔP l'enrichissement du gaz, le flux est donné par :

$$J_{\text{O}_2} = \frac{D}{22,4} \times \frac{\Delta P}{P} \times \frac{1}{S} \quad (\text{IV.1})$$

où D est le débit du gaz vecteur, P est la pression, l est l'épaisseur de la pastille et S est la surface de la pastille.

A partir de la relation de Nernst-Einstein (IV.2), il est possible de déterminer la conductivité électronique de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ (équation IV.3).

$$J_{\text{O}_2} = \frac{RT}{4Fl} (\sigma_h) \quad (\text{IV.2})$$

$$(\sigma_h) = \frac{4Fl^2 D \Delta p}{22,4 RT p S} \quad (\text{IV.3})$$

où $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, $F = 96480 \text{ C}$ et σ_h est la conductivité électronique (S.cm^{-1}).

Le nombre de transport électronique est défini par : $t_h = \frac{\sigma_h}{\sigma_{\text{tot}}}$.

Néanmoins, cette égalité ne peut être faite que si l'on suppose que la surface de la pastille est en équilibre avec le gaz. Pour pouvoir mesurer précisément l'activité de l'oxygène en surface de la

pastille, deux micro-électrodes sont pressées sur la surface de la pastille d'apatite, une goutte solidifiée d'argent et une pointe d'apatite dont la partie supérieure est recouverte d'une couche d'argent. Ces deux micro-électrodes sont utilisées pour mesurer la surtension due au flux de perméabilité à travers la pastille. L'électrode d'argent mesure l'activité de l'oxygène sur la pastille de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ tandis que la pointe d'apatite mesure l'activité de l'oxygène dans le gaz à proximité de la surface de la pastille. Cette méthode, développée pour 8YSZ a permis de montrer qu'avec une micro-électrode de 8YSZ, le flux de perméabilité ne perturbait pas l'électrode métallique peinte à la base de la pointe de céramique [2]. Néanmoins, ce résultat devra également être démontré lorsqu'il s'agit d'une micro-électrode d'apatite. Le schéma du montage est alors le suivant (figure IV.3).

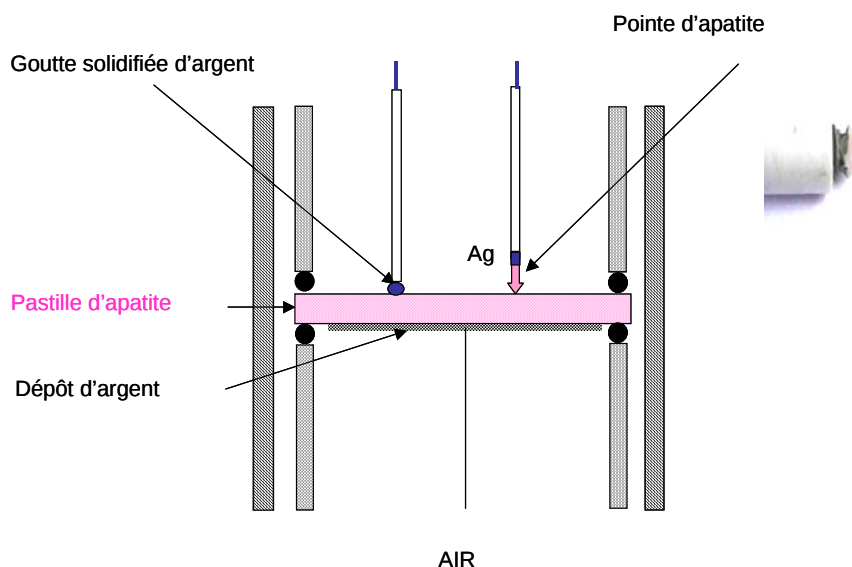


Figure IV.3 : Schéma du montage expérimental

Le dépôt d'argent, déposée sur la face inférieure de la pastille en contact avec l'air, sert d'électrode de référence. La différence de potentiel $E(\text{Ag})$ (figure IV.4) entre l'électrode de référence et la goutte solidifiée d'argent, mesure l'activité de l'oxygène sur la face supérieure de la pastille. De même, la différence de potentiel $E(\text{Ap})$ (figure IV.4) entre l'électrode de référence et la pointe d'apatite mesure la pression partielle du gaz à proximité de la surface de la pastille.

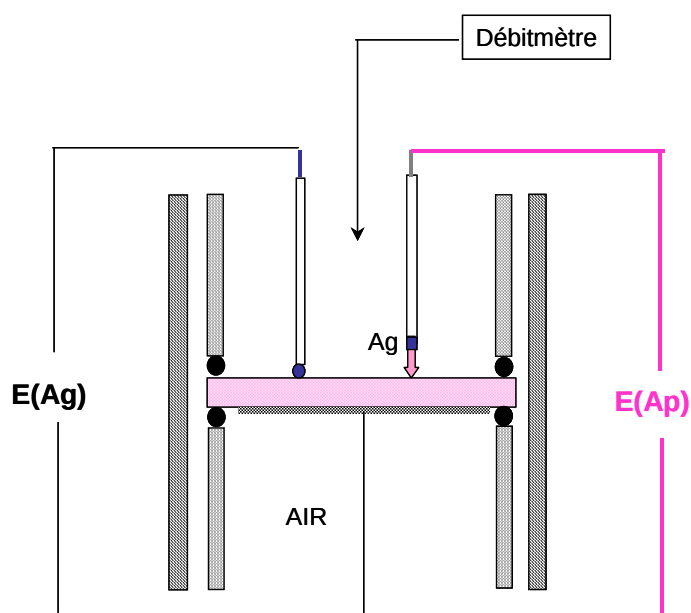


Figure IV.4 : Principe de fonctionnement du montage expérimental.

Dans un premier temps nous nous sommes attachés à déterminer les propriétés de conduction de l'apatite de composition $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$.

IV.3. L'électrolyte : $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$.

Dans cette partie, le composé $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ synthétisé au chapitre II a été caractérisé par spectroscopie d'impédance. La conductivité de ce matériau substitué a tout d'abord été comparée à celle des électrolytes traditionnels 8YSZ et T3ZP et à celle du composé non substitué ($\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$). Nous avons ensuite étudié l'influence de la porosité, de la taille de grains et des conditions de mise en forme sur la conductivité électrique de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$. Après avoir déterminé précisément les conditions optimales pour atteindre de bonnes performances électriques (température de frittage et mode de mise en forme), nous avons évalué la part de conductivité électronique de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ à l'aide de mesures de semi-perméabilité électrochimique. Finalement, la stabilité des performances électrochimiques de ce composé a été évaluée lors de vieillissements sous gaz sec ou humide.

IV.3.1. Propriétés électriques de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$.

Des mesures par spectroscopie d'impédance ont été réalisées sur une pastille d'apatite de composition $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ (échantillon S.B fritté à $1575^\circ\text{C}/2\text{ h}$, cf. tableau II.4). La figure IV.5 présente le diagramme de Nyquist de S.B mesuré à 300°C .

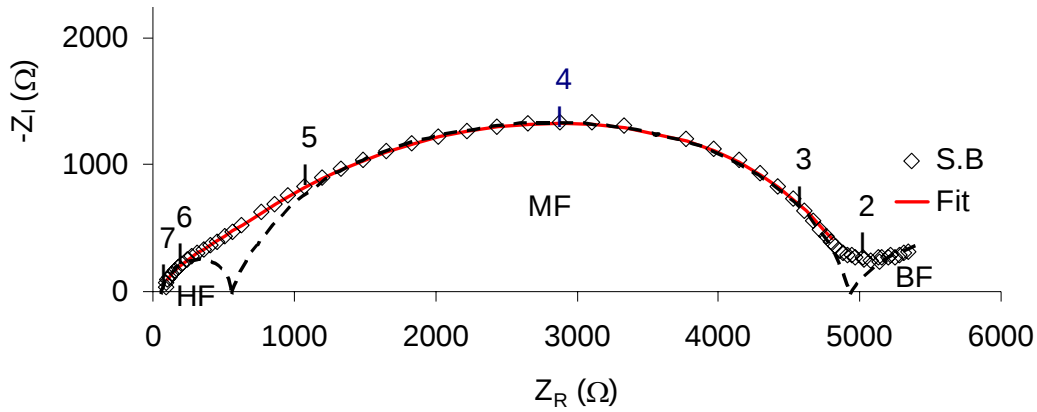


Figure IV.5 : Diagramme de Nyquist à 300°C de l'échantillon S.B (◇) et lissage associé (-).

A 300°C, la réponse en impédance de la céramique se compose de trois arcs de cercle :

- un arc de cercle à haute fréquence (10^5 - 10^7 Hz),
- un second arc de cercle, large et décentré à moyenne fréquence (10^2 - 10^5 Hz),
- le début d'un troisième arc de cercle à plus basse fréquence (10^1 - 10^2 Hz).

Le circuit électrique équivalent à la réponse en impédance du matériau est donc composé de trois circuits R//CPE en série (figure IV.6).

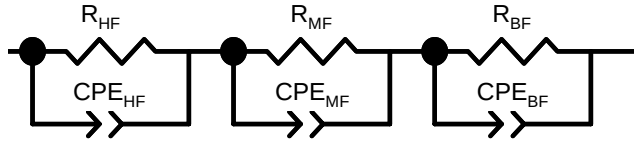


Figure IV.6 : Circuit électrique équivalent correspondant à la réponse électrochimique de l'échantillon S.B à 300°C.

La contribution à basse fréquence (R_{BF}/CPE_{BF}) a été attribuée à la réponse électrochimique de l'électrode de platine compte tenu de ses caractéristiques :

- gamme de fréquence comprise entre 10^1 et 10^2 Hz à 300°C,
- capacité voisine de 10^{-6} F.cm²,
- résistance influencée par l'amplitude de la tension alternative.

Afin de pouvoir corréler les diagrammes d'impédance du composé $La_9Sr_1Si_6O_{26,5}$ à ceux de 8YSZ nous avons mesuré la constante diélectrique de $La_9Sr_1Si_6O_{26,5}$ par des mesures hyperfréquences. A température ordinaire, pour une fréquence de 6 GHz, une constante diélectrique de 27 a été mesurée. Celle-ci est identique à celle de 8YSZ, mesurée par la même technique [3]. Les diagrammes d'impédance obtenus pour $La_9Sr_1Si_6O_{26,5}$ ont donc été exploités en utilisant ceux obtenus avec 8YSZ :

- une capacité moyenne d'environ 10^{-12} F.cm⁻² pour les propriétés diélectriques du matériau,

- une capacité de l'ordre de 10^{-9} F.cm⁻² pour la réponse des éléments bloquants du matériau (joints de grains).

Ainsi, la contribution à haute fréquence (R_{HF}/CPE_{HF}) présentant une capacité voisine de 10^{-11} F.cm² a été attribuée aux grains de l'apatite $La_9Sr_1Si_6O_{26,5}$ par analogie avec 8YSZ. La contribution apparaissant à moyenne fréquence (R_{MF}/CPE_{MF}) de capacité (10^{-9} F.cm²), a été attribuée à la réponse électrochimique des joints de grains de l'apatite. Les diagrammes de Schouler de l'apatite et de 8YSZ sont représentés sur la figure IV.7.

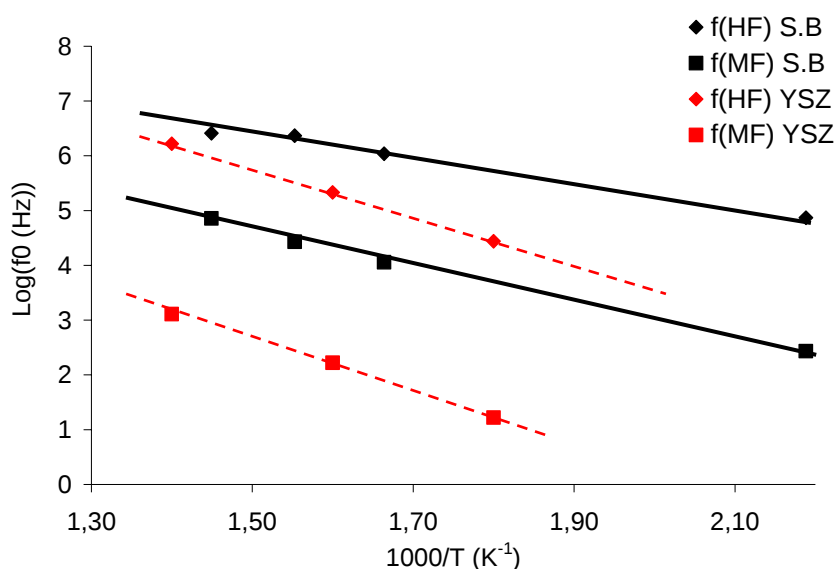


Figure IV.7 : Diagrammes de Schouler de S.B et de 8YSZ. $f(HF)$ est la fréquence de relaxation de la contribution apparaissant à haute fréquence dans le diagramme de Nyquist. $f(MF)$ correspond à la fréquence de relaxation de la contribution apparaissant à moyenne fréquence.

Nous constatons qu'à température équivalente le composé $La_9Sr_1Si_6O_{26,5}$ relaxe à des fréquences supérieures à celles de 8YSZ. Par exemple à 300°C, $f_0(\text{grain}) = 10^6$ Hz pour 8YSZ contre $10^{6,5}$ Hz pour $La_9Sr_1Si_6O_{26,5}$. On constate également que les fréquences de relaxation des grains et des joints de grains de $La_9Sr_1Si_6O_{26,5}$ sont proches ($f_0(\text{grain})/f_0(\text{joint de grain}) = 1,3$ contre 2,5 pour 8YSZ). Cette proximité explique le chevauchement des deux contributions sur le diagramme de Nyquist de la figure IV.5 à 300°C.

Néanmoins, pour les températures inférieures à 400°C, les résistances respectives des grains et des joints de grains de l'apatite peuvent être identifiées. La figure IV.8 présente la variation de conductivité des grains et des joints de grains pour les températures comprises entre 188 et 400°C.

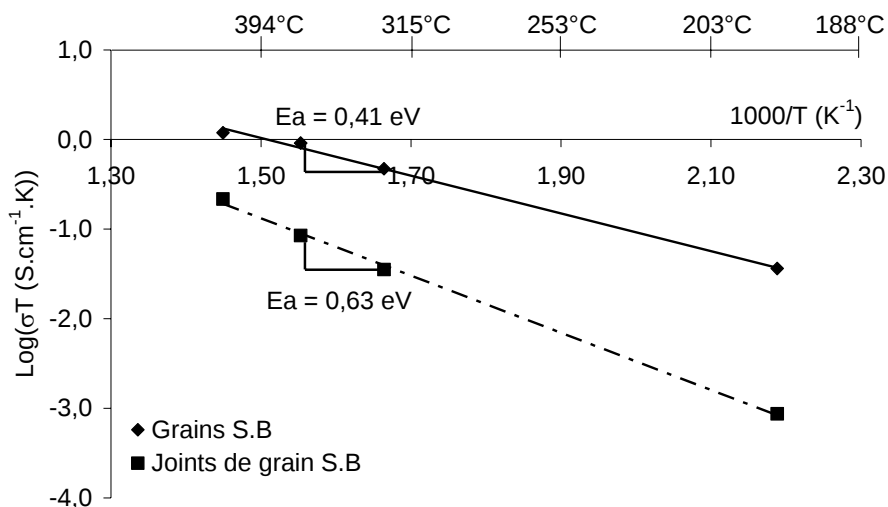


Figure IV.8 : Variation de la conductivité en coordonnées d'Arrhenius des grains et des joints de grains de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$.

La conductivité des grains de l'apatite est nettement supérieure à celle des joints grain. A 315°C, un facteur 10 est mesuré entre la conductivité des grains ($1.42 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$) et celle des joints de grains ($1.32 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$). L'énergie d'activation des grains est beaucoup plus faible que celle des joints de grains (0,41 eV contre 0,63 eV pour les joints de grains). Ces observations montrent que la conductivité de l'apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$ est limitée par la faible conductivité des joints de grains du matériau.

Dans la suite de l'étude, la gamme de température étudiée se situe entre 200 à 900°C. Compte tenu du chevauchement des contributions des grains et des joints de grains au-delà de 400°C, la conductivité de l'apatite a été calculée à partir de la somme des résistances des grains et des joints de grains.

La variation de la conductivité totale de l'apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$ (S.B), comparée à celle du composé non substitué $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ [4] et à celles des électrolytes traditionnels 8YSZ [5] et T3ZP [6] est présentée sur la figure IV.9.

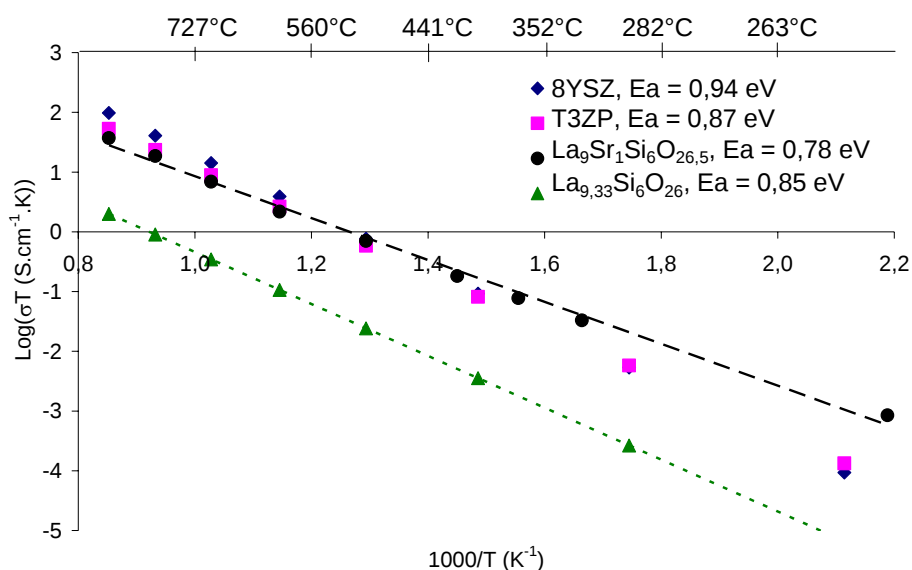


Figure IV.9 : Variation de la conductivité totale en coordonnées d'Arrhenius de S.B comparées à celle de $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$, 8YSZ et T3ZP.

La substitution du lanthane par du strontium dans la maille apatite entraîne une forte augmentation de la conductivité. Par exemple, à 700°C, la conductivité de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ est de $9 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ tandis que celle de $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ vaut $4 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$. L'énergie d'activation du composé substitué est légèrement plus faible que celle de son homologue non substitué (0,78 eV pour $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ et 0,85 eV pour $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$). Si on compare maintenant la conductivité de l'apatite substituée avec celles des électrolytes traditionnels, on constate que la conductivité de S.B est supérieure à celle de 8YSZ et T3ZP à basse température ($< 600^\circ\text{C}$) : par exemple, $\sigma(300^\circ\text{C}) = 1 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ pour S.B, $7 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ pour 8YSZ et $1 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ pour T3ZP. En revanche, elle est du même ordre de grandeur que celle de T3ZP entre 600 et 900°C, $\sigma(700^\circ\text{C}) = 8,8 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ pour S.B et $9,1 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ pour T3ZP. L'énergie d'activation de S.B ($E_a = 0,78 \text{ eV}$) est inférieure à celle des composés 8YSZ ($E_a = 0,94 \text{ eV}$) et T3ZP ($E_a = 0,83 \text{ eV}$). En conclusion, les valeurs de conductivité de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$, bien qu'étant légèrement inférieures à celles de 8YSZ dans la gamme de températures souhaitées (650-750°C), restent en accord avec les performances recherchées pour l'électrolyte.

IV.3.2. Influence de la mise en forme.

IV.3.2.a. Influence du pressage.

Les échantillons étant réalisés par pressage uniaxial à 75 MPa, la pression s'exerce préférentiellement dans une direction (la direction de mesure traditionnelle de la conductivité).

L'échantillon S.B a donc été découpé et ses propriétés de conduction ont été mesurées dans les directions perpendiculaire et parallèle à la direction de pressage, cf. figure IV.10 Des observations par microscopie optique ont permis de vérifier que la microstructure de la céramique était identique dans les deux directions.

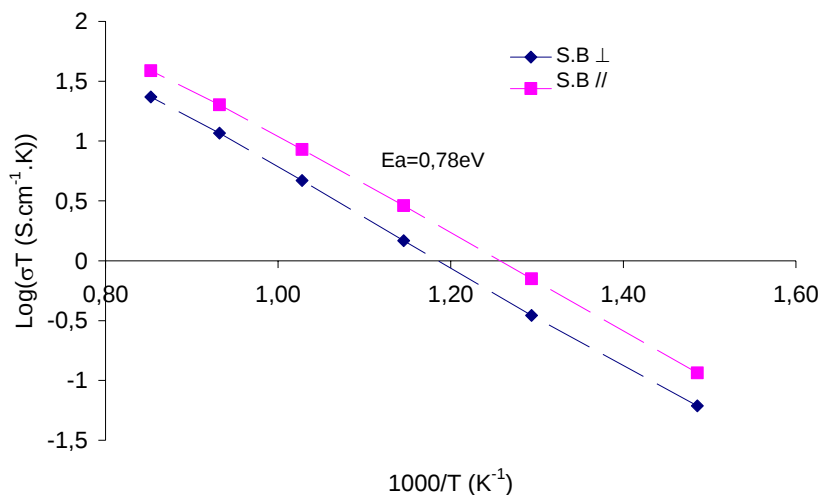


Figure IV.10 : Variation de la conductivité totale en coordonnées d'Arrhenius de S.B obtenues dans les directions parallèle et perpendiculaire à la direction de pressage uniaxial de la pastille.

Une diminution de la conductivité est observée dans la direction perpendiculaire à l'axe de pressage, $\sigma = 5 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à 700°C pour S.B $\perp$ contre $9 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ pour S.B $\parallel$. En revanche, l'énergie d'activation est identique. Des échantillons S.B ont été réalisés par pressage isostatique à froid (CIP, Cold Isostatique Pressure). Cette technique permet d'appliquer une pression uniforme sur l'ensemble de l'échantillon. La figure IV.11 compare les courbes d'Arrhenius de S.B après pressage uniaxial et isostatique.

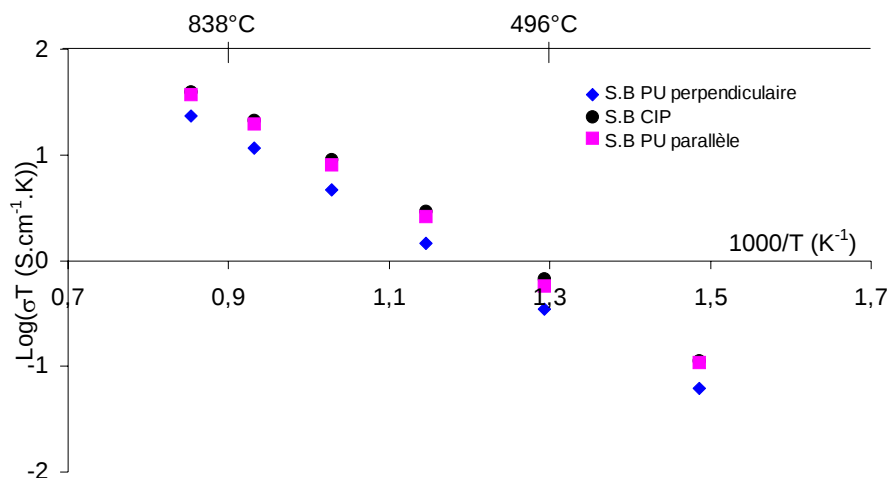


Figure IV.11 : Variation de la conductivité totale en coordonnées d'Arrhenius de S.B après pressage uniaxial et isostatique .

Lorsque l'échantillon est pressé par CIP, sa conductivité est identique quelle que soit la direction de mesure et identique à la conductivité de S.B //. La différence de conductivité de S.B $\perp$ pourrait être attribuée à une différence d'orientation des grains dans la céramique selon la méthode de mise en forme utilisée. Néanmoins, aucune orientation de la microstructure n'a pu être observée par MEB. Cette différence pouvait également être liée à une conductivité anisotrope de la structure apatite, comme il a été observé sur des monocristaux (cf. chapitre I).

Puisque la conductivité optimale est obtenue dans la direction du pressage uni axial (S.B //) les pastilles ont été réalisées par cette méthode et l'ensemble des mesures de conductivité présenté ci-après a été réalisé dans cette direction.

IV.3.2.b. Influence de la température de frittage.

Les échantillons S.A (fritté à 1450°C/2 h), S.B (fritté à 1575°C/2 h) et S.C (fritté à 1625°C/2 h) présentés au chapitre II ont été caractérisés par spectroscopie d'impédance. La figure IV.12 présente les diagrammes de Nyquist à 300°C de ces trois échantillons, normalisés par le facteur géométrique de la pastille.

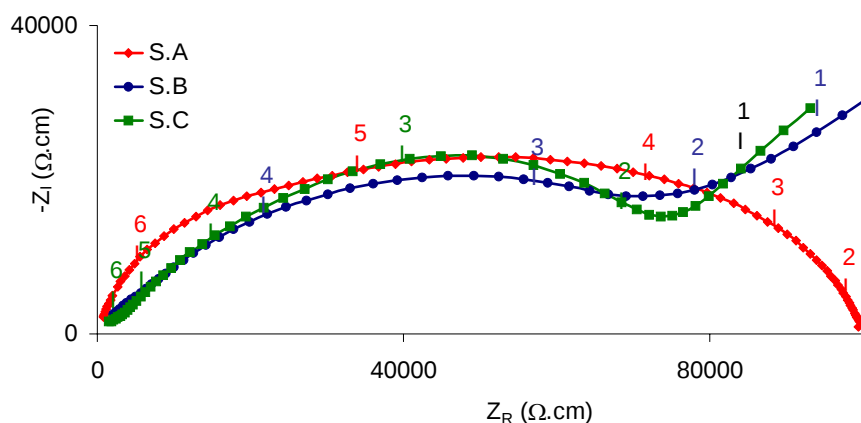


Figure IV.12 : Diagrammes de Nyquist à 300°C des échantillons S.A (1450°C/2 h) $\blacklozenge$, S.B (1575°C/2 h) $\bullet$ et S.C (1625°C/2 h) $\blacksquare$.

Le diagramme de Nyquist de S.C ressemble à celui de S.B. Néanmoins, sa distribution en fréquence est légèrement différente. Par lissage, le circuit électrique équivalent à la réponse en impédance de S.C se compose de quatre contributions R//CPE, soit une de plus que celui de S.B (figure IV.13).

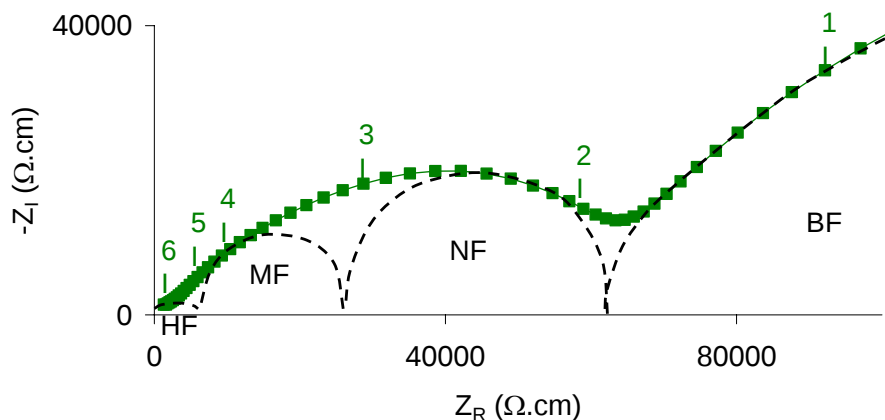


Figure IV.13 : Diagramme de Nyquist à 300°C de S.C.

Comme précédemment, la contribution à basse fréquence $R_{BF} // CPE_{BF}$ correspond à la réponse en impédance de l'électrode de platine. L'arc de cercle compris entre 10^2 et 10^6 Hz se compose de trois contributions relatives à la réponse en impédance du matériau céramique :

- une première contribution pour des fréquences comprises entre 10^5 et 10^6 Hz (HF),
- une seconde contribution entre 10^3 et 10^5 Hz (MF),
- une troisième entre 10^2 et 10^3 Hz (NF).

Si on considère maintenant la réponse en impédance de S.A, le diagramme de Nyquist se compose d'une boucle très décentrée qui peut être représentée par un circuit électrique équivalent composé de 3 contributions R//CPE (figure IV.14) :

- une contribution à haute fréquence (HF) comprise entre 10^5 et 10^6 Hz,
- une deuxième à moyenne fréquence (MF) entre 10^2 - 10^4 Hz,
- une troisième contribution peut être observée à fréquence intermédiaire (IF) (10^4 - 10^5 Hz).

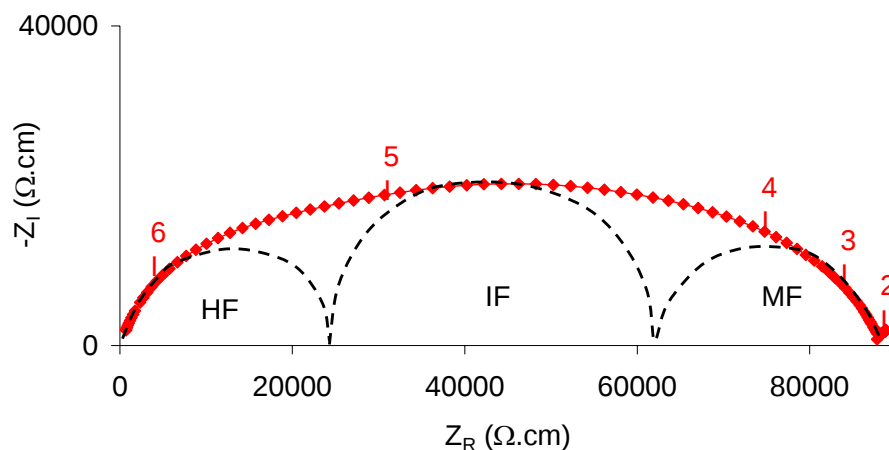


Figure IV.14 : Diagramme de Nyquist à 300°C de S.A.

La figure IV.15 présente le diagramme de Schouler des différentes contributions des échantillons S.A, SB et S.C.

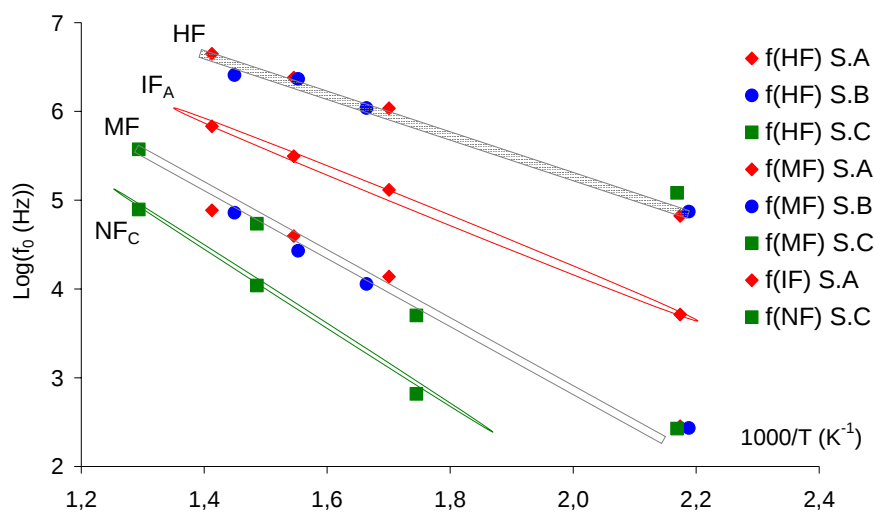


Figure IV.15 : Diagrammes de Schouler des fréquences de relaxation des contributions relatives à S.A ($\diamond$), S.B ($\circ$) et S.C ($\square$).

Pour les 3 échantillons S.A, S.B et S.C, la contribution HF correspond à contribution intragranulaire et celle à moyennes fréquences MF (10^3 - 10^4 Hz) correspond à la contribution des joints de grains de l'apatite. La nouvelle contribution pour l'échantillon S.C, notée NF_C, présente une résistance importante de l'ordre de 1970 Ω et une capacité voisine de 10^{-8} F.cm² à 300°C. Les températures de frittage de S.B et S.C diffèrent et les analyses par microscopie électronique de S.C ont montré un rassemblement et un allongement des bâtonnets de la phase secondaire La₂O₃. L'agglomération de cette phase secondaire isolante peut être à l'origine de cette nouvelle contribution.

Concernant S.A, une autre contribution (IF) apparaît pour des fréquences intermédiaires à celles des grains et des joints de grains. L'échantillon S.A présente une porosité de 30%. Il a été montré [7] que lorsque la taille des pores est suffisamment élevée, leur réponse en impédance peut prendre la forme d'une boucle capacitive sur les diagrammes de Nyquist. La porosité peut intervenir de deux façons :

- une constriction des lignes de courant entre les pores, qui doit être interprétée comme un effet géométrique,
- un blocage de certains porteurs de charge sur la surface des pores, qui risque d'introduire une diminution de l'énergie d'activation.

Cette nouvelle contribution peut donc être attribuée à la porosité de l'échantillon S.A.

La figure IV.16 présente la variation de la conductivité en coordonnées d'Arrhenius des échantillons S.A, S.B et S.C.

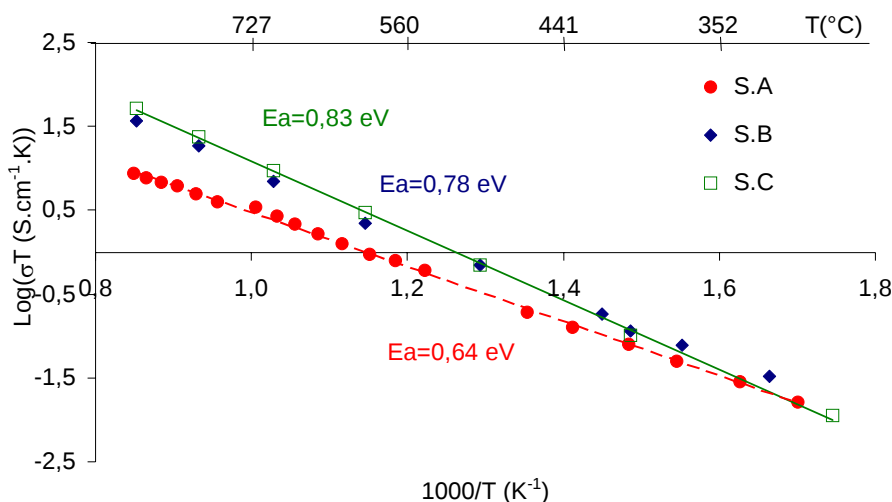


Figure IV.16 : Variation de la conductivité totale en coordonnées d'Arrhenius des échantillons S.A, S.B et S.C.

L'échantillon S.A, poreux à 30%, présente une conductivité plus faible que celle des échantillons denses S.B et S.C. La différence de conductivité est d'autant plus prononcée que la température est élevée. Conformément aux remarques précédentes, l'énergie d'activation de l'échantillon poreux est plus faible ($E_a = 0,64$ eV contre 0,79 eV pour S.B).

Si l'on compare S.B et S.C, on constate une légère augmentation de la conductivité pour S.C comme le montre la figure IV.17 qui représente l'évolution de la conductivité en fonction de la température de frittage. L'augmentation de la conductivité de S.C en dépit de l'apparition d'une nouvelle contribution (NF) laisse supposer que :

- la résistance associée à cette phase secondaire n'évolue pas entre S.B et S.C. En effet, la quantité de La_2O_3 dans les échantillons est inférieure à la limite de détection des DRX (Chapitre II). En revanche, l'agglomération de La_2O_3 peut expliquer l'apparition d'une nouvelle contribution pour S.C,
- l'augmentation de conductivité liée à la croissance granulaire et la diminution de la porosité de S.C peut compenser l'effet négatif de l'agglomération de La_2O_3 (cf. figure II.6). Ces deux effets antagonistes entraînent peu d'évolution de la conductivité de S.C.

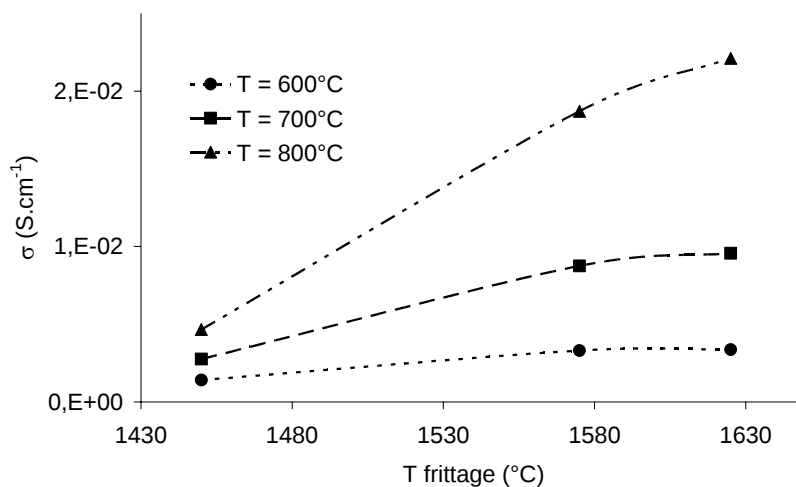


Figure IV.17 : Evolution de la conductivité totale de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$ en fonction de la température de frittage de l'échantillon.

Les résultats obtenus montrent qu'une température de frittage élevée (1575 – 1625°C) est nécessaire pour obtenir des échantillons denses (98% de densité) présentant des valeurs de conductivité élevées. La présence d'inclusions de La_2O_3 dans la matrice céramique entraîne une résistance supplémentaire dans les diagrammes de Nyquist. Celle-ci prend la forme d'une boucle capacitive pour les échantillons frittés à 1625°C, probablement due à l'agglomération de la phase secondaire. Ainsi, bien que la conductivité de l'échantillon S.C augmente, cette augmentation est limitée par la présence de La_2O_3 . Dans la suite de ce travail, nous avons donc choisi une température de frittage de 1575°C pendant 2 heures.

Les observations réalisées précédemment montrent que des études complémentaires sur la synthèse (permettant d'éliminer la phase secondaire La_2O_3) et sur la mise en forme du composé $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$ (orientation des grains) sont susceptibles d'améliorer ses propriétés de conduction.

Il est désormais acquis que les pastilles d'apatite de composition $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$, réalisées par pressage uniaxial et frittées à 1575°C pendant 2 heures présentent des valeurs de conductivité satisfaisantes dans la gamme de températures de fonctionnement envisagée pour l'électrolyte. Ces résultats sont en accord avec ceux recensés dans la littérature pour les compositions similaires et même légèrement supérieurs à ceux mesurés par Slater et al. [8] ($\sigma = 6,8 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à 700°C). Une des caractéristiques de l'électrolyte est l'absence de conductivité électronique dans la gamme de pression partielle de la cellule, de l'hydrogène 10^{-24} atm à l'air 0,2 atm. Des mesures de stabilité de la conductivité selon la méthode de Patterson ont déjà été réalisées pour des compositions similaires. Par contre, aucune mesure précise du nombre de transport électronique de cette composition n'a été réalisée ce qui permettrait de certifier la pure conduction ionique de ce composé. C'est pourquoi, dans

la suite de ce travail, nous nous sommes proposés d'évaluer le nombre de transport électronique de l'apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ par la méthode de semi-perméabilité électrochimique.

IV.3.3. Détermination du nombre de transport électronique.

IV.3.3.a. Méthode de Patterson.

Les valeurs de conductivité de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ ont été mesurées sous air, sous argon, dans un mélange argon/dioxyde de carbone (5% vol.) et dans un mélange argon/hydrogène (5% vol.) à 600, 700 et 800°C. Un temps de stabilisation de 5 h a été respecté entre chaque mesure de conductivité. La figure IV.18 présente pour une même température l'évolution des valeurs de conductivité électrique de l'apatite en fonction de la pression partielle en oxygène.

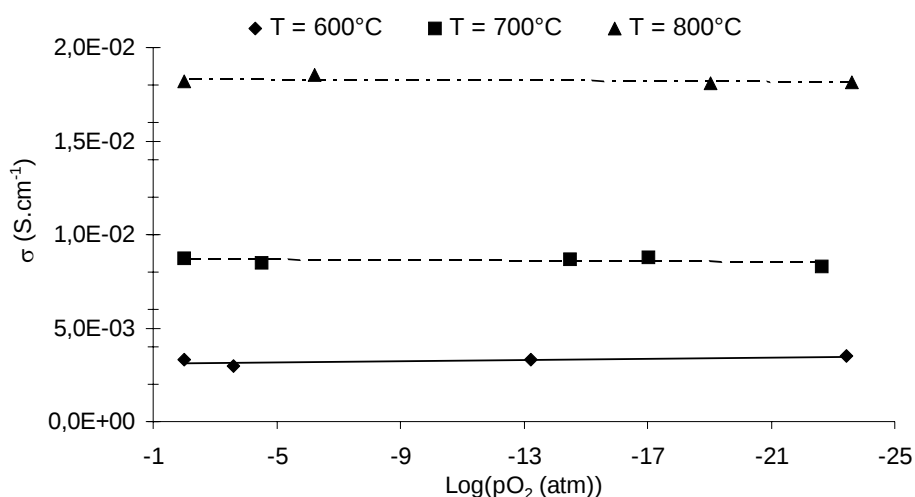


Figure IV.18 : Variation de la conductivité totale en fonction de la pression partielle en oxygène à $T = 600, 700$ et 800°C .

Aucune évolution de la conductivité n'est observée en fonction de la pression partielle d'oxygène pour les trois températures étudiées. Cette méthode permet de déterminer que le nombre de transport électronique est inférieur à 1% dans tout le domaine de pression partielle d'oxygène. Pour évaluer précisément le nombre de transport électronique de l'apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$, nous avons utilisé la méthode de semi-perméabilité électrochimique.

IV.3.3.b. Semi-perméabilité électrochimique.

Des mesures de semi-perméabilité électrochimique ont été réalisées sur une pastille de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$. La variation de la pression partielle d'oxygène (P_2-P_1) du gaz après circulation dans la cellule de mesure (figure IV.1) en fonction de la température est représentée sur la figure IV.19.

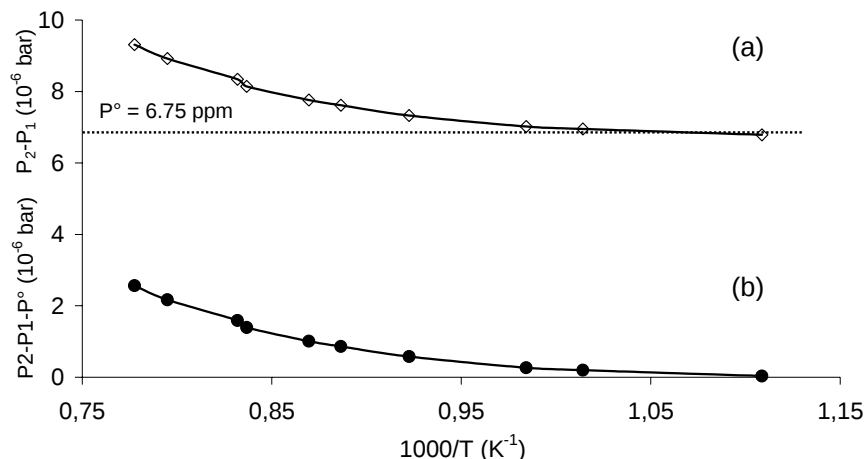


Figure IV.19 : a) Variation de la pression partielle (P_2-P_1) entre les jauges OS2 et OS1 en fonction de la température. b) Variation de la pression partielle d'oxygène due au flux de perméabilité à travers la pastille de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$, $\Delta P = P_2 - P_1 - P^\circ$ en prenant en compte les fuites de gaz dues au montage ($P^\circ = 6.75$ ppm).

Pour des températures inférieures à 650°C , la variation de pression (ΔP) entre les jauges OS1 et OS2 présente un comportement asymptotique à $P^\circ = 6,75$ ppm correspondant aux fuites expérimentales qui peuvent être considérées comme constantes dans la gamme de température explorée. La courbe (b) correspond donc à la variation de pression attribuable au flux de semi-perméabilité à travers la pastille d'apatite. On constate que ce flux est très faible : de l'ordre de $0,5 \times 10^{-6}$ bar à 800°C et inférieur à 3×10^{-6} bar à 1000°C . Des mesures ont également été réalisées en faisant varier la pression partielle d'oxygène dans la chambre inférieure. Aucun flux de semi-perméabilité n'a été détecté entre 10^{-5} et 0,2 atm.

Dans la théorie de Wagner, la conductivité électronique peut être calculée à partir de l'équation IV.3 si l'activité de l'oxygène en surface de la pastille est identique à celle du gaz environnant. Nous avons donc cherché à vérifier si ce critère était satisfait. Il a été précédemment montré [2] que l'utilisation de micro-électrodes céramiques et métalliques était adéquate pour des mesures locales de l'effet de surtension induit par le flux de perméabilité. Comme décrit au début de ce chapitre, une goutte d'argent et une pointe d'apatite dont la partie supérieure est recouverte de laque de d'argent ont été mises en contact avec la surface de la pastille d'apatite. Les valeurs de f.e.m. entre ces deux micro-électrodes et la contre électrode d'argent déposée sur la face inférieure de la pastille ont été

mesurées. Les activités d'oxygène respectives ont été calculées selon la loi de Nernst. Dans un premier temps, nous avons vérifié que les pointes métallique et céramique pouvaient être utilisées dans le cas des apatites. Dans ce but, nous avons utilisé la méthode dite de la « loi de Faraday » développée pour déterminer le domaine de fonctionnement idéal des capteurs à oxygène. Dans cette méthode, la pression partielle d'oxygène du gaz est fixée à l'aide d'une pompe à oxygène (OP1 dans le montage utilisé). La fraction molaire en oxygène est déterminée à partir de la f.e.m. des pointes (référée à l'électrode de référence sous air) en utilisant la loi de Nernst. Dans les conditions idéales de fonctionnement, les fractions molaires d'oxygène X , ainsi calculées obéissent à la relation linéaire (IV.4) suivante :

$$X = X^o + 0,209 \frac{I}{D} \quad (IV.4)$$

où X^o la fraction molaire d'oxygène en amont de la pompe, D est le débit du gaz en $L.h^{-1}$ et I est l'intensité du courant passant dans la pompe (en A). Tout écart par rapport à cette relation linéaire peut être attribué à un écart à l'équilibre des pointes. Les courbes IV.20 et IV.21 présentent deux exemples de test de la loi de Faraday pour deux débits de gaz (5 et 10 L/h).

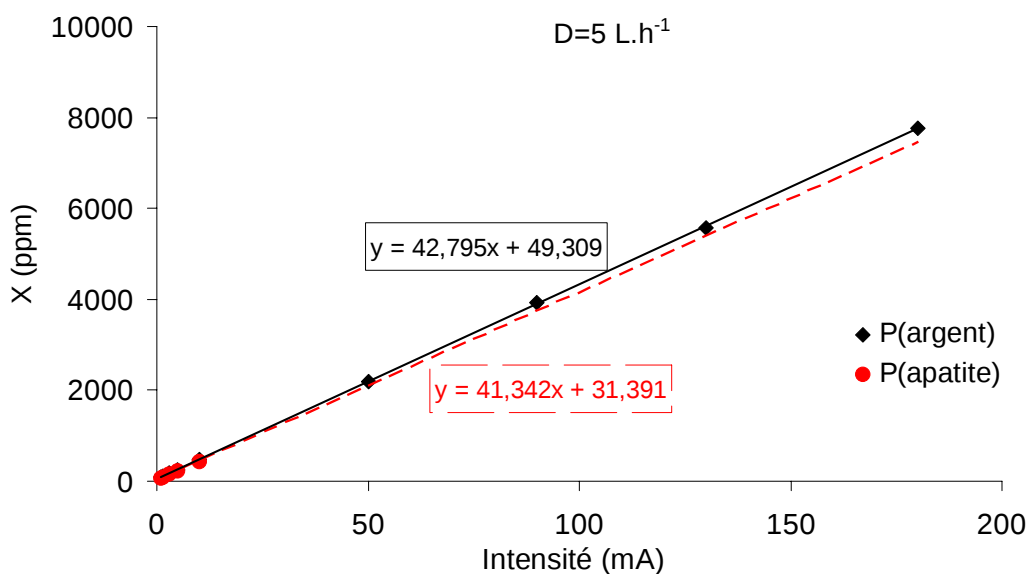


Figure IV.20 : Evolution de la concentration en oxygène à la surface des pointes d'apatite et d'argent en fonction de la pression partielle en oxygène du gaz dans la chambre supérieure à $T=750^{\circ}C$.

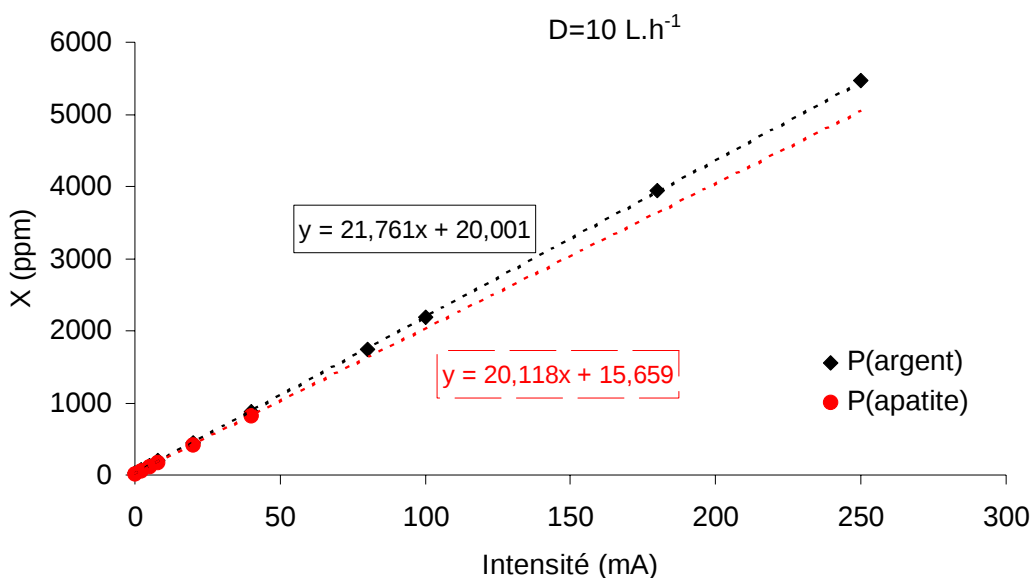


Figure IV.21 : Evolution de la concentration en oxygène à la surface des pointes d'apatite et d'argent en fonction de la pression partielle en oxygène du gaz dans la chambre supérieure à $T=850^{\circ}\text{C}$.

Les pentes expérimentales des droites obtenues peuvent également être comparées à la pente théorique ($0,209/D$). Le tableau IV.1 suivant compare les pentes expérimentales et théoriques.

D = 5 L/h			D = 10L/h		
P(Ag) (ppm/mA)	P(Ap) (ppm/mA)	Pente théorique (ppm/mA)	P(Ag) (ppm/mA)	P(Ap) (ppm/mA)	Pente théorique (ppm/mA)
42,8	41,3	41,8	21,8	20 ,1	20,9

Tableau IV.1 : Pentes expérimentales et théoriques obtenues pour deux débits de gaz différents (figure IV.20 et IV.21).

On constate un bon accord entre les valeurs des pentes obtenues pour les deux pointes, elles-même proches de la pente théorique à quelques pourcents près. Ces mesures confirment que ces deux micro-électrodes peuvent être utilisées pour mesurer la surtension induite par le flux de perméabilité.

La figure IV.22 compare les fractions molaires d'oxygène calculées à partir des valeurs de f.e.m. des micro-électrodes en fonction de la température. La concentration en oxygène du gaz vaut 3 ppm.

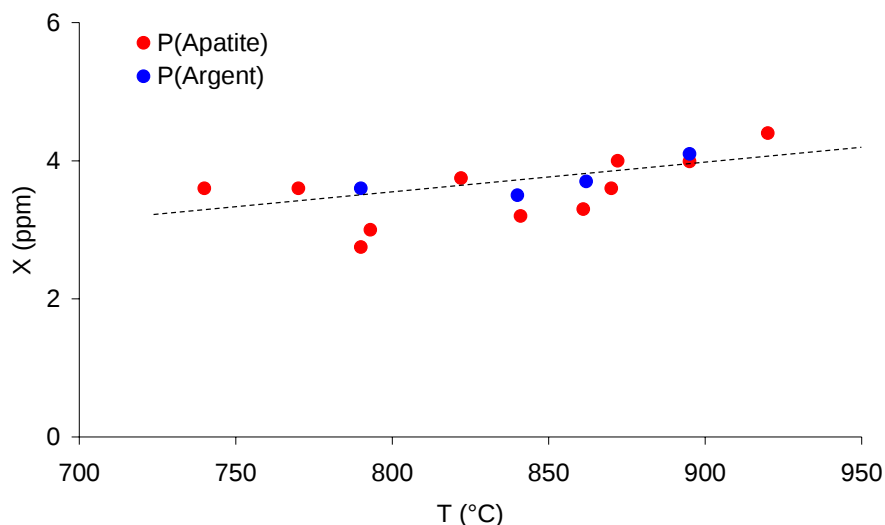


Figure IV.22 : Variation de la fraction molaire d'oxygène calculée à partir de la tension de la pointe d'apatite et de la pointe d'argent avec la température. La pression partielle en oxygène à l'entrée de la chambre supérieure est de 3 ppm.

Un bon accord est observé entre l'activité de l'oxygène mesurée à la surface de l'apatite et celle mesurée dans le gaz quelle que soit la température, indiquant que les phénomènes de polarisation peuvent être négligés. Dans ces conditions, la conductivité électronique de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ peut être calculée en utilisant l'équation IV.3. La variation de la conductivité électronique en fonction de la température ainsi que celle du nombre de transport électronique calculé à partir du rapport σ_h/σ_t sont représentées sur la figure IV. 23.

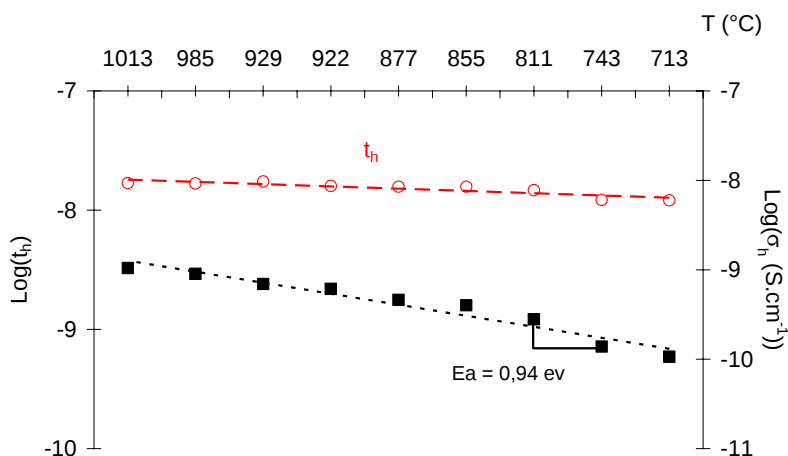


Figure IV. 23 : Variation de la conduction électronique (σ_h) et du nombre de transport électronique (t_e) en coordonnées d'Arrhenius.

A 700°C, le nombre de transport électronique du composé $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ est de 10^{-8} ($\sigma_i = 9 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ et $\sigma_h = 1 \times 10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$). Ce nombre de transport très faible confirme que l'apatite de composition $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ peut être considérée comme un conducteur purement ionique.

Nous avons ensuite vérifié que ces propriétés de conduction étaient stables dans le temps.

IV.3.4. Vieillissement.

Les matériaux doivent être stables en fonctionnement, tant chimiquement qu'électrochimiquement durant plusieurs mois voire plusieurs années. Les propriétés de conduction de l'apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ ont donc été suivies pendant un mois à 900°C sous air. Le comportement de ce matériau en présence de vapeur d'eau a également fait l'objet d'une étude en vieillissement durant un mois.

IV.3.4.a. Influence du temps.

Quatre pastilles de diamètre voisin de 20 mm et d'épaisseur comprise entre 2 et 3 mm ont été chauffées à 900°C sous air. Les propriétés de conduction électrique ont été mesurées sur des pastilles ayant subi un vieillissement de 1 à 4 semaines. La figure IV.24 présente l'évolution de la conductivité de ces 4 pastilles en fonction de la température.

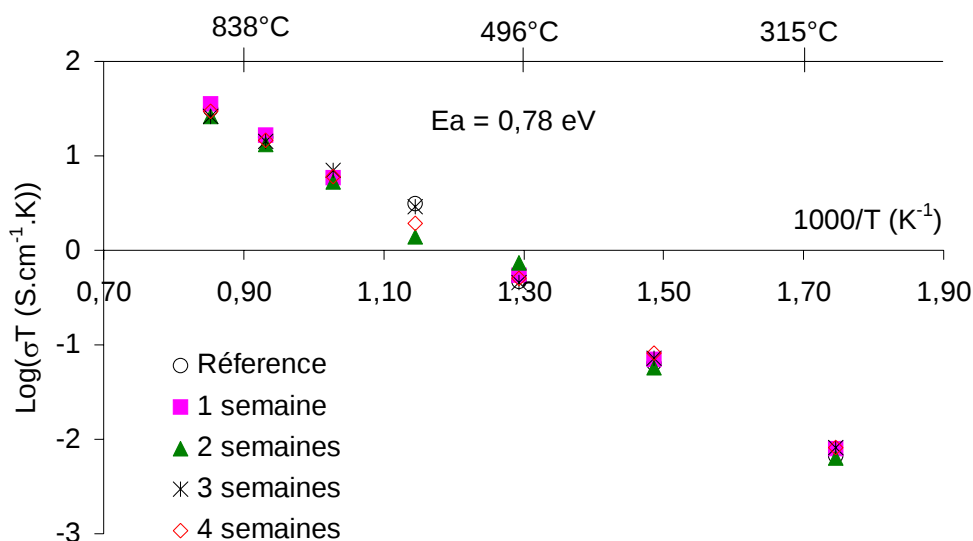


Figure IV.24 : Variation de la conductivité totale de l'apatite en coordonnées d'Arrhenius des échantillons après 1, 2, 3 et 4 semaines sous air à 900°C comparées à la celle d'un échantillon de référence.

Après un mois de vieillissement à 900°C sous air, la conductivité de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$ n'a pas évoluée. Ces résultats sont en accord avec les observations par MEB de la figure IV.25 qui ne montrent pas de modification des échantillons (phases secondaires et porosité) après un mois de vieillissement à 900°C sous air.

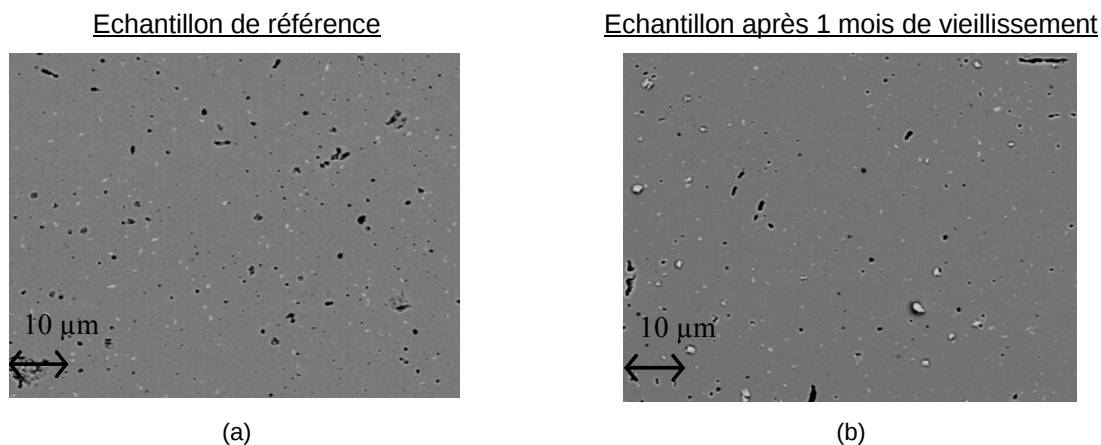


Figure IV.25 : Clichés obtenus par MEB en électrons rétro-diffusés des échantillons de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$ frittés à 1575°C pendant 2 h (a) état initial et (b) après 1 mois de vieillissement sous air à 900°C.

En conclusion, la conductivité de l'apatite est stable dans le temps mais également lors de rampes thermiques. L'échantillon vieilli un mois a en effet subi 8 rampes de montée et descente en température.

IV.3.4.b. Influence de l'atmosphère de mesure.

La même étude a été réalisée en présence de vapeur d'eau (figure IV.26). Un flux d'argon, préalablement humidifié par passage lent dans de l'eau à température ordinaire (taux d'humidité $\approx 2\%$ vol.), a été introduit durant un mois dans un four à 900°C.

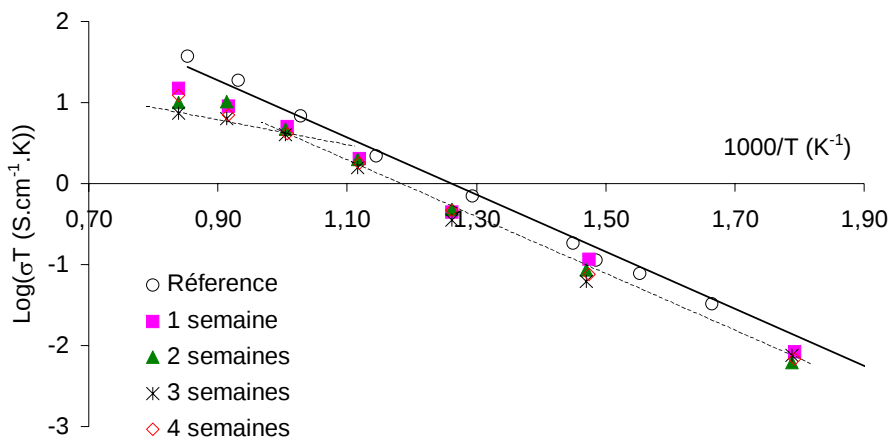


Figure IV.26 : Variation de la conductivité totale en coordonnées d'Arrhenius des échantillons maintenus 1, 2, 3 ou 4 semaines à 900°C sous argon humide. Comparaison avec les valeurs de conductivité d'un échantillon de référence.

La conductivité de l'échantillon diminue dès la première semaine de test sous argon humide ($\sigma = 5 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à 700°C contre $9 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ pour l'échantillon de référence). Cette diminution de la conductivité s'accompagne d'un changement de pente de la courbe d'Arrhenius au-delà de 700°C . Ensuite, la conductivité se stabilise et reste identique à celle mesurée après 1 semaine de test. Les diagrammes d'impédance sont identiques, aucune nouvelle contribution n'est observée et la répartition en fréquence est la même. Des observations par MEB de la pastille après un mois de test ont été réalisées et comparées à celle de l'échantillon de référence (figure IV.27).

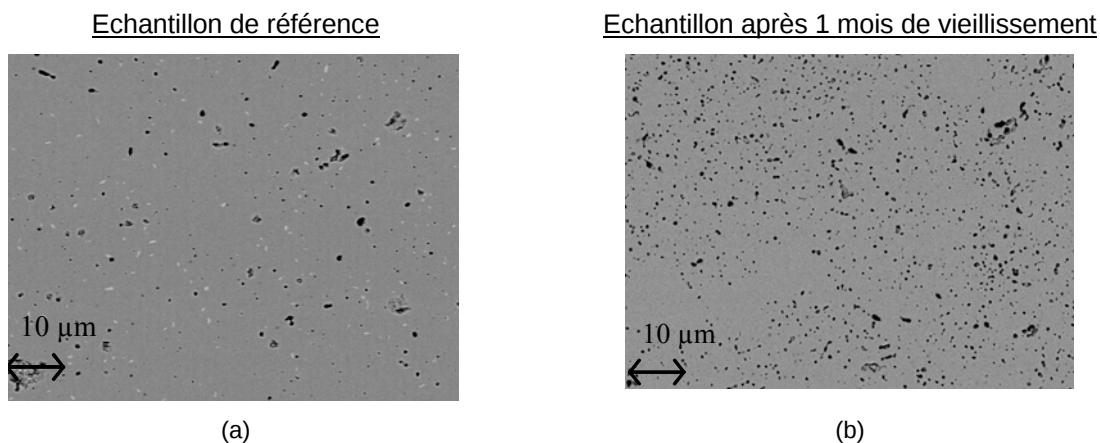


Figure II.27 : Observations par MEB en électrons rétro-diffusés (a) d'une pastille de référence frittée à 1575°C pendant 2 h (b) du même échantillon après un mois de vieillissement à 900°C sous argon humidifié (2% vol.).

Deux constatations peuvent être faites après un vieillissement sous argon humidifié :

- les bâtonnets blancs de phase secondaire de type La_2O_3 ne sont plus observables en surface de la pastille, seule la phase grise d'apatite est visible,
- la porosité en surface de l'échantillon augmente fortement à la suite de ce vieillissement sous atmosphère humide.

Cette pastille a alors été polie afin d'observer si cette porosité était présente au cœur du matériau (figure IV.28).

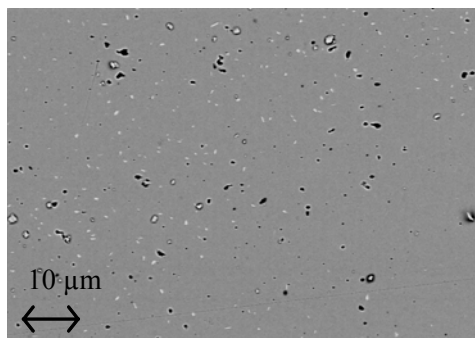


Figure IV.28 : Observations par MEB du cœur de l'échantillon ayant vieilli 1 mois à 900°C sous argon humide.

Plus à cœur de la pastille, la microstructure est similaire à celle de l'échantillon de référence. On retrouve les bâtonnets de La_2O_3 et l'échantillon est dense. Il semble donc que l'eau réagisse avec l'oxyde de lanthane présent en surface des pastilles, entraînant une dégradation de la microstructure. En revanche, la densité élevée des pastilles empêche une infiltration et une dégradation plus à cœur du matériau, d'où une stabilisation de la conductivité après une semaine de test. Des analyses par diffraction des rayons X ont enfin été réalisées sur la pastille afin de vérifier que la phase apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ ne s'était pas dégradée (figure IV.29).

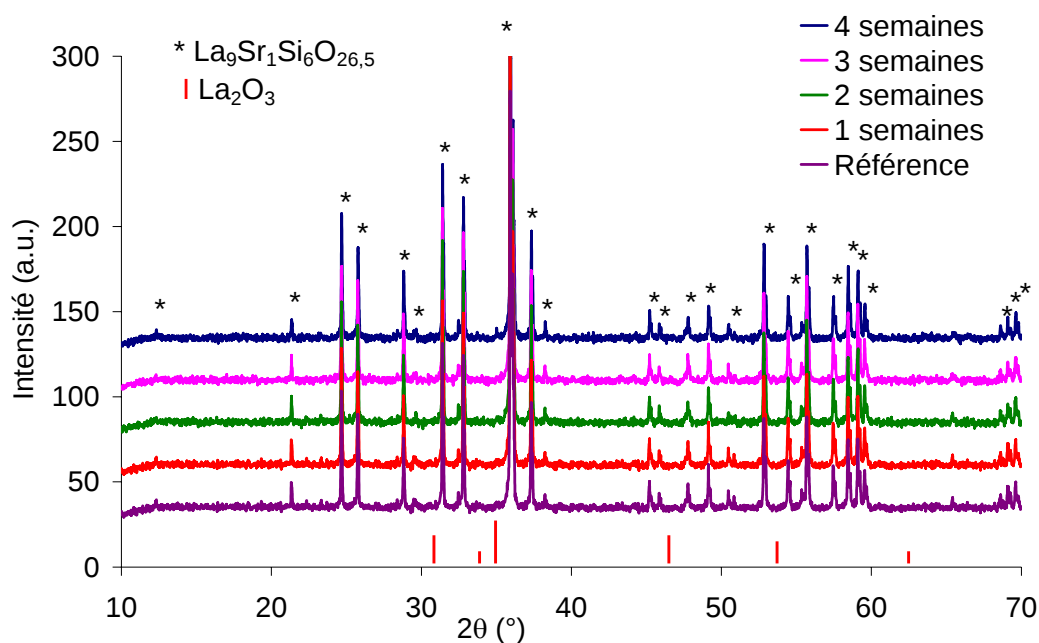


Figure IV.29 : Diagramme de diffraction des rayons X des pastilles d'apatite ayant vieilli de 1 à 4 semaine à 900°C sous argon humide. Diffractogrammes réalisés avec la raie $K\alpha 1$ du cobalt.

Aucune modification de la phase apatite n'est observable sur les diffractogrammes.

Des mesures de conductivité ont été réalisées après polissage des deux faces de la pastille vieillie un mois à 900°C sous atmosphère humide. La figure IV.30 présente la variation de la conductivité en coordonnées d'Arrhenius de cette pastille.

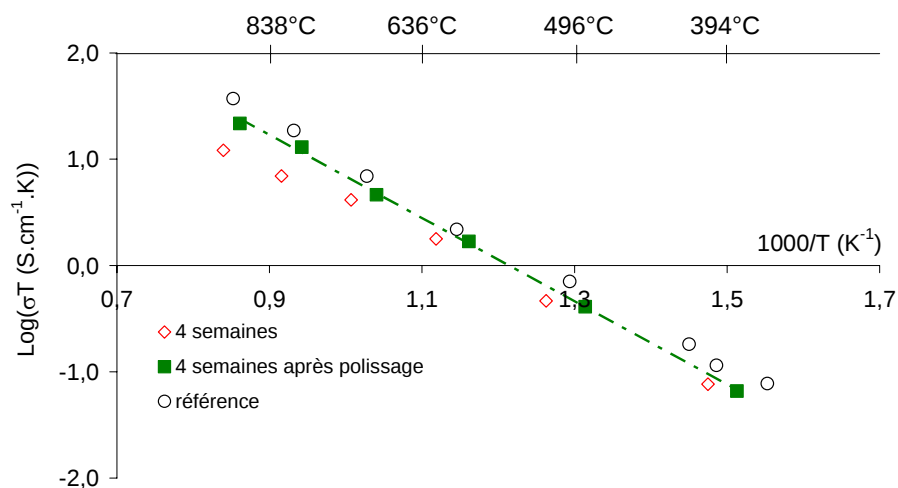


Figure IV.30 : Variation de la conductivité en coordonnées d'Arrhenius de la pastille vieillie 4 semaines sous atmosphère humide.

Après élimination des zones dégradées de part et d'autre de la pastille, les valeurs de conductivité sont proches de celles de l'échantillon de référence ($7 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ au lieu de $9 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à 700°C). La diminution de la conductivité n'est donc pas due à l'apatite mais à la présence de la phase secondaire La_2O_3 fortement hygroscopique. Cette phase, bien que présente en très faible quantité ($<$ limite de détection des DRX) réagit avec l'eau et dégrade la microstructure des pastilles. Cette dégradation est limitée à la surface des pastilles du fait de la densité élevée. Deux solutions peuvent alors être envisagées pour limiter le phénomène de vieillissement :

- éliminer cette phase secondaire hygroscopique, ce qui semble très difficile lors d'une synthèse par réaction à l'état solide,
- déposer une couche de matériau céramique conductrice ionique (type cérine dopée) faisant barrière à la vapeur d'eau formée côté anodique lors du fonctionnement.

IV.3.5. Conclusion sur l'électrolyte $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$.

Le composé $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ possède les principales caractéristiques requises pour un électrolyte de pile SOFC fonctionnant à température réduite. En effet, sa conductivité est satisfaisante dans la gamme de température envisagée ($\sigma = 9 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à 700°C), stable dans le temps et dans une large gamme de pressions partielles en oxygène (10^{-24} – $0,2 \text{ atm}$). Son nombre de transport électronique très faible ($t_e = 10^{-8}$ à 700°C) lui confère un comportement de conducteur ionique pur. Cette propriété est un avantage très important par rapport aux autres matériaux qui présentent souvent une part de conductivité électronique sous atmosphère réductrice (cf. Annexe I). Il a été observé que la méthode de pressage des pastilles modifiait la conductivité de l'apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$. De même, la température de frittage (croissance granulaire ou porosité) influence fortement les propriétés du matériau. Enfin, l'existence d'une phase secondaire même en très faible quantité ne conduit pas à un vieillissement de l'apatite sous air, mais entraîne une dégradation superficielle de la microstructure de la céramique en présence de vapeur d'eau.

Différentes voies peuvent donc encore être explorées pour augmenter la conductivité de l'apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$:

- orienter les grains du composé,
- optimiser la pureté de la phase apatite notamment en développant d'autres méthodes de synthèse telles que des synthèses par voie sol gel.

L'apatite de composition $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ présente donc les caractéristiques du matériau d'électrolyte. L'intérêt de son utilisation sera encore mis en évidence lors de son association avec le matériau de cathode, $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$.

IV.4. La cathode : $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$

Des mesures électrochimiques ont été réalisées entre 500 et 900°C sur les cellules symétriques $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}/\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}/\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$ réalisées par enduction centrifuge au chapitre III. Pour ces études, le dispositif de spectroscopie d'impédance présenté en Annexe III (figure III.2) a été utilisé. Les mesures d'impédance ont été réalisées pour des tensions alternatives comprises entre 10 et 30 mV à l'OCV et pour une gamme de fréquence allant de 10^{-3} à 10^6 Hz.

La résistance de chaque électrode a été normalisée par rapport à la surface de l'échantillon (ASR ; Area Specific Resistance en anglais) selon l'équation (IV.4) :

$$\text{ASR} = (\text{Résistance d'électrode mesurée RE} \times \text{Surface}) / 2 \quad (\text{IV.4})$$

La résistance mesurée est exprimée en ohm (Ω). S correspond à la surface de l'échantillon en cm^2 et l'ASR en $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Cette normalisation est réalisée en faisant l'hypothèse que les deux dépôts de cathode sont identiques.

IV.4.1. Détermination de la température de frittage optimale.

La figure IV.31 présente les diagrammes de Nyquist à 600°C sous air des cellules symétriques CAT11 et CAT12. La configuration des cellules consiste en deux électrodes $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$ de surface $2,32 \text{ cm}^2$ déposées sur une pastille dense d'électrolyte $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ d'épaisseur 0,26 cm.

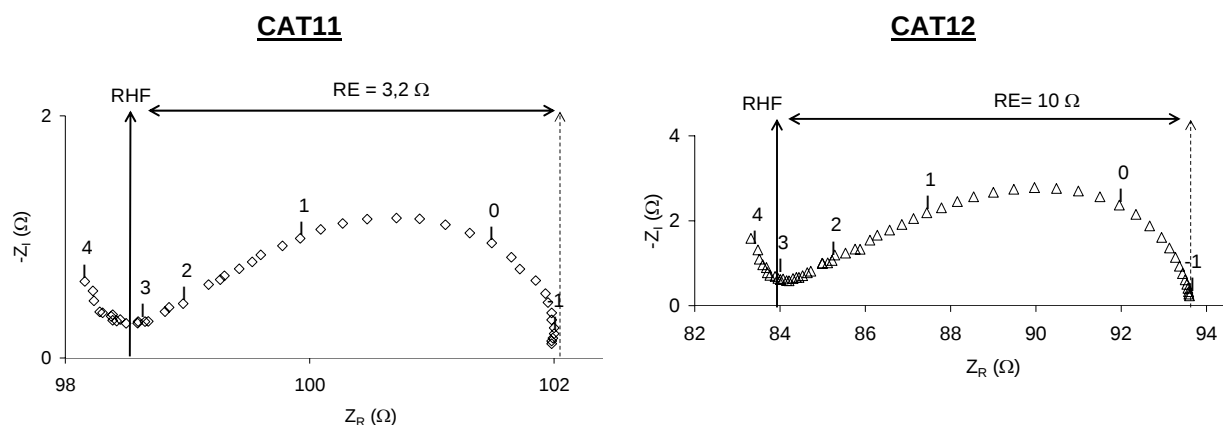


Figure IV.31 : Diagrammes de Nyquist à 600°C sous air des cellules symétriques cathode/électrolyte/cathode frittées à 1100 (CAT11) et 1200°C (CAT12) pendant 2 heures. Le logarithme des fréquences de relaxation est indiqué sur les diagrammes.

L'allure des diagrammes de Nyquist est similaire pour les 2 échantillons, avec une répartition en fréquence identique. En revanche, la résistance globale du système (RHF+RE) diminue lorsque la température de frittage augmente. Ainsi, la résistance globale la plus faible est obtenue pour l'échantillon fritté à 1200°C (CAT12).

Pour les diagrammes de Nyquist de la figure IV.31, l'intersection à haute fréquence, nommée RHF, doit théoriquement correspondre à la chute ohmique du matériau d'électrolyte $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$. La différence entre l'intersection à basse fréquence et RHF correspond à la résistance du matériau d'électrode (RE).

La figure IV.32 présente l'évolution de la conductivité calculée à partir de RHF ($\sigma = (1/\text{RHF}) \cdot (l/S)$) pour les 2 cellules symétriques comparée à celle de l'électrolyte.

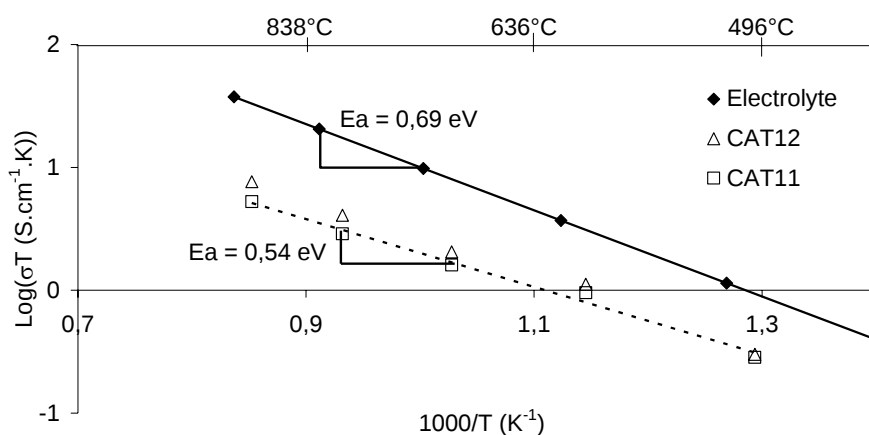


Figure IV.32 : Variation de la conductivité calculée à partir de RHF pour les cellules symétriques $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}/\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}/\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$ frittées pendant 2 heures à, 1100°C ($\square$) et 1200°C ($\triangle$). Les valeurs de conductivité de l'électrolyte $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ en fonction de la température sont également indiquées ($\blacklozenge$).

Les valeurs de conductivité obtenues à partir des mesures de RHF sont inférieures à celles de l'électrolyte et l'énergie d'activation obtenue est différente de celle de l'électrolyte. Ce résultat montre que la résistance RHF n'est pas égale à la chute ohmique de l'électrolyte mais à la somme de la résistance d'électrolyte et d'une résistance additionnelle. La valeur de cette résistance, déterminée en soustrayant la chute ohmique de l'électrolyte à la résistance RHF, diminue quand la température de frittage de la cathode augmente, à 700°C, Radditionnelle vaut 53 Ω pour un frittage à 1100°C/2 h et 39 Ω lorsque la cathode est frittée à 1200°C/2 h. Cette évolution est conforme à celle observée pour la résistance globale du système et pourrait être liée à une meilleure adhérence de la cathode sur l'électrolyte (cf. figure IV.34).

L'évolution de la résistance d'électrode normalisée (ASR) en fonction de la température est reportée sur la figure IV.33 pour les deux cellules symétriques.

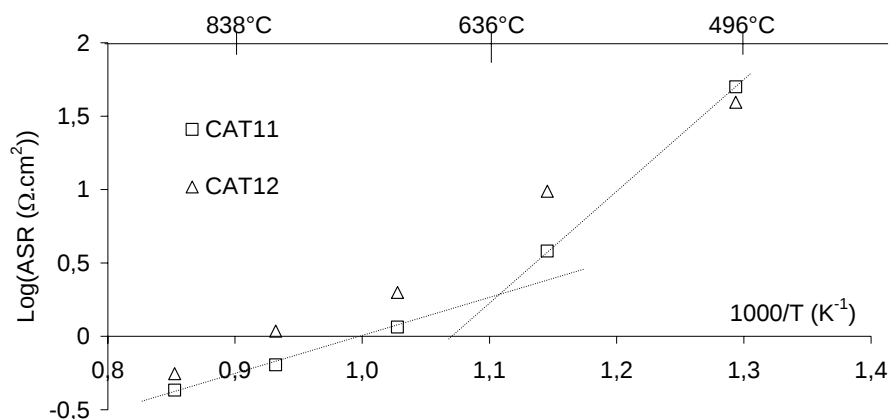


Figure IV.33 : Evolution du logarithme de l'ASR en fonction de la température pour, CAT11 (□) et CAT12 (Δ).

Sur la figure IV.33, on constate que l'ASR n'évolue pas linéairement avec la température et présente une courbure au environ de 600-650°C. Cette courbure est plus marquée pour CAT11 qui présente la plus faible valeur de résistance de polarisation, ASR à 700°C = 1,3 Ω.cm² contre 2,3 Ω.cm² pour CAT12. Les observations par MEB présentées dans le chapitre III et reportées sur la figure IV.34 montrent que le dépôt de cathode de CAT11 est adhérent à l'électrolyte tout en conservant un taux de porosité suffisant pour permettre le passage des gaz.

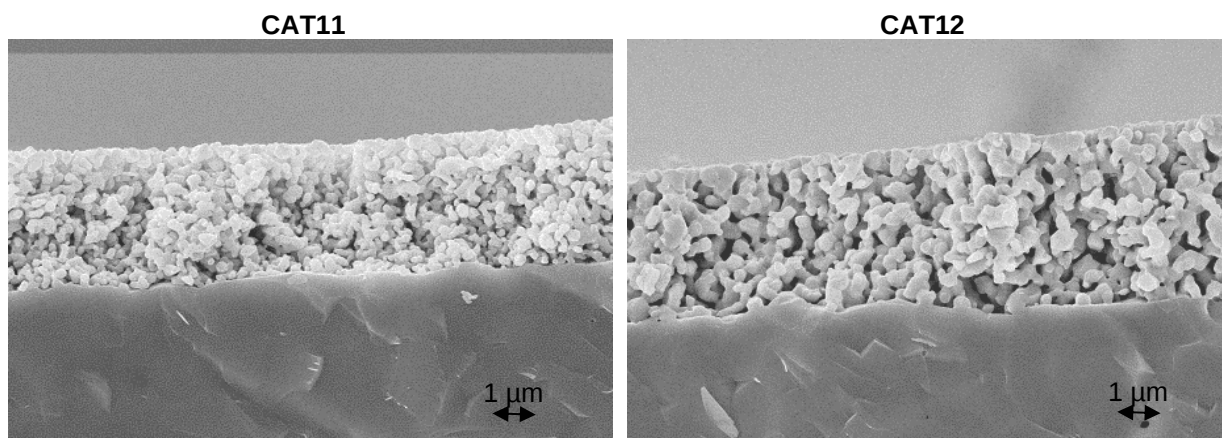


Figure IV.34 : Observations par MEB de l'interface apatite/nickelate des cellules symétriques CAT11 et CAT12.

CAT11 présente la plus faible valeur de résistance de polarisation. Néanmoins, la résistance additionnelle, observée à l'interface cathode/électrolyte est plus faible quand la température de frittage

de la cathode augmente. Ainsi, c'est la cellule symétrique CAT12 qui présente la résistance globale la plus faible.

Après avoir étudié l'évolution de la résistance d'électrode dans sa globalité, différentes conditions expérimentales vont être appliquées pour permettre d'identifier les différentes étapes du mécanisme réactionnel. Pour cette étude, nous avons choisi la cellule symétrique CAT11 qui présente les plus faibles valeurs d'ASR.

IV.4.2. Etude de la cellule symétrique $Nd_{1,95}NiO_{4+\delta}/La_9Sr_1Si_6O_{26,5}/Nd_{1,95}NiO_{4+\delta}$ CAT11.

La compréhension des phénomènes de polarisation cathodique dans les SOFC nécessite l'identification des différentes étapes réactionnelles et de l'étape cinétiquement limitante. Une modification de la morphologie de l'électrode (porosité, épaisseur) et des conditions expérimentales de mesure (température, pression partielle d'oxygène, nature du mélange gazeux), permet en général de caractériser l'étape limitante. Pourtant, de nombreux désaccords subsistent sur la nature exacte de celle-ci dans la réaction de réduction de l'oxygène dans les piles à combustible à haute température. Les principaux processus mis en évidence sur le platine sont les suivants :

- diffusion de l'oxygène gazeux dans les pores,
- adsorption de l'oxygène sur l'électrode et l'électrolyte,
- dissociation des molécules d'oxygène en atomes,
- diffusion d'atomes d'oxygène sur la surface de l'électrode,
- diffusion d'atomes d'oxygène dans l'électrode,
- diffusion d'électrons dans l'électrolyte,
- diffusion des ions oxyde dans l'électrolyte,
- la réaction de transfert de charges.

Nous présenterons tout d'abord l'ensemble des résultats électrochimiques obtenus en faisant varier les paramètres expérimentaux. La synthèse de ces résultats permettra ensuite de discuter sur les différentes étapes du mécanisme réactionnel.

IV.4.2.a. Influence de la température.

La figure IV.35 présente les diagrammes de Nyquist obtenus avec la cellule symétrique CAT11 pour une température variant de 500 à 900°C.

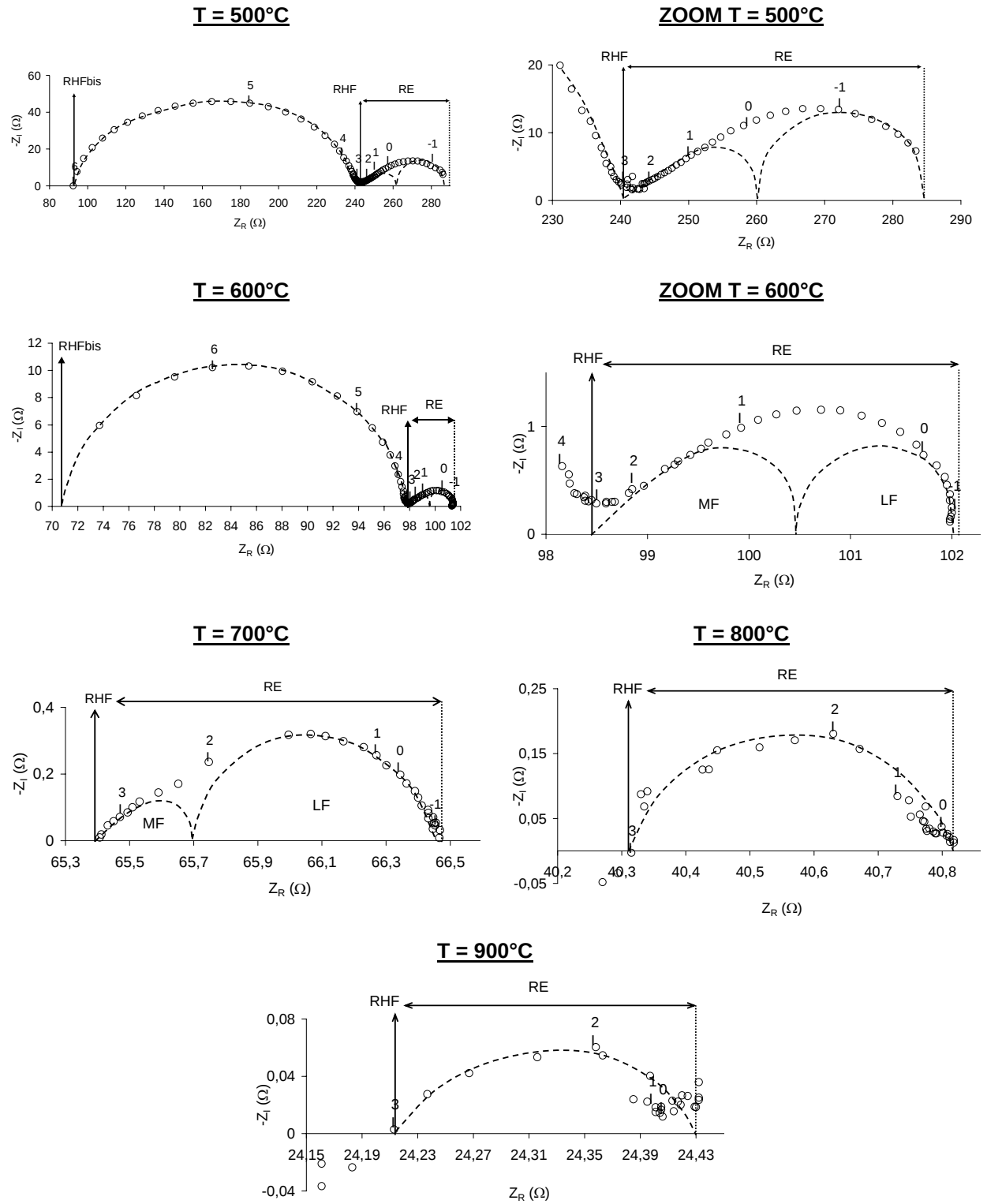


Figure IV.35 : Diagrammes de Nyquist sous air de la cellule symétrique CAT11 de surface $2,32 \text{ cm}^2$, à 500, 600, 700, 800 et 900°C.

Entre 500 et 900°C, la résistance globale du système diminue, $R_{\text{globale}} = 285 \, \Omega$ à 500°C contre $24,4 \, \Omega$ à 900°C. La résistance RHF décroît également avec la température. La figure IV.36 présente la conductivité calculée à partir de RHF pour les températures comprises entre 200 et 900°C, comparée avec celle de l'électrolyte seul.

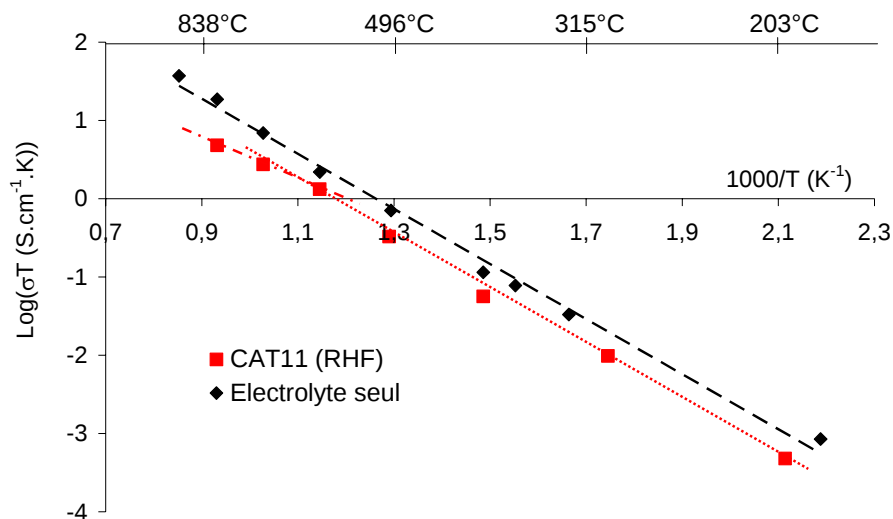


Figure IV.36 : Variation de la conductivité calculée à partir de RHF en fonction de la température pour CAT11 comparée à celle de l'électrolyte $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$.

La conductivité calculée à partir de RHF est inférieure à celle de l'électrolyte. Une courbure est observée au-delà de 600°C avec un écart de conductivité encore plus élevée. Ce résultat est similaire à celui observé sur la figure IV.32. La résistance RHF n'est pas attribuable seulement à l'électrolyte. En effet, la contribution observable à 500°C entre $10^4 < f < 10^6$ Hz, de résistance voisine de $80 \, \Omega$ et de capacité $10^{-8} \, \text{F.cm}^{-2}$, n'appartient pas à l'électrolyte comme le confirme la courbe d'Arrhenius calculée à partir de RHFbis (cf. figure IV.37).

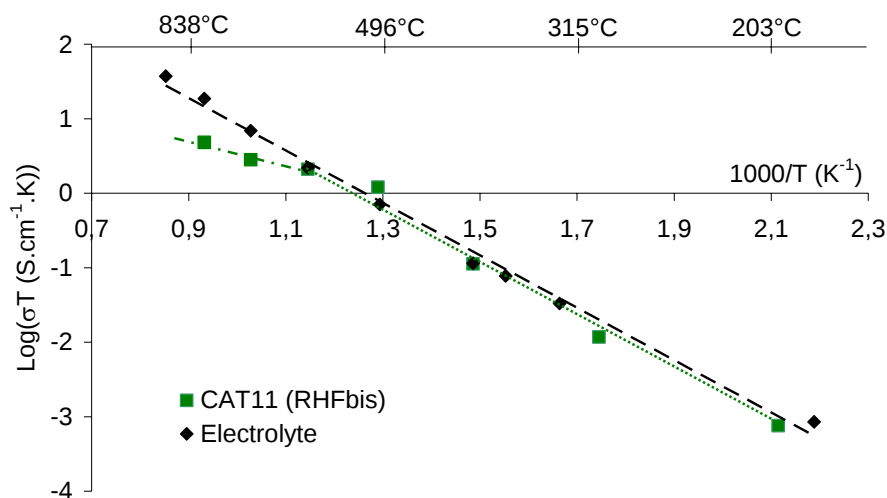


Figure IV.37 : Dépendance de la conductivité calculée à partir de RHFbis en fonction de la température pour CAT11 comparée à celle de l'électrolyte $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$.

Jusqu'à 600°C, température pour laquelle la contribution additionnelle n'est plus identifiable, la conductivité calculée à partir de RHFbis est identique à celle de l'électrolyte. Au delà de 700°C, la contribution additionnelle n'étant plus identifiable sur les diagrammes de Nyquist, RHFbis = RHF et on retrouve la courbe de la figure IV.36.

Si l'on s'intéresse à la résistance R_E , située entre RHF et l'intersection à basse fréquence, elle diminue progressivement avec la température. La courbure de l'ASR observée sur la figure IV.33 est toujours présente, néanmoins la gamme de température de mesure étant plus importante que précédemment, la variation de l'ASR en fonction de la température semble linéaire. L'énergie d'activation alors mesurée est de 1,17 eV (figure IV.38). Cette énergie d'activation est proche de celle obtenue par C. Lalanne [9] pour le composé $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ élaboré par voie gel polyacrylamide ($E_a = 1,01$ eV).

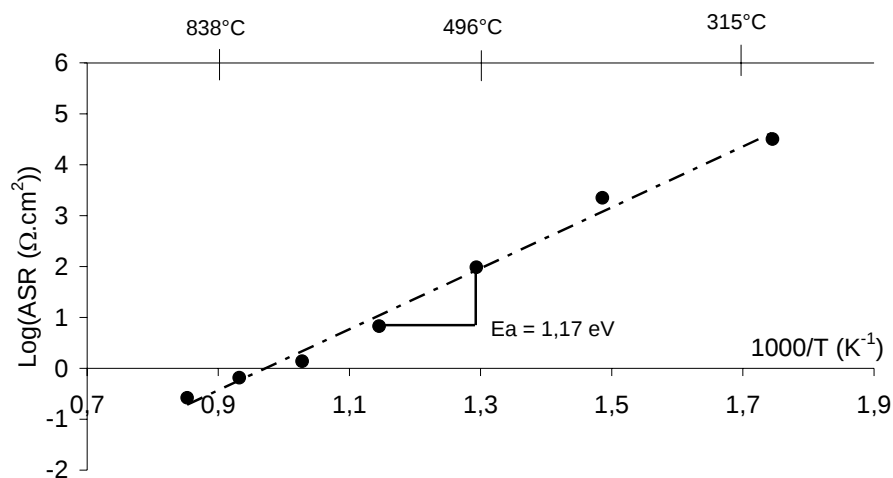


Figure IV.38 : Variation de la résistance d'électrode de CAT11 normalisée par rapport à la surface de la cathode en fonction de la température.

Sur la figure IV.35, la réponse en impédance de la cathode (résistance R_E), se situe entre 10^{-1} et 10^3 Hz. A 600 et 700°C, deux contributions R/CPE sont nécessaires pour représenter la réponse électrochimique de l'électrode. Pour les fréquences comprises entre 10^1 et 10^3 Hz, la première contribution (MF) de capacité $4 \times 10^{-3} \text{ F.cm}^{-2}$, prend la forme d'une droite de pente 45° se terminant par un arc de cercle. Cette première contribution est suivie à plus basse fréquence (LF) (10^{-1} - 10^1 Hz) d'un second arc de cercle de capacité $3 \times 10^{-2} \text{ F.cm}^{-2}$. A 800 et 900°C une seule contribution est observable entre 10^3 et 0 Hz. Sa valeur de résistance est de $0,22 \Omega$ à 900°C, soit une ASR de $0,4 \Omega.\text{cm}^2$.

La modélisation du comportement électrochimique de matériaux conducteurs mixtes (ionique et électronique) a été réalisée par Adler et al. [10]. Ils ont montré que la réponse en impédance d'un tel système était composée d'une droite de pente 45° se terminant par un arc de cercle quasi parfait. Cette réponse en impédance a été représentée par Adler par une impédance Gerischer. Ainsi, selon la température, la réponse électrochimique de la cellule symétrique peut être représentée par les circuits électriques de la figure IV.39.

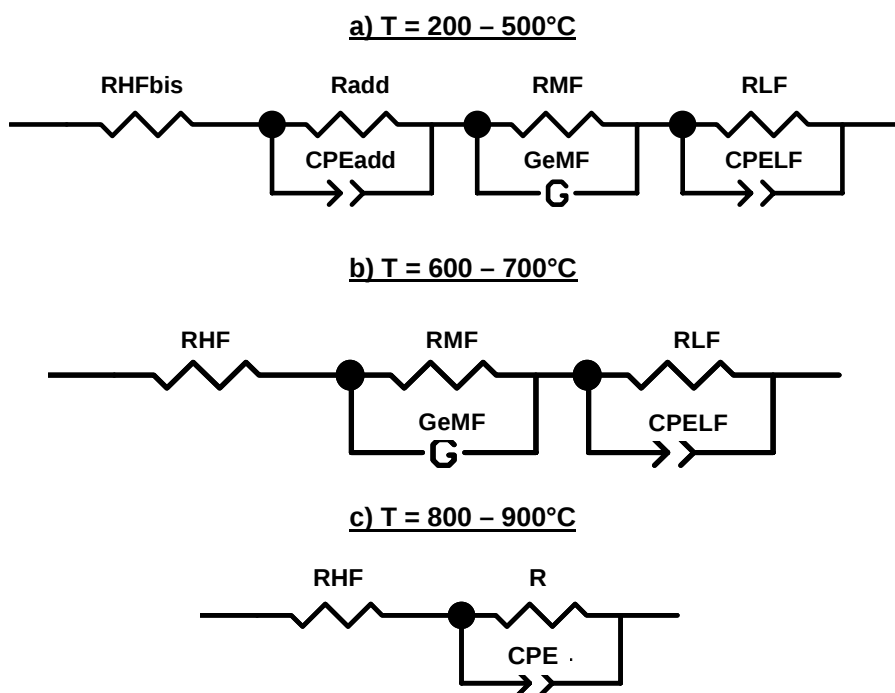


Figure IV.39 : Circuits électriques équivalents permettant de représenter la réponse électrochimique de CAT11 aux différentes températures de mesure. « MF » correspond à la contribution à moyenne fréquence ($10^{-1} - 10^3$ Hz), « LF » à celle à basse fréquence ($10^{-1} - 10^{-1}$ Hz) et Ge est l'élément Gerischer défini par Adler et al.

La résistance RHF inclue la résistance de l'électrolyte et la résistance additionnelle. La contribution à moyenne fréquence (MF) se compose d'une résistance en parallèle avec un élément Gerischer et la contribution à basse fréquence (LF) d'une résistance en parallèle avec un élément à phase constante (CPE).

La figure IV.40 présente le diagramme de Schouler des différentes contributions identifiables dans les diagrammes de Nyquist.

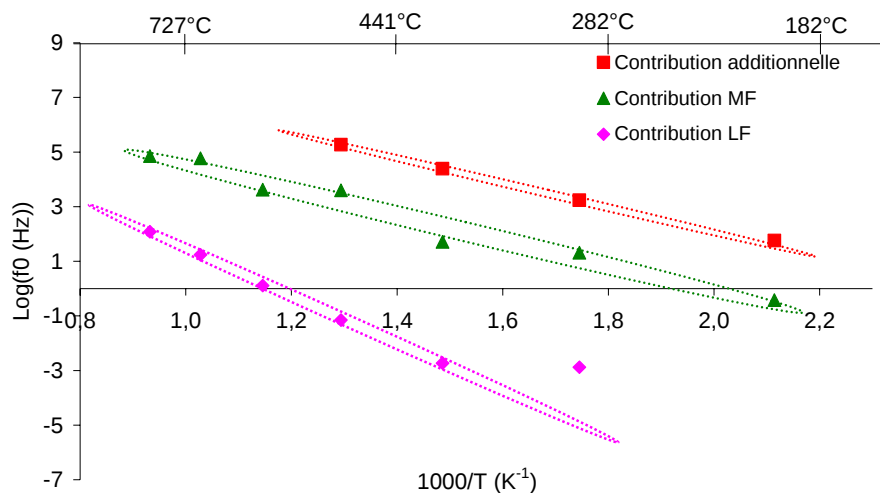
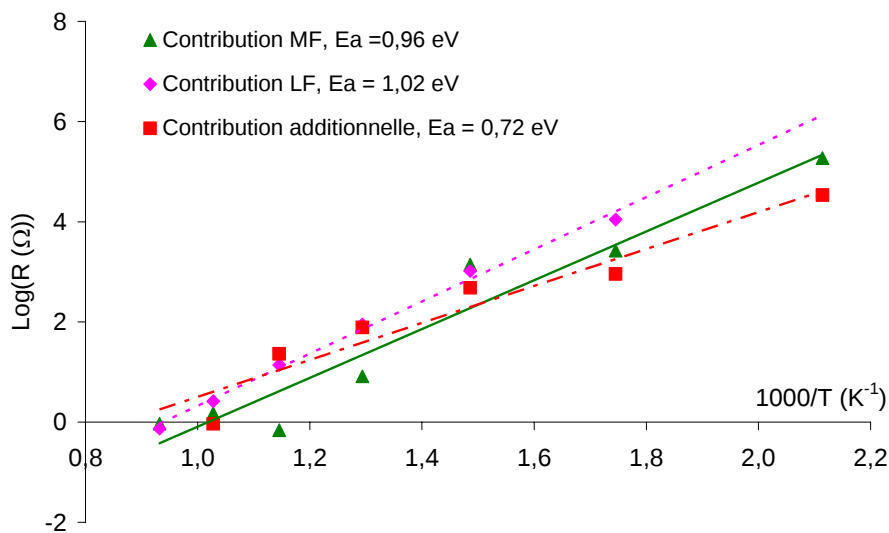
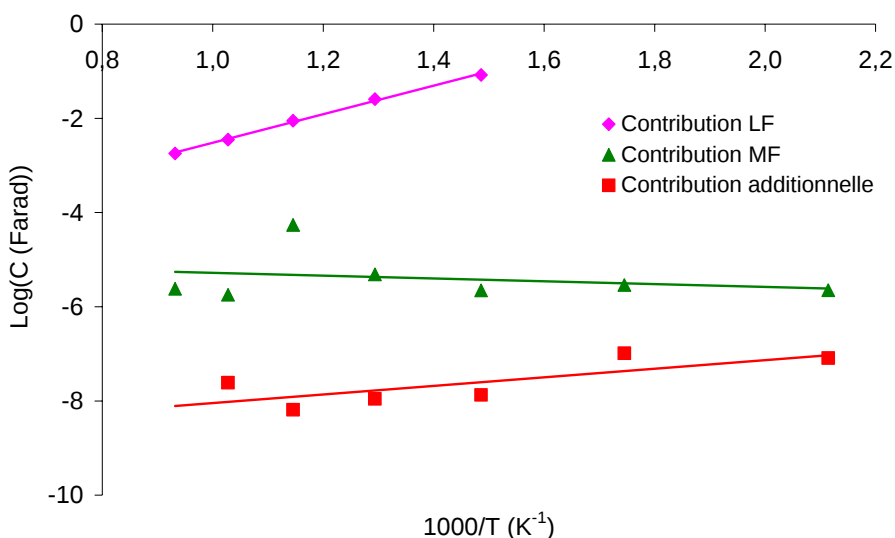


Figure IV.40 : Diagramme de Schouler des contributions MF et LF de l'électrode et de la contribution additionnelle à haute fréquence.

On constate que les différentes contributions apparaissent dans des domaines de fréquence distincts et suivent une loi d'Arrhenius en température. La figure IV.41 présente la variation de la résistance (figure IV.41.a) et de la capacité (figure IV.41.b) des contributions MF, LF et additionnelle en fonction de la température.



(a) Evolution de la résistance des différentes contributions en fonction de la température



(b) Evolution de la capacité des différentes contributions en fonction de la température

Figure IV.41 : Diagramme de type Arrhenius des résistances et des capacités des diverses contributions (additionnelle, moyenne fréquence (MF) et basse fréquence (LF)) de la cellule symétrique CAT11.

Les résistances des contributions MF et LF obéissent à une loi d'Arrhenius. Ces deux contributions sont activées thermiquement avec une énergie d'activation du même ordre de grandeur ($E_a \approx 1$ eV ; figure IV.41.a). La contribution additionnelle présente une énergie d'activation plus faible de 0,72 eV, moins caractéristique d'un mécanisme d'électrode. La valeur moyenne de capacité des contributions additionnelle et MF est respectivement $10^{-7,4}$ et 10^{-5} F tandis que la capacité de la contribution LF évolue avec la température entre 10^{-3} et 10^{-2} F (figure IV.41.b).

IV.4.2.b. Influence de la pression partielle d'oxygène.

La figure IV.42 présente la réponse électrochimique à 700°C de CAT11 en fonction de la pression partielle d'oxygène. Il est à noter que la surface de l'électrode est ici de 2,94 cm².

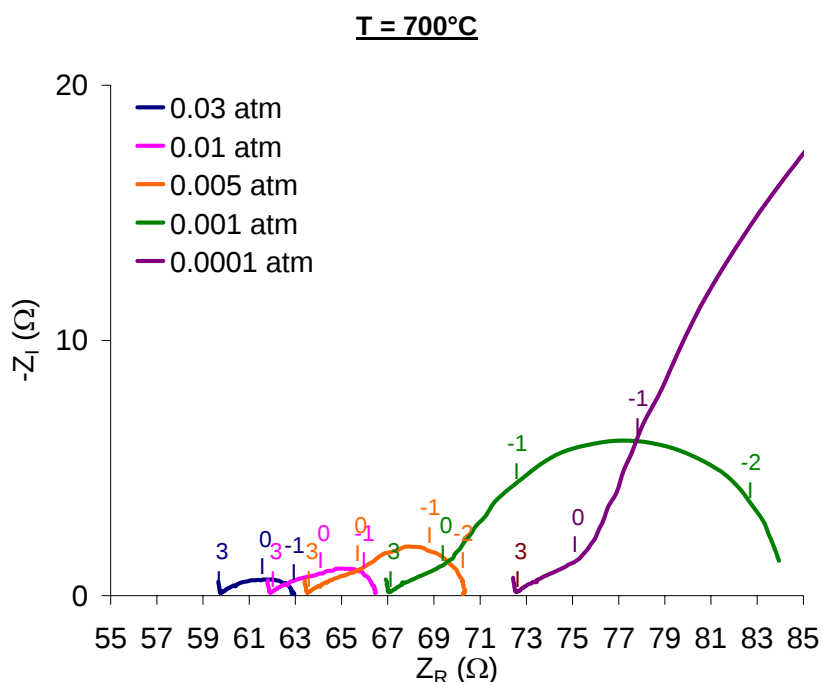


Figure IV.42 : Diagrammes de Nyquist à 700°C de CAT11 en fonction de la pression partielle d'oxygène.

A 700°C, les résistances RHF et RE augmentent quand la pression partielle en oxygène diminue. En effet, RHF augmente quand la pression partielle en oxygène diminue. La résistance de l'électrolyte étant indépendante de la pression partielle d'oxygène (cf. figure IV.18), cette observation prouve l'existence d'une contribution additionnelle dont la résistance augmente sous faible pO_2 .

Les contributions MF et LF qui se chevauchaient sous air lors des mesures deviennent clairement identifiables pour une pression partielle d'oxygène en deçà de 0,01 atm. La résistance de la contribution LF (10^1 - 10^{-1} Hz) augmente quand la pression partielle d'oxygène diminue, RLF est de 1,3 Ω à $pO_2 = 0,03$ atm ; 1,9 Ω à $pO_2 = 0,005$ atm et s'élève à 24,2 Ω à $pO_2 = 0,0001$ atm. De même, la contribution MF (10^3 - 10^1 Hz) est légèrement influencée par la pression partielle d'oxygène (RMF = 0,9 Ω à $pO_2 = 0,03$ atm ; 1,9 Ω à $pO_2 = 0,005$ atm et 3,7 Ω à $pO_2 = 0,0001$ atm). Enfin, une nouvelle contribution (NF) peut être observée pour les fréquences comprises entre 10^{-1} et 10^{-2} Hz lorsque la pression partielle d'oxygène est suffisamment faible (inférieure à 0,01 atm). Sous argon ($pO_2 = 10^{-6}$ atm), cette contribution NF n'est pas activée par la température comme le montre la figure IV.43.

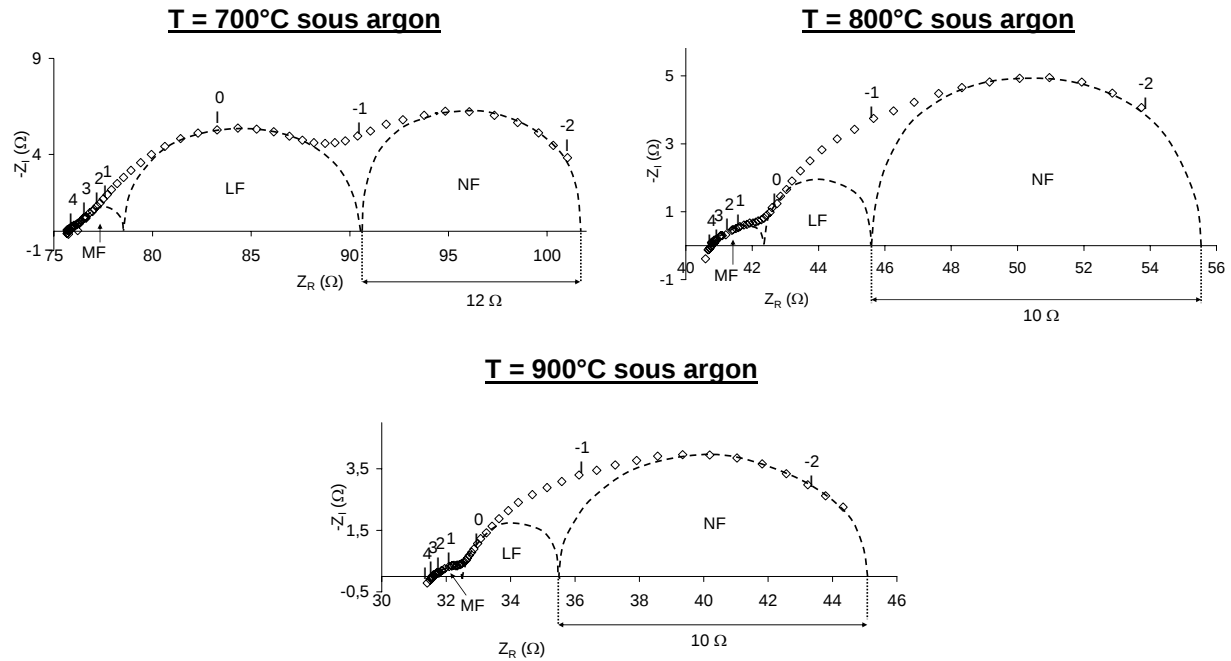
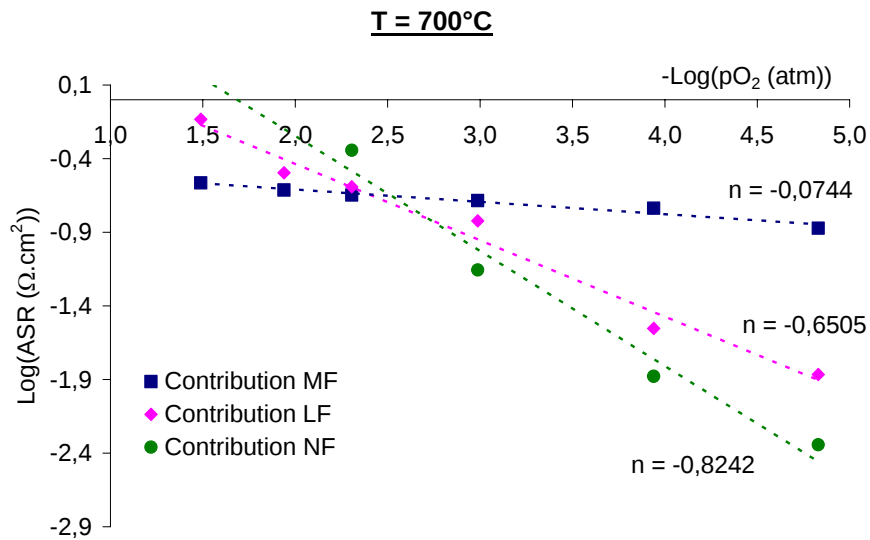


Figure IV.43 : Diagrammes de Nyquist à 700, 800 et 900°C sous argon ($pO_2=10^{-6}$ atm) pour CAT11 présentant une surface d'électrode de $2,32 \text{ cm}^2$.

La figure IV.44 présente l'évolution des contributions MF, LF et NF à 700 et 800°C en fonction de la pression partielle d'oxygène. La pente des droites obtenues (n) est indiquée sur les figures.



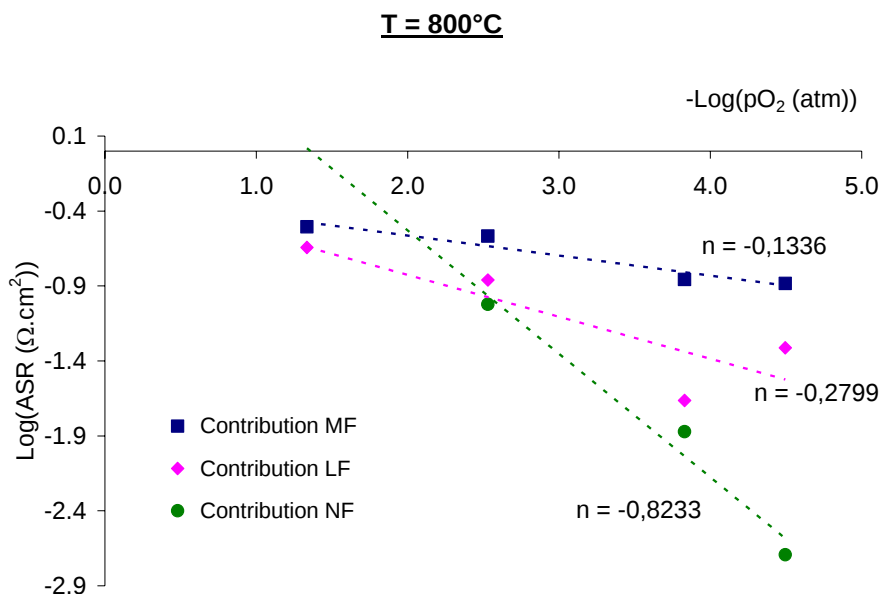


Figure IV.44 : Variation de la résistance spécifique d'électrode avec la pression partielle d'oxygène à 700 et 800°C.

Finalement, quelle que soit la température de mesure :

- la contribution MF est peu influencée par la pression partielle en oxygène ($n = 0,074$ à 700°C et $0,134$ à 800°C),
- la contribution LF est quant à elle dépendante de la pression partielle d'oxygène et de la température, à 700°C $n = 0,651$, puis à 800°C cette influence diminue puisque $n = 0,279$.
- la contribution NF, dont la résistance n'augmente pas avec la température, dépend de la pression partielle d'oxygène ($n = 0,824$ à 700°C et $0,823$ à 800°C).

Les contributions LF et NF sont influencées par la pression partielle en oxygène. Nous avons alors étudié l'influence de la nature du gaz inerte sur ces deux contributions. Nous avons utilisé pour cela un mélange hélium-oxygène qui présente la même teneur en oxygène que l'air.

IV.4.2.c. Influence de la nature du gaz inerte.

Des mesures d'impédance ont été effectuées dans un mélange gazeux contenant 80% en volume d'hélium et 20% en volume d'oxygène. La figure IV.45 présente la variation de l'ASR en fonction de la température de CAT11 selon que la mesure soit réalisée sous air ou sous un mélange He (80% vol.)/O₂ (20% vol.).

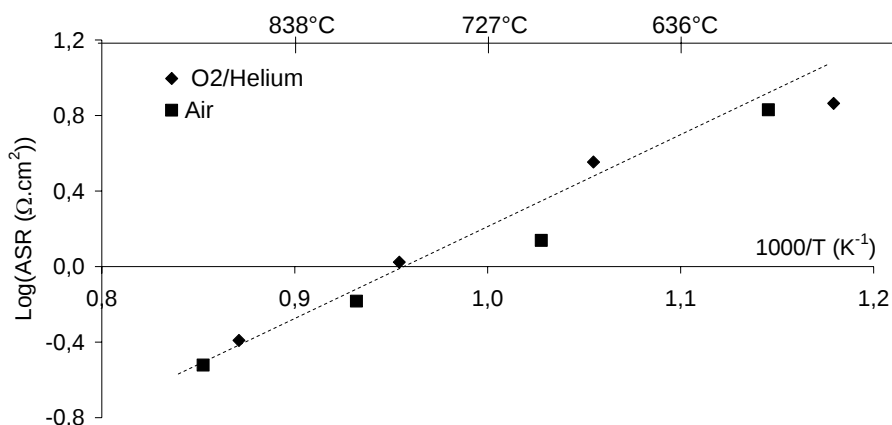


Figure IV.45 : Variation de la résistance spécifique d'électrode en fonction de la température selon que la mesure soit réalisée sous air ou sous un mélange He/O₂.

La résistance de l'électrode est similaire quelle que soit la nature du gaz inerte, $ASR = 4.4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ sous air contre $5,3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ sous He/O₂ à 600°C.

Nous constatons que la nature du gaz inerte n'a pas d'influence sur les différentes contributions de l'électrode.

IV.4.2.d. Evolution dans le temps.

La stabilité des propriétés électrochimiques de CAT11 a été mesurée après 4h, 48h et 72h à 900°C. Les diagrammes de Nyquist évoluent avec le temps, figure IV.46. On constate une diminution de la résistance haute fréquence, RHF qui passe de $17,6 \Omega$ après 4 heures à $13,2 \Omega$ après 72 heures sous air à 900°C). La résistance additionnelle n'est toujours pas stabilisée après 72h à 900°C. A l'inverse, la résistance de polarisation augmente légèrement au cours du temps, passant de $0,4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à $1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ après 72 heures à 900°C.

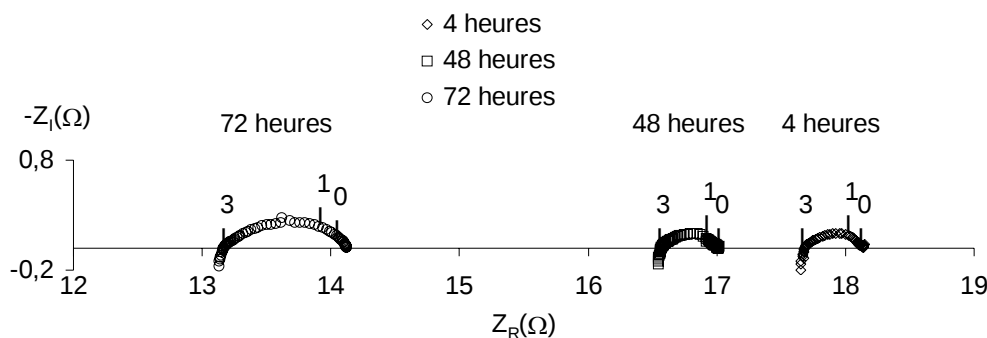


Figure IV.46 : Diagrammes de Nyquist de CAT11 après 4, 48 et 72 heures sous air à 900°C.

En conclusion, l'étude de l'influence de la température, de la pression partielle d'oxygène et du temps sur les propriétés électriques de CAT11 a montré les résultats suivants :

- Contribution additionnelle :

Elle apparaît à haute fréquence ($10^3 < f < 10^5$ Hz) avec une capacité de l'ordre de 10^{-8} F. Elle est activée par la température et sa résistance augmente lorsque la pression partielle d'oxygène diminue. Enfin, à 900°C, sa résistance diminue au cours du temps. Nous avons de plus observé que sa résistance est plus faible lorsque la cellule symétrique est frittée à 1200°C au lieu de 1100°C pendant 2 heures.

- Contribution moyenne fréquence MF :

Elle se caractérise par des fréquences comprises entre 10^1 et 10^3 Hz et sa capacité est voisine de 10^{-5} F. Elle est activée par la température et sa résistance n'est quasiment pas influencée par la pression partielle en oxygène.

- Contribution basse fréquence LF :

Elle apparaît entre 10^{-1} et 10^1 Hz et sa capacité vaut $10^{-3} - 10^{-2}$ F. Elle est activée par la température et est dépendante de la pression partielle d'oxygène.

- Contribution à très basse fréquence NF :

Cette contribution n'apparaît qu'à haute température et faible pression partielle d'oxygène. Elle est observable pour des fréquences comprises entre 10^{-2} et 10^{-1} Hz et sa capacité est voisine de 1 F. Cette contribution est activée par la pression partielle d'oxygène. Sous argon, elle est indépendante de la température de mesure.

IV.4.3. Discussion.

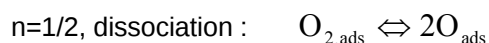
La discussion a été menée des basses fréquences vers les hautes fréquences.

La contribution NF n'est identifiable que pour les faibles pressions partielles d'oxygène et pour des températures élevées ($> 600^\circ\text{C}$). Cette contribution est fortement influencée par la pression partielle

en oxygène comme le montre la valeur de la pente de la droite ($n \approx 1$) représentant la variation de l'ASR en fonction de pO_2 . En revanche, sous argon, sa résistance n'évolue pas avec la température. Yoon et al. [11, 12] ont observé ce type de réponse en impédance sur des électrodes de platine. En modifiant la microstructure de l'électrode ils ont mis en évidence une limitation de la réaction d'électrode par la nature ou le débit du gaz.

La contribution NF pourrait donc être assimilée à une limitation par la diffusion en phase gazeuse.

La contribution LF est influencée par la pression partielle d'oxygène. Elle est également activée par la température. Les valeurs de « n » obtenues précédemment se situent entre 0,3 et 0,8 selon la température, ce qui regroupe l'ensemble des réactions d'électrode proposées par la relation $ASR^n = ASR^{n0} \times (pO_2)^n$, à savoir :



En revanche, cette contribution ne semble pas liée à un problème d'apport du gaz puisque les mesures réalisées sous H_2/O_2 n'ont pas modifié la résistance de polarisation.

La contribution LF n'a pas pu être identifiée. Des études complémentaires sont nécessaires pour identifier l'origine de cette contribution.

La contribution MF est peu influencée par la pression partielle en oxygène et ne semble donc pas directement impliquée une espèce liée à l'oxygène. Cette contribution présente une pente à 45° qui traduit généralement un problème de diffusion. La modélisation d'une réaction cathodique contrôlée par un processus mixte de diffusion et d'insertion de l'oxygène dans le réseau du MIEC [13] a conduit à une réponse en impédance composée d'un arc de cercle à basse fréquence d'amplitude importante et d'une droite à 45° à haute fréquence. Comme dans ce travail, la résistance de cette contribution est indépendante de la pression partielle en oxygène. J. Deseure [13] a montré que la fréquence au sommet de cette contribution variait de façon monotone avec pO_2 , ce qui a également été vérifié dans notre étude (figure IV.47).

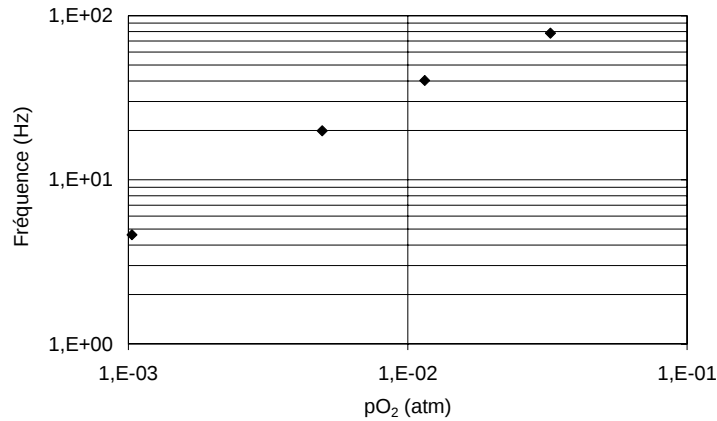
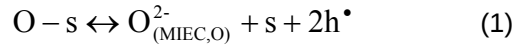


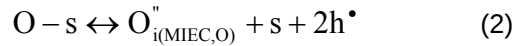
Figure IV.47 : Variation de la fréquence au sommet de la contribution MF de la cellule symétrique CAT11 en fonction de pO₂ dans le cas d'une limitation de la réaction cathodique par l'insertion d'oxygène et la diffusion ionique.

Ces observations lui ont permis de proposer pour cette contribution deux processus simultanés:

- a) une étape, de nature chimique, correspondant à la réaction d'insertion de l'oxygène dans le réseau du MIEC à l'interface gaz/MIEC. L'adsorbât réagit alors avec les lacunes d'oxygène ou les sites interstitiels présents à cette interface. Cette étape réactionnelle s'écrit dans le cas général :



En présence de défauts interstitiels [14], la réaction s'écrit selon la notation de Kröger et Vink :



- b) la diffusion de l'oxygène, transporté sous l'effet d'un gradient de concentration via un mécanisme interstitiel.

La contribution MF pourrait donc être attribuée à un processus mixte de diffusion et d'insertion de l'oxygène dans le réseau de la cathode.

La contribution additionnelle est observée à haute fréquence (10⁴-10⁶ Hz) avec une capacité de l'ordre de 10⁻⁸ F.cm⁻². La résistante de cette contribution augmente quand la pression partielle d'oxygène diminue. Elle est activée thermiquement mais la variation de sa résistance en fonction de la température présente un changement de pente aux environs de 600°C. En effet, au-delà de cette température, la diminution de la résistance avec la température est beaucoup moins marquée. Cette observation pourrait être reliée au changement de phase du composé Nd_{1.95}NiO_{4+δ} observé en ATD/ATG aux alentours de 570°C (cf. chapitre II, figure II.17). En effet, ce changement de phase engendre une diminution de la concentration en oxygène, qui expliquerait l'augmentation de la résistance de la contribution additionnelle. Ce type de contribution a déjà été observé pour les

conducteurs mixtes et notamment pour le composé $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ dans les travaux de thèse de C. Lalanne [9].

Cette contribution semble être imputable au transfert des ions O^{2-} du réseau du nickelate à celui de l'apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$.

Si l'on considère maintenant que cette contribution est imputable au transfert d'une espèce chargée, on peut envisager de l'inclure dans la réaction d'électrode. La variation de l'ASR en fonction de la température est représentée sur la figure IV.48.

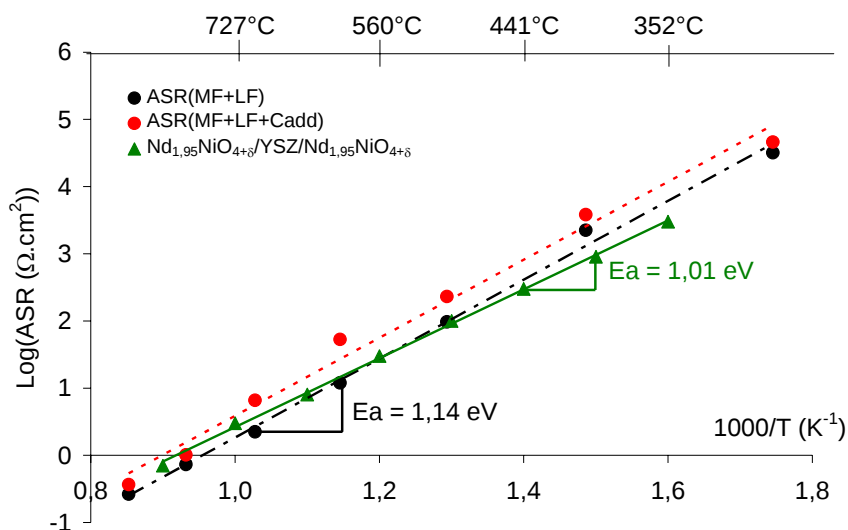


Figure IV.48 : Evolution en fonction de la température de la résistance de polarisation normalisée de la cellule symétrique $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}/\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}/\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ CAT11 incluant la contribution additionnelle. Comparaison avec l'ASR de la cellule symétrique $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}/\text{YSZ}/\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ élaborée par C. Lalanne [9].

L'ajout de la résistance de la contribution additionnelle à la résistance d'électrode augmente la valeur de l'ASR qui passe à 700°C de 1,9 à 6,6 $\Omega\cdot\text{cm}^2$. Dans ces conditions, la contribution additionnelle peut être considérée comme l'étape limitante de la réaction d'électrode. Si l'on compare maintenant le couple nickelate/apatite au couple nickelate/YSZ, on constate que les résistances de polarisation sont du même ordre de grandeur au-delà de 700°C.

Le couple nickelate/apatite est donc très intéressant puisque la résistance globale de ce système est peu élevée. De plus, pour des raisons encore inexpliquées, la résistance de la contribution additionnelle décroît dans le temps laissant supposer que l'interface cathode/électrolyte peut encore être améliorée.

IV.5. L'anode : cermet $\text{Ni-La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$

Les cellules symétriques présentées au chapitre III ont été caractérisées par spectroscopie d'impédance. Cette technique a permis de suivre la réduction de l'oxyde de nickel en nickel entre 400 et 900°C et d'appréhender les modifications de microstructure en décaillant.

IV.5.1. Caractérisations du matériau d'anode obtenu par la voie A.

Conformément aux observations MEB du chapitre III, trois températures de frittage ont été utilisées pour la cellule symétrique anode/électrolyte/anode réalisée avec l'oxyde de nickel J.T. Baker :

- 1100°C/2 h ; ANO211
- 1200°C/2 h ; ANO212
- 1300°C/2 h ; ANO213

La surface des électrodes est de 3,05 cm² et leur épaisseur de l'ordre de 10 à 20 µm. La figure IV.49 présente les diagrammes de Nyquist à 700°C de ces différentes cellules symétriques. Les mesures sont enregistrées après 4 heures de stabilisation sous Ar/H₂ (5% vol.) à chaque température.

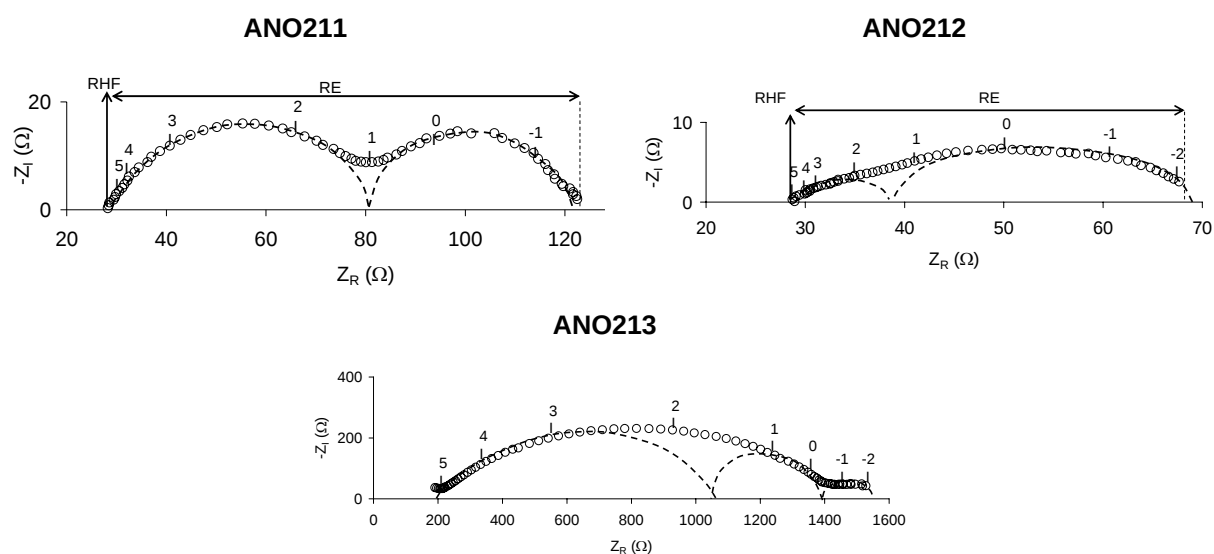


Figure IV.49 : Diagrammes de Nyquist à 700°C des demi cellules symétriques ANO211, ANO212 et ANO213.

Comme précédemment, l'intersection à haute fréquence, RHF doit théoriquement correspondre à la chute ohmique de l'électrolyte. La différence entre RHF et l'intersection de l'axe des abscisses à basse fréquence correspond à la résistance d'électrode RE.

La figure IV.50 présente l'évolution de la résistance globale des cellules symétriques en fonction de la température.

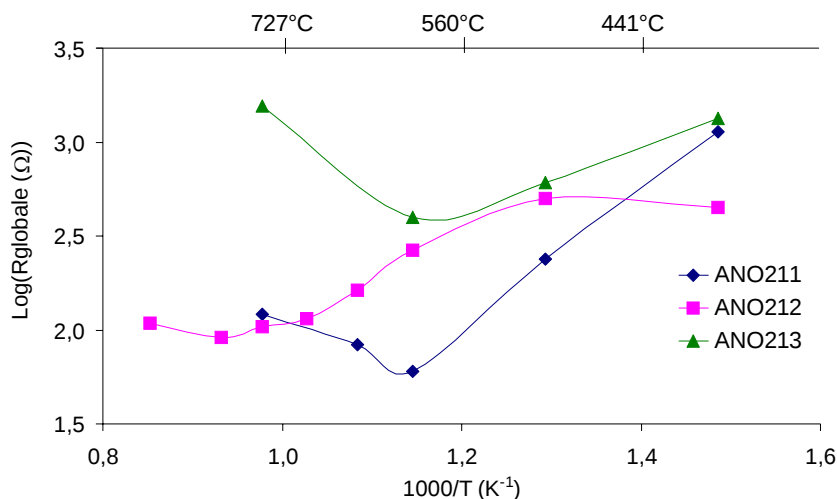


Figure IV.50 : Evolution globale de la résistance du système électrolyte+anode en fonction de la température pour les cellules symétriques ANO211, ANO212 et ANO213 sous argon/H₂ (5% vol.).

La cellule symétrique ANO213 présente les plus fortes valeurs de résistance tandis que les résistances des cellules symétriques ANO211 et ANO212 sont beaucoup plus faibles. En revanche, quelle que soit la température de frittage réalisée, la résistance de ces cellules augmente à haute température. Cette augmentation de la résistance n'a lieu qu'au delà de 800°C pour la demi cellule ANO212 qui semble donc présenter les meilleures performances électrochimiques et microstructurales.

La figure IV.51 compare l'évolution de la conductivité calculée à partir de RHF à la chute ohmique de l'électrolyte en fonction de la température.

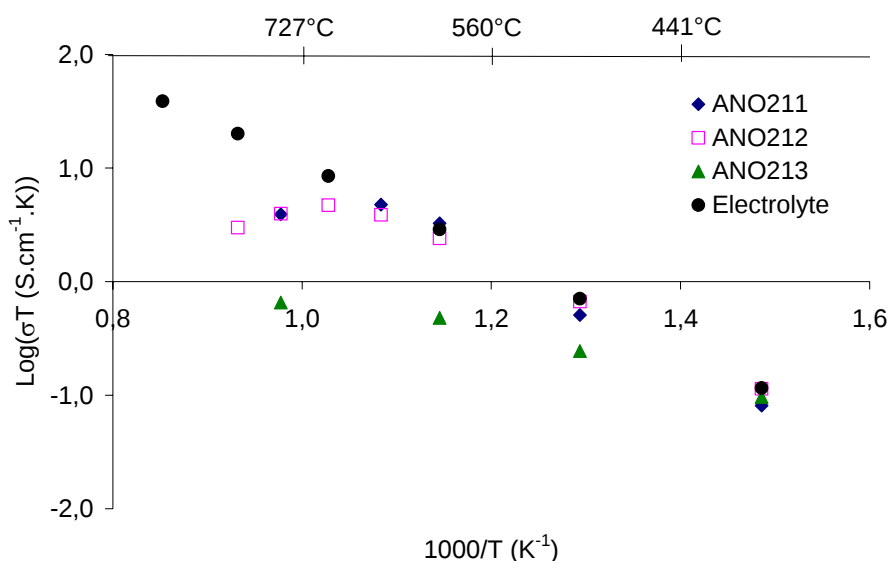


Figure IV.51 : Evolution de la conductivité calculée à partir de RHF pour chaque cellule et comparaison avec la chute ohmique dans l'électrolyte d'apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$ mesurée précédemment.

Jusqu'à 650°C, les valeurs de conductivité calculées à partir de RHF sont égales à la chute ohmique de l'électrolyte pour ANO211 et ANO212. Par contre, la résistance RHF mesurée pour ANO213 est supérieure à la résistance de l'électrolyte dès le départ. Au-delà de 650°C, quelle que soit la température de frittage, la résistance RHF augmente avec la température et devient supérieure à celle de l'électrolyte ce qui se traduit par un changement de pente des courbes d'Arrhenius. Cette augmentation de la résistance RHF pourrait s'expliquer par un décollement de l'anode pour ANO211 et ANO212. Des observations par MEB ont été réalisées pour vérifier cette hypothèse.

IV.5.1.a. Observations par MEB à la suite des mesures électrochimiques.

Des observations par MEB ont été réalisées après les caractérisations électrochimiques sur la cellule ANO212 qui était la plus stable en température.

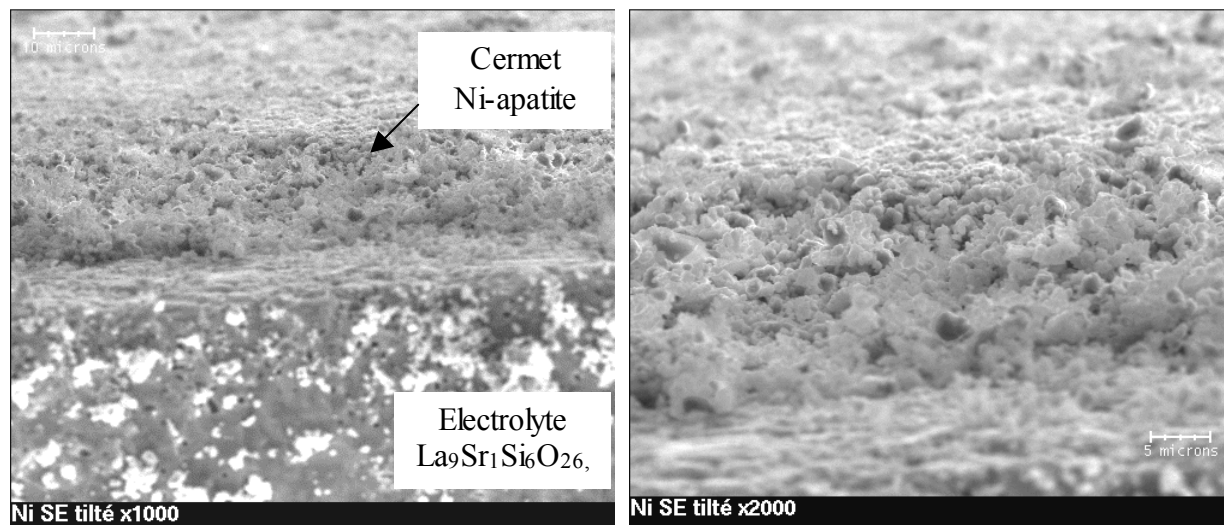
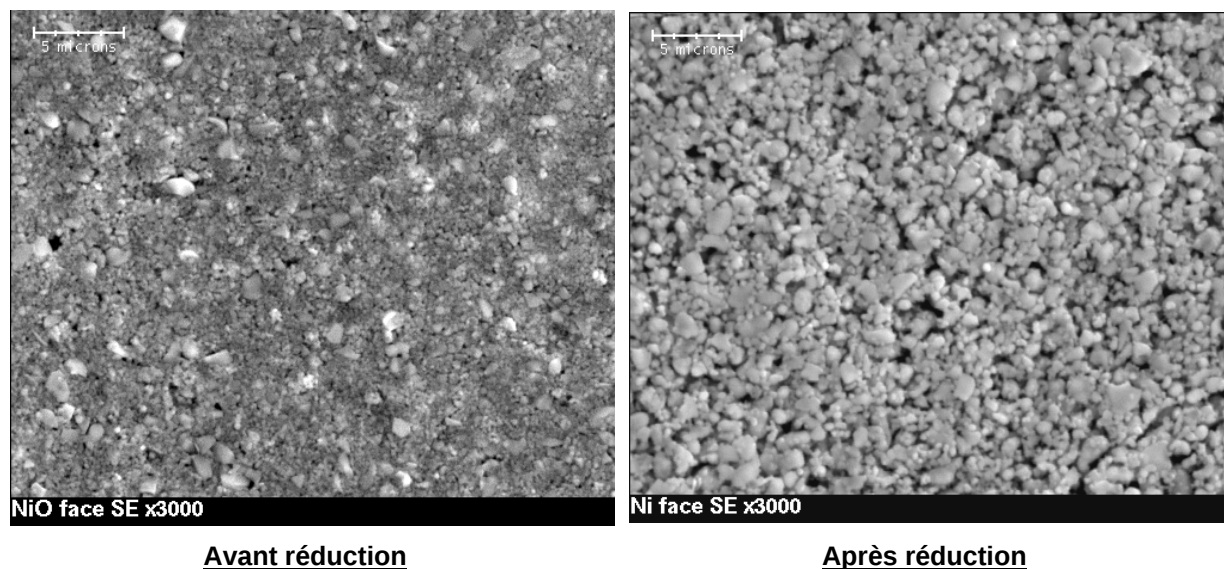
ANO212

Figure IV.52 : Clichés obtenues par MEB de la tranche de ANO211 après réduction de NiO en Ni.

La fracture de la cellule entraîne un important délaminage du dépôt qui traduit un manque d'adhérence entre l'anode et l'électrolyte. Le dépôt semble effectivement très peu fritté. Des observations ont ensuite été réalisées en surface du dépôt après réduction et comparées aux observations réalisées sur le composite NiO/apatite.



Avant réduction

Après réduction

Figure IV.53 : Observations par MEB de la surface de ANO212 avant et après réduction à 900°C sous Ar/H₂ (5% vol).

On constate une nette augmentation de la porosité du dépôt à la suite de la réduction de l'oxyde de nickel. Compte tenu des proportions de NiO dans l'anode (40% vol.), une augmentation de près de 15% de porosité était attendue. Cette augmentation de porosité a certainement contribué au délaminage de l'anode, compte tenu du frittage insuffisant de la phase apatite à 1200°C dans le dépôt anodique (cf. chapitre III). Les différences de contrastes chimiques sont très faibles entre l'apatite ($\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$) et le nickel ce qui rend difficile l'attribution des phases. Des analyses en électrons rétro-diffusés ainsi qu'une cartographie X du nickel ont été réalisées afin de distinguer les deux phases (figure IV.54).

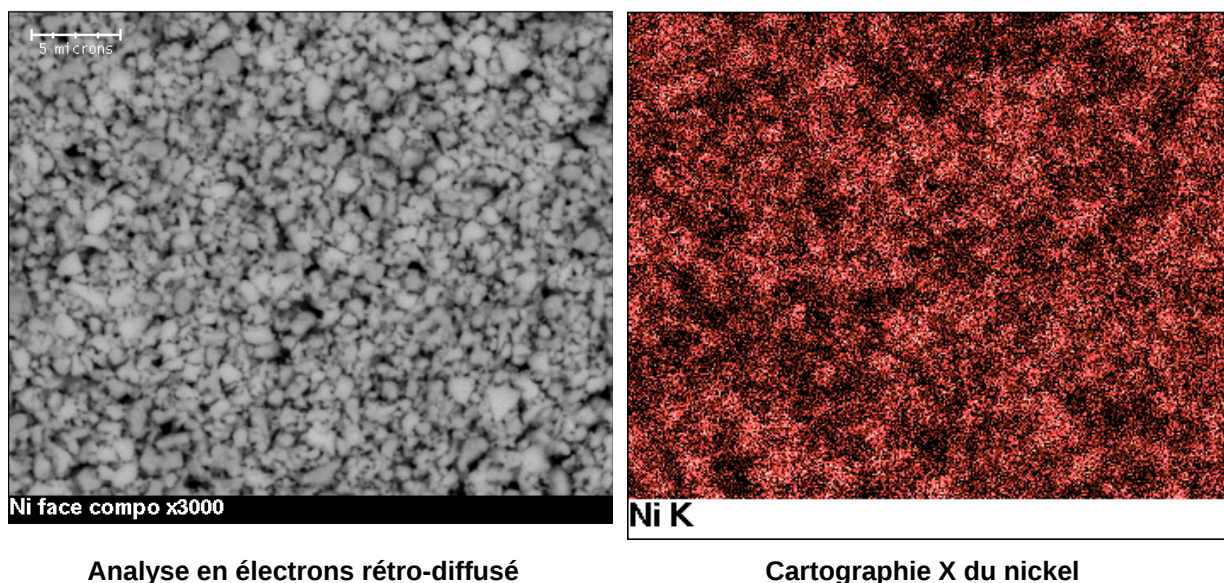


Figure IV.54 : Analyse en composition chimique et cartographie X de la surface de ANO212 après réduction.

On constate ainsi que le nickel est réparti dans l'ensemble de l'anode, en revanche, sa granulométrie a fortement augmenté par rapport à l'oxyde précurseur. Lors de la réduction, une agglomération des particules de nickel s'est produite. Celle-ci peut en partie expliquer les mauvais résultats électrochimiques et surtout l'augmentation de la résistance globale du système au-delà de 600°C. Cette agglomération a certainement eu lieu compte tenu du frittage insuffisant de la phase apatite qui n'a pas permis d'éviter le grossissement des particules de nickel.

IV.5.1.b. Conclusion sur la voie A.

Le suivi en impédance de la réduction des cellules ANO211, ANO212 et ANO213 a permis d'obtenir les résultats suivants :

- les plus faibles valeurs d'ASR ont été obtenues pour ANO211 frittée à 1100°C/2 h,
- la résistance à haute fréquence RHF correspond à la chute ohmique de l'électrolyte,
- au-delà de 650°C une augmentation de la résistance globale du système est observée.

Celle-ci n'a lieu qu'au-delà de 800°C pour ANO212. Cette augmentation irréversible peut avoir plusieurs causes :

- le décollement de l'anode, en partie attribuable à l'augmentation de la porosité durant la réduction et pouvant fragiliser l'anode,
- une agglomération des particules de nickel en partie imputable au frittage insuffisant de la phase apatite dans l'anode,

Pour stabiliser la microstructure de l'anode, il est donc indispensable de fritter la phase apatite à une température plus élevée pour permettre son adhérence sur l'électrolyte. En revanche, le frittage de l'oxyde de nickel doit se faire à une température modérée puisque ANO213, frittée à 1300°C/2 h présentait des résistances RHF et RE supérieures à celles de ANO211 et ANO212. Une solution envisageable est de fritter séparément les deux phases comme le prévoit la voie B.

IV.5.2. Caractérisation du matériau d'anode obtenu par la voie B.

La réduction de l'oxyde de nickel des quatre cellules symétriques réalisées au chapitre III a été suivie par spectroscopie d'impédance. Il s'agit des demi-cellules ayant subi 1, 3, 6 et 12 imprégnations (respectivement 1,4 ; 4,2 ; 11,4 et 22,5 % en volume de nickel dans l'anode, cf. chapitre III). La surface des électrodes est de 3 cm² et leur épaisseur voisine de 20 µm. La figure IV.55 présente la variation à 700°C de la résistance globale des cellules symétriques en fonction de la teneur en nickel de l'anode.

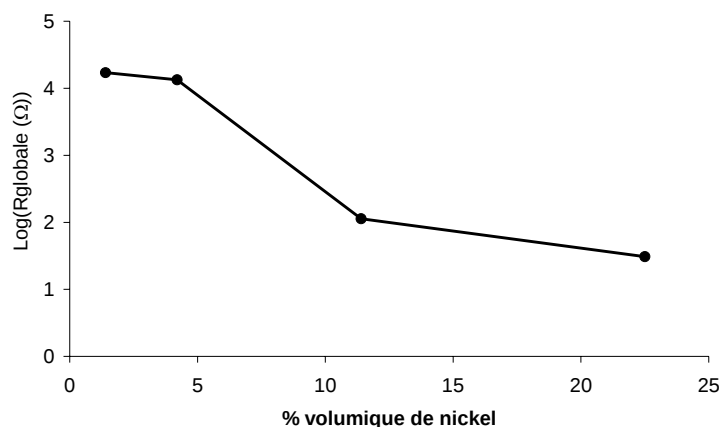


Figure IV.55 : Evolution à 700°C de la résistance globale de la cellule symétrique anodique en fonction du pourcentage volumique en nickel dans l'anode.

On constate que la résistance à 700°C sous argon/H₂ (5 % vol.) diminue fortement lorsque la teneur en nickel augmente, elle vaut 31 Ω avec 22,5% en volume de nickel. La figure IV.56 présente les diagrammes de Nyquist à 700°C sous argon hydrogéné (5 % vol.) des 4 cellules symétriques.

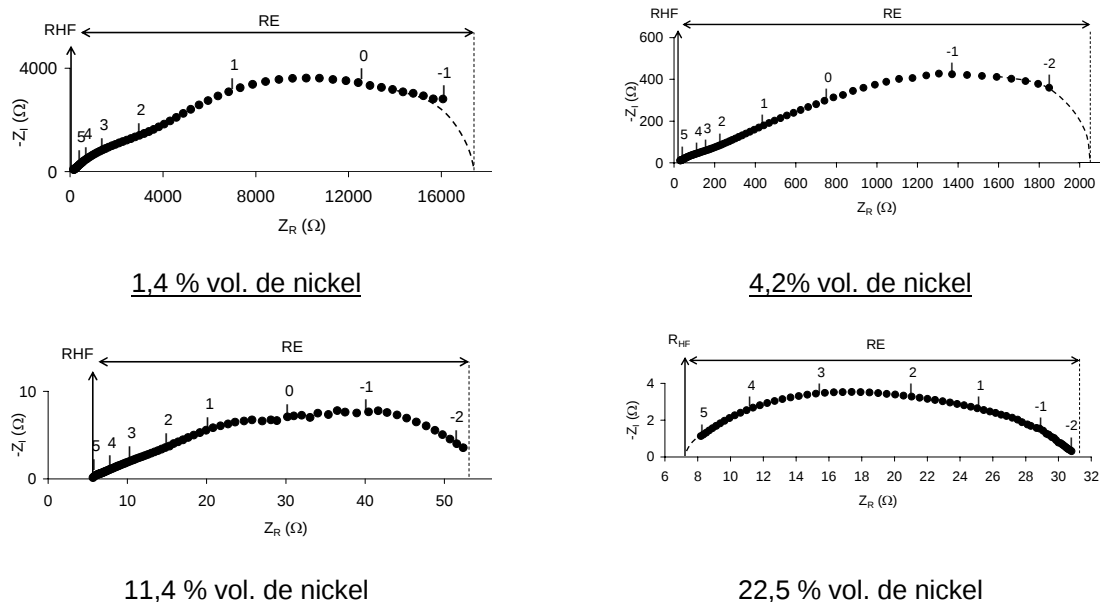


Figure IV.56 : Diagrammes de Nyquist à 700°C sous argon/H₂ (5 % vol.) des cellules symétriques anode/électrolyte/anode contenant respectivement 1,4, 4,2, 11,4 et 22,5 % en volume de nickel.

Les résistances RHF et RE sont indiquées sur les diagrammes de Nyquist. La figure IV.57 montre l'évolution de la conductivité calculée à partir de RHF à 700°C en fonction du pourcentage volumique de nickel dans l'anode.

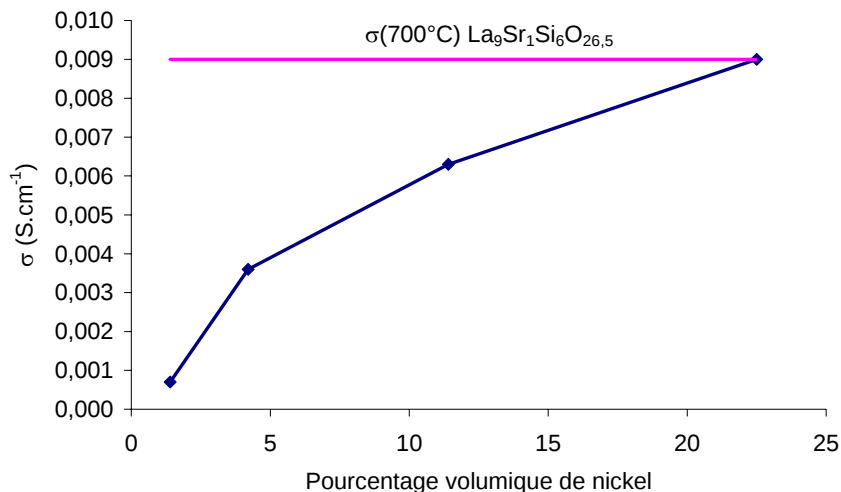


Figure IV.57 : Evolution à 700°C de la conductivité calculée à partir de RHF en fonction du pourcentage en volume de nickel dans l'anode comparée à la conductivité de l'électrolyte.

La résistance RHF diminue progressivement lorsque la teneur en nickel augmente. Elle devient égale à celle de l'électrolyte pour 22,5 % en volume de nickel dans l'anode ($\sigma = 9 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$). Pour cette teneur en nickel, l'imprégnation se fait jusqu'à l'interface anode/électrolyte et les chemins de conduction sont formés dans l'épaisseur du dépôt.

L'évolution de l'ASR à 700°C en fonction du pourcentage volumique de nickel est identique à celle de la résistance globale (figure IV.58).

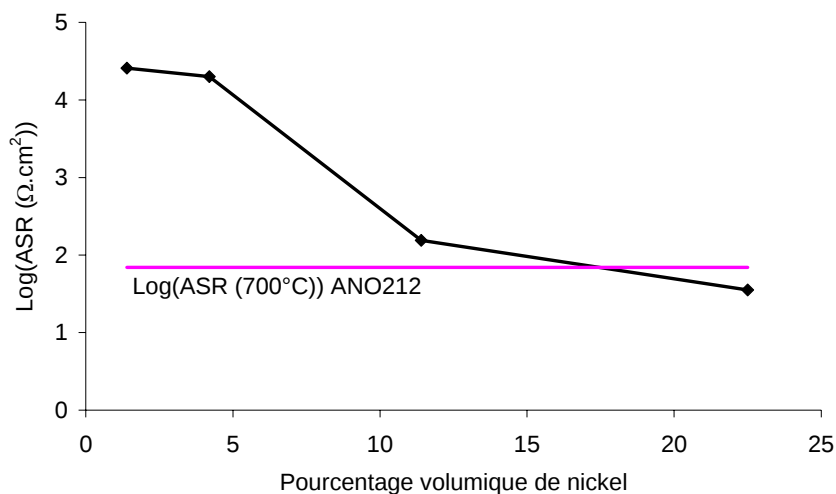
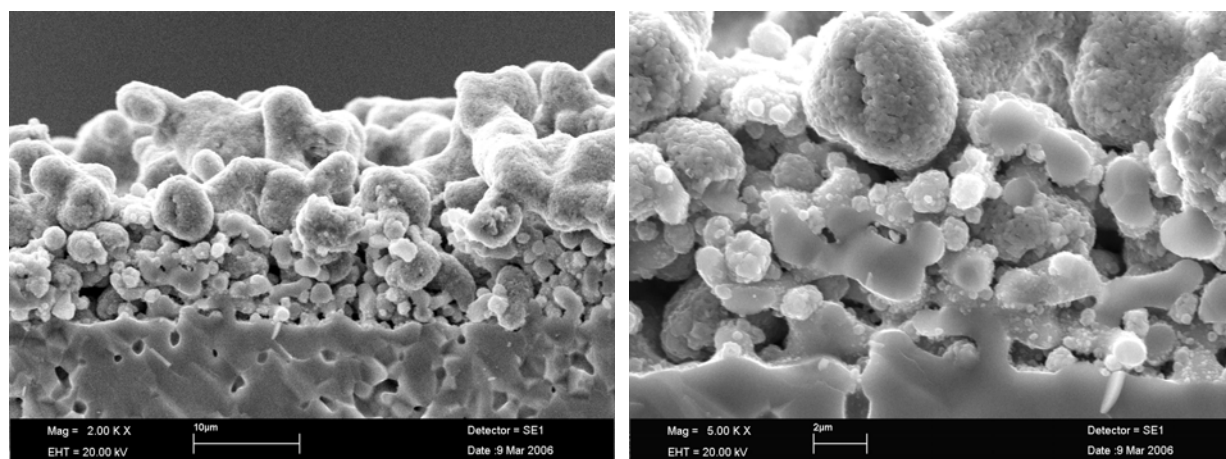


Figure IV.58 : Variation de l'ASR à 700°C des cellules en fonction de la teneur en nickel de l'anode comparée à la valeur d'ASR obtenue à 700°C pour ANO212 selon la voie A.

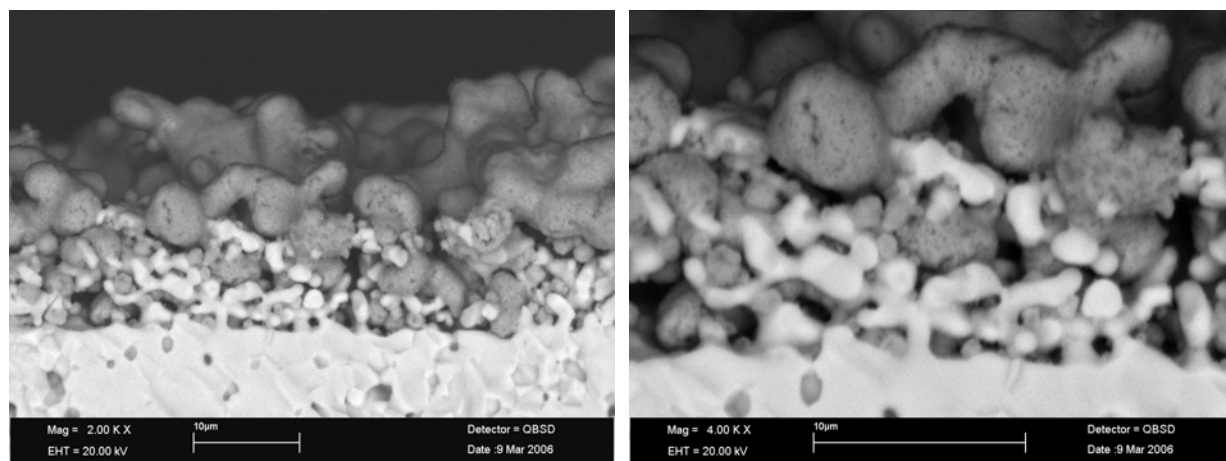
Sur la figure IV.58, nous constatons qu'avec 22,5 % en volume de nickel, la résistance de polarisation de la cellule symétrique est inférieure à celle mesurée pour ANO212 élaborée selon la voie A, (ASR à 700°C = 36 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ contre 69 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ pour ANO212) bien que le contenu en nickel soit deux fois inférieur (22,5 % contre 40 % vol. pour ANO212). Néanmoins, cette résistance de polarisation reste trop élevée pour pouvoir envisager ce matériau comme anode pour SOFC. Il serait donc intéressant de poursuivre les imprégnations afin d'atteindre 40 % en volume de nickel dans l'anode. Une augmentation de l'ASR à 800°C a également été observée. En revanche, contrairement à ANO212, la résistance RHF est identique à celle de l'électrolyte ($\sigma(\text{RHF})$ à 800°C = $1,3 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$), excluant un décollement de l'anode. L'interface anode/électrolyte est satisfaisante pour permettre la réaction électrochimique d'oxydation de l'hydrogène (TPB). La dégradation de l'ASR observée peut être liée à une agglomération du nickel. Pour valider ces hypothèses, des observations par MEB ont été réalisées après les caractérisations électrochimiques.

IV.5.2.a. Observations par MEB

Les observations par MEB ont été réalisées sur la cellule symétrique contenant 22,5 % en volume de nickel dans le cermet (figure IV.59).



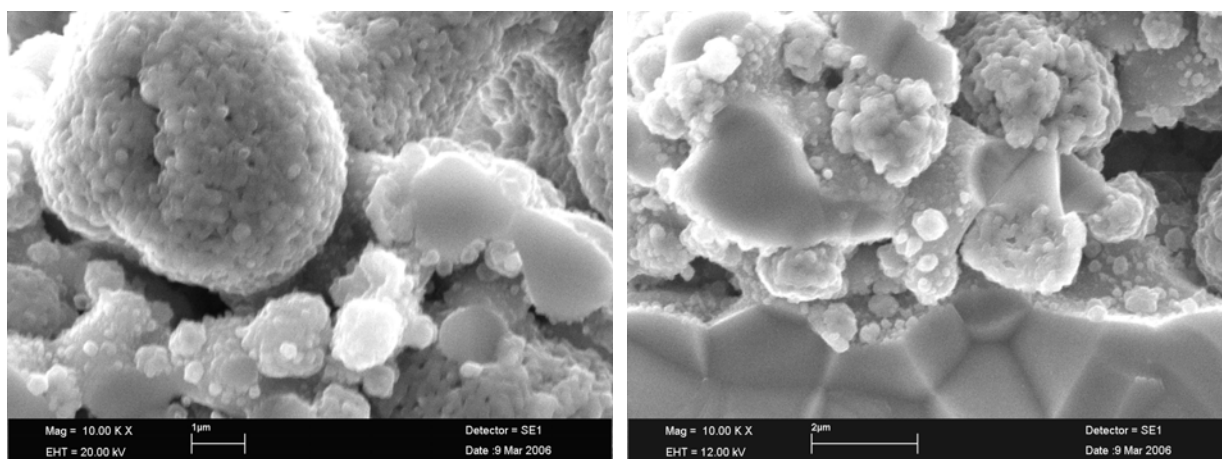
Analyse microstructurale : mode SE.



Analyse en composition chimique : mode QBSD.

Figure IV.59 : Observations par MEB de la microstructure (électrons secondaires SE) et de la répartition en composition (électrons rétro-diffusés QBSD) des phases apatite et nickel dans le cermet anodique contenant 22,5 % en volume de nickel.

La confrontation des observations en mode SE et QBSD permet de distinguer les phases apatite et nickel dans l'anode. On constate que la phase apatite du dépôt anodique a fritté avec le substrat dense d'apatite permettant une bonne adhérence de l'anode sur l'électrolyte. Des cous de frittage sont identifiables sur les clichés. Le nickel en gris foncé a pénétré dans toute l'anode, jusqu'à l'interface électrolyte/électrode. Celui-ci forme également de gros amas en surface de l'anode signifiant qu'un excédent d'acétate de nickel est resté en surface du dépôt. Des grossissements de ces amas révèlent qu'ils sont formés de particules très fines de nickel agglomérées (de l'ordre de 100 nm). Des agglomérats de nickel sont également observables dans le dépôt (figure IV.60).

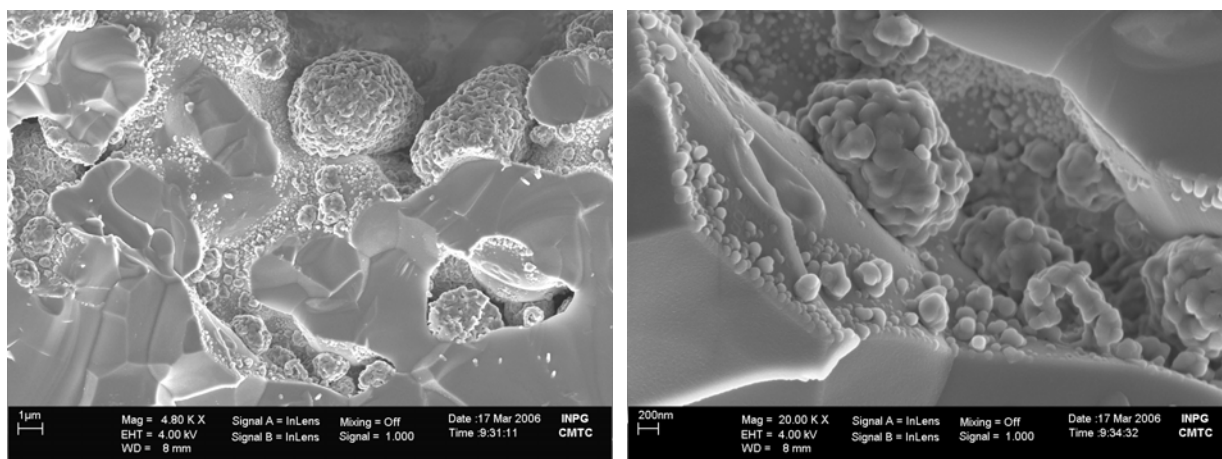


Agglomérats de nickel en surface de l'anode.

Agglomérats de nickel à l'interface
électrolyte/anode.

Figure IV.60 : Agrandissement des agglomérats de nickel en surface et au cœur du cermet anodique.

L'agrandissement de l'interface électrolyte/anode, permet de remarquer que les particules de nickel, lorsqu'elles ne sont pas agglomérées, recouvrent la surface des pores. Des observations au MEB FEG ont été réalisées pour mieux visualiser la répartition du nickel dans les porosités (figure IV.61).



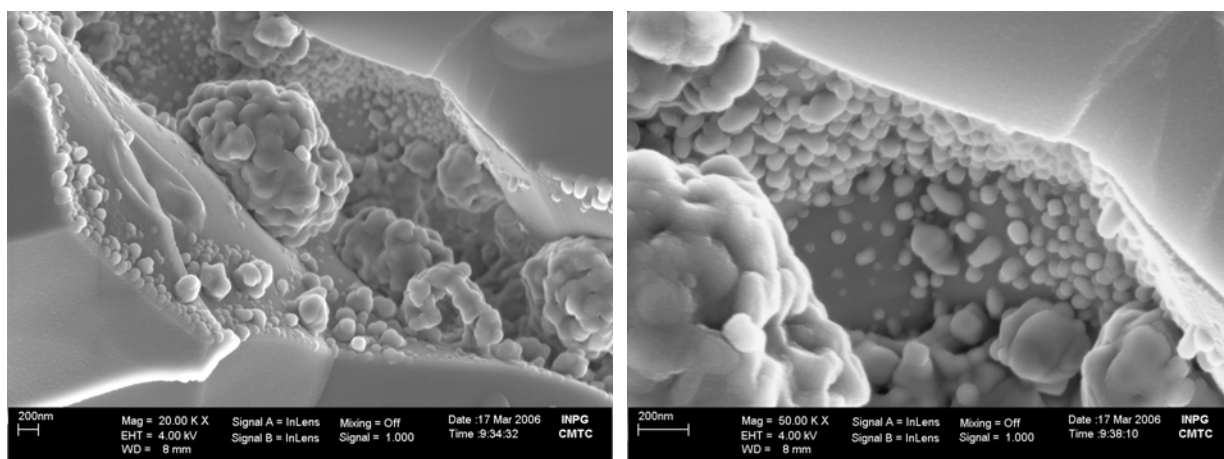


Figure IV.61 : Observations au MEB FEG de la répartition du nickel sur les pores de l'anode.

Ces observations permettent de vérifier que les particules de nickel sont de petite taille, de l'ordre de 100 nm. Ces particules recouvrent entièrement la surface des pores. En revanche, on observe localement de gros agglomérats de nickel. La dégradation des propriétés électrochimiques, au regard de ces analyses, pourrait être due à une taille de pores trop élevée qui n'empêcherait pas le nickel de s'agglomérer.

IV.5.2.b. Conclusion sur la voie B.

La réduction de cermets anodiques réalisés par imprégnation d'une matrice poreuse d'apatite par un sel de nickel a été suivie en impédance. Il a ainsi pu être observé que la résistance globale de la cellule symétrique anode/électrolyte/anode diminuait quand la teneur en nickel augmentait. Avec 22,5% en volume de nickel, les valeurs d'ASR sont inférieures à celles obtenues pour un cermet réalisé selon la voie A. Cependant, l'adhérence entre l'anode et l'électrolyte est maintenue bien qu'une agglomération du nickel soit également observée à hautes températures entraînant une augmentation de la résistance d'électrode. Deux solutions ont alors été émises : augmenter le pourcentage de nickel dans l'anode et/ou diminuer le diamètre des pores en changeant la granulométrie du porogène.

IV.6. Conclusion.

Les propriétés électrochimiques des trois matériaux envisagés comme électrolyte, cathode et anode de piles à combustible SOFC ont été étudiées par spectroscopie d'impédance.

- L'électrolyte : L'apatite de composition $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ envisagée comme électrolyte présente à l'issu de ces caractérisations, les propriétés suivantes :
 - o une conductivité du même ordre de grandeur que celle des électrolytes traditionnels (8YSZ et T3ZP) dans la gamme de température envisagée (650 – 750°C). A 700°C, $\sigma_{\text{totale}} = 9 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$,
 - o à basse température, où les contributions des grains et de joints de grains sont identifiables, la conductivité des grains de l'apatite est supérieure à celle des joints de grains,
 - o un nombre de transport électronique très faible (10^{-8}), lui conférant la propriété de conducteur ionique pure,
 - o une conductivité pouvant être influencée par :
 - la méthode de mise en forme,
 - la porosité de la pastille,
 - la présence d'une phase secondaire de type La_2O_3 en faible quantité, susceptible de réagir avec d'eau.

L'étude réalisée a permis de définir les caractéristiques de l'échantillon « modèle » de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$:

- une poudre d'apatite de grande pureté, sans trace de La_2O_3 ,
 - des pastilles réalisées par pressage uni-axial à 75 MPa,
 - un frittage supérieur ou égal à 1575°C/2 h afin d'obtenir une densité élevée,
-
- La cathode : Le nickelate de composition $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$ a été testé en tant que matériau de cathode sous la forme de cellules symétriques cathode/électrolyte/cathode. Les mesures par spectroscopie d'impédance ont montré qu'un frittage à 1100°C/2 h du dépôt de $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$ fournissait les plus faibles valeurs de résistance de polarisation. Pour cette cellule, les diagrammes de Nyquist obtenus sont complexes. Ils se composent sous air de trois contributions. Une contribution supplémentaire a été observée à haute température et faible pression partielle d'oxygène. En faisant varier les conditions expérimentales (température, pression partielle d'oxygène du gaz, nature du gaz), il a été possible d'identifier l'origine de ces contributions :
 - o La contribution à très basse fréquence indépendante de la température sous argon a été attribuée à une limitation de la réaction cathodique par de la diffusion gazeuse,
 - o L'origine de la contribution à basse fréquence n'a pas pu être précisément identifiée,
 - o La contribution à moyenne fréquence a été attribuée à un processus mixte de diffusion et d'insertion de l'oxygène dans le réseau du nickelate. La mixité de ce processus peut expliquer la stabilité de la résistance en fonction de $p\text{O}_2$.

- o La contribution à haute fréquence que nous avons appelé contribution additionnelle, a été attribuée à l'échange des ions oxyde du réseau du nickelate à celui de l'apatite.

Compte tenu de sa résistance élevée, la contribution additionnelle est l'étape limitante de la réaction de cathode. Néanmoins, la diminution de cette résistance dans le temps, laisse entrevoir des perspectives d'étude avec pour cible l'optimisation de l'interface nickelate/apatite.

➤ L'anode : Le cermet Ni- $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ envisagé comme matériau d'anode a été élaboré selon deux méthodes, la voie A qui consiste à élaborer un composite des poudres d'oxyde de nickel et d'apatite et la voie B dans laquelle une matrice poreuse d'apatite est imprégnée par un sel de nickel. Le suivi en impédance de la réduction des cellules symétriques anode/électrolyte/anode réalisées selon les deux méthodes a été effectué. Pour la voie A, un frittage à 1200°C de l'anode permet d'obtenir la résistance de polarisation la plus faible. Néanmoins, le système devient instable à haute température et la résistance d'électrode augmente fortement. L'augmentation de la résistance d'interface, devenant nettement supérieure à la chute ohmique de l'électrolyte, est également observée. Des observations par MEB de la cellule réduite ont mis en évidence un décollement de l'anode et une agglomération des particules de nickel. La voie B a permis d'atteindre une résistance de polarisation plus faible avec un contenu de 22,5% en volume de nickel tout en assurant l'adhérence du cermet anodique sur l'électrolyte. Au-delà de 700°C, une augmentation de la résistance d'électrode a également été mesurée mais celle-ci ne s'est pas accompagnée d'une augmentation de la résistance d'interface signifiant que l'anode est restée adhérente à l'électrolyte. Les observations par MEB n'ont en effet révélé qu'une agglomération du nickel pouvant être liée au diamètre trop important des pores.

Afin d'améliorer les performances électrochimiques de cette anode, il sera donc nécessaire de modifier la granulométrie du graphite ou, de travailler avec un autre porogène et d'augmenter le contenu en nickel du cermet.

Références

1. J. Fouletier, P. Fabry et M. Kleitz, *Journal of Electrochemical Society*, **123**, p.165, (1976).
2. M. Guillo, J. Fouletier, L. Dessemond et P. Del Gallo, *Journal of Electrochemical Society*, **149**, p.J93, (2002).
3. D.K. Fork et D.B. Fenner, *Applied Physic Letter*, **57**, p.1137, (1990).
4. A. Vincent, Thèse, Université François Rabelais, Tours, (2006).
5. O. Yamamoto, *Electrochimica Acta*, **45**, p.2423, (2000).
6. A.P. Santos, R.Z. Domingues et M. Kleitz, *Journal of European Ceramic Society* **18**, p.1571, (1998).
7. L. Dessemond, Thèse, Université Joseph Fourier, Grenoble, (1992).
8. P.R. Slater et J.E.H. Sansom, *Solid State Phenomena*, **90-91**, p.195, (2003).
9. C. Lalanne, Thèse, Université de Bordeaux I, (2005).
10. S.B. Adler, J.A. Lane et B.C.H. Steele, *Journal of Electrochemical Society*, **143**, p.3554, (1996).
11. S.P. Yoon, S.W. Nam, S.-G. Kim, S.-A. Hong et S.-H. Hyun, *Journal of Power Sources*, **115**, p.27, (2003).
12. S.P. Yoon, S.W. Nam, J. Han, T.-H. Lim, S.-A. Hong et S.-H. Hyun, *Solid State Ionics*, **166**, p.1, (2004).
13. J. Deseure, Thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble, (2003).
14. F. Mauvy, J.-M. Bassat, E. Boehm, J.-P. Manaud, P. Dordor et J.-C. Grenier, *5th European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, Ed. J. Huijstmans, Lucerne, p. 359, (2002).

Conclusions et Perspectives

Conclusions et Perspectives

L'ensemble des travaux réalisés a permis de proposer une nouvelle cellule SOFC fonctionnant à température intermédiaire. Cette cellule est composée des matériaux suivants :

- un nouvel électrolyte de structure apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$,
- un nouveau matériau de cathode $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$,
- un nouveau cermet anodique composé de Ni et de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$,

Ces matériaux ont été caractérisés d'un point de vue microstructural et électrochimique.

La phase apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ a été obtenue par réaction à l'état solide. Un frittage à 1575°C pendant 2 heures a permis d'obtenir des pastilles denses à 98% de la densité théorique. Des mesures par spectroscopie d'impédance de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ ont montré que ce composé présente des valeurs de conductivité conformes à celles requises pour le matériau d'électrolyte, soit une conductivité de $9 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à 700°C. Ces valeurs de conductivité sont d'autant plus satisfaisantes qu'il s'agit d'une conductivité ionique pure car un nombre de transport électronique très faible ($t_h = 10^{-8}$) a été mesuré. L'étude de l'influence des caractéristiques microstructurales sur les performances électrochimiques a révélé différents points :

- une conductivité des grains nettement supérieure à celle des joints de grains de l'apatite,
- une séparation difficile des contributions intra et inter-granulaires compte tenu de la proximité de leurs fréquences au sommet,
- la présence d'une phase secondaire de type La_2O_3 , non détectable en DRX mais entraînant une résistance supplémentaire sur les diagrammes de Nyquist et pouvant endommager la microstructure de la céramique en présence de vapeur d'eau,
- une orientation de la microstructure en fonction du type de pressage utilisé entraînant une modification de la conductivité,
- une contribution des pores pour des fréquences comprises entre celles des grains et des joints de grains de la céramique lorsque les pastilles présentent 30% de porosité.

Ainsi, pour optimiser la conductivité de ce matériau, l'ensemble de ces résultats a montré qu'il fallait :

- déterminer la composition des joints de grains par Microscopie Electronique à Transmission (MET),
- optimiser la voie de synthèse pour obtenir une poudre d'une grande pureté,
- orienter les grains du matériau parallèlement à l'axe de conduction de la structure cristallographique,

Le matériau de cathode de formulation $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$ a été synthétisé par réaction à l'état solide. Cette synthèse a été optimisée pour obtenir une phase pure en un minimum d'étapes : un chamottage à 1400°C suivi d'un broyage par attrition pour contrôler la granulométrie à $0,4\ \mu\text{m}$. Des essais de réactivité sur mélange de poudres de $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$ et $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ à 1200°C n'ont révélé aucune phase secondaire. Ce matériau a ensuite été déposé par enduction centrifuge de part et d'autre d'une pastille dense de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$. Des dépôts homogènes d'épaisseur voisine de $10\ \mu\text{m}$ ont été obtenus. Les plus faibles valeurs d'ASR ont été mesurées pour la cellule symétrique frittée à 1100°C pendant 2 heures. L'étude du mécanisme d'électrode a permis de proposer les étapes réactionnelles suivantes :

- une étape non définie à basse fréquence,
- une étape mixte d'insertion et de diffusion de l'oxygène dans le nickelate conducteur mixte,
- une étape de transfert des ions oxyde du réseau du nickelate à celui de l'apatite. Cette étape semble être l'étape limitante de la réaction d'électrode.

Une diminution de la résistance de cette dernière contribution a été observée dans le temps à 900°C et après un frittage à $1200^\circ\text{C}/2\ \text{h}$. La résistance de la cathode peut donc encore être améliorée, mais d'ores et déjà, le couple $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}/\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ donne des résultats prometteurs dans la gamme de température de fonctionnement envisagée et aucune réactivité entre ces matériaux n'a été observée.

Concernant la cellule symétrique anodique, l'élaboration du cermet a été envisagée selon deux voies :

- la voie A, qui consiste en la réalisation d'une poudre composite $\text{NiO-La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$,
- la voie B, dans laquelle les deux phases, $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ et NiO , sont mises en forme séparément. Pour cette voie, le graphite a été choisi comme porogène car il permet l'obtention d'une matrice poreuse d'apatite. L'acétate de nickel a été utilisé pour imprégner cette matrice

Des essais de réactivité réalisés entre les poudres de NiO et de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ à 1350°C ont montré un décalage vers les petits angles des raies caractéristiques de l'apatite. D'autres investigations sont nécessaires pour déterminer si le nickel s'insère dans la maille apatite. Comme pour le matériau de cathode, le matériau d'anode a été déposé de part et d'autre d'une pastille dense d'électrolyte par enduction centrifuge.

Avec la voie A, la résistance de polarisation diminue jusqu'à $600\text{-}650^\circ\text{C}$ compte tenu de la réduction de l'oxyde, puis au-delà de cette température une augmentation brutale de la résistance globale du système est observée. Des observations par MEB des cellules symétriques réduites ont mis en évidence un décollement de l'anode accompagné d'une agglomération du nickel. En effet, le frittage simultané de l'oxyde de nickel et de l'apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ est très difficile compte tenu des températures de frittage très différentes de ces deux oxydes. La solution envisagée a été de fritter séparément ces deux oxydes (voie B).

Comme précédemment, le suivi en impédance de la réduction des cellules symétriques obtenues avec la voie B a été réalisé. L'ASR mesurée par spectroscopie d'impédance pour l'anode contenant avec 22,5% en volume de nickel est inférieure à celle obtenue avec les cellules issues de la voie A (ANO212) qui contenait 40% en volume de nickel. Cette résistance de polarisation augmente au-delà de 700°C mais contrairement à la voie A, l'interface entre l'électrolyte et l'anode ne s'est pas dégradée. Cette augmentation de la résistance de polarisation a été attribuée à une agglomération du nickel probablement due à une taille de pores trop élevée dans la matrice d'apatite. L'optimisation du taux de porosité et du diamètre des pores en modifiant par exemple la granulométrie du porogène devrait permettre de stabiliser les particules de nickel. Cette technique d'imprégnation est très prometteuse :

- elle permet d'assurer la cohésion des matériaux d'anode et d'électrolyte,
- dès 22,5% en volume de nickel les performances du cermet sont supérieures à celles d'un cermet traditionnel contenant 40% en volume de nickel,
- enfin cette technique peut s'appliquer à d'autres catalyseurs tels que le cuivre ou l'oxyde de cérium pour une utilisation sous différents gaz.

Ces travaux de recherche ouvrent donc la voie à la réalisation de cellules SOFC entièrement composées de nouveaux matériaux pouvant fonctionner directement sous gaz naturel ou sous gaz issus de la biomasse à température intermédiaire.

Annexe I : Matériaux céramiques de pile SOFC

Annexe I

Matériaux céramiques de pile SOFC

I.1. Nouveaux matériaux d'électrolyte envisagés pour les SOFC fonctionnant à température intermédiaire (650 – 750°C).

I.1.1. La cérine dopée.

La conductivité électrique de la cérine est supérieure à celle de 8YSZ lorsqu'elle est dopée avec du gadolinium ($\text{Ce}_x\text{Gd}_{1-x}\text{O}_y$ ($x \approx 0,8$, $y \approx 1,8$; CGO), du samarium ($\text{Ce}_x\text{Sm}_{1-x}\text{O}_y$ ($x \approx 0,8$, $y \approx 1,9$; CSO), de l'yttrium ($\text{Ce}_x\text{Y}_{1-x}\text{O}_y$ ($x \approx 0,8$, $y \approx 1,96$; CYO), et du calcium ($\text{Ce}_x\text{Ca}_{1-x}\text{O}_y$ ($x \approx 0,9$, $y \approx 1,8$; CCO). A 700°C, la conductivité électrique de CGO est de $7,3 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1} > \text{CYO}$, $2,0 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1} > \text{CCO}$, $5,0 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ [1]. CGO présente également un coefficient d'expansion thermique proche de celui des matériaux d'interconnexion [2] et compatible avec la plupart des matériaux de cathode ($12,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ à 500°C).

Pourtant ces matériaux présentent un inconvénient majeur, le cérium change de degré d'oxydation sous atmosphère réductrice (réduction partielle de Ce^{4+} en Ce^{3+}) pour des températures inférieures à 700°C [3-6]. Ce changement de degré d'oxydation entraîne une conductivité électronique de type n pouvant donner lieu à des court-circuits électriques mais aussi à une expansion de la maille le rendant mécaniquement instable (instabilité de CGO avec 8YSZ par exemple [7]). La phase de réduction a été décrite en détails par Mogensen et al. [5]. Enfin, le dernier inconvénient de ce matériau est le prix élevé du gadolinium qui compromet son utilisation [8].

I.1.2. Les gallates de lanthane.

Les gallates de lanthane de structure perovskite ABO_3 , fournissent une alternative à la zircone et à la cérine dopées. Les compositions les plus citées sont $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_y\text{Mg}_{1-y}\text{O}_3$ ($x \approx 0,9$, $y \approx 0,8$), LSGM et $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_y\text{Mg}_{1-y-z}\text{Co}_z\text{O}_3$ ($x \approx 0,9$, $y \approx 0,8$, $z \approx 0,085$), LSGMC. Plusieurs études [1, 9, 10] ont montré que LSGM avait une conductivité ionique supérieure à celle de 8YSZ (à 700°C, $7,69 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$).

LSGM possède un coefficient d'expansion thermique faible, du même ordre de grandeur que celui de 8YSZ [11] ($10,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ entre 100 et 800°C). Pourtant ces matériaux présentent de nombreux inconvénients tels que le prix élevé de l'oxyde de gallium, la réduction et la volatilisation de celui-ci pour les faibles pressions partielles d'oxygène [7, 12] et une réactivité chimique avec les matériaux d'électrodes. LSGM peut en effet former des phases secondaires à faible température telles que SrLaGaO_7 et $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$.

I.1.3. Les BiMevox.

Les phases oxydes dérivées de Bi_2O_3 présentent des valeurs de conductivité ionique élevées, jusqu'à 10 fois supérieures à celles de 8YSZ [13-16]. Cependant, ces matériaux présentent de nombreux inconvénients tels qu'une instabilité thermodynamique sous atmosphère réductrice, la volatilisation de l'oxyde de bismuth à des températures modérées, une forte corrosion et une faible résistance mécanique. De ce fait, leur utilisation dans des cellules électrochimiques est inenvisageable.

I.1.4. Les LaMox [17-20].

Les plus fortes valeurs de conductivité ont été observées pour les compositions $\text{La}_{1,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$, $\text{La}_2\text{Mo}_{1,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_{9-\delta}$ et $\text{La}_2\text{Mo}_{1,95}\text{Vo}_{0,05}\text{O}_{9-\delta}$ (respectivement à 700°C, $\sigma = 5 \times 10^{-3}$, 8×10^{-3} et $2 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$) [21]. La conductivité électronique de ces composés, principalement de type n, est comparable à celle des composés LSGM lorsque la température est inférieure à 800-900°C.

Cependant, les LaMox ont un nombre de transport électronique inférieur à 0,01 seulement sous atmosphère oxydante et pour une faible gamme de température. La part de conductivité électronique de la conductivité totale des LaMox augmente avec la température et pour les faibles pressions partielles d'oxygène. Leur coefficient d'expansion thermique est élevé et proche de celui des électrolytes à base de Bi_2O_3 ($16 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ entre 100 et 800°C pour le composé $\text{La}_{1,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Mo}_2\text{O}_9$ [22] et $15,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ entre 100 et 500°C [23] pour le composé $\text{Bi}_2\text{V}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{5,5-\delta}$).

I.1.5. Les phases perovskite et brownmillerite dérivées de $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$.

Des valeurs de conductivité électrique élevées peuvent être obtenues en substituant partiellement la phase brownmillerite de type $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ [24-26]. Cette conductivité électrique est une conductivité ionique pure sous atmosphère sèche et sous faible $p\text{O}_2$; elle devient mixte sous atmosphère oxydante et en présence d'humidité. Au delà de 900°C, une transition de phase entraîne une augmentation brutale de la conductivité électronique. Comparés à la zircone yttrée, ces matériaux peuvent être intéressants à température modérée. Cependant, compte tenu de leur instabilité sous atmosphère

humide, de leur forte réactivité avec CO_2 [27, 28] et de leur forte réductibilité, il est difficile d'envisager l'utilisation de ces matériaux comme électrolyte pour SOFC.

I.1.6. Les composés pyrochlores [29-31].

Les conductivités les plus élevées ont été mesurées pour les composés stœchiométriques d'un point de vue cationique, $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Jusqu'à maintenant, la composition $\text{Gd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ avec $x \approx 0,20$ présente les valeurs de conductivité les plus élevées [32]. Pourtant, l'incorporation de calcium dans le composé $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ augmente la conductivité électronique. Sous air, le nombre de transport électronique reste faible ($t_e < 0,01$). En revanche, sous atmosphère réductrice la part de conductivité électronique devient non négligeable.

Enfin, outre ses propriétés de conduction ionique, un électrolyte pour SOFC doit être compatible avec les autres composants de la cellule électrochimique. Des exemples d'incompatibilité entre les matériaux d'électrolyte et d'électrode sont présentés dans le tableau I.1 pour les matériaux d'électrolytes YSZ, LSGMC, LSGMF et LSGMFC.

Electrolyte	Incompatibilités	Composés formés	Solution	Références
8YSZ	LSCF, LSM	SrZrO_3	Couche intermédiaire de CGO, empêche la diffusion jusqu'à 1200°C	[33]
	Matériaux de base LaMO_3 (M=Mg, Mn, Fe, Co)	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	Couche intermédiaire de CGO ou CSO, empêche la diffusion jusqu'à 1200°C (1000°C si M=Co)	[34]
	Cérine dopée au dessus de 1300°C	$\text{Y}_{0,2}\text{Ce}-\text{Y}_{0,15}\text{Zr}$	Conserver la cellule en-dessous de 1300°C	[35]
	Matériaux de base LnSrO_3 (Ln=Pr, Nd, Gd)	$\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, SrZrO_3	Fritter à 1000°C pendant 10 heures	[36]
LSGMC, LSGMF et LSGMCF	NiO	Diffusion du nickel	Couche intermédiaire de CGO ou CSO	[37]
	LSM	SrGaO_3 , La_4SrO_7 , LaSrGaO_4 , $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$, $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$, $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$	Contrôle du rapport Sr/Mg	[12]
	LSC	Diffusion du cobalt	Couche intermédiaire protectrice	[38]

Tableau I.1 : Exemple de réactivité électrode-électrolyte.

I.2 Diagramme de phases La_2O_3 - SiO_2 .

Les oxyapatites de type silicate de lanthane existent théoriquement dans une plage de composition située entre $\text{La}_8\text{Si}_6\text{O}_{24}$ ($4 \text{ La}_2\text{O}_3 + 6 \text{ SiO}_2$) et $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ ($5 \text{ La}_2\text{O}_3 + 6 \text{ SiO}_2$), comme l'indique le diagramme de phases La_2O_3 - SiO_2 présenté sur la figure I.1.

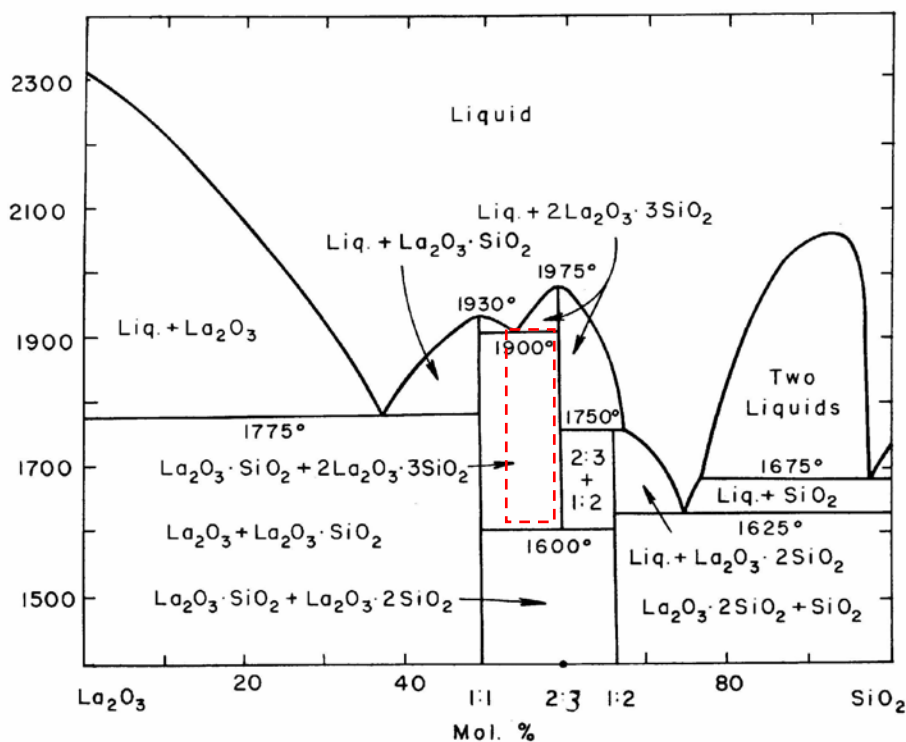


Figure I.1 : Diagramme de phases La_2O_3 - SiO_2 .

La représentation sur cette figure du domaine d'existence des apatites indique les limites de stabilité de ces phases. Ainsi, selon le diagramme, les apatites ne sont pas les phases les plus stables thermodynamiquement en dessous de 1600°C. Les auteurs ne proposent pas de domaine d'existence pour la composition $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ mais ils indiquent une apatite de composition $\text{La}_8\text{Si}_6\text{O}_{24}$ sur le diagramme (composition, 2 La_2O_3 . 3 SiO_2). On peut observer au dessus de 1600°C deux domaines d'existence de l'apatite, mais toujours en présence d'une phase secondaire. Le premier domaine situé entre 1:1 et 2:3 avec la présence de La_2SiO_5 . Le second situé entre 2:3 et 1:2 avec la présence de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. En dessous de 1600°C, l'apatite se décompose en ces deux phases secondaires La_2SiO_5 et $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

I.3. Valeurs de conductivité d'oxyapatites substituées ou non substituées.

Formule chimique	Référence	Densité (% dth)	Phases secondaires	conductivité	Ea BT/HT*	Pressage Uniaxial ou Isostatique à froid	synthèse
$\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$	[39]	66		$2,0 \times 10^{-3}$	0,65		Solide
	[40]	67		$6,3 \times 10^{-4}$	0,73	5000 kg/cm ² PU	Solide
	[41]	67		$2,5 \times 10^{-4}$	0,73	5000 kg/cm ² PU	Solide
	[42]	85-91		$6,6 \times 10^{-4}$	0,81	8000 kg/cm ² PU	Solide
	[43]	> 90		$3,8 \times 10^{-4}$	0,82		Solide
	[44]	86-93		$2,0 \times 10^{-3}$	0,74	6000 kg/cm ² PU	Solide
	[42]	66		$2,3 \times 10^{-3}$	0,78	8000 kg/cm ² PU	Solide
$\text{La}_{8,67}\text{BaSi}_6\text{O}_{26}$	[45]	> 90		$2,4 \times 10^{-3}$	0,67	6000 kg/cm ² PU	Solide
$\text{La}_{8,67}\text{CaSi}_6\text{O}_{26}$	[45]	> 90		$2,2 \times 10^{-3}$	0,86	6000 kg/cm ² PU	Solide
$\text{La}_{8,67}\text{SrSi}_6\text{O}_{26}$	[45]	> 90		$3,3 \times 10^{-3}$	0,87	6000 kg/cm ² PU	Solide
<i>Composés stœchiométriques</i>							
$\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$	[40]	74		$9,3 \times 10^{-7}$	1,34	5000 kg/cm ² PU	Solide
	[46]	85-91		$5,6 \times 10^{-7}$	1,14	8000 kg/cm ² PU	Solide
$\text{La}_8\text{Mn}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$	[41]	81	La_2SiO_5 , LaMO_3	$7,5 \times 10^{-5}$	1,26	5000 kg/cm ² PU	Solide
$\text{La}_8\text{Ba}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$	[46]			$5,4 \times 10^{-7}$	1,21	8000 kg/cm ² PU	Solide

$\text{La}_8\text{Ca}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$	[46]			$9,9 \times 10^{-7}$	1,62	8000 kg/cm ² PU	Solide
<i>Composés substitués sur le site du silicium</i>							
$\text{La}_{10}\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{26}$	[47]	95		$3,1 \times 10^{-4}$	0,60		Solide
$\text{La}_{10}\text{Si}_4\text{Fe}_2\text{O}_{26}$	[48]	98		$4,8 \times 10^{-4}$	1,07		Solide
$\text{La}_{10}\text{Si}_4\text{Ga}_2\text{O}_{26}$	[42]	85-91		$3,3 \times 10^{-6}$	0,85	8000 kg/cm ² PU	Solide
$\text{La}_{10}\text{Si}_4\text{Ga}_2\text{O}_{26}$	[49]			$8,5 \times 10^{-5}$	0,72		
$\text{La}_{9,83}\text{Si}_{4,5}\text{Al}_{1,5}\text{O}_{26}$	[50]	90-95		$7,9 \times 10^{-3}$		1200-2500 kg/cm ² PU	Solide
$\text{La}_{9,83}\text{Si}_{4,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_{26}$	[51]	66	La_2SiO_5	$6,0 \times 10^{-3}$	0,65	5000 kg/cm ² PU	Solide
$\text{La}_{9,83}\text{Si}_{4,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_{26}$	[41]	86	LaMO_3	$1,0 \times 10^{-2}$	0,73/0,46	5000 kg/cm ² PU	Solide
$\text{La}_{9,75}\text{Si}_{4,75}\text{Fe}_{1,25}\text{O}_{26}$	[41]	74	La_2SiO_5	$3,1 \times 10^{-3}$	1,14	5000 kg/cm ² PU	Solide
$\text{La}_{9,67}\text{Si}_5\text{GaO}_{26}$	[42]			$5,2 \times 10^{-3}$	0,79/0,51		
$\text{La}_{9,67}\text{Si}_5\text{AlO}_{26}$	[50]	90-95		$1,0 \times 10^{-2}$	0,67	1200-2500 kg/cm ² PU	Solide
$\text{La}_{9,67}\text{Si}_5\text{FeO}_{26}$	[41]	74		$1,7 \times 10^{-3}$	0,93	5000 kg/cm ² PU	Solide
$\text{La}_{9,67}\text{Si}_5\text{CoO}_{26}$	[41]	84		$8,1 \times 10^{-3}$	0,86/0,73	5000 kg/cm ² PU	Solide
$\text{La}_{9,5}\text{Si}_{5,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{26}$	[41]	73	La_2SiO_5 , LaMO_3	$1,3 \times 10^{-3}$	0,98	5000 kg/cm ² PU	Solide
$\text{La}_{9,5}\text{Si}_{5,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{26}$	[47]	95		$3,9 \times 10^{-3}$	0,60	5000 kg/cm ² PU	Solide
$\text{La}_{9,5}\text{Si}_{5,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{26}$	[41]	70		$6,5 \times 10^{-4}$	0,89	5000 kg/cm ² PU	Solide
$\text{La}_{9,5}\text{Si}_{5,5}\text{Ga}_{0,5}\text{O}_{26}$	[49]	86-93		$7,7 \times 10^{-3}$	0,67	6000 kg/cm ² PU	Solide

<u>Composés sur stœchiométriques en oxygène</u>							
$\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$	[39]	69		$3,0 \times 10^{-3}$	0,65		Sol-Gel
	[52]		La_2SiO_5	$6,7 \times 10^{-3}$	0,71	1000 kg/cm ² PU	Solide
	[43]	> 95	La_2SiO_5	$1,0 \times 10^{-2}$	0,64/0,38	1000 kg/cm ² PU	Solide
	[53]			$5,9 \times 10^{-3}$		2750 kg/cm ² CIP	Solide
	[54]	> 95		$1,6 \times 10^{-2}$	0,65/0,38		Solide
$\text{La}_{10}\text{Si}_5\text{GaO}_{26,5}$	[49]	86-93		$4,6 \times 10^{-2}$	0,70	6000 kg/cm ² PU	Solide
$\text{La}_{9,83}\text{Si}_{5,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{26,5}$	[50]	90-95		$4,0 \times 10^{-2}$		1200-2500 kg/cm ² PU	Solide
$\text{La}_{9,67}\text{Si}_{5,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{26,25}$	[50]	90-95		$2,5 \times 10^{-2}$	0,63	1200-2500 kg/cm ² PU	Solide
<u>Composés substitués sur le site du lanthane</u>							
$\text{La}_9\text{Ba}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$	[55]	86-94		$5,0 \times 10^{-2}$	0,58/0,51	6000 kg/cm ² PU	Solide
$\text{La}_9\text{Ba}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$	[45]	> 90		$7,6 \times 10^{-2}$	0,58	6000 kg/cm ² PU	Solide
$\text{La}_9\text{Ca}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$	[45]	> 90		$3,2 \times 10^{-2}$	0,71	6000 kg/cm ² PU	Solide
$\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$	[45]	> 90		$1,3 \times 10^{-2}$	0,56	6000 kg/cm ² PU	Solide
$\text{La}_{9,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Si}_6\text{O}_{26,895}$	[53]			$4,2 \times 10^{-2}$		2750 kg/cm ² CIP	Solide
$\text{La}_{9,65}\text{Sr}_{0,35}\text{Si}_6\text{O}_{26,825}$	[53]			$2,6 \times 10^{-2}$		2750 kg/cm ² CIP	Solide
$\text{La}_{9,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Si}_6\text{O}_{26,75}$	[53]			$2,0 \times 10^{-2}$		2750 kg/cm ² CIP	Solide

Tableau I.2 : Valeurs de conductivité recensées pour quelques oxyapatites substituées et non substituées.

I.4. Les nouveaux matériaux de cathode envisagés pour les SOFC fonctionnant à température intermédiaire.

I.4.1. Les cobaltites de lanthane dopées strontium ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$).

Elles possèdent d'excellentes propriétés électrocatalytiques et sont de bons conducteurs ioniques [56], notamment lorsqu'elles contiennent suffisamment de strontium (tableau I.3).

	$\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{CoO}_{3-\delta}$	$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$	$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$
Coefficient de dilatation ($\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)	25	22,3	20,5
$\sigma_{\text{électronique}} (\text{S.cm}^{-1})$	$9,12 \times 10^2$	$1,410^3$	$1,610^3$
$\sigma_{\text{ionique}} (\text{S.cm}^{-1})$	$7,6 \times 10^{-1}$	$9,3 \times 10^{-2}$	$2,2 \times 10^{-1}$

Tableau I.3 : Evolution du coefficient de dilatation et des conductivités électronique et ionique pour différentes cobaltites.

Malheureusement, le coefficient de dilatation élevé de ces composés rend difficile leur utilisation avec 8YSZ ($9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Par ailleurs, le système $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC) réagit rapidement avec l'électrolyte 8YSZ formant des phases isolantes à partir de 850°C [36]. Pour de faibles quantités de Sr ($x = 0$ et $0,1$), la phase pyrochlore $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ se forme à l'interface entre la pérovskite et 8YSZ. Pour une quantité plus élevée de Sr ($x \geq 0,2$), les produits SrZrO_3 et Co_3O_4 apparaissent (phases isolantes). En revanche, avec d'autres électrolytes tels que la cérine dopée au gadolinium ou au samarium, ces matériaux semblent être compatibles.

Deux types de substitution ont été envisagés sur ces matériaux : (1) substituer le cobalt par d'autres métaux de transition pour diminuer le coefficient de dilatation et améliorer les propriétés de conduction ionique, (2), remplacer le lanthane par des terres rares de plus faible rayon ionique pour stabiliser la structure.

(1) Substitution du cobalt :

- Substitution de Co par Ga : composé $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCG).

La composition avec $y = 0,3$ présente la conductivité électrique la plus élevée. Le coefficient de dilatation est réduit ($12,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) par la substitution du cobalt par du gallium sans diminution significative de la conductivité électrique. Pourtant, son coefficient de dilatation reste encore trop élevé pour pouvoir être utilisé avec la zircone yttrée.

- Substitution de Co par Fe : composé $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF).

Les composés $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ont une forte conductivité électronique et ionique ainsi qu'une importante activité catalytique pour la réduction de l'oxygène. Une des compositions les plus optimisées est $x = 0,4$ et $y = 0,8$ ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$) dont la conductivité électrique est de 333 S.cm^{-1} à 800°C . Pourtant, l'augmentation de la conductivité est souvent couplée avec l'augmentation du coefficient de dilatation (α) pour des compositions ayant de fortes teneurs en Co et Sr. Par exemple, pour $x = 0,2$ et $y = 0,8$; $\alpha = 14,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. En effet, lorsque la quantité de Sr augmente, le coefficient de dilatation augmente, ainsi pour $x = 0,4$ et $y = 0,8$; $\alpha = 17,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Ces matériaux présentent en plus une réactivité avec 8YSZ au-delà de 900°C avec la formation de SrZrO_3 isolant [57].

- Substitution de Co par Mn : composé $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCM).

Ces composés présentent des coefficients de dilatation proches de ceux des électrolytes ($9,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). En revanche leur conductivité électrique est un peu faible, $\sigma_{\text{électronique}} = 80 \text{ S.cm}^{-1}$ à 800°C et $\sigma_{\text{ionique}} = 3 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ à 800°C pour la composition $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$.

(2) Remplacement du lanthane par des terres rares de plus faible rayon ionique pour stabiliser la structure.

- Remplacement de La par Pr, Nd, Sm et Gd.

Ces échantillons ont une forte conductivité électrique et quelques uns d'entre eux présentent même un comportement métallique : c'est le cas de $\text{Pr}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Pr}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ et $\text{Nd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ à haute température. La conductivité électrique diminue avec la taille du lanthanide. Cette diminution n'est pas significative dans le cas des systèmes contenant Pr et Nd ; par contre, à 800°C , une chute est observée avec Gd. La conductivité électronique du système $\text{Pr}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ est égale à 76 S.cm^{-1} . Globalement, le coefficient de dilatation des composés avec Pr, Nd Sm et Gd est moins élevé que celui des composés à base de La. Il diminue avec la taille de la terre rare (tableau I.4).

Ln dans $\text{Ln}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	Coefficient de dilatation ($\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)
La	21,2
Pr	20,6
Nd	20,3
Sm	20,9
Gd	17,6

Tableau I.4 : Coefficient de dilatation thermique des différents composés en fonction de la terre rare.

Le composé à base de gadolinium, $\text{Gd}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ présente le coefficient de dilatation le plus faible. Néanmoins celui-ci réagit avec 8YSZ à partir 850°C pour former une phase isolante SrZrO_3 .

I.4.2. Coefficients de diffusion et d'échange surfacique de quelques composés.

Le tableau I.5 rassemble les valeurs de D^* et k mesurées pour les matériaux de cathode les plus performants.

Composés		D^* à 900°C ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)	k à 900°C ($\text{cm}.\text{s}^{-1}$)
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$	$x = 0,1$ [58]	10^{-9}	10^{-6}
	$x = 0,7$ [59]	3×10^{-6}	2×10^{-5}
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ [60]		5×10^{-7}	7×10^{-7}
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ [60]		5×10^{-8}	7×10^{-7}

Tableau I.5. Coefficients de diffusion et d'échange de surface de matériaux de cathode prometteurs.

Les matériaux LSC présentent d'excellentes propriétés électrocatalytiques et sont d'excellents conducteurs ioniques, notamment la composition avec $x=0,7$ dont les valeurs de D^* et k sont plus les élevées. Les compositions substituées avec du fer sont également très performantes en termes de diffusion ionique et de réduction de l'oxygène. Ces compositions présentent l'avantage d'avoir un coefficient de dilatation thermique légèrement plus faible que celui des LSC comme nous l'avons vu précédemment. Malheureusement, quelle que soit la composition, les coefficient de dilatation de ces matériaux sont élevés rendant leur utilisation difficile.

I.5. Les nouveaux matériaux d'anode utilisés dans les SOFC fonctionnant à température intermédiaire.

I.5.1. Les oxydes à base de cérine.

La réduction de Ce^{4+} en Ce^{3+} sous atmosphère réductrice entraîne une part de conductivité électronique dans ces composés qui peut être très intéressante pour une utilisation comme matériau d'anode [5]. Cependant, l'expansion importante de la maille lors de la réduction de Ce^{4+} en Ce^{3+} peut souvent se traduire par un délaminage entre l'électrolyte et l'anode. En dopant la cérine avec 40% de gadolinium, on obtient un compromis satisfaisant entre conductivité électrique et stabilité mécanique du matériau. Marina et al. [61] ont étudié le composé $\text{Ce}_{0,6}\text{Gd}_{0,4}\text{O}_{1,8}$ comme anode pour l'oxydation de

H₂ et de CH₄ à 1000°C [62]. Pour améliorer l'adhésion entre CGO et 8YSZ, une couche intermédiaire de 8YSZ de granulométrie plus élevée est frittée sur l'électrolyte de 8YSZ afin de créer des points d'ancrage. Une résistance de polarisation élevée, 11 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ à 800°C sous hydrogène a été mesurée pour ce composé. Globalement, le dopage de la cérine par du gadolinium permet d'améliorer la conductivité électronique et ionique, l'activité catalytique, la stabilité thermique du matériau et inhibe la formation de carbone lors d'un fonctionnement sous méthane. Néanmoins, la formation d'une phase secondaire a été observée entre CGO (Ce_{0,6}Gd_{0,4}O_{1,8}) et 8YSZ [62]. Enfin, l'addition de nickel NiO/CGO permet d'augmenter l'activité électrocatalytique pour la réaction d'oxydation de l'hydrogène. D'autres cermet ont ainsi été élaborés en modifiant la nature du dopant (samarium, yttrium, etc.). Marina et al. [61] ont étudié le cermet NiO/CSO. Ils ont trouvé des résultats prometteurs avec un rapport volumique 50/50 de NiO/CSO qui permet une bonne adhésion avec le matériau d'électrolyte pour une température de frittage optimale de 1250-1300°C avec 8YSZ. Néanmoins, avec les électrolytes à base de lanthane tels que LSGM, une réactivité a été observée entre Ni, CSO et LSGM entraînant une forte diminution de la conductivité électrique de l'électrolyte [63].

1.5.2. Les chromites de lanthane.

Les chromites de lanthane LaCrO₃, ont tout d'abord été étudiés comme matériaux d'interconnexion dans les SOFC à cause de leur stabilité sous atmosphère oxydante et réductrice. Les propriétés de conduction de ces matériaux peuvent être modifiées en dopant les sites A ou B. Par exemple, un dopage d'un site A par du calcium a un effet sur la conductivité électronique compte tenu de la compensation des charges (Cr³⁺ qui donne Cr⁴⁺). Par exemple, la conductivité de (La_{1-x}Ca_x)CrO₃ est indépendante de l'activité de l'oxygène pour les pO₂ élevées mais elle diminue quand pO₂ diminue (la pente est égale à -1/4). La substitution de Cr par Co a également des effets positifs sur la conductivité électronique. En revanche, elle entraîne une forte augmentation du coefficient de dilatation de ces matériaux. Le dopage par du strontium est plus approprié [64] car la solubilité du strontium dans LaCrO₃ augmente sous faible pO₂. Ainsi les matériaux La_{1-x}Sr_xCrO₃ pourraient être utilisés comme matériaux d'anode. Pourtant, quel que soit le dopant Ca ou Sr, une décomposition du matériau a été observée sous hydrogène avec volatilisation du dopant [65]. La conductivité de La_{0,8}Ca_{0,2}Cr_{0,8}Co_{0,2}O₃ est de 45 S/cm pour pO₂ élevée et diminue à 4 S/cm pour pO₂ = 10⁻¹⁶ atm à 1000°C [66]. Lorsque le matériau est en présence d'eau on observe en plus une volatilisation de Cr due à la formation d'hydroxydes. Ainsi, des espèces secondaires peuvent se former et réagir avec YSZ dès 800°C [66].

Concernant l'activité catalytique de LaCrO₃ pour l'oxydation du méthane, celle-ci peut être augmentée en dopant les sites A et B. Sfeir et al. [64] ont étudié l'activité catalytique de (LaA)(CrB)O₃ (A=Ca, Sr et B=Mg, Mn, Fe, Co, Ni). Les substitutions par Sr et Mn maintiennent la stabilité des perovskites tandis que les autres substitutions déstabilisent les systèmes. Les substitutions par Ca et

Sr sur le site A améliorent l'activité catalytique et pour le site B, Co et Mg présentent un effet inhibiteur tandis que Mn, Fe et Ni améliorent cette activité. Récemment, Tao et Irvine [67] ont présenté des résultats intéressants pour le composé $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ (LSCM). Ce composé présente une conductivité de type p de l'ordre de 38 S/cm à 900°C pour $p\text{O}_2=10^{-10}$ atm. La résistance de polarisation pour les réactions d'oxydation sous CH_4 sec et H_2 à 900°C est de 0,85 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ et 0,26 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ respectivement. L'activité catalytique peut également être améliorée en ajoutant une faible quantité de Ni ou Ru. Cet ajout permet également d'éviter le dépôt de carbone en fonctionnement sous méthane. En revanche, ces matériaux présentent des coefficients de dilatation élevés qui compromettent leur avenir comme matériau d'anode.

I.5.3. Les oxydes à base de titane.

De formule générale $\text{La}_2\text{Sr}_{n-2}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ (LST), ces perovskites sont capables de s'accommoder d'un excès d'oxygène ($\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, SrTiO_3 , ...) [68]. La réduction de Ti^{4+} en Ti^{3+} , associée à un départ d'oxygènes pour maintenir l'électroneutralité, permet d'augmenter la conductivité électrique de ces conducteurs mixtes. Ils sont conducteurs électroniques avec une conduction de type n à basse $p\text{O}_2$ (10^{-15} - 10^{-2} Pa) et de type p à $p\text{O}_2$ élevée (10^0 - 10^5 Pa). $\text{La}_2\text{Sr}_4\text{Ti}_6\text{O}_{19-y}$ présente la conductivité électrique la plus élevée avec 40 S/cm à 900°C sous 5% H_2/Ar . On peut également faire varier le pourcentage de lanthane ($\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$). Par exemple, $\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3$ a de bonnes propriétés électriques et électrocatalytiques quand il est fritté sous hydrogène à 1650°C avec un coefficient de dilatation proche de celui de $\gamma\text{-YSZ}$. Ce matériau semble également plus stable en fonction des cycles thermiques que le cermet traditionnel Ni/8YSZ. Marina et al. [69] ont étudié les propriétés électriques et thermiques des titanates de lanthane dopés strontium (LST) et de ces mêmes composés dopés par du cérium. Pour ces échantillons frittés sous air, ils ont trouvé une conductivité électrique comprise entre 1 et 16 S/cm et lorsqu'ils sont frittés sous hydrogène cette conductivité est de l'ordre de 80 à 360 S/cm à 1000°C pour $p\text{O}_2=10^{-18}$ atm. Cependant, la conductivité électrique de ces derniers se dégrade en présence d'eau et cette dégradation est irréversible. Le composé $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{TiO}_3$, par exemple, se dégrade rapidement avec seulement 1/3 de ses performances initiales après 1 h à 1000°C sous 97% $\text{H}_2/3\%$ H_2O .

I.5.4. Cermets à base de 8YSZ.

- $\text{TiO}_2/8\text{YSZ}$: Mori et al. montrent [70] que la conductivité électronique décroît avec la teneur en titane. Le titane diminue également la température de frittage et le coefficient de dilatation thermique de l'anode. Lorsque la quantité de titane est égale ou dépasse 15%, Colomer et al. [71] ont observé la présence d'une phase secondaire de type ZrTiO_4 . La conductivité de 8YSZ

dopé avec 5% molaire de titane est de $0,02 \text{ S.cm}^{-1}$ à 800°C et elle diminue quand on augmente la quantité de titane introduite.

- Ru/8YSZ : les matériaux à base de ruthénium sont décrits par Ralph et al. [72] comme ayant une faible résistance de polarisation et une haute résistance au dépôt de carbone. Mais ces matériaux sont toxiques et très chers.
- Cu/CeO₂/8YSZ : Cracium et al. [73] ont montré que l'anode 8YSZ imprégnée présentait de bonnes performances électrochimiques qui augmentent quand la quantité de CeO₂ augmente. La cérine CeO₂ améliore la conductivité ionique et électronique et, si besoin, l'activité catalytique pour l'oxydation des hydrocarbures.
- Cu/CeO₂/CSO : Lu et al. [74] ont trouvé que cette anode sur un électrolyte mince de SDC ($380 \mu\text{m}$) était stable sous C₄H₁₀ sec entre 600 et 700°C .

Le tableau I.6 rassemble les valeurs de résistances de polarisation sous hydrogène et méthane secs de quelques composés présentés précédemment.

	Composition	RE ($\Omega.\text{cm}^2$)		Ref
		Temp/H ₂	Temp/CH ₄	
La _{1-x} Sr _x CrO ₃	La _{0,8} Sr _{0,2} CrO ₃	256 (850°C)		[75]
La _{1-x} Sr _x Cr _{1-y} M _y O ₃	La _{0,8} Sr _{0,2} Cr _{0,97} V _{0,03} O ₃	5 (850°C)	30 (850°C)	[75]
	La _{0,75} Sr _{0,25} Cr _{0,9} Mg _{0,1} O ₃	2 (850°C)		[76]
LSCM	La _{0,8} Sr _{0,2} Cr _{0,8} Mn _{0,2} O ₃	51 (850°C)		[76]
LST	La ₂ Sr ₄ Ti ₆ O ₁₉	3 (900°C)	9 (900°C)	[68]
	La _{0,1} Sr _{0,9} TiO ₃	510 (800°C)		[77]
	La _{0,2} Sr _{0,8} TiO ₃	350 (850°C)		[77]
LaACrO	La _{0,7} Ca _{0,32} CrO ₃	86 (850°C)		[75]
	La _{0,75} Ca _{0,25} Cr _{0,9} Mg _{0,1} O ₃	21 (850°C)	30 (850°C)	[75]

Tableau I.6 : Résistances de polarisation sous hydrogène et méthane secs de quelques composés présentés précédemment.

Références

1. S.C. Singhal, *Solid State Ionics*, **152-153**, p.405, (2002).
2. B. Steele et A. Heinzel, *Nature*, **414**, p.345, (2001).
3. B.C.H. Steele, *Solid State Ionics*, **134**, p.3, (2000).
4. M.V. Perflyev, A.K. Demin, B.L. Kuzin et A.S. Lipilin, High-Temperature Electrolysis of Gases, Nauka Moscow, p. 21, (1988).
5. M. Mogensen, N.M. Sammes et G.A. Tompsett, *Solid State Ionics*, **129**, p.63, (2000).
6. A. Atkinson, *Solid State Ionics*, **95**, p.249, (1997).
7. E. Ivers-Tiffée, A. Weber et D. Herbsrtritt, *Journal of European Ceramic Society*, **21**, p.1805-1811, (2001).
8. B. Zhu, X. Liu, P. Zhou, Z. Zhu, W. Zhu et S. Zhou, *Journal of Material Science Letter*, **20**, p.591, (2001).
9. S. Haile, *Materials Today*, **6**, p.24, (2003).
10. X. Zhang, S. Ohara, R. Maric, K. Mukai, T. Fukui, H. Yoshida, M. Nishimura, T. Inagaki et K. Miura, *Journal of Power Sources*, **83**, p.170, (1999).
11. I. Yasuda, Y. Matsuzaki, T. Kamakawa et T. Koyama, *Solid State Ionics*, **135**, p.381, (2000).
12. S.P.S. Badwal, *Solid State Ionics*, **143**, p.39, (2001).
13. J.B. Goodenough, J.E. Ruiz-Dias et Y.S. Zhen, *Solid State Ionics*, **44**, p.21, (1990).
14. V.V. Kharton, E.N. Naumovich, A.A. Yaremchenko et F.M.B. Marques, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **5**, p.160, (2001).
15. N.M. Sammes, G.A. Tompsett, H. Nafe et F. Aldinger, *Journal of European Ceramic Society*, **19**, p.1801, (1999).
16. P. Shuk, H.-D. Wiemhöfer, U. Guth, W. Göpel et M. Greenblatt, *Solid State Ionics*, **89**, p.179, (1996).
17. X.P. Wang et Q.F. Fang, *Solid State Ionics*, **146**, p.185, (2002).
18. P. Lacorre, F. Goutenoire, O. Bohnke, R. Retoux et Y. Laligant, *Nature*, **404**, p.856, (2000).
19. F. Goutenoire, O. Isnard et P. Lacorre, *Chemical Material*, **12**, p.2575, (2000).
20. J.B. Goodenough, *Nature*, **404**, p.821, (2000).
21. M. Mori, T. Abe, H. Itoh, O. Yamamoto, Y. Takeda et T. Kawahara, *Solid State Ionics*, **74**, p.157, (1994).
22. I.P. Marozau, A.L. Shaula, V.V. Kharton, N.P. Vyshatko, A.P. Viskup, J.R. Frade et F.M.B. Marques, *Materials Research Bulletin*, **40**, p.361, (2003).
23. A.A. Yaremchenko, V.V. Kharton, E.N. Naumovich, A.A. Tonoyan et V.V. Samokhval, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **2**, p.308, (1998).
24. J.B. Goodenough, *Solid State Ionics*, **94**, p.17, (1997).

25. P. Berastegui, S. Hull, F.J.G. Garcia et J. Grins, *Journal of Solid State Chemistry*, **168**, p.294, (2002).
 26. H. Yamamura, Y. Yamada, T. Mori et T. Atake, *Solid State Ionics*, **128**, p.377, (2000).
 27. T. Schober, *Solid State Ionics*, **109**, p.1, (1998).
 28. A. Manthiram, J.F. Kuo et J.B. Goodenough, *Solid State Ionics*, **62**, p.225, (1993).
 29. M. Pirzada, R.W. Grimes, L. Minervini, J.F. Maguire et K.E. Sickafus, *Solid State Ionics*, **140**, p.201, (2001).
 30. H. Mori, C.-j. Wen, J. Otomo, K. Eguchi et H. Takahashi, *Applied Catalysis*, **A 245**, p.79, (2003).
 31. V.V. Kharton, E.N. Naumovich et A.A. Vecher, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **3**, p.61, (1999).
 32. S. Kramer, M. Spears et H.L. Tuller, *Solid State Ionics*, **72**, p.59, (1994).
 33. F. Tietz, *Materials Science Forum*, **426-432**, p.4465, (2003).
 34. T. Armstrong et A. Virkar, *Journal of Electrochemical Society*, **149**, p.A1565, (2002).
 35. S.P. Simmer, J.F. Bonnett, N.L. Canfield et K.D. Meinhard, *Journal of Power Sources*, **113**, p.1, (2003).
 36. Y. Takeda, H. Ueno, N. Imanishi, O. Yamamoto, N. Sammes et M.B. Phillipps, *Solid State Ionics*, **86-88**, p.1187, (1996).
 37. K. Huang et J. Goodenough, *Journal of Alloys and Compounds*, **303-304**, p.454, (2000).
 38. T. Horita, K. Yamaji, N. Sakai, H. Yokokawa, A. Weber et E. Ivers-Tiffée, *Solid State Ionics*, **133**, p.143, (2000).
 39. S.W. Tao et J.T.S. Irvine, *Materials Research Bulletin*, **36**, p.1245, (2001).
 40. J.E.H. Sansom, D. Richings et P.R. Slater, *Solid State Ionics*, **139**, p.205, (2001).
 41. J. McFarlane, S. Barth, M. Swaffer, J.E.H. Sansom et P.R. Slater, *Ionics*, **8**, p.149, (2002).
 42. J. Sansom et P.R. Slater, 5th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Ed. Joep Huijsmans, Lucerne, p.627, (2002).
 43. S. Nakayama et M. Sakamoto, *Journal of European Ceramic Society*, **18**, p.1413, (1998).
 44. J.E.H. Sansom et P.R. Slater, *Solid State Phenomena*, **90-91**, p.189, (2003).
 45. P.R. Slater et J.E.H. Sansom, *Solid State Phenomena*, **90-91**, p.195, (2003).
 46. P.R. Slater, J.E.H. Sansom, J.R. Tolchard et M.S. Islam, Materials Research Society Symposium Proceeding, p.467, (2003).
 47. E.J. Abram, D.C. Sinclair et A.R. West, *Journal of Materials Chemistry*, **11**, p.1978, (2001).
 48. A.L. Shaula, V.V. Kharton, J.C. Waerenborgh, D.P. Rojas et F.M.B. Marques, *Journal of European Ceramic Society*, **25**, p.2583, (2005).
 49. J.E.H. Sansom, J.R. Tolchard, P.R. Slater et M.S. Islam, *Solid State Ionics*, **167**, p.17, (2004).
 50. A.L. Shaula, V.V. Kharton, J.C. Waerenborgh, D.P. Rojas et F.M.B. Marques, *Journal of Solid State Chemistry*, **178**, p.2050, (2005).
-

51. A. Shaula, V.V. Kharton, J.C. Waerenborgh, D.P. Rojas, E.V. Tsipis, N.P. Vyshatko, M.V. Patrakeev et F.M.B. Marques, *Materials Research Bulletin*, **39**, p.763, (2004).
 52. S. Nakayama, H. Aono et Y. Sadaoka, *Chemistry Letters*, **24**, p.431, (1995).
 53. H. Arikawa, H. Nishiguchi, T. Ishihara et Y. Takita, *Solid State Ionics*, **31-37**, p.136, (2000).
 54. S. Nakayama et M. Sakamoto, *Journal of Materials Science Letters*, **20**, p.1627, (2001).
 55. J.E.H. Sansom, P.A. Sermon et P.R. Slater, SOFC IX, Electrochemical Society Inc., Québec, p.1156, (2005).
 56. H. Ullmann, N. Trofimenko, F. Tietz, D. Stover et A. Ahmad-Khanlou, *Solid State Ionics*, **138**, p.79, (2000).
 57. L. Qiu, T. Ichikawa, A. Hirano, N. Imanishi et Y. Takeda, *Solid State Ionics*, **158**, p.55, (2003).
 58. T. Ishigaki, S. Yamauchi, K. Kishio, J. Mizusaki et K. Fueki, *Journal of Solid State Chemistry*, **73**, p.179, (1988).
 59. R.H.E.V. Doorn, I.C. Fullarton, R.A.d. Souza, J.A. Kilner, H.J.M. Bouwmeester et A.J. Burgraaf, *Solid State Ionics*, **96**, p.1, (1997).
 60. J.-N. Audinot, Thèse, Université de Bordeaux I, (1999).
 61. O.A. Marina, S. Primdahl, C. Bagger et M. Mogensen, SOFC V, Ed. U. Stimming, p.540, (1997).
 62. O.A. Marina, C. Bagger, S. Primdahl et M. Mogensen, *Solid State Ionics*, **123**, p.199, (1999).
 63. X. Zhang, S. Ohara, H. Okawa, R. Maric et T. Fukui, *Solid State Ionics*, **139**, p.145, (2001).
 64. J. Sfeir, *Journal of Power Sources*, **118**, p.276, (2003).
 65. A. Atkinson, S. Barnett, R.J. Gorte, J.T.S. Irvine, A.J. McEvoy, M. Mogensen, S.C. Singhal et V. Vohs, *Nature*, **3**, p.17, (2004).
 66. S. Tanasescu, D. Berger, D. Neiner et N.D. Totir, *Solid State Ionics*, **157**, p.365, (2003).
 67. S. Tao et J.T.S. Irvine, *Nature Material*, **2**, p.320, (2003).
 68. J. Canales-Vazquez, S.W. Tao et J.T.S. Irvine, *Solid State Ionics*, **159**, p.159, (2003).
 69. O. Marina, N. Canfield et J. Stevenson, *Solid State Ionics*, **149**, p.21, (2003).
 70. M. Mori, T. Yamamoto, T. Horita, N. Sakai, H. Yokokawa et M. Dokiya, *Solid State Ionics*, **160**, p.1, (2003).
 71. M.T. Colomer, J.R. Jurado, R.M.C. Marques et F.M.B. Marques, 2nd Intern. Symp. on Ionic and Mixed Conducting Ceramics, Pennington, Electrochemical Society, p.369, (1994).
 72. J.M. Ralph, J.A. Kilner et B.C.H. Steele, Materials Research Society Symposium Proceeding, p.309, (2001).
 73. R. Cracium, R.J. Gorte, J.M. Vohs, C. Wang et W.L. Worrell, *Journal of Electrochemical Society*, **146**, p.4019, (1999).
 74. C. Lu, W.L. Worrell, R.J. Gorte et J.M. Vohs, *Journal of Electrochemical Society*, **150**, p.A354, (2003).
 75. S. Primdahl, J.R. Hansen, L. Grahl-Madsen et P.H. Larsen, *Journal of Electrochemical Society*, **148**, p.A74, (2001).
-

76. P. Vernoux, E. Djurado et M. Guillo, *Journal of American Ceramic Society*, **84**, p.289, (2001).
77. K. Yashiro, T. Kobayashi, L.Q. Han, A. Kaimai, Y. Nigara, T. Kawada, J. Mizusaki et K. Kawamura, Pennington, SOFC VII, Ed. S.C. Singhal et H. Yokokawa, Tsukuba, p.678, (2001).

Annexe II : Techniques Expérimentales

Annexe II

Techniques Expérimentales

II.1. Analyse de la répartition granulométrique.

Une méthode rapide pour évaluer la taille des particules des poudres consiste en l'analyse de la répartition granulométrique. Cette méthode permet d'estimer la taille de particules mises en suspension dans l'eau. Les analyses de répartition granulométrique sont réalisées par un granulomètre laser (CILAS-ALCATEL HR 850). La poudre est introduite dans une cuve d'agitation contenant de l'eau puis dispersée à l'aide d'un défloculant (C64) et d'ultrasons. La mesure de répartition granulométrique se fait dans une fenêtre d'analyse en quartz. Le principe de fonctionnement se base sur la diffraction d'un faisceau laser par des particules (voir figure II.1).

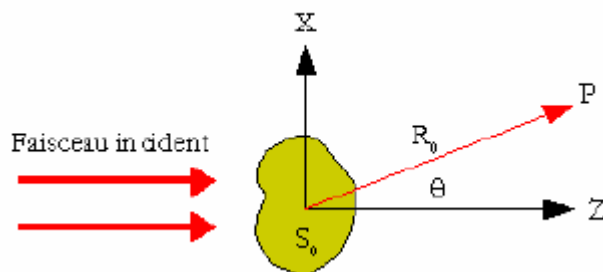


Figure II.1 : Répartition angulaire de la lumière diffractée.

En considérant la mesure au point P situé à une distance R_0 , de l'intensité du faisceau diffracté par une particule, nous pouvons écrire l'équation 1 :

$$I = \frac{I_0 S_0^2}{(R_0^2 \lambda) \Phi(\theta)} \quad (\text{Eq. 1})$$

où I_0 est l'intensité du faisceau incident, S_0 la surface du grain, λ la longueur d'onde utilisée et $\Phi(\theta)$ une fonction ne dépendant que de θ avec $\Phi(\theta)=1$ pour $\theta=0$. Cette fonction est d'autant plus large que

la taille des particules est petite. L'intensité en $\theta=0$ est donc proportionnelle au carré de la surface de la particule. Le faisceau diffracté par les particules est capté par des photodiodes. L'ensemble des signaux est analysé par un logiciel informatique. Le résultat obtenu est restitué sous forme graphique par une statistique de population de particules.

II.2. Pycnométrie hélium.

L'analyse par pycnométrie hélium de la densité d'un matériau permet également une vérification simple de sa pureté théorique. Les mesures sont effectuées avec un pycnomètre hélium de type MICROMERITICS Accupyc 1330 sur des poudres sèches. Cet appareil détermine les densités et les volumes réels d'un échantillon pulvérulent placé dans un volume calibré par la mesure d'une variation de pression d'hélium. Dix mesures sont réalisées pour affiner la précision des résultats.

II.3. Surface spécifique (BET).

La mesure de surface spécifique est effectuée selon la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET) sur un analyseur commercial de type MICROMERITICS ASAP 2000. Cette méthode se base sur les phénomènes d'adsorption en monocouche d'un gaz (azote) et consiste à mesurer à une température donnée et dans un certain domaine de pression relative P/P_0 (avec P_0 pression de vapeur saturante et P pression d'équilibre du gaz), la quantité de gaz adsorbée sur la surface d'une poudre de masse connue. La courbe obtenue est appelée isotherme d'adsorption et permet de déterminer la surface spécifique du matériau (poudre ou massif). Dans notre cas, nous procédons à une mesure sur 8 points dans le domaine de linéarité de l'adsorption. Avant chaque mesure, les échantillons sont dégazés à 350°C sous vide secondaire (jusqu'à stabilisation du vide).

II.4. Dilatométrie.

Cette analyse est effectuée sur un dilatomètre SETARAM TMA 92 16-18. Ce dilatomètre est de type vertical et permet des mesures jusqu'à 1600°C sous atmosphère contrôlée (air sec). La technique se base sur une mesure électromagnétique de la position d'un palpeur posé sur l'échantillon. Les échantillons sont des pastilles de poudre compacte d'un diamètre de 7 mm et d'une épaisseur d'environ 4 mm. La dilatométrie permet d'accéder à de nombreuses informations sur un matériau au niveau de son comportement en température, dont :

- Les coefficients de dilatation
- Les domaines de transformation de phases
- Les températures de densification
- Les vitesses de retrait

Ainsi, les mécanismes réactionnels qui induisent une modification du volume de la poudre peuvent être rapidement évalués.

II.5. Analyses thermogravimétrique et thermique différentielle.

La thermogravimétrie (TG) est une mesure de la variation de masse d'un matériau en température. Cette pesée en temps réel permet d'évaluer les différentes pertes de matière (eau, carbonates, etc.) mais aussi les éventuels gains (oxydations). En complément, l'analyse thermique différentielle (ATD) permet d'obtenir une information précise sur les échanges de chaleur entre l'échantillon et son environnement. Les résultats sont obtenus par comparaison entre deux creusets, l'un témoin et l'autre contenant l'échantillon. Il est possible de coupler aux analyses ATD/ATG un spectromètre de masse pour identifier les gaz issus de la décomposition de l'échantillon (déshydratations, décarbonatations, évaporations, etc.).

II.6. Mesure de densité hydrostatique.

La mesure de densité hydrostatique peut être mise en oeuvre sur des échantillons massifs. La mesure est basée sur le principe de la poussée d'Archimède. La différence de poids entre une pastille sèche et une pastille immergée indique la densité relative de l'objet. Deux types de porosité existent au sein d'une pastille en céramique, les porosités ouvertes et les porosités fermées. La mesure de densité hydrostatique permet d'évaluer la quantité de chaque porosité d'un matériau massif. La balance utilisée est une Mettler AE 200 précise à 0,1 mg.

II.7. La diffraction des rayons X.

Pour juger de la qualité des échantillons, une étude par diffraction des rayons X à température ambiante permet de déterminer la structure cristalline et la pureté des phases. L'acquisition des diffractogrammes de DRX a été effectuée au Laboratoire Microstructure et Comportement (LMC) du CEA/Le Ripault et au Consortium des Moyens Technologiques Commun (CMTC) de Grenoble. A LMC, les diffractogrammes ont été obtenus avec un diffractomètre Siemens D500 qui utilise la raie $K\alpha_1$ du cobalt ($\lambda = 1,7890 \text{ \AA}$) et un monochromateur avant quartz. Au CMTC, le diffractomètre utilise les raies $K\alpha_1$ du cuivre ou du fer.

II.8. Microscopie électronique à balayage et Microsonde de Castaing.

Le principe se base sur un faisceau d'électrons monocinétique qui balaye la surface de l'échantillon. Les interactions produites sont détectées par un capteur couplé à un oscilloscope

synchronisé. L'oscilloscope permet d'effectuer une imagerie de la surface analysée. Les électrons sont produits par effet thermoélectronique à partir d'un filament de tungstène porté à haute température. Ces électrons sont extraits et accélérés par un champ magnétique. Les dernières technologies de type MEB-FEG produisent les électrons à partir d'une pointe métallique. Cette pointe est soumise à un champ électrique très puissant qui permet d'extraire des électrons avec une longueur d'onde très précise. Les électrons sont accélérés par un champ électrique compris entre 10 et 50 kV. Des bobines électromagnétiques composent l'optique de focalisation. La forme des lignes de champ magnétique est telle qu'un électron sera d'autant plus dévié que sa trajectoire diverge (par rapport à l'axe du système). Ces bobines se comportent donc comme des lentilles convergentes, on peut faire varier aisément la distance focale en modifiant le courant passant dans la bobine. Le balayage de la surface est assuré par des bobines de déflexion alimentées par une source électrique en dent de scie. On obtient donc un balayage de la surface selon un procédé identique au balayage du tube cathodique d'une télévision. L'imagerie est effectuée par des capteurs situés autour du point d'impact entre l'électron et la surface de l'échantillon. Il est ainsi possible d'observer :

- Les électrons Auger
- La cathodoluminescence
- Les électrons retrodiffusés
- Les électrons secondaires
- La fluorescence X

Le MEB FEG permet d'obtenir de très bonnes résolutions à haute tension (1 nm à 15 kV) et de conserver une très bonne résolution à très faible tension (< 3 nm à 1 kV). A titre de comparaison, un microscope conventionnel présente une résolution de 4 nm à 15 kV et 20 nm à 1 kV.

Cette méthode d'imagerie nous permet d'observer essentiellement la morphologie des grains (poudre ou massif) mais aussi des contrastes de phase ainsi que l'estimation de la composition de la surface par fluorescence X.

La microsonde de Castaing permet de déterminer la composition chimique élémentaire locale (volume sondé d'environ 1 μm) des échantillons et d'identifier la présence de phases secondaires éventuelles. Les électrons sont accélérés sous une haute tension de 20 kV et le courant de faisceau varie de 1 à 60 nA. Les interactions électrons-matière génèrent, entre autres, des rayons X caractéristiques des éléments constitutifs des matériaux. La composition chimique élémentaire des grains est mesurée en mode ponctuel.

Pour ces deux types d'analyses, les échantillons sont enrobés dans une résine époxydique et polis à la pâte diamantée jusqu'à une granulométrie de 1 μm . Une fine couche de carbone (10 à 20 μm) est évaporée à la surface des échantillons de manière à écarter les charges électriques apportées par le faisceau d'électrons primaires. Les microscopes électroniques utilisés sont des LEO 435VPi appartenant à LMC et au CMTC.

Annexe III : Techniques électrochimiques et montages utilisés

Annexe III

Techniques électrochimiques et montages utilisés

III.1. La spectroscopie d'impédance.

III.1.1. Principe :

La spectroscopie d'impédance consiste à appliquer une perturbation sinusoïdale d'amplitude constante et de fréquence variable f (de pulsation $\omega = 2\pi f$) et à analyser la réponse du système.

En mode potentiostatique, une tension d'entrée $U(\omega)$, sinusoïdale et de faible amplitude (typiquement entre 10 et 50 mV), est appliquée au système étudié. Le signal de sortie est un courant $I(\omega)$ alternatif, qui peut être déphasé par rapport à la tension d'entrée. L'amplitude du courant est fonction de l'impédance Z du système selon :

$$Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} \quad (\text{III.1})$$

$$Z(\omega) = \frac{U_0 \exp(j\omega t)}{I_0 \exp(j(\omega t + \varphi))} = |Z| \exp(-j\varphi) \quad (\text{III.2})$$

où $|Z|$ est le module et φ est le déphasage.

A partir des différents paramètres permettant de décrire l'impédance (partie réelle et partie imaginaire ou module et phase), plusieurs types de représentation sont utilisées : représentation de Nyquist des électrochimistes en impédance ou en admittance, représentation de Bode, représentation de Cole-Cole, etc.

De nombreuses études ont été réalisées par spectroscopie d'impédance sur des matériaux céramiques ou pour l'étude de l'interface entre un électrolyte et une électrode. En général, le diagramme d'impédance peut se décomposer en deux grandes parties selon l'intervalle de fréquences considéré (figure III.1). Le domaine hautes fréquences est généralement constitué de deux arcs de cercle caractéristiques de l'électrolyte : propriété intrinsèque du matériau et présence d'éléments bloquants la conduction (pores, joints de grains, fissures, phase secondaire, etc.). Le domaine basses fréquences correspond aux phénomènes électrochimiques ou physico-chimiques (transfert de charge, adsorption, diffusion, etc.) qui se déroulent à l'interface entre l'électrolyte et l'électrode.

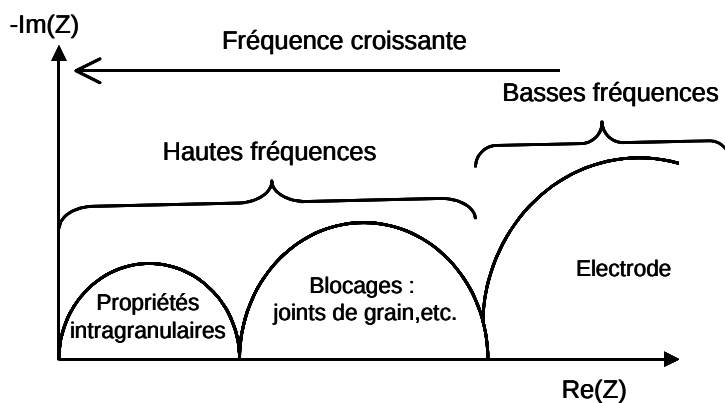


Figure III.1 : Diagramme d'impédance représenté dans le plan de Nyquist des électrochimistes.

Dans ce mémoire nous nous sommes intéressés à l'ensemble du diagramme de Nyquist mais plus particulièrement à la partie basses fréquences, caractéristique de l'interface entre l'électrolyte et les deux matériaux d'électrodes (cathode et anode).

III.1.2. Appareils de mesures et dispositifs expérimentaux :

Le collectage du courant est assuré par une grille de platine maintenue par pression mécanique sur chaque face de la pastille (figure III.2).

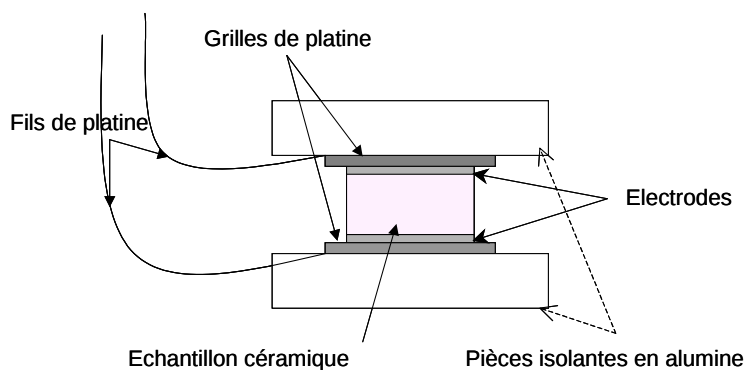


Figure III.2 : Schéma de principe d'une cellule électrochimique symétrique.

La figure III.3 représente le banc de caractérisation expérimental qui comprend les arrivées de gaz, la régulation des débits de gaz, la pompe et la jauge à oxygène, le four et les appareils de mesure.

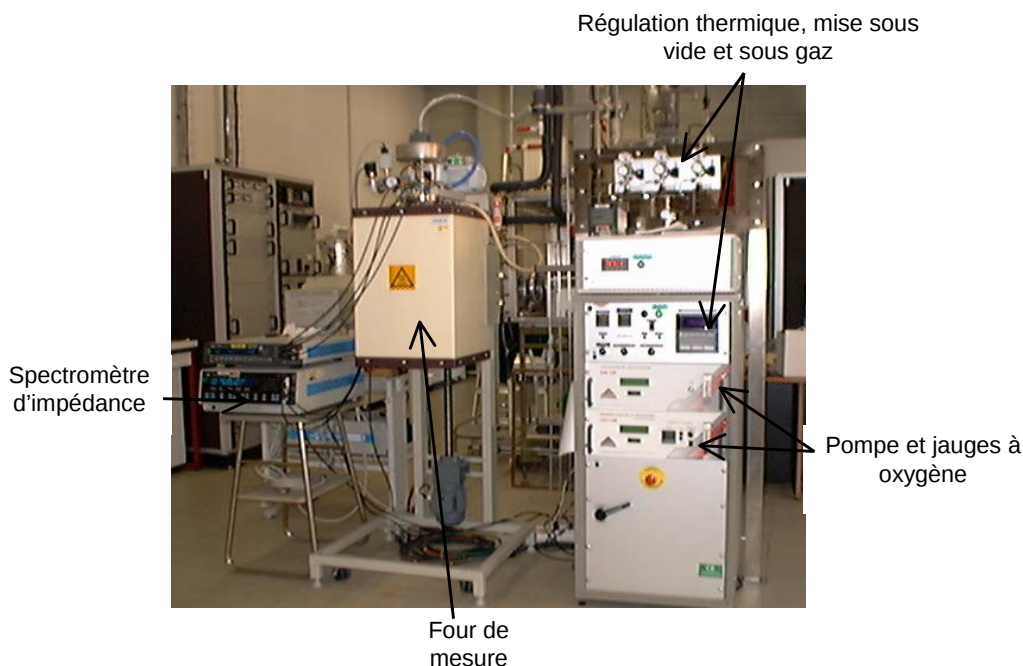


Figure III.3 : Banc de caractérisations électrochimiques.

III.1.3. Interprétation et décomposition des diagrammes d'impédance [1, 2] :

Les diagrammes d'impédance sont constitués d'une succession d'éléments simples qu'il est plus ou moins facile de séparer. La décomposition des diagrammes d'impédance est réalisée à l'aide du logiciel Zview, commercialisé par SOLARTRON. Les diagrammes expérimentaux que nous avons obtenus dans le plan de Nyquist sont composés d'un ou plusieurs arcs de cercle plus ou moins décentrés par rapport à l'axe des réels. La distribution en fréquence des impédances sur chaque arc de cercle obéit à l'équation :

$$Z = R_1 + \frac{R_2}{\left[1 + \left(j \frac{f}{f_0}\right)^{1 - \frac{2\beta}{\pi}}\right]} \quad (\text{III.3})$$

où R_1 est le point d'intersection hautes fréquences du demi-cercle avec l'axe des réels, R_2 est la différence entre le points d'intersection basses fréquences et R_1 , f est la fréquence du signal de mesure alternatif, f_0 est la fréquence de relaxation et β représente le paramètre angulaire de « décentrage » du demi-cercle (Figure III.4).

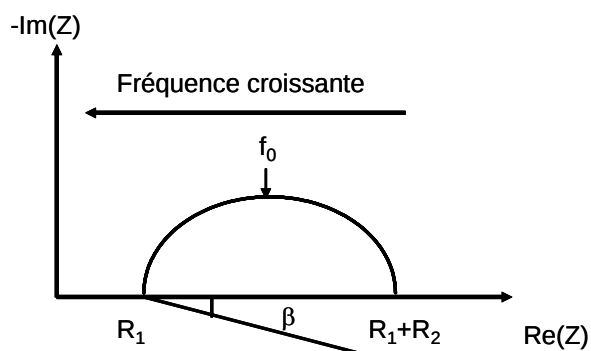


Figure III.4 : Diagramme d'impédance caractéristique dans la représentation de Nyquist des électrochimistes.

Pour chaque arc de cercle observé, les paramètres caractéristiques mesurables qui lui sont associés sont :

- la résistance R_2
- la fréquence de relaxation f_0
- la capacité C
- l'angle de « décentrage » β .

a) La résistance R

Le terme résistif R est obtenu en effectuant la différence entre les valeurs des deux points d'intersection du demi-cercle considéré avec l'axe des réels (Figure III.4). Par exemple, pour l'électrolyte, à partir de la valeur de la résistance, il est possible de calculer la conductivité selon :

$$\sigma = \frac{1}{R} \times \frac{l}{S} \quad (\text{III.4})$$

où l est l'épaisseur de l'échantillon et S la surface de l'échantillon. Le rapport (l/S) constitue le facteur géométrique de l'échantillon.

b) La fréquence de relaxation f_0

La fréquence de relaxation $f_0 = \frac{\omega_0}{2\pi}$, où ω_0 représente la pulsation de résonance, est déterminée

au sommet de l'arc de cercle considéré. Schouler [3] a montré que le diagramme d'Arrhenius des fréquences de relaxation f_0 constitue une sorte de « signature d'identification » des phénomènes mesurés.

c) La capacité moyenne C

A partir des deux paramètres précédents on peut déduire la capacité moyenne C associée à la relaxation considérée par la relation :

$$RC_0 f_0 2\pi = 1 \quad (\text{III.5})$$

Il est important de calculer ce paramètre dans l'exploitation des diagrammes d'impédance. Sa première utilisation est l'identification des phénomènes analysés. La céramique conductrice par les ions oxyde la plus étudiée est la zircone dopée à l'oxyde d'yttrium, 8YSZ. 8YSZ présente une constante diélectrique de 27 F.cm^{-1} [4]. A partir de cette constante diélectrique, il est possible de déduire la capacité spécifique moyenne des grains du matériau selon :

$$C = \epsilon \epsilon_0 \frac{I}{S} \quad (\text{III.6})$$

où ϵ_0 , S et I représentent respectivement la permittivité du vide ($8,8542 \cdot 10^{-14} \text{ F.cm}^{-1}$), la surface et l'épaisseur de l'échantillon étudié.

d) L'angle de décentrage β

Nous noterons β , l'angle qui mesure le décentrage d'un demi-cercle sur un diagramme d'impédance (Figure IV.4). Ce paramètre traduit le comportement non idéal des composantes résistives et/ou capacitives de la relaxation considérée. Il est lié à l'hétérogénéité du matériau céramique étudié.

Le circuit équivalent caractéristique d'un demi-cercle (figure III.4) obtenu avec le logiciel Zview correspond à celui de la figure III.5.

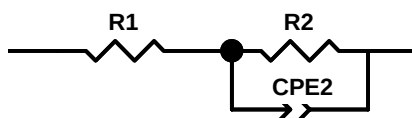


Figure III.5 : Circuit électrique équivalent à un demi-cercle ne passant pas par l'origine sur le diagramme de Nyquist.

Les paramètres caractéristiques, obtenus à l'aide du logiciel Zview, sont R1, R2, CPE2 et n. L'impédance Z est alors définie comme :

$$Z = R_1 + \frac{R_2}{1 + R_2 CPE_2 (j\omega)^n} \quad (\text{III.7})$$

Les relations suivantes donnent l'expression de C_2 , f_0 et β à partir des paramètres de lissage :

$$C_2 = R_2^{\left(\frac{1-n}{n}\right)} CPE_2^{\left(\frac{1}{n}\right)} \quad (\text{III.8})$$

$$f_0 = \frac{1}{2\pi(R_2 CPE_2)^{\frac{1}{n}}} \quad (\text{III.9})$$

$$\beta = (1-n)\frac{\pi}{2} \quad (\text{III.10})$$

III.2. La semi-perméabilité électrochimique.

Le nombre de transport ionique t_i mesure la contribution des porteurs ioniques au transport du courant dans la phase considérée. Il est défini par la relation :

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_{\text{tot}}} \quad (\text{III.11})$$

σ_i étant la conductivité ionique et σ_{tot} la conductivité totale.

Par définition, un électrolyte solide est un matériau dans lequel la conductivité ionique est prédominante par rapport à la conductivité électronique. On convient qu'un tel matériau doit présenter un nombre de transport ionique supérieur à 0,99. Ce nombre de transport ionique définit un domaine d'ionité borné où $\sigma_p + \sigma_n \leq 0,01 \sigma_{\text{ion}}$ avec σ_n la conductivité due aux trous d'électron et σ_p celle due aux électrons libres. Le domaine d'ionité, fonction de la température et de la pression partielle en oxygène, peut être visualisé sur un diagramme $\log(\sigma_{\text{tot}}) = f(\log(pO_2))$ appelé diagramme de Patterson. La méthode de Patterson peut être utilisée pour estimer le nombre de transport ionique dans une large gamme de pressions partielles en oxygène, allant de 0,2 à 10^{-24} atm. La variation de la conductivité électrique avec la pression partielle en oxygène (figure III. 6) permet de déterminer les limite du domaine d'ionité du matériau.

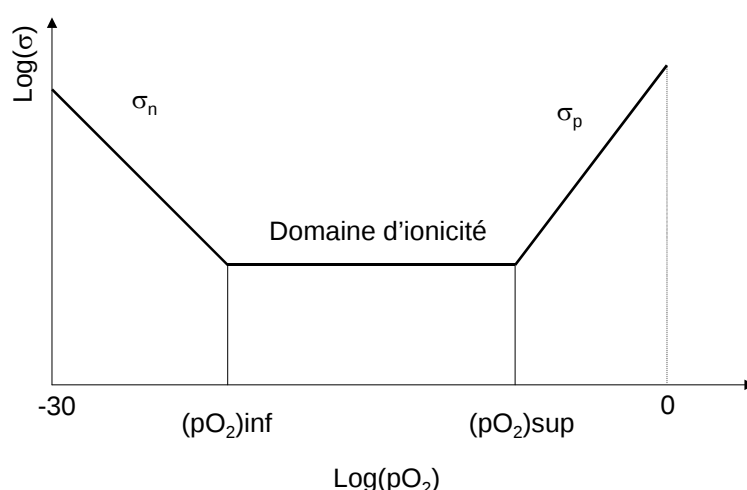


Figure III.6 : Diagramme (schématique) représentant les variations des conductivités dues aux porteurs électroniques et ioniques en fonction de la pression partielle d'oxygène.

Le domaine d'ionicté, à température constante, est limité par les pressions partielles $(pO_2)_{inf}$ et $(pO_2)_{sup}$ pour lesquelles la conductivité électronique due respectivement aux trous d'électrons (σ_n) et aux électrons libres (σ_p) devient trop importante. Cette méthode, simple de mise en œuvre, est souvent utilisée car elle permet de balayer un grand domaine de pression partielle d'oxygène et n'est pas soumise aux phénomènes de polarisation. Néanmoins, seuls des nombre de transport électronique supérieures à 1% peuvent être estimés.

Fouletier et al. [5] ont montré que la méthode du flux de semi-perméabilité électrochimique à travers un électrolyte dense permettait la détermination de nombre de transport électronique beaucoup plus faibles (10^{-4} ou 10^{-5}). La figure III.7 schématise le mécanisme global de la semi-perméabilité électrochimique.

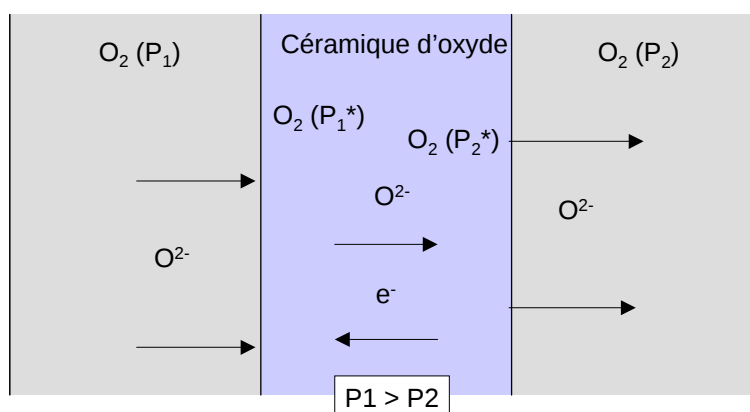


Figure III.7 : Schéma de principe du phénomène de semi-perméabilité électrochimique à l'oxygène dans le cas d'une céramique oxyde.

La céramique oxyde est disposée entre deux compartiments dans lesquels les pressions partielles d'oxygène P_1 et P_2 sont différentes. Le passage d'oxygène d'un compartiment à l'autre s'effectue grâce à la conjugaison d'un flux d'ions oxyde et d'un flux d'électrons (électrons libres en sens inverse ou trous d'électrons dans le même sens) permettant de maintenir l'électroneutralité en chaque point. Ce flux d'oxygène à travers la céramique oxyde peut être modélisé en utilisant la théorie de Wagner qui fait l'hypothèse que les 2 surfaces de la céramique sont en équilibre avec les atmosphères gazeuses imposées [6]. En négligeant la contribution de type n, le flux de perméabilité de l'oxygène peut alors s'écrire comme :

$$J = \frac{RT\sigma_h^\circ}{4F^2L} [P_1^{1/4} - P_2^{1/4}] = \alpha [P_1^{1/4} - P_2^{1/4}] \quad (III.12)$$

où L est l'épaisseur de l'électrolyte, σ_h° est la conductivité électronique de type p. Kleitz et al. [5] ont été les premiers à démontrer que l'existence d'un flux de semi-perméabilité induisait une déviation de l'équilibre sur les deux faces de l'électrolyte. Ils ont étendu la théorie de Wagner en prenant en compte le fait que l'activité de l'oxygène en surface était fixée par les réactions de sorption (adsorption et désorption) mais aussi par le flux d'oxygène.

$$J = \alpha [P_1^{*1/4} - P_2^{*1/4}] \quad (\text{III.13})$$

L'activité de l'oxygène sur les deux faces de la pastille, P_1^* et P_2^* , peut être mesurée en utilisant des pointes métalliques comme électrode. Ainsi, la contribution électronique dans les électrolytes oxydes tels que 8YSZ ou la cérine dopée peut être déterminée simplement même si le flux de perméabilité est partiellement limité par les réactions d'échange de surface. Plusieurs méthodes ont été proposées pour corréler le flux de perméabilité de l'oxygène directement aux pressions partielles d'oxygène du gaz. Ceci permet son utilisation pour la détermination des échanges de surface et de la diffusion en volume. Des modèles simplifiés [6] ont été développés et considèrent souvent que le flux de perméabilité de l'oxygène J obéit à l'équation suivante :

$$J = \beta [P_1^n - P_2^n] \quad (\text{III.14})$$

Les paramètres β et n sont déterminés par la méthode des moindres carrés. L'ordre n peut varier en fonction de l'épaisseur de la membrane et de la température. La variation de l'ordre cinétique a été attribuée à un contrôle mixte du flux d'oxygène et de la microstructure de la membrane (porosité, impuretés, etc.). Pour la zircone stabilisée, l'exposant n varie de $1/4$ à $1/2$ selon les conditions expérimentales [7] alors que pour Bi_2O_3 par exemple, l'ordre cinétique varie de $1/4$ et $5/8$ en fonction de l'épaisseur de la membrane [6]. Les résultats obtenus avec les BiMevox ne peuvent donc pas être interprétés avec le modèle de Kleitz, car dans ce cas, le flux d'oxygène est contrôlé quasi exclusivement par les réactions superficielles [8].

Références

1. A.-L. Sauvet, Thèse, Université Joseph Fourier, Grenoble, (2001)
2. L. Dessemond, Thèse, Université Joseph Fourier, Grenoble, (1992)
3. E. Shouler, J. Fouletier, M. Duclot et P. Fabry, *Rev. int. hautes Températ. Réfract.*, **16**, p.39, (1979).
4. S.H. Jeong, I.S. Bae, Y.S. Shin, S.-B. Lee, H.-T. Kwak et J.-L. Boo, *Thin Solid Films*, **47**, p.354, (2005).
5. J. Fouletier, P. Fabry et M. Kleitz, *Journal of Electrochemical Society*, **123**, p.165, (1976).
6. C. Wagner, *International Committee Electrochemical Thermodynamics and Kinetics, 7th Meeting*, Ed. Butterworths, Lindau, p. 361, (1957).
7. H.J.M. Bouwmeester, H. Kruidhof, A.J. Burggraaf et P.J. Gellings, *Solid State Ionics*, **53-56**, p.460, (1992).
8. M. Guillo, J. Fouletier, L. Dessemond et P. Del Gallo, *Journal of Electrochemical Society*, **149**, J93, (2002).

Tables des illustrations

Table des Figures

Chapitre I : Bibliographie sur les piles à combustible SOFC.

Figure I.1 : Schéma de principe d'une pile à combustible SOFC.....	9
Figure I.2 : Point triple (TPB).....	10
Figure I.3 : Structure apatite $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$	14
Figure I.4 : Courbes d'Arrhenius des composés $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ ([14], [16], [20], [61]) en rouge, $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ ([20], [52]) en vert et $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ ([18], [58], [57]) en bleu.	19
Figure I.5 : Comparaison des conductivités de quelques matériaux conducteurs des ions oxyde intéressants comme matériaux d'électrolyte. $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ [61], $\text{La}_{9,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Si}_6\text{O}_{26,895} - \text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ [52], $\text{Bi}_2\text{V}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{5,5-y} - \text{LSGM} - \text{CGO} - \text{YSZ} - \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_{7-y}$ (Tirés de l'article de revue de Kharton et al [62]).	20
Figure I.6 : Schéma de principe des matériaux d'électrode conducteurs mixtes.....	21
Figure I.7 : Schéma de la phase quadratique de A_2NiO_4 , type T haute température notée HTT.	23
Figure I.8 : Structure A_2NiO_4 distordue, de symétrie orthorhombique, de type T/O.....	24
Figure I.9 : Structure de $\text{A}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ montrant les plans de NiO_2 et la localisation des atomes d'oxygène supplémentaires dans les couches de A_2O_2	25
Figure I.10 : Conductivité électrique des différents matériaux potentiellement utilisables comme cathode en fonction de la température.	26
Figure I.11 : Tracé des diagrammes d'Arrhenius de la conductivité électrique de matériaux céramiques utilisés comme cathode pour SOFC.....	26
Figure I.12 : Valeurs de résistances de polarisation du cermet Ni/YSZ issues de la littérature [84-90].	29

Chapitre II : Synthèse des poudres.

Figure II.1 : Principales étapes du mode de synthèse par réaction à l'état solide.....	40
Figure II.2 : Diffractogramme du composé $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ réalisé avec la raie $\text{K}\alpha_1$ du cuivre.	42
Figure II.3 : Répartition granulométrique de la poudre de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ après un broyage par attrition.	43
Figure II.4 : Courbe dilatométrique sous air de l'apatite de composition $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$. Rampe de montée en température de 4°C par minute puis palier de 15 minutes à 1600°C	44
Figure II.5 : Mesure du coefficient de dilatation de l'apatite de composition $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$	44
Figure II.6 : Observations au microscope optique des grains des échantillons S.B et S.C après une attaque chimique.	46
Figure II.7 : Observations par MEB des grains de S.B après une attaque thermique.	47

Figure II.8 a : Analyses chimiques en surface et sur la tranche de S.B.....	47
Figure II.8 b : Analyses chimiques en surface de S.C.	48
Figure II.9 : Observation MEB en mode QBSD de l'alignement des bâtonnets blancs.	49
Figure II.10 : Diffractogrammes des échantillons massifs de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ S.B, S.C et d'une pastille frittée à 1625°C pendant 1 h .Les ronds (0) correspondent aux raies $K\beta$ de l'apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$	49
Figure II.11 : Etude dilatométrique sous air d'une pastille de précurseurs Nd_2O_3 et NiO . Rampe de montée en température de 4°C par minute puis palier de 15 minutes à 1600°C.....	51
Figure II.12 : Courbes ATD/ATG sous air d'une pastille de précurseurs Nd_2O_3 et NiO . Rampe de montée en température de 10°C par minutes jusqu'à 1500°C.....	52
Figure II.13 : Diffractogramme d'un mélange de poudres de Nd_2O_3 et NiO calciné à 1400°C pendant 2 h. DRX réalisés avec la raie $K\alpha_1$ du fer.	53
Figure II.14 : Courbe ATD/ATG du composé $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$ sous air en fonction de la température.	54
Figure II.15 : Courbe dilatométrique sous du composé $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$. Rampe de montée en température de 4°C par minute et palier de 15 minutes à 1500°C.....	55
Figure II.16 : Mesure du coefficient de dilatation thermique de $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$ entre 20 et 1200°C sous air.	55
Figure II.17 : Diffractogramme d'un mélange 50/50 de poudres de $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$ et de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ traité thermiquement à 1200°C pendant 2 h. Analyse réalisée avec la raie $K\alpha_1$ du cobalt.	56
Figure II.18 : Diffractogramme d'un mélange de poudre de NiO Inco et de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ après un traitement thermique sous air à 1350°C pendant 2 h.....	57
Figure II.19 : Micrographies MEB des différents oxydes de nickel utilisés.	59
Figure II.20 : Courbes de dilatation sous air des oxydes de nickel Inco, J.T. Baker et Cerac comparées à celle de l'électrolyte $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$.Rampe de montée en température de 4°C par minute et palier de 15 minutes à 1600°C.	60
Figure II.21 : Observations MEB du graphite et de l'amidon de maïs testés comme porogènes.....	61
Figure II.22 : Courbes ATD/ATG sous air des poudres de graphite et d'amidon de maïs. Rampe de montée en température de 10°C par minute.	62
Figure II.23 : Cycle de frittage utilisé pour les pastilles graphite/apatite (30/70 % mass.).....	62
Figure II.24 : Cliché obtenu par MEB des pastilles de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ contenant 30 % en masse de graphite avant frittage.	63
Figure II.25 : Courbe ATD/ATG sous air de l'acétate de nickel. Rampe de montée en température de 10°C par minute.....	64

Chapitre III : Mise en forme des électrodes.

Figure III.1 : Schéma de principe de l'enduction centrifuge.	73
Figure III.2 : Mesure de la viscosité d'une suspension de poudre de $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$ en fonction du pourcentage massique de dispersant (CP213).	75
Figure III.3 : Mesure de la viscosité d'une suspension du mélange de poudres $\text{NiO-La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ en fonction du pourcentage massique de dispersant (CP213).	76
Figure III.4 : Observations MEB de la tranche de demi-cellules cathode/électrolyte frittées à 1000, 1100, 1200 et 1300°C pendant 2 heures (CAT10, 11, 12 et 13).	79
Figure III.5 : Analyse par micro-sonde de Castaing des profils de diffusion des différents éléments constitutifs de l'apatite et du nickelate.	81
Figure III.6 : Clichés obtenus par MEB de la tranche de la demi-cellule ANO212.	82
Figure III.7 : Observations par MEB en électrons secondaires (SE) (a) et rétro-diffusés (QBSD) (b) de la demi-cellule ANO212 non réduite et cartographie X du nickel (c) et du lanthane (d).	83
Figure III.8 : Analyse par micro-sonde de Castaing des profils de diffusion des différents éléments constitutifs de la demi cellule anode/électrolyte ANO212.	84
Figure III.9 : Observation par MEB de la tranche d'une matrice poreuse d'apatite de composition $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ (MAT) après frittage et élimination du graphite à 1575°C pendant 2 heures.	85
Figure III.10 : Dispositif expérimental mis en œuvre pour imprégner les matrices poreuses.	86
Figure III.11 : Détermination de la masse d'acétate de nickel et du pourcentage volumique de nickel correspondant, dans l'anode en fonction du nombre d'imprégnations réalisées.	87

Chapitre IV : Caractérisations électrochimiques.

Figure IV.1 : Dispositif expérimental de mesure de semi-perméabilité électrochimique.	94
Figure IV.2 : Pastille d'apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ pressée entre deux tubes d'alumine par l'intermédiaire de joints d'or.	95
Figure IV.3 : Schéma du montage expérimental.	96
Figure IV.4 : Principe de fonctionnement du montage expérimental.	97
Figure IV.5 : Diagramme de Nyquist à 300°C de l'échantillon S.B ($\diamond$) et lissage associé (-).	98
Figure IV.6 : Circuit électrique équivalent correspondant à la réponse électrochimique de l'échantillon S.B à 300°C.	98
Figure IV.7 : Diagrammes de Schouler de S.B et de YSZ. $f(\text{HF})$ est la fréquence de relaxation de la contribution apparaissant à haute fréquence dans le diagramme de Nyquist. $f(\text{MF})$ correspond à la fréquence de relaxation de la contribution apparaissant à moyenne fréquence.	99

Figure IV.8 : Variation de la conductivité en coordonnées d'Arrhenius des grains et des joints de grains de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$	100
Figure IV.9 : Variation de la conductivité totale en coordonnées d'Arrhenius de S.B comparées à celle de $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$, YSZ et TZP.....	101
Figure IV.10 : Variation de la conductivité totale en coordonnées d'Arrhenius de S.B obtenues dans les directions parallèle et perpendiculaire à la direction de pressage uniaxial de la pastille.	102
Figure IV.11 : Variation de la conductivité totale en coordonnées d'Arrhenius de S.B après pressage uniaxial et isostatique	103
Figure IV.12 : Diagrammes de Nyquist à 300°C des échantillons S.A (1450°C/2 h) $\diamond$, S.B (1575°C/2 h) $\circ$ et S.C (1625°C/2 h) $\square$	104
Figure IV.13 : Diagramme de Nyquist à 300°C de S.C.....	104
Figure IV.14 : Diagramme de Nyquist à 300°C de S.A.....	105
Figure IV.15 : Diagrammes de Schouler des fréquences de relaxation des contributions relatives à S.A ($\diamond$), S.B ($\circ$) et S.C ($\square$).....	106
Figure IV.16 : Variation de la conductivité totale en coordonnées d'Arrhenius des échantillons S.A, S.B et S.C.....	107
Figure IV.17 : Evolution de la conductivité totale de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ en fonction de la température de frittage de l'échantillon.....	108
Figure IV.18 : Variation de la conductivité totale en fonction de la pression partielle en oxygène à $T = 600, 700$ et 800°C	109
Figure IV.19 : a) Variation de la pression partielle (P_1 - P_2) entre les jauges OS1 et OS2 en fonction de la température. b) Variation de la pression partielle d'oxygène due au flux de perméabilité à travers la pastille de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$, $\Delta P = P_2 - P_1 - P^\circ$ en prenant en compte les fuites de gaz dues au montage ($P^\circ = 6,75$ ppm).	110
Figure IV.20 : Evolution de la concentration en oxygène à la surface des pointes d'apatite et d'argent en fonction de la pression partielle en oxygène du gaz dans la chambre supérieur à $T = 750^\circ\text{C}$	111
Figure IV.21 : Evolution de la concentration en oxygène à la surface des pointes d'apatite et d'argent en fonction de la pression partielle en oxygène du gaz dans la chambre supérieure à $T = 850^\circ\text{C}$	112
Figure IV.22 : Variation de la fraction molaire d'oxygène calculée à partir de la tension de la pointe d'apatite et de la pointe d'argent avec la température. La pression partielle en oxygène à l'entrée de la chambre supérieure est de 3 ppm.	113
Figure IV.23 : Variation de la conduction électronique (σ_h) et du nombre de transport électronique (t_e) en coordonnées d'Arrhenius.....	113

Figure IV.24 : Variation de la conductivité totale de l'apatite en coordonnées d'Arrhenius des échantillons après 1, 2, 3 et 4 semaines sous air à 900°C comparées à la celle d'un échantillon de référence.....	114
Figure IV.25 : Clichés obtenus par MEB en électrons rétro-diffusés des échantillons de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ frittés à 1575°C pendant 2 h (a) état initial et (b) après 1 mois de vieillissement sous air à 900°C.	115
Figure IV.26 : Variation de la conductivité totale en coordonnées d'Arrhenius des échantillons maintenus 1, 2, 3 ou 4 semaines à 900°C sous argon humide. Comparaison avec les valeurs de conductivité d'un échantillon de référence.	116
Figure IV.27 : Observations par MEB en électrons rétro-diffusés (a) d'une pastille de référence frittée à 1575°C pendant 2 h (b) du même échantillon après une mois de vieillissement à 900°C sous argon humidifié (2% vol.).	116
Figure IV.28 : Observations par MEB du cœur de l'échantillon ayant vieilli 1 mois à 900°C sous argon humide.	117
Figure IV.29 : Diagramme de diffraction des rayons X des pastilles d'apatite ayant vieilli de 1 à 4 semaines à 900°C sous argon humide. Diffractogrammes réalisés avec la raie $\text{K}\alpha_1$ du cobalt.	118
Figure IV.30 : Variation de la conductivité en coordonnées d'Arrhenius de la pastille vieillie 4 semaines sous atmosphère humide.	118
Figure IV.31 : Diagrammes de Nyquist à 600°C sous air des cellules symétriques cathode/électrolyte/cathode frittées à 1100 (CAT11) et 1200°C (CAT12) pendant 2 heures. Le logarithme des fréquences de relaxation est indiqué sur les diagrammes.	120
Figure IV.32 : Variation de la conductivité calculée à partir de RHF pour les cellules symétriques $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}/\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}/\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ frittées pendant 2 heures à, 1100°C ($\square$) et 1200°C (Δ). Les valeurs de conductivité de l'électrolyte $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ en fonction de la température sont également indiquées ($\diamond$).	121
Figure IV.33 : Evolution du logarithme de l'ASR en fonction de la température pour, CAT11 ($\square$) et CAT12 (Δ).	122
Figure IV.34 : Observations par MEB de l'interface apatite/nickelate des cellules symétriques CAT11 et CAT12.	122
Figure IV.35 : Diagrammes de Nyquist sous air de la cellule symétrique CAT11 de surface 2,32 cm ² , à 500, 600, 700, 800 et 900°C.	124
Figure IV.36 : Variation de la conductivité calculée à partir de RHF en fonction de la température pour CAT11 comparée à celle de l'électrolyte $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$	125
Figure IV.37 : Dépendance de la conductivité calculée à partir de RHFbis en fonction de la température pour CAT11 comparée à celle de l'électrolyte $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$	126

Figure IV.38 : Variation de la résistance d'électrode de CAT11 normalisée par rapport à la surface de la cathode en fonction de la température.	127
Figure IV.39 : Circuits électriques équivalents permettant de représenter la réponse électrochimique de CAT11 aux différentes températures de mesure. « MF » correspond à la contribution à moyenne fréquence ($10^1 - 10^3$ Hz), « LF » à celle à basse fréquence ($10^{-1} - 10^1$ Hz) et Ge est l'élément Gerischer défini par Adler et al.	128
Figure IV.40 : Diagramme de Schouler des contributions MF et LF de l'électrode et de la contribution additionnelle à haute fréquence.	129
Figure IV.41 : Diagramme de type Arrhenius des résistances et des capacités des diverses contributions (additionnelle, moyenne fréquence (MF) et basse fréquence (LF)) de la cellule symétrique CAT11.	130
Figure IV.42 : Diagrammes de Nyquist à 700°C de CAT11 en fonction de la pression partielle d'oxygène.	131
Figure IV.43 : Diagrammes de Nyquist à 700, 800 et 900°C sous argon ($p_{O_2}=10^{-6}$ atm) pour CAT11 présentant une surface d'électrode de $2,32 \text{ cm}^2$	132
Figure IV.44 : Variation de la résistance spécifique d'électrode avec la pression partielle d'oxygène à 700 et 800°C.	133
Figure IV.45 : (a) Diagrammes de Nyquist à 600°C de CAT11 sous un mélange O_2 (20 % vol.)/hélium (80 % vol.). (b) Variation de la résistance spécifique d'électrode en fonction de la température.	134
Figure IV.46 : Diagrammes de Nyquist de CAT11 après 4, 48 et 72 heures sous air à 900°C.	135
Figure IV.47 : Variation de la fréquence au sommet de la contribution MF de la cellule symétrique CAT11 en fonction de p_{O_2} dans le cas d'une limitation de la réaction cathodique par l'insertion d'oxygène et la diffusion ionique.	137
Figure IV.48 : Evolution en fonction de la température de la résistance de polarisation normalisée de la cellule symétrique $Nd_{1,95}NiO_{4+\delta}/La_9Sr_1Si_6O_{26,5}/Nd_{1,95}NiO_{4+\delta}$ CAT11 incluant la contribution additionnelle. Comparaison avec l'ASR de la cellule symétrique $Nd_{1,95}NiO_{4+\delta}/YSZ/Nd_{1,95}NiO_{4+\delta}$ élaborée par C. Lalanne [9].	138
Figure IV.49 : Diagrammes de Nyquist à 700°C des demi cellules symétriques ANO211, ANO212 et ANO213.	139
Figure IV.50 : Evolution globale de la résistance du système électrolyte+anode en fonction de la température pour les cellules symétriques ANO211, ANO212 et ANO213 sous argon/ H_2 (5% vol.).	140
Figure IV.51 : Evolution de la conductivité calculée à partir de RHF pour chaque cellule et comparaison avec la chute ohmique dans l'électrolyte d'apatite $La_9Sr_1Si_6O_{26,5}$ mesurée précédemment.	141
Figure IV.52 : Clichés obtenues par MEB de la tranche de ANO211 après réduction de NiO en Ni.	142

Figure IV.53 : Observations par MEB de la surface de ANO212 avant et après réduction à 900°C sous Ar/H ₂ (5% vol.	142
Figure IV.54 : Analyse en composition chimique et cartographie X de la surface de ANO212 après réduction.	143
Figure IV.55 : Evolution à 700°C de la résistance globale de la cellule symétrique anodique en fonction du pourcentage volumique en nickel dans l'anode.	145
Figure IV.56 : Diagrammes de Nyquist à 700°C sous argon/H ₂ (5 % vol.) des cellules symétriques anode/électrolyte/anode contenant respectivement 1,4, 4,2, 11,4 et 22,5 % en volume de nickel.	145
Figure IV.57 : Evolution à 700°C de la conductivité calculée à partir de RHF en fonction du pourcentage en volume de nickel dans l'anode comparée à la conductivité de l'électrolyte.	146
Figure IV.58 : Variation de l'ASR à 700°C des cellules en fonction de la teneur en nickel de l'anode comparée à la valeur d'ASR obtenue à 700°C pour ANO212 selon la voie A.	147
Figure IV.59 : Observations par MEB de la microstructure (électrons secondaires SE) et de la répartition en composition (électrons rétro-diffusés QBSD) des phases apatite et nickel dans le cermet anodique contenant 22,5 % en volume de nickel.	148
Figure IV.60 : Agrandissement des agglomérats de nickel en surface et au cœur du cermet anodique.	149
Figure IV.61 : Observations au MEB FEG de la répartition du nickel sur les pores de l'anode.	150

Annexe I : Matériaux céramiques pour piles à combustible SOFC.

Figure I.1 : Diagramme de phase La ₂ O ₃ /SiO ₂	163
---	-----

Annexe II : Techniques expérimentales.

Figure II.1 : Répartition angulaire de la lumière diffractée.	179
--	-----

Annexe III : Techniques électrochimiques et montages utilisés.

Figure III.1 : Diagramme d'impédance représenté dans le plan de Nyquist des électrochimistes.	185
Figure III.2 : Schéma de principe d'une cellule électrochimique symétrique.	185
Figure III.3 : Banc de caractérisations électrochimiques expérimental.	186
Figure III.4 : Diagramme d'impédance caractéristique dans la représentation de Nyquist des électrochimistes.	187
Figure III.5 : Circuit électrique équivalent à un demi-cercle ne passant pas par l'origine sur le diagramme de Nyquist.	188

Figure III.6 : Diagramme (schématique) représentant les variations des conductivités dues aux porteurs électroniques et ioniques en fonction de la pression partielle d'oxygène.	190
Figure III.7 : Schéma de principe du phénomène de semi-perméabilité électrochimique à l'oxygène dans le cas d'une céramique oxyde.....	198

Table des Tableaux.

Chapitre I : Bibliographie sur les piles à combustible SOFC.

Tableau I.1 : Mesure de la conductivité à 600°C dans deux directions, parallèle et perpendiculaire à l'axe c, de monocristaux de silicates de structure apatite élaborés par fusion de zone à 1900°C.	15
Tableau I.2 : Influence du rayon ionique du lanthanide sur la conductivité ionique à 700°C des oxyapatites.....	17
Tableau I.3 : Coefficients de diffusion et d'échange de surface de nickelates obtenus par Boehm et al. [66] par mesures SIMS.	27
Tableau I.4 : Caractéristiques attendues d'une pile à combustible SOFC.....	31

Chapitre II : Synthèse des poudres.

Tableau II.1 : Caractéristiques physico-chimiques des différents précurseurs du composé $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$	41
Tableau II.2 : Paramètres de maille de la phase $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$	42
Tableau II.3 : Pourcentage massique expérimental et théorique des différents éléments constituant $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$	43
Tableau II.4 : Caractéristiques des différents pastilles de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ étudiées.....	45
Tableau II.5 : Caractéristiques des précurseurs du composé $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$	51
Tableau II.6 : Pourcentage massique des éléments constituant le composé $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$	53
Tableau II.7 : Caractéristiques des différentes poudres d'oxyde de nickel.....	58
Tableau II.8 : Caractéristiques des porogènes testés.....	61
Tableau II.9 : Porosité totale et fermée en fonction de la teneur en graphite des échantillons.	63
Tableau II.10 : Sels de nickel envisagés pour l'imprégnation.	64
Tableau II.11 : Pertes de masse mesurées et théoriques de l'acétate de nickel en fonction de la température.....	65
Tableau II.12 : Avantages et inconvénients des deux techniques proposées pour l'élaboration du cermet $\text{Ni-La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$	67

Chapitre III : Mise en forme des électrodes.

Tableau III.1 : Composition de la barbotine cathodique.....	75
Tableau III.2 : Formulation de la barbotine anodique de la voie A.....	76
Tableau III.3 : Composition de la barbotine de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ /graphite de la voie B.	77
Tableau III.4 : Estimation de l'épaisseur et de l'adhérence des dépôts en fonction de la vitesse de rotation de l'appareil.	77
Tableau III.5 : Appellation des demi-cellules électrode/électrolyte étudiées en fonction de la température de frittage du dépôt d'électrode.....	78
Tableau III.6 : Détermination de la masse d'acétate de nickel introduite en fonction de la méthode d'imprégnation envisagée.....	86

Chapitre IV : Caractérisations électrochimiques.

Tableau IV.1 : Pentes expérimentales et théoriques obtenues pour deux débits de gaz différents (figure IV.20 et IV.21).....	112
---	-----

Annexe I : Matériaux céramiques de pile SOFC.

Tableau I.1 :Exemple de réactivité électrode-électrolyte.	162
Tableau I.2 : Valeurs de conductivité recensées pour quelques oxyapatites substituées et non substituées.....	167
Tableau I.3 : Evolution du coefficient de dilatation et des conductivités électronique et ionique pour différentes cobaltites.....	168
Tableau I.4 : Coefficient de dilatation thermique des différents composés en fonction de la terre rare.	169
Tableau I.5. Coefficients de diffusion et d'échange de surface de matériaux de cathode prometteurs.	170
Tableau I.6 : Résistances de polarisation sous hydrogène et méthane secs de quelques composés présentés précédemment.	173