



HAL
open science

Elaboration et réactivité interfaciale d'oxydes pérovskites à base de Lanthane Strontium Chrome Ruthénium (LSCrRu) comme composés d'anode de piles à combustible à température intermédiaire (ITSOFC).

L. Combemale

► **To cite this version:**

L. Combemale. Elaboration et réactivité interfaciale d'oxydes pérovskites à base de Lanthane Strontium Chrome Ruthénium (LSCrRu) comme composés d'anode de piles à combustible à température intermédiaire (ITSOFC).. Matériaux. Université de Bourgogne, 2005. Français. NNT: . tel-00452892

HAL Id: tel-00452892

<https://theses.hal.science/tel-00452892>

Submitted on 3 Feb 2010

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.



UNIVERSITE DE BOURGOGNE
UFR Sciences et Techniques
Ecole Doctorale CARNOT



LABORATOIRE DE RECHERCHES SUR
LA REACTIVITE DES SOLIDES

THESE DE DOCTORAT

Discipline : Sciences
Spécialité : Chimie-Physique

Elaboration et réactivité interfaciale d'oxydes pérovskites à base de Lanthane Strontium Chrome Ruthénium (LSCrRu) comme composés d'anode de piles à combustible à température intermédiaire (ITSOFC).

Lionel COMBEMALE

Soutenue le 17 Novembre 2005, devant la commission d'examen :

J. -C. MUTIN
F. LEFEBVRE-JOUD
A. THOREL
P. VERNOUX
R. ROBERGE
G. CABOCHE
D. STUERGA

Directeur de Recherches CNRS, Université de Bourgogne,
Chef Service Générateurs Piles à Combustible, C.E.A. Grenoble,
Maître de Recherches ARMINES, Ecole des Mines de Paris,
Chargé de Recherches CNRS, Université de Lyon I,
Chercheur, Institut de Recherches d'Hydro-Québec,
Professeur, Université de Bourgogne,
Professeur, Université de Bourgogne,

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Membre invité
Directeur de Thèse
Directeur de Thèse

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides de l'Université de Bourgogne (UMR 5613, CNRS-UB), sous la direction scientifique des Professeurs Gilles CABOCHE et Didier STUERGA. Je remercie Monsieur le Professeur Gilles BERTRAND, directeur du laboratoire, de m'y avoir accueilli.

Que Monsieur Jean-Claude MUTIN, codirecteur du laboratoire, trouve ici l'expression de ma gratitude pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à Madame Florence LEFEBVRE-JOUD, Chef du service générateurs Piles à Combustible du C.E.A. Grenoble et Monsieur Alain Thorel, Maître de Recherches ARMINES à l'Ecole des Mines de Paris, pour avoir accepté de siéger parmi les membres du jury en tant que rapporteurs. Je suis également reconnaissant à Messieurs Philippe VERNOUX et Réal ROBERGE d'avoir accepté de participer à ce jury de thèse.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur Didier STUERGA dont les connaissances sur le chauffage micro-onde ont été indispensables à la concrétisation et à l'aboutissement de ce projet.

Certaines personnes sont des charnières de votre formation, elles vous montrent le chemin à suivre. C'est en cela que je tiens à remercier Monsieur Gilles CABOCHE qui a su m'orienter dès le D.E.A. vers un sujet intéressant et formateur. Je souhaite également le remercier pour tous les bons moments que nous avons passé ensemble lors de cette étude et qui me permettent de voir en lui bien plus qu'un directeur de thèse.

Ce travail n'aurait jamais pu être mené à terme sans la fructueuse collaboration établie entre le laboratoire et l'Institut de Recherche d'Hydro-Québec (IREQ). C'est pourquoi, je tiens particulièrement à remercier Monsieur Réal ROBERGE pour m'avoir encadré et formé lors mon stage à l'IREQ mais également pour sa continuelle présence lors de ma rédaction et de ma soutenance de thèse. Il m'est impossible de ne pas associer à ces remerciements Messieurs Sylvio SAVOIE et Teko NAPPORN pour leur disponibilité, leur patience et leur enthousiasme. Merci à vous trois pour toute l'aide que vous avez su m'apporter et pour toutes les discussions que nous avons pu avoir ensemble.

Je tiens à associer à ces remerciements Monsieur Michel VAREILLE dont l'expérience et les connaissances m'ont permis plus d'une fois de me sortir d'une impasse. Merci également à lui pour sa bonne humeur constante et sa sympathie qui m'ont souvent apporté du baume au cœur ;

Le Réacteur Autoclave Micro-onde a nécessité de nombreux ajustements et réparations, Monsieur Stéphane MAITRE par ses compétences et sa rapidité d'exécution a permis que cela se passe sans problème et je l'en remercie vivement ;

Je remercie particulièrement Monsieur Louis-Claude DUFOUR pour ces commentaires et son amour de la bibliographie qui m'ont été indispensables tout au long de cette étude ;

Je souhaite remercier très chaleureusement Monsieur Denis CHAUMONT pour les analyses granulométriques réalisées grâce à ses conseils et pour ses jeux de "maux" particuliers (encore un !!) ;

Un grand merci à Messieurs Alain THOREL et Arnaud GROSJEAN pour les clichés M.E.T. mais aussi pour le coulage en bande qui n'aurait pu être envisagé sans eux ;

Je tiens à remercier Monsieur Farouk AZZAZ pour les analyses de surface spécifique et ses explications détaillées ;

Je remercie Claudie JOSSE pour les nombreuses microphotographies M.E.B. qu'elle a réalisé qui occupent une place conséquente dans ce mémoire ;

La réussite d'une thèse tient également aux personnes qui, au quotidien, apportent soutien et encouragements. C'est pourquoi, j'aimerais ici apporter mon amitié à tous ceux qui ont rendu ces trois années au laboratoire si agréables : Ptit Luc et son bégaiement alcoolisé, Marie pour ses séances de thé et sa patience, Seb et ses tongs, GG pour sa conception inhabituelle de la vie, Anne pour sa gentillesse et ses bonnes idées (merci la petite Emilie), Vincent et ses remarques pas toujours déplacées, Philou pour ses histoires et sa cuisine du bout du monde sans oublier Aude, Garruche, Grand Luc, Gwen, Jack Be, Lan-Tam, Lin, Peter, Sandrine, Thomas, Yannick pour tous les petits moments de la vie que nous avons passé ensemble.

Un merci tout particulier à Alexis qui a pris de son temps sans compter pour que ce mémoire soit tel qu'il est. Merci à toi et bonne chance pour la suite ...

Je tiens également à remercier tous ceux qui m'accompagnent depuis de nombreuses années : Cycy et Philou, dit "les louloutes", pour les bons moments passés en leur présence malheureusement trop peu nombreux, Franklin pour son soutien logistique et son humour "asid", Man pour son envie de vivre à fond et son humour infantile, Bonhomm pour nos célèbres soirées "sociabilisation" et nos discussions jusqu'au bout de la nuit, Seb. F. qui m'a fait découvrir la vie dijonnaise, Virgil que j'apprends à découvrir et Caro qui m'a toujours accepté tel que je suis.

Ce travail de thèse doit également beaucoup à celle qui occupe ma vie et mon esprit.
Merci à toi Magali d'être telle que tu es.

Ces remerciements n'auraient pu être complets sans évoquer ceux qui m'ont fait tel que je suis à savoir mes parents. Merci à vous (Papa, Maman, Ninou et Joël) pour avoir toujours cru en moi et m'avoir soutenu dans cette voie que j'ai choisi.

Un grand merci à vous tous.

Lionel

« Le plus grand dérèglement de l'esprit, c'est de croire les choses parce qu'on veut bien qu'elles soient, et non parce qu'on a vu qu'elles sont en effet. »

Bossuet

*A mes parents, sans qui cette fabuleuse
expérience n'aurait pu être possible ...*

Table des Matières

Introduction

I. Contexte scientifique et problématique générale	7
II. Travaux antérieurs réalisés au laboratoire	8
II.1. L'étude des propriétés de surface et de volume d'oxydes de type $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$	8
II.2. L'analyse des propriétés interfaciales d'un système modèle $\text{LaMnO}_3/\text{YSZ}$	8
II.3. Les propriétés et la réactivité interfaciale de composés de type $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ cathodes de piles à combustible	9
III. Apport de ce travail	10
III.1. Objectifs fondamentaux	10
III.2. Plan du manuscrit	11

Chapitre I : Etat de l'art 13

Partie I : Atouts technico-économiques et descriptif de la pile à combustible 14

I. Atouts technico-économiques de la pile à combustible	14
II. Les différents types de piles à combustible et architecture	16

Partie II : Synthèse flash micro-onde 26

I. Présentation des travaux antérieurs réalisés au sein du GERM	26
II.1. Les oxydes métalliques	27
II.2. Des oxydes simples aux oxydes mixtes	28
II.3. Valorisation du procédé micro-onde	28
II.4. Apport des travaux présentés dans ce mémoire	28
II. Le chauffage micro-onde	29
II.1. Principe du chauffage micro-onde	29
II.2. Les différents systèmes micro-onde	32
II.2.1. Les fours domestiques	33
II.2.2. Les appareils commerciaux de laboratoire	33
II.2.3. Les systèmes originaux	34
II.2.4. Le système RAMO	35
II.3. Revue des synthèses sous champ micro-onde	37
III. Conclusion	38

Partie III : Mise en forme et frittage de produits pulvérulents nanostructurés 39

I. Définition du frittage	39
II. Les mécanismes de transport en phase solide	41
III. Les étapes du frittage	43

IV. Frittage de produits nanométriques	43
Chapitre II : Propriétés structurales et physiques des matériaux d'anode et d'électrolyte	45
Partie I : Propriétés des matériaux de type ABO₃ anode de pile à combustible	46
I. Non stoechiométrie et propriétés structurales des composés de type ABO ₃	47
I.1. Représentation idéale des composés de type ABO ₃ : structure cubique	47
I.2. L'effet stérique	47
I.3. L'effet de la température	49
II. Influences des éléments dopants sur LaCrO ₃ composé à structure pérovskite : propriétés particulières de La _{1-x} Sr _x Cr _{1-y} Ru _y O _{3±δ}	51
II.1. Stabilité chimique de La _{1-x} Sr _x CrO _{3±δ}	51
II.2. Non stoechiométrie et propriétés de transport	53
II.2.1. Conductivité électrique	53
II.2.2. Diffusivité de l'oxygène	56
II.3. Effet du dopage sur le coefficient d'expansion thermique	57
II.4. Effet catalytique attendu pour La _{1-x} Sr _x Cr _{1-y} Ru _y O _{3±δ}	59
III. Conclusion sur le choix du composé anodique : La _{0,7} Sr _{0,3} Cr _{0,93} Ru _{0,07} O _{3±δ}	63
Partie II : Présentation de l'électrolyte, la zircone dopée à l'yttrium	64
I. Présentation de la zircone pure : propriétés cristallographiques	65
II. Stabilisation de la zircone cubique par dopage :	66
II.1. Etude du système ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ :	67
II.2. Conductivité ionique de la zircone yttrée	68
II.2.1. Influence de la teneur en Y ₂ O ₃	69
II.2.2. Influence de la température et de la pression partielle d'oxygène	70
III. Réactivité entre les matériaux de type ABO ₃ et YSZ	71
III.1. Interdiffusion entre ABO ₃ et YSZ	71
III.2. Formation de phases parasites à l'interface anode/électrolyte	72
IV. Conclusion sur l'utilisation de la zircone stabilisée à l'yttrium comme électrolyte de pile ITSOFC	73
Partie III : Conclusion	74

Chapitre III : Synthèse de solides pulvérulents nanostructurés et mise en forme de demi-cellules et cellules complètes pour pile ITSOFC	75
Partie I : Synthèse et caractérisations de produits pulvérulents pour pile à combustible	76
I. La zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ)	77
I.1. Détermination du protocole de synthèse	77
I.2. Structure et composition de la poudre YSZ synthétisée par voie micro-onde	79
I.3. Détermination de la morphologie de YSZ synthétisée par voie micro-onde	83
I.4. Représentation schématique de YSZ synthétisée sous champ micro-onde	86
II Le Chromite de Lanthane Strontium dopé au Ruthénium (LSCrRu)	87
II.1. Détermination du protocole de synthèse	87
II.2. Structure et composition de LSCrRu synthétisé par voie micro-onde	88
II.3. Détermination de la morphologie de LSCrRu synthétisé par voie micro-onde	91
II.4. Représentation schématique de LSCrRu synthétisée sous champ micro-onde	93
III. Conclusion	93
Partie II : Mise en forme de YSZ synthétisé sous champ micro-onde	95
I. Mise en forme par pressage uniaxial	96
II. Mise en forme par coulage en bande	100
II.1. Composition de la suspension	101
II.1.1. Le solvant	101
II.1.2. Le dispersant	101
II.1.3. Le liant	102
II.2. Protocole expérimental appliqué au YSZ synthétisée par micro-onde	103
II.2.1. Réalisation de demi-cellules YSZ-NiO/YSZ (Tosoh)	103
II.2.2. Application du protocole expérimental à la poudre de YSZ synthétisée sous champ micro-onde	105
II.2.3. Modification de la morphologie de la poudre de YSZ synthétisée sous champ micro-onde	106
II.3. Vers un abandon de YSZ micro-onde	108
III. Perspective : le Spark Plasma Sintering (S.P.S.)	108

Partie III : Réalisation de demi-cellules et cellules complètes sur substrat anodique poreux	110
I. Mise en forme du LSCrRu par pressage uniaxial	114
II. Dépôt d'un électrolyte dense sur substrat de LSCrRu poreux	114
II.1. Principe de la pulvérisation cathodique magnétron	115
II.1.1. Le système magnétron	117
II.1.2. La copulvérisation	
II.2. Réalisation de dépôt dense de YSZ par pulvérisation cathodique magnétron	117
II.2.1. Détermination des conditions expérimentales	118
II.2.1.1. Puissance de travail des cibles	
II.2.1.2. Détermination des pressions de gaz	119
Oxygène et Argon	119
II.2.1.3. La température du substrat	119
II.2.1.4. Conditions expérimentales retenues	120
II.2.2. Etude des dépôts réalisés	122
II.3. Dépôt sur substrat poreux de LSCrRu	123
III. Réalisation d'une cellule complète de pile à combustible	
III.1. Utilisation des demi cellules réalisées par pulvérisation cathodique magnétron	123
III.2. Encre de LSCrRu et cellule complète sur support électrolytique	128
	130
Partie IV : Conclusion	
Chapitre IV : Etude du comportement de LSCrRu et de sa réactivité vis-à-vis du YSZ	131
	132
Partie I : Propriétés électrocatalytiques de LSCrRu	
I. Quantification des cations Cr^{4+} en volume, détermination de la non stœchiométrie en oxygène	132
II. Propriétés superficielles de LSCrRu	134
II.1. La spectrométrie de photoélectrons X	134
II.1.1. Principe de fonctionnement	135
II.1.2. Présentation de l'appareillage utilisé	136
II.2. Détermination de la composition superficielle	136
II.2.1. Effet du bombardement ionique	137
II.2.2. Méthode de quantification	
II.2.3. Comparaison des compositions de surface et de volume	138

II.2.4. Détermination du rapport cationique de surface $\text{Cr}^{4+}/\text{Cr}^{3+}$	139 141
II.2.5. Particularité du pic O1s de l'oxygène	142
III. Comparaison élémentaire surface/volume	144
Partie II : Activité catalytique de LSCrRu	145
I. Présentation du matériel expérimental : le concept mono-chambre	148
II. Compréhension et optimisation des mécanismes réactionnels anodiques	153
II.1. Influence du débit sur le taux de conversion du méthane	
II.2. Influence de la vapeur d'eau sur le taux de conversion du méthane	154 157
III. LSCrRu et reformage interne	
	158
Partie III : Etude des interactions anode/électrolyte	158
I. Rappels bibliographiques	160
II. Réactivité LSCrRu/YSZ à l'état pulvérulent	
III. Etude de la réactivité à l'interface anode-électrolyte après traitement thermique	162 162
III.1. Profilométrie par Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires	167
III.2. Etude cristallographique de l'interface LSCrRu/YSZ	167
III.3. Morphologie de l'interface anode/électrolyte	168
IV. Conclusion sur l'étude des interactions anode/électrolyte	
Partie IV : Réponse électrochimique et étude de l'interface anode-électrolyte sous charge	170
I. Présentation du matériel expérimental	170
II. Caractérisations électrochimiques	173
II.1. Caractérisations électrochimiques d'une cellule de type LSCrRu/YSZ/LSM20	173
II.2. Caractérisations électrochimiques d'une cellule de type YSZ- LSCrRu/YSZ/LSM20	175
II.3. Caractérisations électrochimiques d'une cellule de type NiO (μm)/LSCrRu/YSZ/LSLM20	176
III. Etude de l'interface anode/électrolyte après vieillissement sous charge	177
IV. Conséquences et conclusion sur la réactivité anode/électrolyte	182

Conclusion générale

1. Synthèse de matériaux nanométriques pour pile à combustible	185
2. Mise en oeuvre de demi-cellules et de cellules modèles complètes	186
3. Etude de LSCrRu	186
4. Réactivité anode-électrolyte	187
5. Performances électrochimiques	187

Annexes

Annexe A : La synthèse par thermohydrolyse	189
Annexe B : Procédé de lyophilisation	193
Annexe C : Recueil de fiches ICDD	195
Annexe D : La spectroscopie par corrélation de photons	199
Annexe E : Le Spark Plasma Sintering (S.P.S.)	203
Annexe F : Evolution de la morphologie de dépôt. Diagramme de Thornton	205
Annexe G : La Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires (S.I.M.S.)	207

Bibliographie	209
----------------------	------------

Introduction

I. Contexte scientifique et problématique générale	7
II. Travaux antérieurs réalisés au laboratoire	8
II.1. L'étude des propriétés de surface et de volume d'oxydes de type $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$	8
II.2. L'analyse des propriétés interfaciales d'un système modèle $\text{LaMnO}_3/\text{YSZ}$	8
II.3. Les propriétés et la réactivité interfaciale de composés de type $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ cathodes de piles à combustible	9
III. Apport de ce travail	10
III.1. Objectifs fondamentaux	10
III.2. Plan du manuscrit	11

Le travail exposé dans ce mémoire s'intègre dans l'axe de recherches présent au sein du Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides (L.R.R.S.) : l'étude des piles à combustible de type SOFC. La connaissance de ces systèmes s'est traduite, dans un premier temps, par l'étude des matériaux employés couramment, suivie, dans un deuxième temps, de l'analyse de la réactivité aux interfaces électrodes-électrolyte.

Cette dernière thématique a pour objectif la compréhension des mécanismes physico-chimiques mis en jeu lors de l'élaboration et du vieillissement de cellules élémentaires de pile à combustible. Cette démarche a une vocation transdisciplinaire forte puisqu'elle nécessite une bonne maîtrise de la synthèse de matériaux céramiques, l'analyse des propriétés structurales et de conduction électronique et/ou ionique qu'ils présentent, la mise en forme de systèmes modèles et l'étude de leurs comportements sous des conditions de fonctionnement proches de la réalité.

I. Contexte scientifique et problématique générale

La problématique centrale de ce mémoire est l'optimisation des performances de la pile à combustible de type SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) ainsi que l'allongement de la durée de vie du cœur de pile. Le choix, l'élaboration et la mise en œuvre de matériaux optimisés doivent être adaptés aux exigences d'un tel système : température de travail élevée (800°C-1000°C) ; milieux oxydant et/ou réducteur ; bonne conductivité électronique et/ou ionique. Ce choix passe donc nécessairement par une connaissance approfondie des phénomènes de réactivité aux interfaces solide-gaz, solide-solide et solide-solide-gaz. Il est également fortement tributaire de la compatibilité physico-chimique et thermo-mécanique des matériaux entre eux.

Le composé électrolytique le plus couramment employé est la zircone stabilisée à l'yttrium (notée : YSZ pour Ytria Stabilised Zirconia). Son utilisation impose des restrictions en ce qui concerne les matériaux d'électrodes. C'est le cas du manganite de lanthane dopé au strontium (noté : LSM) dans le cas de la cathode et d'un cermet nickel-zircone (noté : NiO/YSZ) pour l'anode. Leur optimisation ou leur remplacement peut être envisagé afin d'atteindre une puissance électrique plus élevée tout en diminuant la réactivité qui dégrade les interfaces électrodes/électrolyte. La diminution de la température de mise en œuvre et de fonctionnement des piles permettent également d'atteindre cet objectif. Cette dernière solution, qui porte le nom ITSOFC (Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell), se traduit au niveau national par des efforts de recherches fédérés au sein d'un Groupement De Recherches du CNRS (GDR n° 2389 IT-SOFC 700) dont le LRRS fait partie. Dans ce cas, la température de fonctionnement du cœur de pile visée est de 700°C.

De plus, le choix de matériaux permettant d'utiliser directement des gaz hydrogénés peut apparaître comme un atout supplémentaire valorisant ces systèmes énergétiques. Ce procédé appelé reformage doit permettre de réduire le coût global du système en profitant de la chaleur dégagée par le cœur de pile.

II. Travaux antérieurs réalisés au laboratoire

II.1. L'étude des propriétés de surface et de volume d'oxydes de type $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$

La thèse de P. Decorse ^[1] avait pour objectif de déterminer et de comparer la composition chimique et l'état d'oxydation du Mn, d'une part dans le volume des solides de type $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ et, d'autre part, dans leurs couches superficielles. Les couches de surface jouent, en effet, un rôle primordial dans les propriétés globales (réactivité à l'interface et transport jusqu'à l'électrolyte).

Dans le cas d'une poudre fine de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$, cette étude a montré que la composition chimique dans les couches superficielles est peu dépendante des conditions du traitement thermique sous oxygène. Il en est de même pour l'état d'oxydation moyen de l'ion Mn qui reste très proche de l'état Mn^{4+} .

Par contre, dans le cas de frittés de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ de compositions diverses ($x = 0 ; 0,2 ; 0,5$ et 1), dans l'oxygène à haute température, la surface s'enrichit en Sr par rapport au volume et ceci d'autant plus que x est grand. De plus, quelle que soit la composition, un déficit en oxygène est systématiquement mis en évidence dans les couches superficielles. Une corrélation entre la concentration de surface en Sr et le degré d'oxydation du Mn a pu être établie.

II.2. L'analyse des propriétés interfaciales d'un système modèle $\text{LaMnO}_3/\text{YSZ}$

La thèse de G. Bertrand ^[2] avait pour objectif la réalisation d'un système expérimental modèle de demi-cellule de pile à oxydes solide (SOFC) adaptée à l'étude de la réaction de dégradation de l'interface entre la cathode et l'électrolyte, respectivement LaMnO_3 (noté : LM) et $\text{ZrO}_2 : 9,5 \text{ mol. } \% \text{ Y}_2\text{O}_3$ (noté : YSZ). Ce travail avait également pour but de détecter la formation de zirconate de lanthane, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (noté : LZ) à l'interface cathode-électrolyte, en fonction du rapport La/Mn et d'analyser les mécanismes de cette formation.

¹ P. Decorse, "Etude comparative des propriétés de surface et de volume d'oxydes de type pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) utilisables dans les piles à combustible haute température", Thèse LRRS Dijon, France, 1997.

² G. Bertrand, "Films minces de manganites de lanthane ($\text{La}_x\text{Mn}_y\text{O}_{3+\delta}$) sur zirconate yttrique ((100)YSZ) comme modèle de demi-pile à combustible à oxydes solides (SOFC) : élaboration par LP-MOCVD et propriétés interfaciales", Thèse LRRS Dijon, France, 2000.

Cette étude se singularise par le choix du procédé de synthèse en couche mince à basse température de la cathode : la sublimation de précurseurs métalloorganiques ou LP-MOCVD. Cette synthèse directe à basse température (600°C) et l'utilisation comme substrat de monocristaux de YSZ a permis d'élaborer un système modèle idéal pour l'étude de la dégradation de l'interface LM/(100)YSZ.

La réactivité de ces assemblages à une température plus élevée que celle de fonctionnement (1100°C) a été abordée. La microscopie Auger à balayage associée à la diffraction électronique et à la diffraction de rayons X en incidence rasante ont permis à la fois de préciser la chimie et la cristallographie de l'interface, dans des conditions expérimentales contraignantes liées au caractère isolant du substrat. Des données concernant les produits de réactions et leur localisation en fonction de la composition des films, de la température et de la durée de traitement ont été présentées. Un mécanisme réactionnel a ainsi pu être proposé pour chaque composition chimique étudiée permettant d'optimiser le vieillissement de ces demi-cellules.

II.3. Les propriétés et la réactivité interfaciale de composés de type $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ cathodes de piles à combustible

Ce travail de thèse, effectué par M. Petitjean ^[3], présente des données nouvelles sur les ferromanganites de lanthane-strontium $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ (notés : LSMF) pouvant être employée comme cathode de pile ITSOFC (700°C).

Les analyses X.P.S., effectuées dans le cadre de cette étude, montrent l'influence positive du fer sur l'aptitude électrocatalytique des matériaux LSMF. Des mesures S.I.M.S. de diffusivité d'oxygène, couplées à une analyse Mössbauer, montrent que le Fe, peu oxydable dans le réseau cristallin par rapport au Mn, favorise la création de lacunes anioniques et donc la diffusion d'oxygène.

La réactivité chimique à 800°C de l'électrolyte (YSZ) avec la cathode LSMF, élaborée en couche mince par pulvérisation cathodique magnétron, a également été étudiée par S.I.M.S. Le Fe joue également un rôle important dans la dégradation de l'interface mais améliore fortement la mobilité des lacunes d'oxygène. L'optimisation de la composition chimique et de la morphologie de la cathode LSMF proposée est un point fort de cette étude.

³ M. Petitjean, "Propriétés et réactivité des ferromanganites de lanthane strontium cathodes de piles à combustible SOFC", Thèse LRRS Dijon, France, 2003.

III. Apport de ce travail

L'objectif du travail présenté ici s'intègre dans la connaissance des phénomènes de réactivités interfaciales électrodes-électrolyte ayant lieu au sein d'une cellule élémentaire de pile à combustible SOFC. Après les études menées sur l'interface cathode-électrolyte, l'approfondissement des phénomènes physico-chimiques se déroulant du côté anodique va permettre d'éviter ou tout du moins ralentir la dégradation de l'interface anode-électrolyte. L'objectif final est une amélioration des performances électriques des cellules de pile à combustible.

L'approche suivie consiste à définir un matériau présentant des caractéristiques compatibles avec le rôle d'anode : un coefficient de dilatation proche de celui de l'électrolyte usuel (YSZ), une bonne conductivité électronique et ionique ainsi qu'une excellente stabilité en milieu réducteur. La possibilité de réaliser un reformage interne de CH_4 est également envisagée dans cette étude.

Une fois le matériau déterminé, la réalisation de cellules modèles constitue une étape clef. Ce sont ces cellules, vieilles dans des conditions proches de celles de fonctionnement, qui vont permettre d'appréhender les phénomènes de réactivité à l'interface anode-électrolyte et ainsi d'envisager les solutions à apporter pour les éviter.

Pour prévenir tout problème de réactivité interfaciale lors de l'étape de mise en forme, les matériaux vont être synthétisés sous forme nanométrique par une technique originale : la synthèse flash micro-onde. Cette faible dimension des particules élémentaires devra permettre de diminuer la température de frittage lors de l'étape de mise en forme des cellules.

III.1. Objectifs fondamentaux

Les objectifs fondamentaux de cette étude sont :

- la mise en place d'un protocole de synthèse d'oxydes solides céramiques ayant une taille nanométrique ;
- l'obtention de massifs denses et poreux à partir de poudres nanométriques ;
- l'analyse d'un composé innovant envisagé comme anode de pile à combustible et l'étude de son comportement vis-à-vis du CH_4 dans le cadre du reformage interne au cœur de pile ;
- l'étude de la réactivité anode/électrolyte après fonctionnement sous conditions proches de la réalité.

La réalisation de ces différents objectifs passe par plusieurs points essentiels. Tout d'abord, une connaissance approfondie de la technique de synthèse ainsi qu'une étude des différents moyens de mise en forme. Ensuite, la prise en main d'un concept innovant qui permet l'étude des phénomènes catalytiques anodiques : le dispositif mono-chambre. Enfin, la réalisation de cellules complètes qui se révèle indispensable dans le cadre de vieillissement sous conditions réelles et pour l'étude de la réactivité à l'interface anode/électrolyte.

III.2. Plan du manuscrit

La présentation de ce manuscrit s'articule autour de quatre Chapitres. Après cette entrée en matière qui précise le contexte scientifique et la problématique de ce travail, le premier Chapitre présente des rappels sur les piles à combustibles et les verrous technico-économiques qu'il convient de lever pour permettre leur commercialisation. Il est également l'occasion de faire un rappel sur l'état de l'art de la synthèse flash micro-onde et la mise en forme de nanomatériaux.

Le deuxième Chapitre rappelle les propriétés structurales et de conduction des matériaux sélectionnés, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ (noté : LSCrRu) comme composé anodique et la zircone stabilisée à l'yttrium (notée : YSZ) comme électrolyte, en fonction de la composition chimique et de la non stœchiométrie. Ces deux composés vont constituer les systèmes modèles étudiés.

Le troisième Chapitre traite de la synthèse des produits d'anode et d'électrolyte par voie micro-onde ainsi que de leur caractérisation (morphologie, composition, structure). Ce procédé relativement récent donne aux poudres une dimension nanométrique intéressante pour certaines applications. La réalisation de demi-cellules et de cellules modèles complètes sera également abordée. L'accent sera mis sur les différentes démarches expérimentales suivies pour élaborer ces cellules et demi-cellules à une température inférieure à 1200°C.

Le quatrième Chapitre concerne l'étude du comportement de LSCrRu en fonctionnement et la réactivité à l'interface anode-électrolyte dans des conditions de température et de mélange gazeux proches de la réalité. L'objectif est de mesurer l'influence du vieillissement sur les performances du matériau anodique et d'apporter des solutions dans le cas d'un comportement non satisfaisant. L'accent sera mis sur les problèmes aux interfaces grâce à des caractérisations chimiques, morphologiques et cristallographiques.

Pour cela, deux dispositifs différents ont été employés. Le premier, basé sur le concept mono-chambre, a permis de préciser l'activité catalytique de LSCrRu vis-à-vis du reformage de CH_4 . Le deuxième, le dispositif à double compartiment, a été employé afin de réaliser une étude électrochimique sous conditions réelles de fonctionnement.

Chapitre I : Etat de l'art

Partie I : Atouts technico-économiques et descriptif de la pile à combustible	14
I. Atouts technico-économiques de la pile à combustible	14
II. Les différents types de piles à combustible et architecture	16
Partie II : Synthèse flash micro-onde	26
I. Présentation des travaux antérieurs réalisés au sein du GERM	26
II.1. Les oxydes métalliques	27
II.2. Des oxydes simples aux oxydes mixtes	28
II.3. Valorisation du procédé micro-onde	28
II.4. Apport des travaux présentés dans ce mémoire	28
II. Le chauffage micro-onde	29
II.1. Principe du chauffage micro-onde	29
II.2. Les différents systèmes micro-onde	32
II.2.1. Les fours domestiques	33
II.2.2. Les appareils commerciaux de laboratoire	33
II.2.3. Les systèmes originaux	34
II.2.4. Le système RAMO	35
II.3. Revue des synthèses sous champ micro-onde	37
III. Conclusion	38
Partie III : Mise en forme et frittage de produits pulvérulents nanostructurés	39
I. Définition du frittage	39
II. Les mécanismes de transport en phase solide	41
III. Les étapes du frittage	43
IV. Frittage de produits nanométriques	43

Chapitre I

Etat de l'art

Le regain d'activité de ces dernières années dans le domaine des piles à combustible s'explique par un contexte technico-économique rappelé au début de ce Chapitre. Cette première partie sera également l'occasion de s'intéresser au développement actuel des différents types de pile à combustible et notamment de la pile à oxyde solide. Le travail présenté dans ce mémoire sera ainsi replacé dans un contexte scientifique précis.

Une deuxième partie sera consacrée à la présentation de la technique de synthèse de poudres céramiques sous champ micro-onde. Une revue bibliographique mettra en avant les possibilités de cette voie de synthèse ainsi que les études précédemment réalisées au sein de notre laboratoire. Un descriptif complet du matériel employé sera également donné.

Ce Chapitre présentera en troisième et dernière partie un rappel succinct concernant le frittage et les mécanismes qui le régissent. Cette étape cruciale suivra toujours la mise en forme des matériaux céramiques afin de leur conférer une tenue mécanique satisfaisante. Les avantages présentés par une poudre à dimensions nanométriques seront également exposés.

PARTIE I : ATOUTS TECHNICO-ÉCONOMIQUES ET DESCRIPTIF DE LA PILE À COMBUSTIBLE

I. Atouts technico-économiques de la pile à combustible

Ces dernières années, la communauté scientifique mondiale a mis l'accent sur deux problèmes majeurs liés au développement durable.

Le premier est la diminution continue et inéluctable des ressources en énergie fossile. Selon les hypothèses, qui ne tiennent pas compte de la découverte future de nouveaux "champs" pétrolifères, la consommation actuelle de pétrole ne pourra être satisfaite que pendant quarante ans ^[1] (Tableau I-1). Ceci impose de définir de nouvelles sources énergétiques ou des moyens permettant de limiter la consommation des énergies fossiles.

Type de ressource	Gtep en ressources prouvées	Années de consommation à partir de 2003
Charbon	610	230
Pétrole	140	40
Gaz naturel	135	65
Total	885	

*Tableau I-1 : Estimation des réserves en ressources fossiles en l'an 2000 ^[1]
en Gtep (Giga Tonne Equivalent Pétrole : unité de mesure de l'énergie d'un point de vue
économique et industrielle, correspond à 1160 kWh).*

Le deuxième est la nécessité de stopper les émissions de gaz à effet de serre ou tout du moins en diminuer la quantité de façon drastique. Ceci fait d'ailleurs l'objet d'une convention signée entre plusieurs pays : le protocole de Kyoto. Ce dernier protocole, entré en vigueur le 16 février 2005, impose aux pays signataires "*d'accroître l'efficacité énergétique dans les secteurs pertinents de l'économie nationale ; de rechercher, promouvoir et mettre en valeur des sources d'énergie renouvelables et des technologies écologiquement rationnelles et innovantes, mais surtout d'adopter des mesures visant à limiter ou à réduire les émissions de gaz à effet de serre ^[2]*".

¹ Renseignements fournis à l'occasion du Débat national sur les énergies lors de la rencontre de Bordeaux, le 24 avril 2003. Le thème de cette rencontre était " Charbon, gaz, pétrole, atouts et faiblesses : jusqu'à quand ?".

² Extrait du protocole de Kyoto à la convention cadre des nations unies sur les changements climatiques.

La pile à combustible est une voie prometteuse permettant de répondre à ces attentes. Ce système électrochimique qui réalise de manière continue la transformation d'un combustible et d'un agent oxydant en énergie électrique, sans que le système électrode-électrolyte ne se consume ^[3], possède un rendement énergétique supérieur aux sources plus traditionnels. Pour un moteur thermique, il est de l'ordre de 25% à 40%. En ce qui concerne la pile à combustible le rendement énergétique est proche de 50%, en utilisant de l'hydrogène pur, et peut atteindre 80% dans le cadre de la récupération de la chaleur dégagée lors de la réaction électrochimique (phénomène de cogénération qui consiste à produire en même temps et dans la même installation de l'énergie thermique et de l'énergie électrique). Cela permettra donc de réduire la consommation des combustibles fossiles et pourra même la stopper si l'hydrogène, issu de l'électrolyse de l'eau ou des biogaz, est employé.

S'ajoute à cela un taux d'émission de gaz nocifs et de particules répondant déjà aux normes françaises les plus draconiennes (Tableau I-2).

Polluant	Taux d'émission
CO	17 fois moins que ne l'impose la législation française
CO ₂	30% de moins qu'un groupe électrogène au diesel
NO _x	75 fois moins que ne l'impose la législation française
SO ₂	Emission nulle
Particules	Emission nulle

Tableau I-2 : Les différents polluants émis par la pile à combustible et leurs teneurs comparées à des normes ou des systèmes énergétiques courants ^[4].

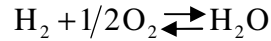
Un autre atout incontestable de la pile à combustible est la possibilité de réaliser une production décentralisée d'énergie. En utilisant le réseau de gaz naturel actuellement en place il est en effet possible de faire fonctionner directement ces systèmes sur des sites précis. Ceci a pour conséquence directe d'éviter les pertes engendrées lors de l'acheminement de l'électricité via le réseau électrique dans le cadre d'une production décentralisée d'énergie.

³ Définition énoncée par William Ostwald en 1894.

⁴ <http://fr.wikipedia.org/wiki/Accueil>

II. Les différents types de piles à combustible et architecture

Le principe d'une pile à combustible repose sur la conversion électrochimique d'un combustible (H_2) et d'un agent oxydant (O_2) en énergie électrique. Ceci se traduit par l'équation bilan suivante :



Plusieurs types de pile à combustible sont pour l'instant à l'étude ou en cours de développement. Elles se différencient notamment par la nature de l'électrolyte employé, et donc les ions diffusants, mais aussi par leurs électrodes et leur température de fonctionnement (Tableau I-3).

Type de pile	AFC	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Nom développé	Alkaline Fuel Cell	Polymer Exchange Membrane Fuel Cell	Phosphoric Acid Fuel Cell	Molten Carbonate Fuel Cell	Solid Oxide Fuel Cell
Type d'électrolyte	Solution KOH	Membrane polymère conductrice de protons	H_3PO_4	Li_2CO_3 et KCO_3 fondu dans une matrice $LiAlO_2$	Oxyde de zirconium dopé
Ions diffusants	OH^-	H^+	H^+	CO_3^{2-}	O^{2-}
Température de fonctionnement	60-80°C	60-100°C	180-220°C	600-660°C	700-1000°C
Combustible	H_2 Gaz naturel Méthanol	H_2 Gaz naturel Méthanol	H_2	H_2 Gaz naturel Méthanol	H_2 Gaz naturel Méthanol Biogaz
Oxydant	O_2 (pur)	Air	Air	Air	Air
Domaines d'application	Spatial	Automobile, Téléphone mobile, Maritime	Cogénération	Cogénération, Production centralisée d'électricité, Maritime	Cogénération, Production centralisée d'électricité, Automobile
Stade de développement	Dans le commerce	Prototypes	Dans le commerce	Prototypes	Prototypes

Tableau I-3 : Les différents types de pile à combustible en cours de développement et leurs spécificités.

L'étude proposée ici portera sur la pile à combustible à oxydes solides appelée aussi SOFC (Solid Oxide Fuel Cell). Réservée initialement aux applications stationnaires ^[5] (Figure I-1), elle est maintenant envisagée pour des solutions mobiles notamment en tant qu'auxiliaire énergétique (APU : Auxiliary Power Unit) dans l'aviation ^[6] ou dans les véhicules personnels ^[7] (Figure I-2).



Figure I-1 : Modèle stationnaire de pile SOFC HXS 1000 PREMIERE pour application domestique fonctionnant au gaz naturel développée par Sulzer ^[5].

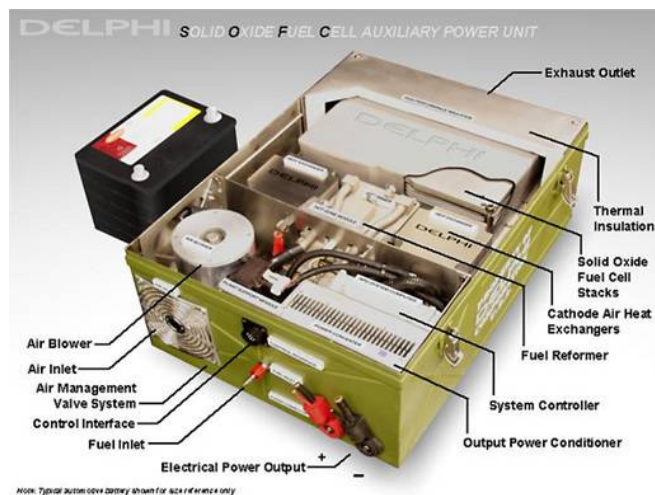


Figure I-2 : Prototype de système APU pour automobile développé par la société DELPHI. Collaboration avec BMW dans le cadre du développement d'un système APU embarqué ^[7].

⁵ <http://www.hexis.com/eprise/SulzerHexis/Sites/Fuelcell/HXS1000/HXS1000.html>

⁶ A. Godula, Proceedings of 2nd France-Deutschland Fuel Cell Conference, Belfort (France), 29 November – 2 December 2004.

⁷ <http://delphi.com/news/fuelcells/>

Les piles SOFC peuvent être employées pour de nombreuses applications. Ceci s'explique par les avantages qu'elles présentent :

- une température de fonctionnement élevée (entre 700°C et 1000°C). Même si des problèmes liés à la réactivité entre les différents éléments constitutifs de la pile, apparaissent, le reformage de gaz hydrogéné peut être envisagé directement au cœur de pile. Ce reformage interne permettra de s'affranchir d'un reformeur externe très encombrant et au prix de revient élevé. Sa mise en œuvre nécessite, en effet, l'utilisation de métaux nobles (le prix de revient de 1 g de platine purifié à 99% est de 150 €^[8]) ;

- un rendement énergétique élevé, avoisinant 50% pour une utilisation courante. Il peut s'élever à 80% dans le cadre de la récupération de l'énergie thermique issue de la réaction électrochimique de combinaison ;

- la grande variété de gaz qui peut être employée. Il est en effet possible de se servir des biogaz, mélanges complexes issus des déchets domestiques, du méthane ou tout autre produit contenant l'élément hydrogène, sans pour autant détériorer le cœur de pile.

Dans le cas particulier de la pile SOFC, ce sont les cellules élémentaires, constituées chacune d'un électrolyte et de deux électrodes, qui assurent l'acheminement de l'agent oxydant (l'O₂ de l'air) vers le combustible (H₂ pur ou issu du reformage). La Figure I-3 présente schématiquement ce principe de fonctionnement.

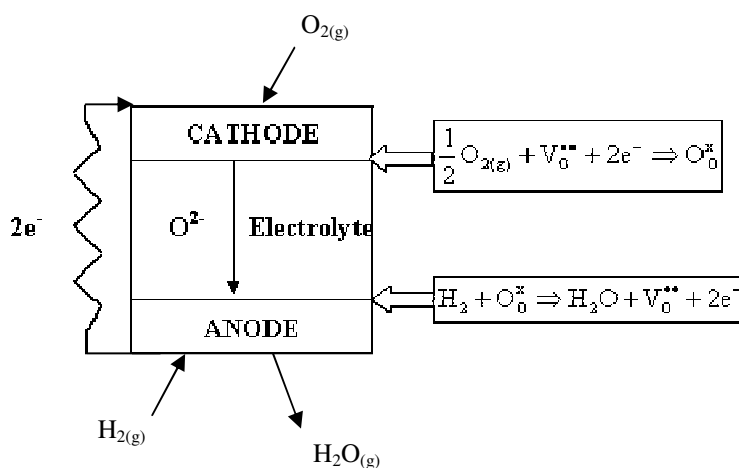


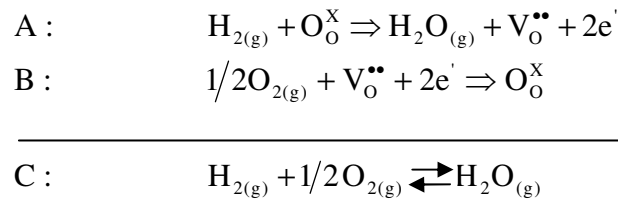
Figure I-3 : Représentation schématique du fonctionnement d'une cellule élémentaire de pile à combustible type SOFC.

⁸ Catalogue Merck "Produits chimiques et réactifs", (2005) 808.

L'hydrogène arrive à l'anode où il est oxydé (réaction notée A). Les électrons résultant de cette réaction sont amenés, au moyen d'un circuit externe, vers la cathode permettant la réduction de l'oxydant (réaction notée B). Ces deux réactions électrochimiques conduisent à l'équation bilan présentée au début de cette partie (réaction notée C). Le flux d'électrons allant de l'anode vers la cathode qui génère un courant continu. A l'intérieur de l'électrolyte, le transport de charges, est assuré par la diffusion des ions oxygènes (O^{2-}).

Dans la pratique, plusieurs de ces cellules sont montées en série pour obtenir un ensemble présentant une puissance accrue.

Présentation des réactions chimiques prenant place dans une pile SOFC, en notation de Krüger et Vink :



Aux températures d'utilisation les plus courantes, entre 900°C et 1000°C, l'électrolyte usuel est la zircone dopée à l'yttrium, notée YSZ (Ytria Stabilised Zirconia), de formule $\text{Zr}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$. Le matériau de cathode est une céramique de type pérovskite : le manganite de lanthane dopé au strontium ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ noté LSM), dont les voies de synthèse sont celles employées couramment par les céramistes.

L'anode, quand à elle, est constituée d'un cermet Ni/YSZ. Ce mélange doit contenir au moins 40% en volume de métal pour assurer une bonne percolation entre les grains de celui-ci et, par conséquent, une bonne conductivité électronique^[9]. Les éléments d'interconnexion, qui assurent le passage des électrons, sont quant à eux constitués de chromite de lanthane (LaCrO_3).

Entre 900°C et 1000°C, la conductivité ionique de l'électrolyte est suffisante. Néanmoins cette température élevée pose des problèmes relatifs à la gestion des gaz, à la tenue mécanique des matériaux et aux mécanismes réactionnels pouvant intervenir entre eux.

Pour atteindre les objectifs technico-économiques, permettant une pénétration du marché de la pile SOFC, il convient de diminuer cette température de fonctionnement dans la gamme 700-800°C. Cette nouvelle technologie, appelée Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell (ITSOFC), permettrait d'une part, de pouvoir réduire les coûts de fabrication de la pile, en modifiant les matériaux d'interconnexion^[10], et d'autre part, d'augmenter la durée de vie des différents éléments constitutifs du cœur de pile (Anode/Electrolyte/Cathode).

⁹ J. -H. Lee, H. Moon, H.-W. Lee, J. Kim, J.-D. Kim, K.-H. Yoon, *Solid State Ionics*, 148 (2002) 15.

¹⁰ La substitution du chromite de lanthane par un acier inoxydable réduirait nettement les coûts de production. H.-P. Buchkremer, U. Diekmann, L.-G.-J. de Haart, H. Kabs, U. Stimming, D. Stöver, in : U. Stimming, S.-C. Singahl, H. Tagawa, W. Lenhert (Eds.) *Proc. 5th Int. Symp. SOFC, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1997, p. 160.*

Le tout se ferait à une température suffisante pour envisager le reformage interne de gaz ainsi que la cogénération, tout en conservant une cinétique réactionnelle intéressante aux électrodes.

Néanmoins, une baisse de la température de fonctionnement entraîne une diminution importante de la conductivité ionique au sein de l'électrolyte. Ceci peut être évité soit en remplaçant YSZ par un autre composé, comme la cérine dopée à l'yttrium ^[11] ($\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-\delta}$), soit en réduisant son épaisseur. La puissance fournie par une cellule possédant une épaisseur d'électrolyte de 10 μm à 20 μm à 800°C est comparable à celle obtenue, pour un électrolyte plus épais (200 μm) à haute température ^[12]. Les techniques de dépôt en couche mince deviennent donc incontournables pour la conception d'une pile à combustible. Le Tableau I-4 donne un aperçu, non exhaustif, des techniques les plus couramment employées pour la mise en forme de cellules supportées anode (le matériau d'anode joue dans ce cas le rôle de substrat).

Côté électrodes, des changements sont également envisagés. Pour la cathode il convient d'améliorer son comportement de conducteur mixte, électronique et ionique, ainsi que la cinétique de réduction de l'oxygène. L'oxyde de lanthane fer dopé au strontium ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$ ou LSF) ainsi que le nickelate de néodyme (Nd_2NiO_4) semblent répondre à ces attentes ^[13, 14, 15].

Du côté de l'anode, plusieurs études sont en cours pour trouver un remplaçant au cermet Ni/YSZ. Les nouveaux matériaux envisagés devront permettre notamment le reformage interne mais aussi avoir une bonne conductivité ionique pour favoriser le contact entre les ions O^{2-} provenant de l'électrolyte et le H_2 formé à l'anode. Le nickel, est un bon catalyseur ^[16, 17] permettant le craquage du méthane mais il perd rapidement de son efficacité en raison de la formation d'une couche de carbone à sa surface qui neutralise les sites catalytiques.

¹¹ T. Mori, J. Drennan, Y. Wang, G. Auhterlonie, J.-G. Li, A. Yago, *Sc. Tech. Adv. Mat.*, 4 (2003) 213.

¹² D. Stolten, R. Späh, R. Schamm, in U. Stimming, S.-C. Singahl, H. Tagawa, W. Lenhart (Eds.) *Proc. 5th Int. Symp. SOFC, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1997*, p. 88.

¹³ M. Petitjean, "Propriétés et réactivité des ferromanganites de lanthane strontium cathodes de piles à combustible SOFC", *Thèse LRRS Dijon, France, 2003*.

¹⁴ S.-P. Simner, J.-F. Bonnett, N.-L. Canfield, K.-D. Meinhart, J.-P. Shelton, V.-L. Sprenkle, J.-W. Stevenson, *J. Power Sources*, 113 (2003) 1.

¹⁵ F. Mauvy, J. M. Bassat, E. Boehm, J. P. Manaud, P. Dordor, J. C. Grenier, *Solid State Ionics*, 158 (2003) 17.

¹⁶ C.-M. Finnerty, N.-J. Coe, R.-H. Cunningham, R.-M. Ormerod, *Catalyst Today*, 46 (1998) 137.

¹⁷ T. Takeguchi, Y. Kani, T. Yano, R. Kikuchi, K. Eguchi, K. Tsujimoto, Y. Uchida, A. Ueno, K. Omohiki, M. Aizawa, *J. Power Sources*, 112 (2002) 588.

Technique de dépôt	Caractéristiques du film		Précisions sur le procédé
	Microstructure	Taux de dépôt ou épaisseur	
<i>Phase vapeur</i>			
Thermal spray technologies	Structure lamellaire	100-500 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$	Taux de dépôt élevé, dépôt fin et poreux, haute température nécessaire.
EVD ^[18]	Structure colonnaire	3-50 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$	Utilisation de gaz corrosifs, haute température nécessaire.
CVD ^[19]	Structure colonnaire	1-10 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$	Utilisation de gaz corrosifs, haute température nécessaire, grande liberté pour les précurseurs.
PVD (magnetron sputtering) ^[20]	Structure colonnaire	0,25-2,5 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$	Taux de dépôt relativement faible, film dense et sans fissure, température de dépôt faible.
<i>Phase liquide</i>			
Sol gel technique et précurseur liquide ^[21]	polycristalline	0,5-1 μm par dépôt	Différents précurseurs possibles, film très fin, température de frittage faible, des fissures apparaissent souvent pendant le séchage.
<i>Phase solide</i>			
Tape casting ^[22]	Polycristalline, Légèrement texturée	25-200 μm	Technologie robuste, risque de formation de fissures.
Slip casting et slurry coating ^[23]	Polycristalline	25-200 μm	Technologie robuste, formation de fissures.
Screen printing ^[24]	Polycristalline	10-100 μm	Technologie robuste, formation de fissures.
Transfer printing ^[25]	Polycristalline	5-100 μm	Adhésion sur surface rugueuse possible, surface lisse à éviter, technologie robuste.

Tableau I-4 : Techniques de dépôt pouvant être utilisées pour réaliser un électrolyte fin sur support anodique ^[26].

Toutes les recherches envisagées et les techniques de dépôt citées ne sont pas dépendantes de la géométrie des systèmes envisagés (Figure I-4). Dans le cas de la configuration plane, toutes les techniques peuvent être employées. Pour la configuration

¹⁸ Z. Ogumi, Y. Uchimoto, Y. Tsuji, Z.-I. Takehara, *Solid State Ionics*, 58 (1998) 345.

¹⁹ S. Chevalier, M. Kilo, G. Borhardt, J.-P. Larpin, *Applied Surf. Sci.*, 205 (2003) 188.

²⁰ B. Hobein, F. Tiez, D. Stöver, M. Cekada, P. Panjan, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21 (2001) 1843.

²¹ C.-C. Chen, M.-M. Nasrallah, H.-U. Anderson, *Solid State Ionics*, 70/71 (1994) 101.

²² D.-W. Dees, T.-D. Claar, T.-E. Easier, D.-C. Fee, F.-C. Mrazek, *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987) 2141.

²³ S. Souza, S.-J. Visco, L.-C.-D. Jonghe, *Solid State Ionics*, 98 (1997) 57.

²⁴ W.-F. Chu, *Solid State Ionics*, 52 (1992) 243.

²⁵ M. Prica, K. Kendall, M. Painter, in : M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa, S.-C. Singhal (Eds) *Proc. 4th Int. Conf. Solid Oxide Fuel Cells*, 1995, p. 1056.

²⁶ J. Will, A. Mitterdorfer, C. Kleinlogel, D. Perednis, L.-J. Gauckler, *Solid State Ionics*, 131 (2000) 79.

tubulaire, les techniques de dépôt par voie gazeuse, qui sont les plus courantes, vont peu à peu être remplacées par de l'épandage d'encre qui est beaucoup moins coûteux.

Il est intéressant de constater que cette diversité de configurations technologiques trouve son explication dans les différents groupes industriels investissant dans le domaine des piles à combustible. "Bell & Spigot" sont à l'origine de la configuration tubulaire, par la suite Dornier System, Whestinghouse, et Asea Brown Boverly ont développé ce concept pour donner les dispositifs représentés Figure I-4a.

La configuration plane (Figure I-4b) a été adoptée ultérieurement par SIEMENS : il s'agit d'arrangement axial de multiples cellules planes connectées par des plaques métalliques.

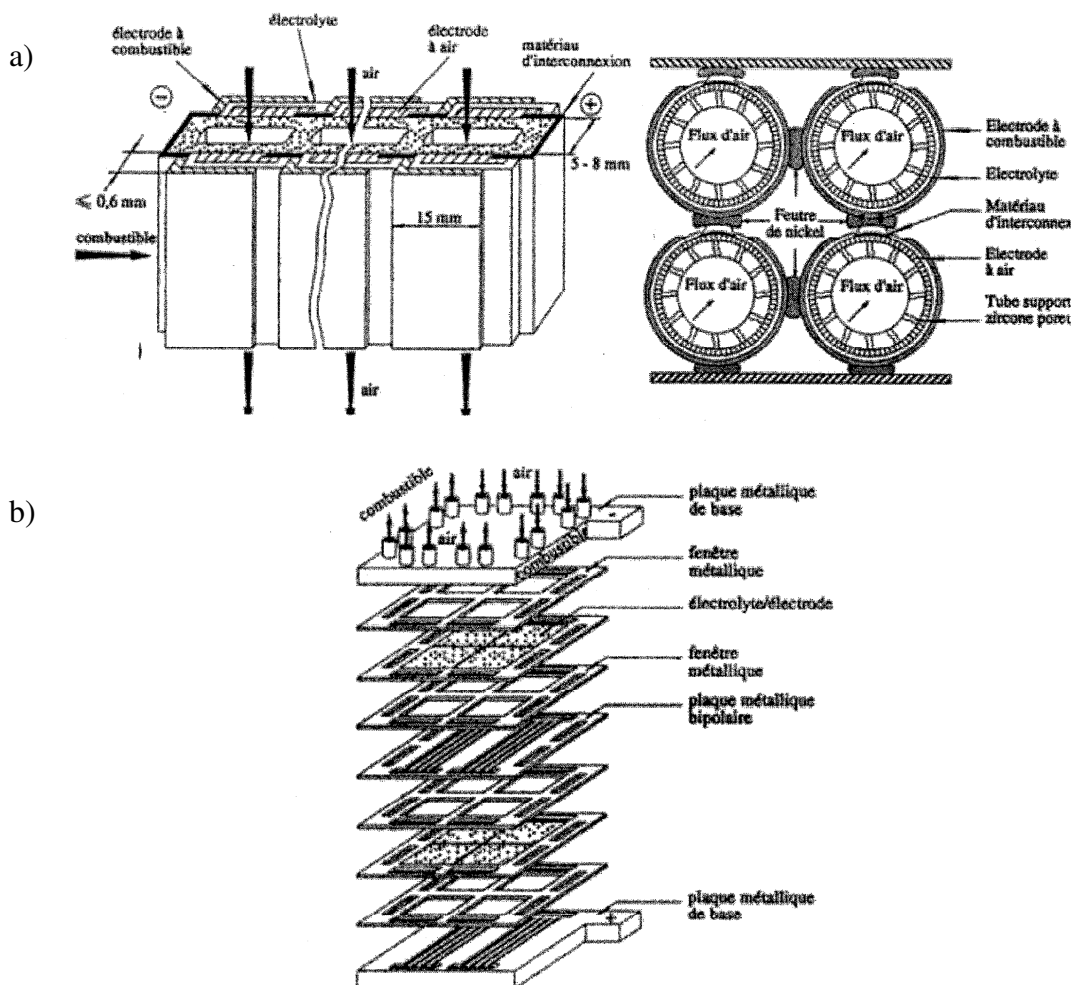


Figure I-4 : Configurations de cellules élémentaires de pile SOFC ^[27] :

(a) configuration tubulaire ;

(b) configuration plane avec électrolyte ou anode support.

²⁷ J Guindet, "Contribution à l'étude de matériaux d'anode pour pile à combustible à oxyde électrolyte solide", Thèse Institut National Polytechnique de Grenoble, France, 1991.

Le choix de la configuration influe grandement sur les performances et les problèmes rencontrés au sein d'une pile. L'architecture retenue impose également les techniques de mise en forme et de gestion des gaz.

Les deux exigences majeures, auxquelles doivent répondre les techniques de dépôts de l'électrolyte, sont également indépendantes de la configuration sélectionnée.

La première est la densité de l'électrolyte. Après traitement thermique, elle doit être proche de 100% pour assurer, d'une part, la meilleure conduction ionique possible ^[28] et, d'autre part, l'étanchéité entre le combustible et le comburant.

La seconde est que cet électrolyte doit être parfaitement couvrant pour prévenir tout contact entre les composés anodique et cathodique, ce qui provoquerait un court circuit au sein de la pile. Dans ce cas de figure, les électrons n'empruntent plus le chemin externe mais passent directement d'une électrode à l'autre.

Ces exigences sont d'autant plus difficiles à respecter si l'on tient compte d'une des propriétés essentielles de l'anode et de la cathode : la porosité. Une électrode poreuse permet d'augmenter la surface de contact entre l'hydrogène gazeux et l'oxygène ionique, dans le cas de l'anode, ou entre l'oxygène gazeux et l'électrolyte, dans le cas de la cathode. L'augmentation de la surface d'échange gazeux améliore, de façon significative, les performances de la pile SOFC.

De plus, cette porosité facilite aussi l'évacuation des produits de réaction. A l'anode, il s'agit essentiellement de l'eau et du CO₂, dans le cas de l'utilisation directe du gaz naturel. Ces produits ne doivent pas s'accumuler dans le solide pour éviter de ralentir les réactions électrochimiques ultérieures.

Le composé anodique ne doit pas uniquement présenter cette propriété. Il doit aussi être stable tant en milieu réducteur (lorsqu'il se trouve en contact avec l'hydrogène gazeux) qu'en milieu plus oxydant (au contact des produits de réaction ^[29] et des ions oxygène issus de l'électrolyte).

Enfin, la compatibilité mécanique entre l'électrolyte usuel (YSZ) et les électrodes est impérative dans une grande plage de température. Le cœur de pile est en effet soumis à une élévation de température allant de la température ambiante à 700-800°C. Cette bonne compatibilité mécanique doit éviter toute déformation et/ou décollement des matériaux constituant le cœur de pile.

Pour améliorer les performances de la pile ITSOFC, l'élaboration d'un nouveau composé anodique, répondant à toutes ces exigences, semble nécessaire. De plus, ce nouveau matériau devra permettre de réaliser un reformage interne, de combustibles hydrogénés, pour diminuer les coûts de l'ensemble du système. Le développement d'oxyde mixte en tant

²⁸ C. Laberty-Robert, F. Ansart, C. Deloget, M. Gaudon, A. Rousset, *Ceram. Intern.*, 29 (2003) 151.

²⁹ J.-T.-S. Irvine, D.-P. Fagg, J. Labrincha, F.-M.-B. Marques, *Catal. Today*, 38 (1997) 467.

qu'électrodes est une voie prometteuse. Dans ce type de matériaux, les électrons et les ions O^{2-} ont une grande mobilité. Les réactions électrochimiques peuvent donc se produire sur toute l'interface électrode/gaz (Internal Diffusion, ID, Figure I-5a) et non plus seulement au point de triple contact (Triple Phase Boundary, TPB, Figure I-5b) entre l'électrolyte, le gaz et l'électrode. Ces deux modes peuvent coexister, la méthode d'élaboration de l'anode et le taux de porosité pouvant favoriser l'un ou l'autre. Dans les deux cas, l'interface anode/électrolyte est essentielle. Sa dégradation par réaction chimique entre les composés solides de l'anode et de l'électrolyte se traduira par une dégradation des performances de la pile.

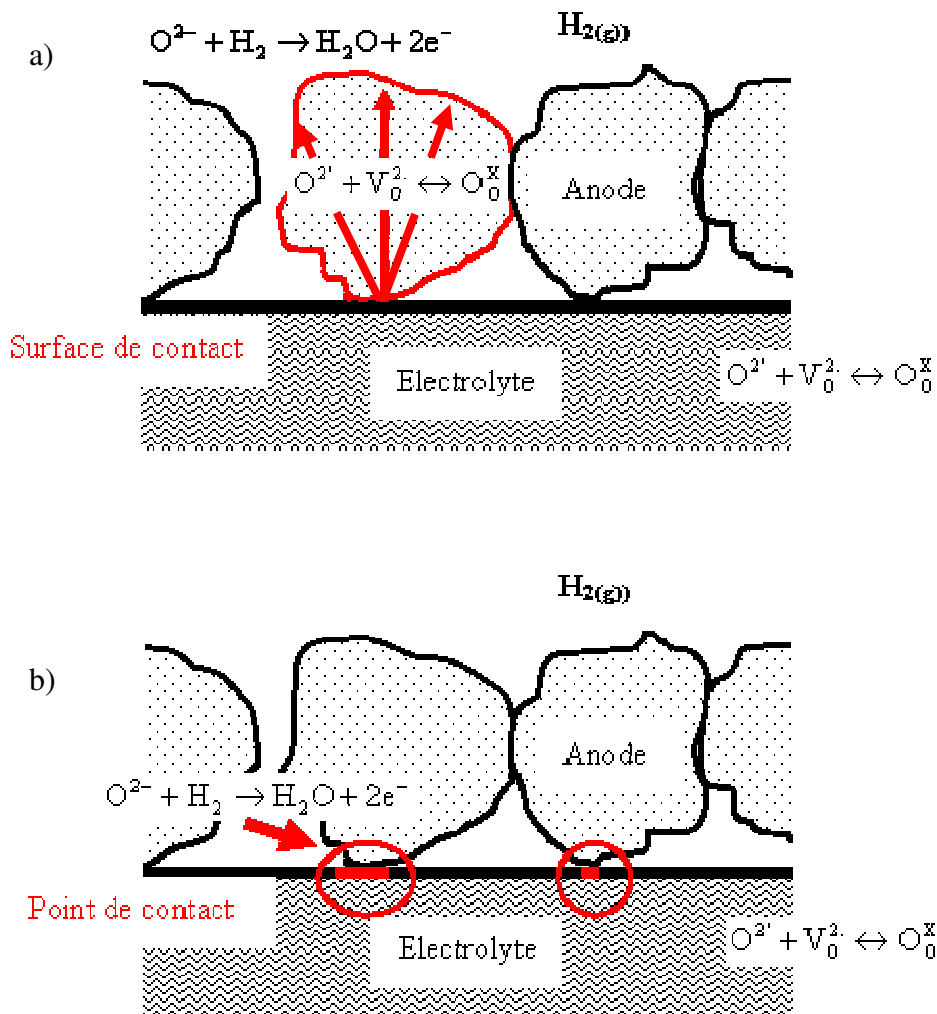


Figure I-5 : Représentation schématique des deux sites réactionnels possibles^[30] :
 a) dans le cas d'un conducteur mixte, le contact a lieu sur toute la surface, c'est une électrode à double interface (ID) ;
 b) dans le cas d'un conducteur électronique, l'oxydation de l'hydrogène n'a lieu qu'au point de triple contact (TPB : Triple Phase Boundary) anode/gaz/électrolyte.

³⁰ K. Eguchi, H. Kojo, T. Takeguchi, R. Kikuchi, K. Sasaki, *Solid State Ionics*, 152-152 (2002) 411.

L'étude d'un nouveau composé d'anode présentera donc deux volets :

- la détermination d'une méthode de synthèse reproductible pour un composé déterminé répondant à toutes les caractéristiques requises : stabilité en milieu oxydant et réducteur, compatibilité mécanique avec l'électrolyte usuel (YSZ), reformage interne assuré ;

- une connaissance approfondie de la réactivité à l'interface solide-solide, entre l'anode et l'électrolyte, grâce à l'étude de demi-cellules et de cellules complètes, placées sous conditions réelles de fonctionnement.

Le travail qui a été réalisé a suivi ces directives et apporte des précisions sur le comportement du nouveau composé anodique sélectionné : le chromite de lanthane strontium dopé ruthénium ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ noté LSCrRu).

L'objectif de cette étude est d'améliorer son efficacité et d'étudier son comportement vis à vis de l'électrolyte aux températures de travail d'une pile ITSOFC.

Cet oxyde mixte a déjà fait l'objet de publications^[31, 32] mettant en avant sa capacité à reformer du gaz naturel directement au cœur de pile ainsi que sa bonne compatibilité mécanique avec l'électrolyte couramment employé. Les propriétés structurales et de conduction des matériaux LSCrRu et YSZ, constituant le système modèle étudié, en fonction de la composition chimique et de la stoechiométrie seront rappelées dans le Chapitre II.

³¹ A.-L. Sauvet, J. Fouletier, *Electrochimica Acta*, 47 (2001) 987.

³² A.-L. Sauvet, J. Fouletier, *J. Power Sources*, 101 (2001) 259.

PARTIE II : SYNTHÈSE FLASH ET MISE EN FORME DE PRODUITS PULVÉRULENTS NANOSTRUCTURÉS

La synthèse de poudres céramiques présentant une taille de particules élémentaires contrôlée s'inscrit, ici, dans l'utilisation d'un procédé original : la synthèse sous champ micro-onde.

Une rapide revue bibliographique mettra en avant les possibilités de cette technique ainsi que les études précédemment réalisées au sein de notre laboratoire. Cette revue sera suivie par un rappel concernant la mise en forme par frittage conventionnel et les processus chimiques qui entrent en jeu lors de cette étape (partie III).

I. Présentation des travaux antérieurs réalisés au sein du GERM

La synthèse de poudres céramiques fait l'objet d'un développement continu trouvant des applications dans toutes les niches de l'industrie. Au cours des dix dernières années, les recherches se sont axées sur l'obtention de composés à dimensions nanométriques. L'intérêt suscité par ce type de matériaux est dû aux nombreuses propriétés que présentent les solides obtenus à partir de ces poudres : transparence de matériaux couramment opaques, magnétorésistance très élevée, plasticité de matériaux réputés fragiles ...^[33].

La diminution en taille des grains élémentaires, constitutifs de ces poudres, change également leur comportement au frittage. M. Yoshimura^[34] a observé une nette diminution de la température de frittage nécessaire pour obtenir une zircone dense à partir d'une poudre constituée de grains nanométriques.

Ces observations peuvent être appliquées au domaine des piles SOFC. La diminution de la température de mise en forme, dans le cadre d'un co-frittage des cellules élémentaires, permettrait d'éviter, ou tout du moins de diminuer, les réactions ayant lieu aux interfaces électrodes/électrolyte. Ces réactions, étant à l'origine de la formation de phases parasites non désirées, la durée de vie du cœur de pile serait ainsi largement améliorée.

Diverses méthodes peuvent être employées afin de synthétiser des oxydes mixtes sous forme nanométrique : synthèse hydrothermale^[35], sol-gel^[36], procédé Pechini^[37], voie micro-onde^[38].

³³ J. R. Groza, *Int. J. Powder Metall.*, 35 (1999) 59.

³⁴ M. Yoshimura, *Ceram. Bull.*, 67 (1988) 1950.

³⁵ R. R. Piticescu, C. Monty, D. Taloi, A. Motoc, S. Axinte, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21 (2001) 2057.

³⁶ X. Bokhimi, A. Morales, O. Novaro, T. Lopez, R. Gomez, T. D. Xiao, P. R. Strutt, *NanoStructured Mat.*, 12 (1999) 593.

³⁷ C. Laberty-Robert, F. Ansart, C. Deloget, M. Gaudon, A. Rousset, *Mat. Res. Bull.*, 36 (2001) 2083.

C'est cette dernière technique qui sera retenue du fait de l'expérience acquise depuis de nombreuses années au sein du laboratoire par le Groupe d'Etude et de Recherches sur les Micro-ondes (GERM). Cette voie de synthèse présente, de plus, de nombreux avantages qui seront détaillés dans cette partie.

Le matériel nécessaire à une telle méthode de synthèse mais aussi les travaux réalisés ces dernières années au sein du laboratoire seront détaillés. Un aperçu des potentialités offertes par la technique micro-onde sera donné sous forme d'un tableau présentant les différents matériaux qui ont déjà été obtenus.

Le choix d'une méthode de synthèse concernant les poudres d'oxydes mixtes doit tenir compte de plusieurs facteurs :

- la morphologie souhaitée pour les composés finaux. Celle-ci, souvent dépendante du protocole de synthèse employé, imposera la technique de mise en forme ultérieure ;
- les caractéristiques propres aux exigences courantes qui dépendent du système lui même : reproductibilité, robustesse du système, rendement, coût de mise en œuvre, procédure de récupération du composé souhaité, ...

Cette partie va montrer en quoi la synthèse flash micro-onde peut répondre à toutes ces attentes.

I.1. Les oxydes métalliques

P. Rignaud ^[39] s'est attaché, dans ses travaux de thèse, à développer et fiabiliser un réacteur autoclave compatible avec les micro-ondes dénommé R.A.M.O (Réacteur Autoclave Micro-Onde). Cet élément essentiel dans la synthèse par voie micro-onde sera décrit ultérieurement.

Ce dispositif original a permis la synthèse de poudres d'oxyde de fer (III), et, dans une moindre mesure, des poudres d'oxyde de titane (IV) et d'oxyde d'étain (IV). Ces oxydes, les premiers à être obtenus par synthèse flash micro-onde, ont été réalisés en milieux aqueux par thermohydrolyse ^[40].

³⁸ Y. B. Kholam, A. S. Deshpande, A. J. Patil, H. S. Potdar, S. B. Deshpande, S. K. Date, *Mat. Chem. Phys.*, 71 (2001) 235.

³⁹ P. Rignaud, "RAMO et procédés Flash. Application à l'élaboration de poudres nanométriques. Contrôle et maîtrise des distributions en morphologie et en taille", Thèse LRRS Dijon, France, 1999.

⁴⁰ Annexe A.

K. Bellon ^[41] a poursuivi la synthèse des oxydes de fer (III) tout en appliquant la thermohydrolyse à l'obtention d'oxyde de zirconium (IV). Un des résultats majeurs de cette étude a été la réalisation de particules ayant une taille variable allant du nanomètre au micromètre. Cet ajustement en taille est réalisé par le contrôle strict du temps de synthèse et ne requiert pas l'ajout d'additif. La synthèse de zircone cubique stabilisée par un dopant n'avait, jusqu'alors, pas été envisagée en utilisant ces conditions opératoires.

I.2. Des oxydes simples aux oxydes mixtes

Dans les travaux de thèse de T. Caillot ^[42] l'objectif principal était d'élaborer des oxydes mixtes associés éventuellement à des métaux. Des conditions opératoires micro-onde originales ont été proposées pour amorcer thermiquement, en solution, un processus de condensation inorganique associant les valences 0, II, III, de l'élément fer au sein d'un oxyde mixte.

En solution aqueuse, il n'existe pas d'alternative entre un précurseur inerte à la condensation (milieu acide) et un précipité instable vis-à-vis de l'oxydation (milieu basique). Afin de s'affranchir des limites des processus de thermohydrolyse en solution aqueuse, la mise en œuvre de solutions éthanoliques de chlorure ferreux additionnées d'éthanoate de sodium s'est révélée nécessaire. Cette méthode a permis d'élaborer des oxydes mixtes de fer substitués au cobalt, nickel, manganèse et zinc.

I.3. Valorisation du procédé micro-onde

Après une phase dédiée à une meilleure connaissance des potentialités de la synthèse flash micro-onde, l'équipe GERM s'est penchée sur la valorisation de cette technique. Dans cette optique, E. Michel-Gressel ^[43] s'est intéressée à l'élaboration d'oxydes à base d'étain (+IV) et de titane (+IV) sous forme de suspensions stables. L'objectif était de pouvoir employer directement ces suspensions pour réaliser des revêtements de surface.

I.4. Apport des travaux présentés dans ce mémoire

Ce mémoire s'intègre dans la continuité des travaux précédents. Il propose de synthétiser par voie micro-onde des matériaux trouvant une application directe dans le domaine des piles à combustible à oxydes solides. Cette synthèse fait appel aux études

⁴¹ K. Bellon, "Elaboration de sols et de poudres nanométriques par hydrolyse forcée micro-onde. Applications aux oxydes de fer (III) et de zirconium (IV)", Thèse LRRS Dijon, France, 2000.

⁴² T. Caillot, "Synthèses micro-onde et caractérisation de nanoparticules associant une phase métallique et un oxyde de structure spinelle", Thèse LRRS Dijon, France, 2002.

⁴³ E. Michel-Gressel, "Thermohydrolyse micro-onde et résonance dimensionnelle. Des concepts aux applications en géométrie cylindrique", Thèse LRRS Dijon, France, 2003.

antérieures pour définir un protocole permettant l'obtention d'oxydes mixtes à dimension nanométrique.

II. Le chauffage micro-onde

Afin de pouvoir proposer un protocole de synthèse concernant les composés YSZ et LSCrRu, il convient de bien appréhender les mécanismes mis en œuvre lors d'une synthèse flash micro-onde. Notamment, les propriétés du chauffage micro-onde qui permettront d'obtenir des particules présentant des dimensions nanométriques.

Un panorama des synthèses sous champ micro-onde dans différents solvants est également présenté. Il débouche sur une liste non exhaustive de tous les matériaux pouvant être obtenus à partir de ce dispositif.

II.1. Principe du chauffage micro-onde

Les micro-ondes se situent, dans le spectre électromagnétique ^[44], entre les radiations infrarouges et les radiofréquences (Figure I-6).

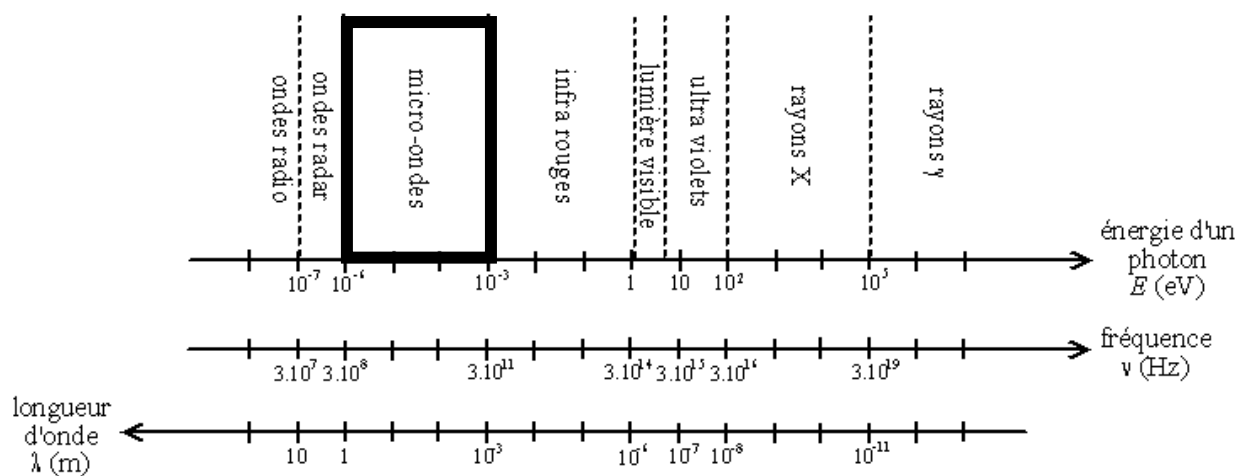


Figure I-6 : Positionnement des micro-ondes dans le spectre électromagnétique ^[44].

Les longueurs d'onde sont comprises entre 1 cm et 1 m, ce qui correspond à des fréquences respectives de 30 GHz et 300 MHz. La relation existante entre la fréquence (ν) et l'énergie (E), donnée par la loi de Plank, permet de situer l'énergie du photon micro-onde dans la gamme 10^{-3} eV à 10^{-6} eV, valeur très inférieure à celle du mouvement brownien (0,017 eV) ou des liaisons covalentes (5 eV) :

⁴⁴ <http://www.eudil.fr/eudil/tec35/hyper/hyperc1.htm>

Relation de Plank : $E = hv = \frac{hc}{\lambda}$ avec v : fréquence ;
 h : constante de Plank ;
 c : vitesse de la lumière ;
 λ : longueur d'onde.

Pour des raisons de comptabilité électromagnétique avec d'autres appareils électriques (interférences avec les téléphones portables par exemple) des fréquences ont été attribuées au chauffage micro-onde : 27,12 MHz, 915 MHz, 2,45 GHz.

Le chauffage, induit par les micro-ondes, provient de la caractéristique, qu'ont certains matériaux ou liquides, à convertir l'énergie électromagnétique en chaleur. Lorsqu'un champ électrique est appliqué sur ces substances, il se produit un phénomène de polarisation dipolaire ou diélectrique, c'est-à-dire que le moment dipolaire s'oriente colinéairement au champ. Dans les matériaux dits "à pertes diélectriques", il apparaît un déphasage entre le champ électrique et cette polarisation dipolaire. La relaxation, qui en résulte, convertit une partie de l'énergie électromagnétique en énergie thermique ^[45].

L'énergie dissipée au sein de l'objet est donnée par l'équation suivante :

$$P_{\text{Diss}} = \iiint_{\text{matériau}} \omega \epsilon'' |E|^2 dv \text{ avec } \omega : \text{pulsation ;}$$

ϵ'' : pertes diélectriques du matériau ;
 E : amplitude du champ électrique.

Pour qu'il y ait chauffage micro-onde, il faut que le milieu possède des pertes diélectriques. Cette nécessité est appelée la "condition micro-onde".

Il est à noter que les pertes diélectriques évoluent avec la température ^[46]. Deux cas de figures peuvent se présenter (Figure I-7) :

- soit la dépendance thermique des pertes diélectriques est positive : il se produit une accélération du chauffage qui, si elle s'emballe, peut conduire à l'ébullition des liquides ou la fusion des solides ;

- soit cette dépendance est négative : le chauffage est ainsi autorégulé.

⁴⁵ P. Gaillard, "Des trajectoires thermiques et du concept de synthèses anisothermes aux oscillations thermochimiques", Thèse LRRS Dijon, France, 1996.

⁴⁶ D. Stuerger, " L'avenir des micro-ondes thermiques", Mémoire d'habilitation à diriger des recherches LRRS Dijon, France, 1994.

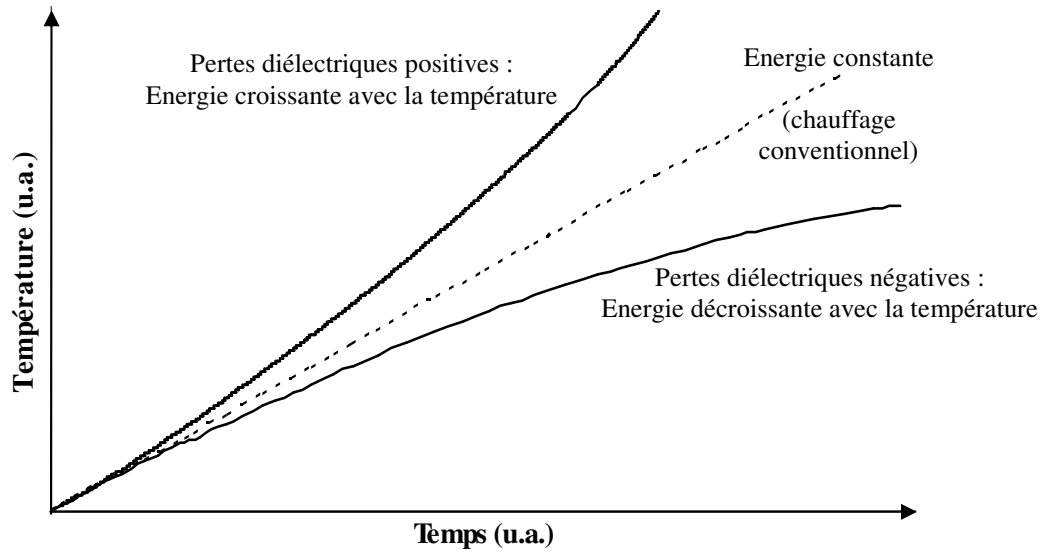


Figure I-7 : Courbes d'échauffement selon la dépendance thermique des pertes diélectriques, et comparaison avec le chauffage conventionnel ^[46].

La caractéristique essentielle du chauffage micro-onde est son caractère volumique. Un chauffage classique procède par conduction, la chaleur se propage des parois vers le cœur du système (transferts thermiques pariétaux). Pour les micro-ondes, les porteurs de charge qui subissent un déphasage dû au champ, se trouvent répartis dans tout le milieu considéré. Ceci a de multiples conséquences dont les principales sont les suivantes :

- le chauffage à cœur, associé à de fortes densités de puissance, de l'ordre du kilowatt sur quelques dizaines de cm^3 , conduit rapidement à des températures très élevées au sein du milieu. La cinétique de chauffage est donc très rapide, plusieurs degrés par seconde (Figure I-8), d'où l'appellation : "procédé flash" ;

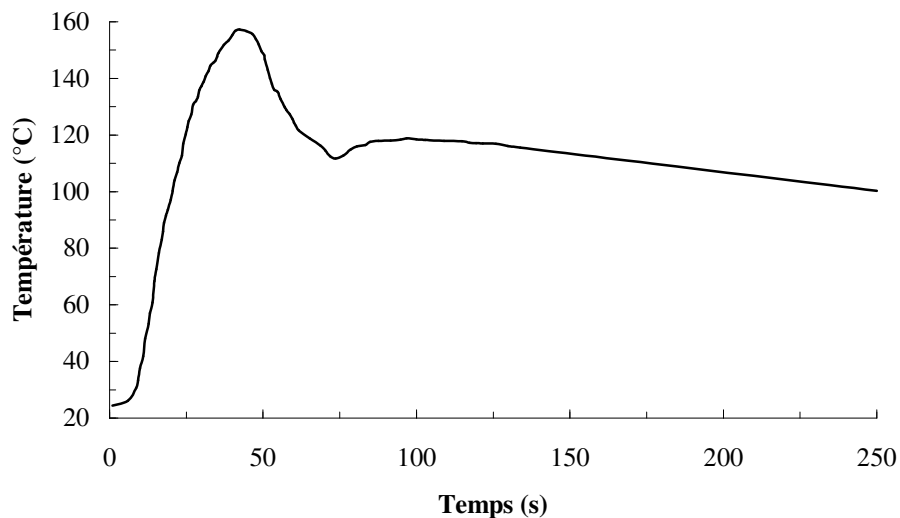


Figure I-8 : Courbe représentant l'évolution de température en milieu éthanolique au cours d'un chauffage micro-onde de 50 s avec une puissance de 500 W.

- dans le cas de la germination d'un solide en milieu liquide, elle se fait de manière homogène, le milieu se trouve à la même température au même moment. Il en résulte une répartition granulométrique étroite du solide obtenu dépendant du temps de chauffe. C'est cette particularité, associée à un strict contrôle du temps de synthèse, qui sera exploitée dans la suite pour l'obtention de composés à dimension nanométrique ;

- le chauffage est sélectif, son efficacité dépend des pertes diélectriques des porteurs de charge et cette propriété évolue avec l'échauffement. En maîtrisant la cinétique du chauffage, il est donc possible d'orienter la réaction en favorisant un produit par rapport à un autre.

La synthèse "flash" micro-onde est donc bien adaptée à la production de solides de composition précise, présentant une morphologie nanométrique, le tout en un temps relativement court.

II.2. Les différents systèmes micro-onde

Tout système micro-onde se compose, schématiquement, d'un générateur, d'un isolateur, d'un guide d'onde et d'un applicateur (Figure I-9).

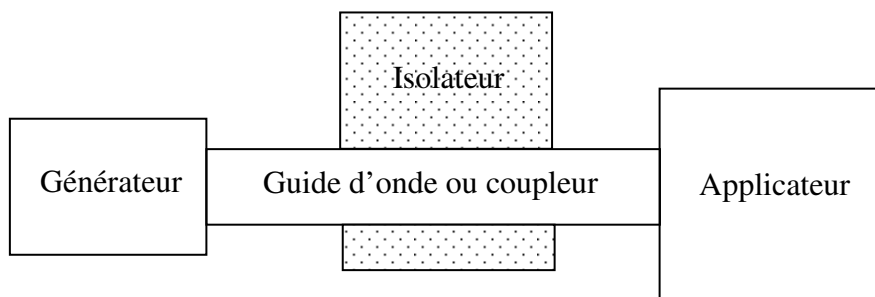


Figure I-9 : Représentation schématique d'une installation micro-onde.

Le générateur, comme son nom l'indique, produit l'onde électromagnétique. Le transfert de cette onde vers l'applicateur est assuré par le guide d'onde, nommé aussi coupleur.

Le rôle de l'isolateur est d'éviter tout retour d'ondes vers le générateur, ceci pouvant détériorer le matériel. Il est doté d'un circulateur à ferrites qui dévie les champs réfléchis sur une charge absorbante, généralement de l'eau.

L'applicateur doit transférer l'énergie de façon optimale au matériau à chauffer. Il en existe de plusieurs types, adaptés aux applications souhaitées. Les applicateurs à propagation libre, les applicateurs à onde progressive et les applicateurs résonnants. Ces derniers permettent un transfert optimal de l'énergie vers l'échantillon, du fait du confinement du champ micro-onde.

La condition de résonance, pour ce type d'applicateur, réside dans les dimensions de la cavité qui doivent être égales à un nombre entier de demi-longueur d'onde guidée. Certaines cavités peuvent être équipées d'un piston qui permettra de modifier la longueur d'onde incidente en adaptant leurs dimensions ^[47].

II.2.1. Les fours domestiques

L'utilisation de tels systèmes est difficilement transposable dans un laboratoire. La reproductibilité est, en effet, un facteur important de tout processus de synthèse or dans un four domestique, la conception de la cavité donne une distribution multimodale du champ micro-onde. Les ondes étant réfléchies par les parois dans tout le volume, il apparaît différentes distributions de champ. Ceci peut conduire à l'apparition de points chauds et donc à une synthèse non homogène en volume.

De plus, le générateur ne délivre pas une puissance continue. La puissance appliquée n'est qu'une moyenne sur la durée du cycle et n'est donc pas représentative de la puissance instantanée reçue par le matériau à traiter.

Enfin, dans l'optique d'une application industrielle, ce type de système ne peut être envisagé du fait de la grande taille de la cavité et d'une absence de focalisation conduisant à un rendement énergétique très faible.

II.2.2. Les appareils commerciaux de laboratoire

Les premiers systèmes micro-onde, adaptés au laboratoire, répondaient tout d'abord à une demande de simplification pour la préparation des échantillons avant analyse. Ce type d'appareil appelé "digester" est aujourd'hui utilisé en synthèse, les échantillons pouvant être préparés sous reflux ou sous condition hydrothermale.

Ces systèmes, vendus essentiellement par la sociétés C.E.M. ^[48] sont bien aboutis. Ils permettent de travailler sous différentes atmosphères ainsi que sous vide primaire. La puissance est débitée en continu et peut aller jusqu'à 1,2 kW dans le cas du système Mars 5. Néanmoins, ce type d'installation ne permet pas d'envisager le travail sous haute pression ; condition essentielle pour l'obtention d'oxydes mixtes par ce type de système en un temps très court. Plus la pression au sein de l'autoclave est élevée plus la température du solvant dans lequel a lieu la synthèse le sera.

De plus, la limitation de puissance ne permet pas d'envisager des courbes cinétiques de chauffage "extrêmes" avec des montées en température très rapides.

⁴⁷ H. Jullien, M. Delmotte, D. Stuerger, *Livre Blanc CNRS, 1992.*

⁴⁸ <http://www.cem.com/>

Toutefois, de nombreux auteurs utilisent ces systèmes dans la synthèse de matériaux tant organiques ^[49], qu'inorganiques ^[50] ou les modifient pour qu'ils correspondent à leurs besoins ^[50, 51].

II.2.3. Les systèmes originaux

Des équipes de recherches développent elles mêmes leur équipement micro-onde ^[52]. Certains d'entre eux vont être exposés ici, l'accent sera mis sur le système RAMO élaboré au sein du LRRS :

- le réacteur micro-onde supercritique (Figure I-10) fut mis au point par M. Delmotte *et al.* ^[53]. Dans ce système, l'applicateur micro-onde et le réacteur sont identiques afin de maîtriser les hautes pressions induites dans le liquide. Il peut ainsi atteindre des pressions de 30 MPa grâce à un générateur de 6 kW, ce qui est suffisant pour passer le point critique de l'eau (374°C, 22.10⁶ Pa) ;

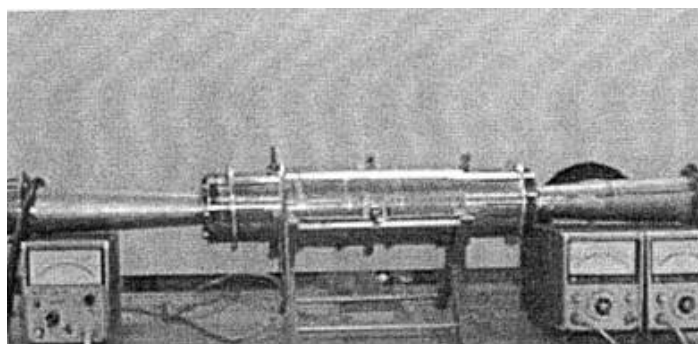


Figure I-10 : Le réacteur micro-onde supercritique ^[53].

- D. Stuerger et P. Pribetich ont développé un réacteur sphéroïdal (Figure I-11). Cette forme particulière, qui lui a valu le nom de coconut, lui permet de se comporter comme une lentille diélectrique capable de focaliser l'énergie électromagnétique. Cet effet conduit à des vitesses de chauffage rapides proches de 35°C.s⁻¹.

⁴⁹ A. Loupy, A. Petit, D. Bonnet-Delpon, *J. Fluorine Chem.*, 75 (1995) 215.

⁵⁰ Y. B. Kholam, A. S. Deshpande, A. J. Patil, H. S. Potdar, S. K. Date, *Mater. Chem. Phys.*, 71 (2001) 304.

⁵¹ Y. B. Kholam, A. S. Deshpande, A. J. Patil, H. S. Potdar, S. B. Deshpande, S. K. Date, *Mat. Chem. Phys.*, 71 (2001) 235.

⁵² D. Stuerger, M. Delmotte, *Microwaves in Organic synthesis*, A. Loupy Editor, Wiley 2003, Chapter 1.

⁵³ M. Delmotte, Y. Trabelsi, J. P. Petitet, J. P. Michel, *Brevet fr*, 99 03749, 1999.



Figure I-11 : Le réacteur coconut : la forme sphéroïde permet de focaliser l'énergie électromagnétique.

II.2.4. Le système RAMO

Le système appelé RAMO, pour Réacteur Autoclave Micro-Onde, a été conçu par D. Stuerge. Il est à l'origine de la synthèse de différents matériaux de morphologie et de dimension contrôlées.

Le RAMO prend place au sein d'une enceinte micro-onde (Figure I-12), développée par l'équipe GERM.

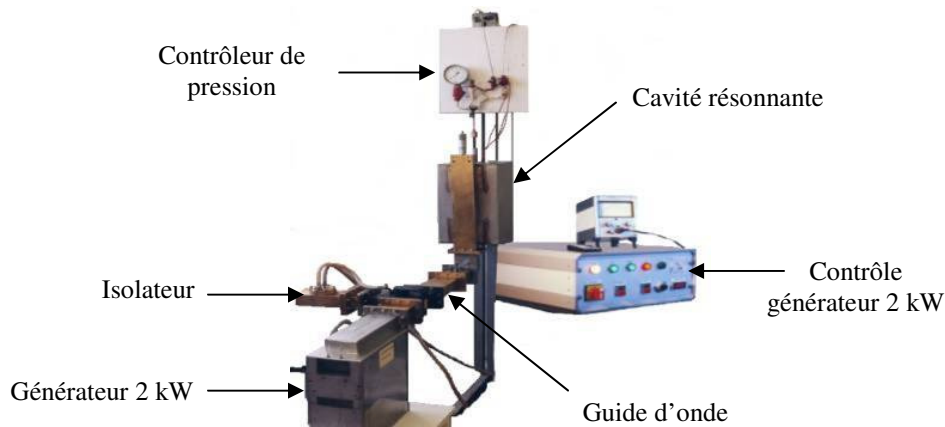


Figure I-12 : Montage expérimental du système micro-onde développé au LRRS.

Cette enceinte se compose :

- d'un générateur fourni par la société M.E.S. (Micro-onde Energie et Systèmes) fonctionnant à la fréquence de 2,45 GHz. Ce générateur, de type magnétron, débite une puissance continue pouvant atteindre un maximum de 2 kW. Cette puissance peut être ajustée en temps réel au moyen d'un potentiomètre ;

- d'un guide d'onde, avec isolateur, qui assure le transfert de l'énergie micro-onde entre le générateur et l'applicateur de forme parallélépipédique. L'isolateur est

composé d'un circulateur à ferrite associé à une charge à eau qui évite le retour de l'onde incidente sur le magnétron ;

- d'un applicateur qui se charge de transférer l'énergie fournie par le générateur au RAMO. Cet applicateur est une cavité résonnante présentant une distribution monomodale de champ, ses dimensions sont donc calculées en fonction de la longueur d'onde incidente ;

- d'un manomètre qui permet de suivre l'avancement de la réaction. La pression peut être reliée à la température interne du réacteur et sa lecture simplifie la conception du RAMO. Il est possible de relever directement la température, par thermométrie fluoro-optique.

Le RAMO (Figure I-13) a été spécialement développé pour s'intégrer dans le dispositif ci-dessus. Sa géométrie, qui présente une cheminée rigide, lui permet de s'adapter sur le manomètre, plaçant le réacteur rigoureusement à la même position entre chaque synthèse afin d'assurer une parfaite reproductibilité. Le matériau utilisé lui permet d'être transparent au micro-onde tout en conservant de bonnes propriétés mécaniques. Pour cela, un corps en polyétherimide (PEI), matière transparente aux micro-ondes et résistante aux hautes pressions, enchâsse une cuve réactionnelle de 20 cm³ en Téflon. Ce matériau présente l'avantage d'être inerte chimiquement face à de nombreux solvants et réactifs.



Figure I-13 : Photographie du Réacteur Autoclave Micro-Onde (RAMO).

Ce système couplé au chauffage micro-onde, présente les avantages d'un système classique (chauffage rapide, en volume et sélectif) et lui associe ceux d'un autoclave, c'est-à-dire de la synthèse sous pression. Ainsi, des montées rapides en température peuvent être atteintes (5°C.s⁻¹) tout en étant régulées par un suivi en temps réel de la pression. Il devient donc facile de pouvoir définir des trajectoires thermiques précises. La sélectivité réactionnelle

est de ce fait améliorée, la vitesse de chauffage pouvant favoriser un chemin réactionnel parmi plusieurs processus concurrentiels.

II.3. Revue des synthèses sous champ micro-onde

Les synthèses sous champ micro-onde peuvent être réalisées dans différents solvants à condition que le temps de relaxation de la molécule les composant soit inférieur à la fréquence appliquée, 2,45 GHz dans le cas du RAMO.

L'eau est un solvant de choix de par son abondance, son innocuité et sa facilité d'utilisation. Elle présente deux qualités importantes, la polarité de sa molécule ainsi qu'une constante diélectrique élevée. Ainsi, les ions en solution sont bien dispersés et aisément complexés grâce aux interactions dipolaires. Très souvent utilisée, elle conduit à deux types de synthèse : la thermohydrolyse ^[54] et la synthèse par amorçage basique ^[55]. Cette dernière consiste en l'ajout d'une quantité de base qui amorce la germination préalablement au traitement micro-onde. Les autres solvants sont nettement moins utilisés. Il convient de rappeler ceux qui ont fait l'objet de publications :

- les alcools qui permettent d'éviter l'oxydation des précurseurs comme des produits. Les alcools simples sont préférentiellement employés en raison de leur plus faible toxicité et de la facilité qui en découle pour extraire le produit final ;

- l'éthylène glycol est plus particulièrement utilisé pour la synthèse de poudres métalliques finement divisées. Par chauffage conventionnel, ce type de synthèse prend plusieurs heures. Le chauffage micro-onde réduit ce temps d'un ordre de grandeur ^[56] ;

L'utilisation de ces différents solvants peut conduire à une gamme de produits très variée. Le Tableau I-5 présente une revue des différents solides pouvant être obtenus. Il est important de noter que ces produits sont souvent de taille nanométrique et bien cristallisés.

⁵⁴ S. Komarneni, R. Roy, Q. H. Li, *Mat. Res. Bull.*, 27 (1992), 1393.

⁵⁵ D. Daichuan, H. Pinjie, D. Shushan, *Mat. Res. Bull.*, 30 (1995) 531.

⁵⁶ S. Komarneni, R. Pidugu, Q. H. Li, *J. Mater. Res.*, 10 (1995) 1687.

Type de matériau	Formule chimique du matériau
Oxydes simples	TiO ₂ ^[57] ZrO ₂ ^[58]
Oxydes mixtes	Fe ₃ O ₄ ^[59] BaZrO ₃ ^[60]
Hydroxydes	α-FeOOH ^[61] β-FeOOH ^[62]
Sulfures	CdS ^[63] ZnS ^[64]
Zéolithes	AlPO ₄ -11 ^[65] Ti-SBA-15 ^[66]
Fluorures hybrides	Al(PO ₄)F ₄ ^[67] [H ₃ N(CH ₂) ₆ NH ₃]AlF ₅ ^[68]

Tableau I-5 : Présentation de produits obtenus par synthèse sous champ micro-onde.

III. Conclusion : Les micro-ondes comme technique de synthèse

Le système micro-onde, complété par le RAMO, correspond parfaitement aux attentes formulées. Cette méthode de synthèse permet d'obtenir des particules nanométriques d'oxydes mixtes. De plus, la grande sélectivité du procédé micro-onde évite la formation de phases non désirées grâce à un contrôle strict de la cinétique de chauffage.

En conséquence, cette technique a été retenue pour la synthèse de l'électrolyte d'une pile à combustible (YSZ) mais aussi pour le composé anodique (LSCrRu). L'objectif de ce travail a été d'obtenir ces oxydes mixtes avec une composition précise ainsi que des dimensions nanométriques. Ces dimensions ont pour but de diminuer la température de mise en forme des cellules et demi-cellules modèles comme expliqué dans la partie III de ce Chapitre.

⁵⁷ S. Komarneni, R. K. Rajha, H. Katsuki, *Mat. Chem. Phys.*, 61 (1999) 50.

⁵⁸ K. Bellon, D. Chaumont, D. Stuerger, *J. Mat. Res.*, 16 (2001) 2619.

⁵⁹ G. Wang, G. Whittaker, A. Harrison, *Mat. Res. Bull.*, 33 (1998) 1571.

⁶⁰ S. Komarneni, Q. H. Li, K. M. Stefansson, *J. Mat. Res.*, 8 (1993) 3176.

⁶¹ J. Will, A. Mitterdorfer, C. Kleinlogel, D. Perednis, L.-J. Gauckler, *Solid State Ionics*, 131 (2000) 79.

⁶² D. Daichuan, H. Pinjie, D. Sushan, *Mat. Res. Bull.*, 30 (1995) 537.

⁶³ J. Zhu, M. Zhou, J. Xu, *Materials Letter*, 47 (2001) 25.

⁶⁴ X. Liao, J. Zhu, H. Chen, *Mat. Sci. Eng. B*, 85 (2001) 85.

⁶⁵ B. L. Newalkar, J. Olanrewaju, S. Komarneni, *Chem. Mat.*, 13 (2001) 552.

⁶⁶ M. Park, S. Komarneni, *Microporous and Mesoporous Mat.*, 20 (1998) 39.

⁶⁷ S. P. Than, F. Gaslain, M. Leblanc, *J. Fluorine Chem.*, 101 (2000) 161.

⁶⁸ J. R. Groza, *Int. J. Powder Metall.*, 35 (1999) 59.

PARTIE III : MISE EN FORME ET FRITTAGE DE PRODUITS PULVÉRULENTS NANOSTRUCTURÉS

La mise en forme de céramiques peut se faire par des techniques variées qui tiennent compte de l'état des matériaux initiaux. Dans le cadre de l'obtention d'un massif à partir d'un solide pulvérulent, il est impératif de faire appel à une étape dite de frittage.

Ici, vont brièvement être présentés les concepts, les différents types de frittage et les modes de transport en phase solide. Il sera ainsi possible de déterminer les conditions optimales permettant d'obtenir un solide dense à des températures plus basses que celles employées couramment.

I. Définition du frittage

Le frittage correspond à la consolidation d'un matériau pulvérulent sans fusion d'au moins l'un de ses constituants. C'est une des étapes les plus délicates lors de la préparation de céramiques.

Au cours de la montée en température, la microstructure se met en place, par transport de matière entre grains, afin de minimiser les excès d'énergie de surface. Ceci s'accompagne d'une diminution de la porosité qui se manifeste de façon macroscopique par un retrait par rapport à la pièce "cru" ^[69, 70]. La pièce crue désigne le matériau juste après l'étape de mise en forme.

D'un point de vue thermodynamique, l'énergie de surface (notée : E) s'écrit en fonction de la tension de surface solide/vapeur (notée : γ_{sv}), de la tension de surface solide/solide (γ_{ss}) et de leurs aires respectives (notées : A_{sv} et A_{ss}), suivant la formule :

$$E = A_{sv} * \gamma_{sv} + A_{ss} * \gamma_{ss}.$$

La tendance du système à vouloir diminuer cette énergie est la cause du phénomène de frittage.

La Figure I-14 présente un schéma de ce phénomène. En supposant que les particules élémentaires, supposées sphériques, sont des disques et en les posant sur un réseau carré, où la tension de surface solide/solide est plus faible que la tension de surface solide/vapeur, à l'état

⁶⁹ R. M. German, *Sintering theory and practice*, Wiley-interscience publication, ed. John Wiley and sons (1996).

⁷⁰ D. Bernache-Assolant, *Chimie-Physique du frittage*, ed. Paris Hermès (1993).

initial (pièce crue), les aires des interfaces solide/solide sont très faibles comparés aux surfaces solide/vapeur.

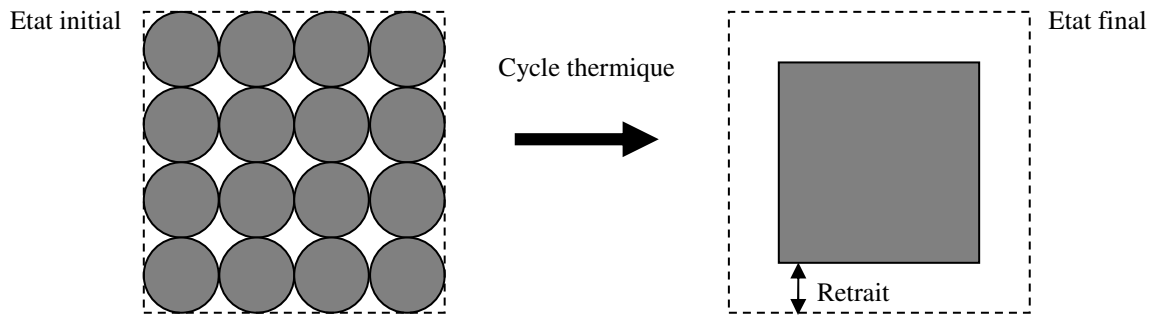


Figure I-14 : Schéma présentant les effets de la minimisation de l'énergie de surface lors du frittage.

Sous l'action de la température, la matière peut se déplacer. Alors, la taille des interfaces solide/solide augmente et les surfaces solide/vapeur diminuent. La diminution d'énergie induite par la diminution des surfaces solide/vapeur étant plus importante que l'augmentation de l'énergie solide/solide l'énergie globale diminue. L'état final stable est atteint lorsque cette énergie est minimisée.

Il est ainsi facile de comprendre pourquoi des produits de taille nanométrique présentent une température de frittage plus faible que ceux présentant une taille micrométrique. La surface de contact solide/vapeur est dans ce cas nettement plus grande et l'énergie de surface initiale nettement plus élevée.

Il existe deux types de frittage : le frittage en phase liquide et le frittage en phase solide.

Le frittage en phase liquide est un procédé d'élaboration des matériaux à partir de poudres ayant au moins deux constituants. L'un d'eux doit être susceptible de fondre à la température du frittage conduisant ainsi à l'apparition d'une phase liquide^[71].

Dans le cas du frittage en phase solide, il n'y a pas fusion des constituants au cours du cycle thermique^[72, 73].

Dans l'étude proposée ici, il ne sera pas question du frittage en phase liquide. Les matériaux utilisés sont des céramiques possédant un point de fusion bien trop élevé pour pouvoir envisager cette voie.

⁷¹ J. M. Chaix, *Chimie-physique du frittage*, (1996) 251.

⁷² N. J. Shaw, *Powder Metall. Int.*, 21 (1989) 16.

⁷³ R. J. Brook, N. J. Shaw, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 (1986) 107.

De plus, ces hautes températures seraient une cause de dégradation des propriétés interfaciales de la cellule dans le cas d'un co-frittage (frittage simultané de deux composés différents).

II. Les mécanismes de transport en phase solide

Le transport de matière, au cours du frittage en phase solide, est directement lié aux courbures des surfaces qui génèrent les contraintes à l'intérieur des grains. Ces contraintes s'expriment au travers des lois de Laplace. Dans le cas général de deux phases, 1 et 2, séparées par une surface courbe, il existe de part et d'autre de celle-ci une différence de pression (notée : ΔP) donnée par l'expression :

$$\Delta P = P_1 - P_2 = \gamma \left(\frac{1}{r'} + \frac{1}{r''} \right) \text{ avec}$$

γ : tension de surface de l'interface ;
 r' et r'' : rayons de courbure de l'interface ;
 P_1 : pression au sein de la phase 1 ;
 P_2 : pression au sein de la phase 2.

Dans le cas où la phase 1 est représentée par un grain et la phase 2 par une pression de vapeur, la différence de pression ΔP sera positive si les centres de rayon de courbure sont dans la phase 1 (r' et r'' positif).

La matière peut donc être considérée comme étant en compression en dessous d'une surface concave alors qu'elle est dite en tension en dessous d'une surface convexe (Figure I-15). Quel que soit le mécanisme de contrainte, il va être orienté par le signe des rayons de courbures.

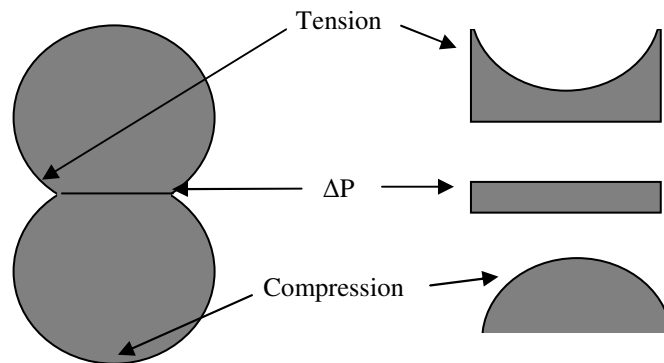


Figure I-15 : Schéma présentant les différents mécanismes de contraintes de la matière à l'interface entre deux grains.

Différents chemins pourront être empruntés par la matière pour lui faire atteindre les cous (pont de jonction entre les grains) :

- à partir de la surface du grain, la matière peut diffuser par voie gazeuse, processus d'évapo-condensation ou de diffusion gazeuse (chemin 1 Figure I-16). La matière peut aussi passer par une couche superficielle du matériau, on parle alors de diffusion superficielle ou diffusion de surface (chemin 2 Figure I-16). Enfin la matière peut être amenée à emprunter directement l'intérieur du grain, c'est la diffusion en volume (chemin 3 Figure I-16) ;

- à partir du centre du joint de grains, la matière peut passer par le joint de grain, c'est le phénomène de diffusion aux joints de grains appelée aussi diffusion de type Coble (chemin 4 Figure I-16). La matière peut aussi passer à l'intérieur du grain : c'est la diffusion dite de Nabarro-Herring qui correspond à une diffusion en volume (chemin 5 Figure I-16).

- sous l'action d'une contrainte externe ou pour des matériaux amorphes, il existe un autre mécanisme : l'écoulement visqueux.

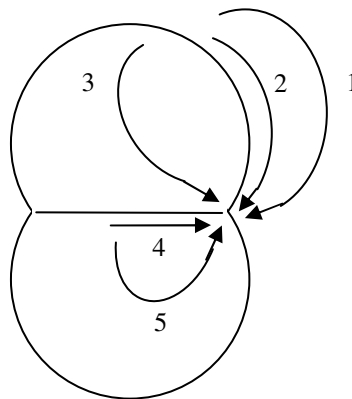


Figure I-16 : Chemins de diffusion possibles de la matière, entre deux grains, lors d'une phase de frittage.

Ces processus de transport n'auront pas la même influence sur l'évolution de la microstructure du solide final. Deux types d'effets peuvent être obtenus suivant la source de la matière.

Lorsque la matière vient de la surface, le matériau se consolide (formation de joints de grains) sans changer de dimension, c'est un processus non densifiant. Les grains qui étaient tangents le restent.

Si la matière vient du centre des joints de grains, la cohésion de la pièce implique que peu à peu les centres se rapprochent, il y a alors retrait et consolidation de la pièce.

III. Les étapes du frittage

Les premiers travaux concernant le frittage ont été effectués par Frenkel (en 1945) ^[74], Kuczinsky (en 1949) ^[75], Kingery *et al.* (en 1955) ^[76] et Coble (en 1961) ^[77]. Ces travaux ont permis de décomposer, de manière phénoménologique, le frittage en trois étapes.

La première étape décrit la transformation de la pièce crue en un matériau qui présente une certaine tenue mécanique. Il y a création de cous entre les particules, c'est-à-dire création des premiers joints de grains qui expliquent cette tenue mécanique. La densité relative de l'échantillon et la taille des grains évoluent peu.

La deuxième étape débute lorsque la densité relative du matériau est proche de 60%. Au cours de cette étape, la compacité augmente tandis que le grossissement des grains reste limité. La porosité est répartie sous forme d'un réseau interconnecté au sein du matériau.

La dernière étape peut être considérée pour des densités relatives de 94%, lorsque le réseau interconnecté de pores s'est totalement scindé en pores isolés les uns des autres. La densification est ralentie alors que le grossissement des grains devient important.

IV. Frittage de produits nanométriques

Le frittage est donc une consolidation d'un système granulaire directement relié à une diminution de l'énergie de surface. Ceci apporte un argument de poids quant à l'utilisation de produits nanométriques. Ils développent, en effet, une grande surface de contact propice au frittage et donc à la diminution de la température de celui-ci.

Cette observation est vérifiée par P. Duran *et al.* ^[78] qui présentent le comportement au frittage d'une poudre commerciale Tosoh, dont les particules élémentaires ont une taille micrométrique, comparé à celui d'une poudre nanométrique. Il semble clair (Figure I-17a) que la taille nanométrique accélère la cinétique de densification dès les premiers instants du frittage. Un retrait est observé dès 200°C pour les poudres nanométriques, concernant la poudre Tosoh celui-ci n'apparaît qu'à haute température (1200°C). Cette propriété conduit à l'obtention de solide densifié à plus basse température dans le cas d'une poudre nanométrique (Figure I-17b). A 1000°C le taux de densification est alors proche de 100%.

⁷⁴ J. Frenkel, *J. Appl. Phys.*, 9 (1945) 385.

⁷⁵ G. C. Kuczinsky, *Trans. A.I.M.E.*, 185 (1949) 169.

⁷⁶ W. D. Kingery, M. Berg, *J. Appl. Phys.*, 26 (1955) 1205.

⁷⁷ R. L. Coble, *J. Appl. Phys.*, 32 (1961) 787.

⁷⁸ P. Duran, J. Tartaj, J. F. Fernandez, M. Villegas, C. Moure, *Ceram. Intern.*, 25 (1999) 125.

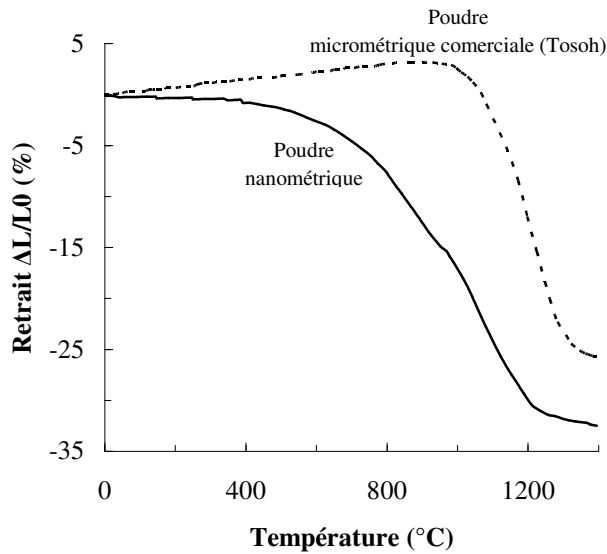


Figure I-17a : Courbes dilatométriques enregistrées pour une poudre dont les particules élémentaires sont nanométriques et pour la poudre commerciale Tosoh^[78].

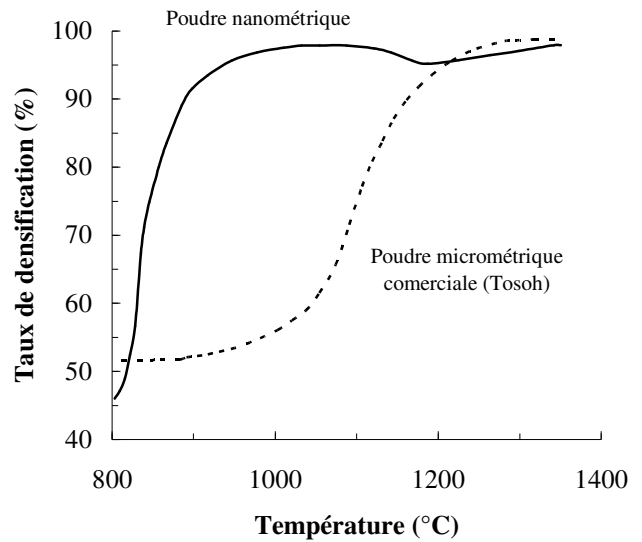


Figure I-17b : Taux de densification relevé en fonction de la température de frittage pour une poudre dont les particules élémentaires sont nanométriques et pour la poudre commerciale Tosoh^[78].

Néanmoins, il convient de prêter attention à l'état de dispersion des poudres. En effet, il est couramment admis que la monodispersité ou la grande hétérogénéité des diamètres de particules sont des facteurs limitant le taux de densification final du solide. Dans une poudre présentant une distribution log-normale en tailles un taux de densification élevé sera plus facilement obtenu.

Afin de limiter la température de mise en forme de céramiques par frittage conventionnel il est donc intéressant de synthétiser une poudre présentant une distribution contrôlée de particules polydisperses avec des dimensions d'ordre nanométrique.

Chapitre II : Propriétés structurales et physiques des matériaux d'anode et d'électrolyte

Partie I : Propriétés des matériaux de type ABO_3 anode de pile à combustible	46
I. Non stœchiométrie et propriétés structurales des composés de type ABO_3	47
I.1. Représentation idéale des composés de type ABO_3 : structure cubique	47
I.2. L'effet stérique	47
I.3. L'effet de la température	49
II. Influences des éléments dopants sur $LaCrO_3$ composé à structure pérovskite : propriétés particulières de $La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}Ru_yO_{3\pm\delta}$	51
II.1. Stabilité chimique de $La_{1-x}Sr_xCrO_{3\pm\delta}$	51
II.2. Non stœchiométrie et propriétés de transport	53
II.2.1. Conductivité électrique	53
II.2.2. Diffusivité de l'oxygène	56
II.3. Effet du dopage sur le coefficient d'expansion thermique	57
II.4. Effet catalytique attendu pour $La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}Ru_yO_{3\pm\delta}$	59
III. Conclusion sur le choix du composé anodique : $La_{0,7}Sr_{0,3}Cr_{0,93}Ru_{0,07}O_{3\pm\delta}$	63
Partie II : Présentation de l'électrolyte, la zircone dopée à l'yttrium	64
I. Présentation de la zircone pure : propriétés cristallographiques	65
II. Stabilisation de la zircone cubique par dopage :	66
II.1. Etude du système ZrO_2 - Y_2O_3 :	67
II.2. Conductivité ionique de la zircone yttriée	68
II.2.1. Influence de la teneur en Y_2O_3	69
II.2.2. Influence de la température et de la pression partielle d'oxygène	70
III. Réactivité entre les matériaux de type ABO_3 et YSZ	71
III.1. Interdiffusion entre ABO_3 et YSZ	71
III.2. Formation de phases parasites à l'interface anode/électrolyte	72
IV. Conclusion sur l'utilisation de la zircone stabilisée à l'yttrium comme électrolyte de pile ITSOFC	73
Partie III : Conclusion	74

Chapitre II

Propriétés structurales et physiques des matériaux d'anode et d'électrolyte

Le coût élevé des métaux nobles (Pt, Au, Ag), employés dans les électrodes des premières pile à combustible, a imposé très tôt l'emploi de matériau aux propriétés particulières (stabilité en milieu oxydant et/ou réducteur, bonne conductivité ionique, bonne conductivité électronique, ...). C'est le cas des composés pérovskites de type $ABO_{3\pm\delta}$.

Les propriétés physico-chimiques de ce type de matériau varient fortement en fonction des atmosphères oxydantes ou réductrices et du degré de substitution en site A et/ou B, par un cation de valence hétérogène.

Les relations entre composition chimique, propriétés structurales et propriétés physiques vont être développées dans ce Chapitre. Ceci dans le but de définir au mieux le comportement du composé anodique $La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}Ru_yO_{3\pm\delta}$.

Ce chapitre sera également l'occasion de rappeler les propriétés particulières de la zirconne stabilisée à l'yttrium utilisée de longue date comme électrolyte.

Une présentation des principaux phénomènes de réactivité observés, entre ce composé et les électrodes usuelles de pile à combustible, fera l'objet d'un développement particulier.

PARTIE I : PROPRIÉTÉS DES MATÉRIAUX DE TYPE ABO_3 ANODE DE PILE À COMBUSTIBLE

Les propriétés des matériaux de structure cristallographique de type ABO_3 ont été largement étudiées. Ces composés suscitent un important intérêt au vu des différentes applications dont ils peuvent faire l'objet (catalyse ^[1], magnéto-résistance ^[2] ...), celles-ci dépendant essentiellement des cations occupant les différents sites possibles. En site A, le plus volumineux, prend place le plus souvent une terre rare (La, Pr ...) ou un alcalino-terreux (Sr, Ca, Ba ...) qui sont des atomes stables à l'état ionisé. Le site B, plus petit, est généralement occupé par un métal de transition (Cr, Mn ...).

Les différents composés qui peuvent être obtenus vont présenter des propriétés particulières trouvant leurs origines dans les structures électroniques et les liaisons chimiques mises en œuvre.

Les oxydes mixtes de chrome, de formule $LaCrO_3$, sont d'ores et déjà employés dans la technologie des piles à combustible haute température en tant qu'interconnecteurs. Cet intérêt s'explique par l'excellente conductivité électrique dont ils font preuve et leur bonne tenue chimique en milieu oxydant comme en milieu réducteur. Un dopage des sites A par le strontium (composé de formule $La_{1-x}Sr_xCrO_{3-\delta}$) leur confère des propriétés de conduction ionique supplémentaires issues de la non stœchiométrie anionique engendrée. L'ajout de ruthénium dans les sites B ($La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}Ru_yO_{3\pm\delta}$) permet quant à lui de pouvoir envisager l'utilisation directe de gaz naturel grâce à ses propriétés catalytiques ^[3]. Ceci en fait un matériau anodique de choix pour les piles à combustible.

Ces différents dopages ont pour conséquences d'importantes modifications de la structure, de la conductivité et de la réactivité vis-à-vis de l'atmosphère gazeuse ainsi que de l'électrolyte solide usuel (YSZ).

Ces trois points vont faire l'objet d'une présentation bibliographique détaillée dans cette première partie. La réactivité solide-solide, entre anode et électrolyte, autre point important, sera traitée plus longuement ultérieurement.

¹ Y. Teraoka, H. Nii, S. Kagawa, K. Jansson, M. Nygren, *Appl. Catal. A*, 194-195 (2000) 35.

² Z.B. Guo, N. Zhang, W.P. Ding, W. Yang, J.R. Zhang, Y.W. Du, *Solid State Comm.*, 100 (1996) 769.

³ P. Vernoux, J. Guindet, E. Gehain, M. Kleitz, in : U. Stimming, S. C. Singhal, H. Tagawa, W. Lenhart (Eds.), *Proceedings of the 5th International Symposium SOFC Forum, The Electrochemical Proceedings Series, Vol. 97-40, Pennington, 1997, p.219.*

I. Non stœchiométrie et propriétés structurales des composés de type ABO_3

I.1. Représentation idéale des composés de type ABO_3 : structure cubique

La plupart des composés de formule ABO_3 cristallisent dans la structure pérovskite, qui correspond à la structure type $CaTiO_3$. Dans le cas idéal, cette structure est cubique de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ ^[4] et peut être représentée sous la forme d'un empilement d'octaèdres réguliers ayant les ions oxygène pour sommet (Figure II-1). Ces octaèdres sont occupés en leur centre par les cations B, les cations A occupant les centres des cavités cuboctaédriques (Figure II-2). Pour $LaCrO_3$, dans un cas de figure idéal, les angles Cr-O-Cr seraient de 180° et le lanthane aurait 12 oxygènes premiers voisins à une distance de $a\sqrt{2}/2$ (a représentant le paramètre de maille du cube idéal).

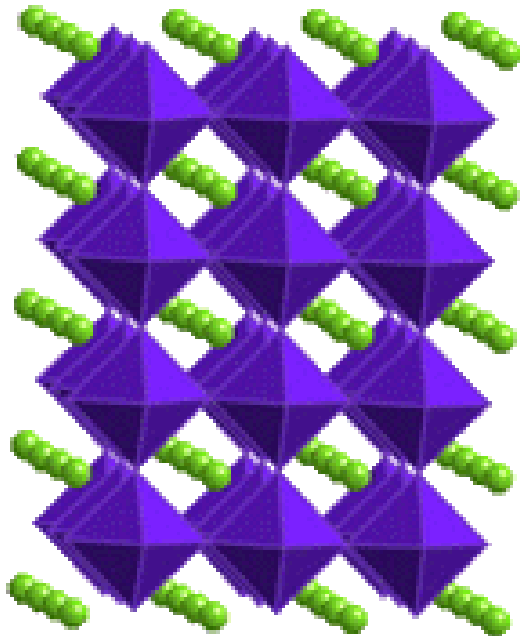


Figure II-1 : Structure pérovskite cubique idéale de type ABO_3 , en trois dimensions.

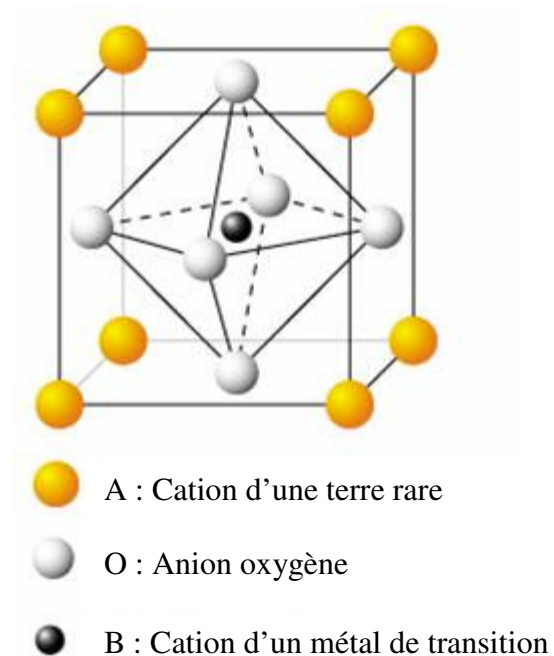


Figure II-2 : Représentation schématique d'une maille de la structure pérovskite idéale.

I.2. L'effet stérique

La nature des cations se trouvant en site A et/ou B peut déformer cette structure. Ainsi, elle deviendra quadratique (ex : $BaTiO_3$), orthorhombique (ex : $LaCrO_3$), hexagonale voire monoclinique (ex : $BaBiO_3$). Ces déformations sont schématisées Figure II-3.

⁴ J.B. Goodenough, *Les oxydes de métaux de transition*, Ed. Gauthier-Villars, Paris 1973.

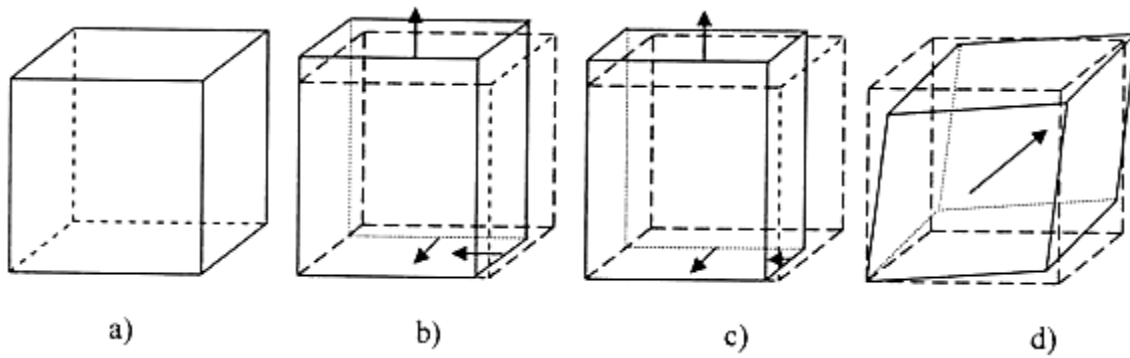


Figure II-3 : Représentation schématique des structures déformées de la maille élémentaire de type ABO_3 ^[5] :

- a) Structure cubique idéale, pérovskite non déformée ;
- b) Déformation quadratique ;
- c) Déformation orthorhombique ;
- d) Déformation rhomboédrique.

Peu de composés possèdent la structure idéale pérovskite cubique car les conditions requises sont assez restrictives. Le rayon r_A du site A doit être proche de celui de l'oxygène, $r_O = 0,140$ nm, et le rayon ionique r_B du site B doit être égal à $(\sqrt{2} - 1)r_O$.

Goldschmidt a défini le facteur de tolérance t ^[6] :

$$t = \frac{\langle A-O \rangle}{\sqrt{2}\langle B-O \rangle} = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

Ce facteur représente l'écart à la symétrie idéale, c'est à dire le déséquilibre entre la longueur des liaisons $\langle A-O \rangle$ et $\langle B-O \rangle$ au sein de la structure pérovskite. Lorsque t est égal à 1, la structure est cubique. Si il est peu différent de 1, une distorsion rhomboédrique $R\bar{3}c$ peut apparaître. Elle correspond à une rotation des octaèdres BO_6 autour de la direction $[111]$. Si t s'écarte encore plus de 1 ($0,86 < t < 0,9$), le polyèdre autour des ions A est déformé, les angles B-O-B prennent alors une valeur inférieure à 180° et la symétrie devient orthorhombique (Pbnm). Lorsque $t < 0,86$, les octaèdres sont remplacés par des pyramides, le cation de transition B est alors en coordination plan carré formant ainsi des couches de type fluorine. Pour $t > 1$, c'est la structure hexagonale qui apparaît.

⁵ M. Petitjean, "Propriétés et réactivité des ferromanganites de lanthane strontium cathodes de piles à combustible SOFC", Thèse LRRS Dijon, France, 2003.

⁶ V. M. Goldschmidt, *Geochemistry*, Ed. Ely House, London : Oxford University Press 1958.

Le Tableau II-1 donne les différentes symétries adoptées par la structure pérovskite en fonction du facteur de tolérance t .

Valeur de t	Symétrie observée
$t < 0,85$	Passage de pérovskite à fluorine
$0,85 < t < 0,9$	Orthorombique
$0,9 < t < 1$	Rhomboédrique
$t = 1$	Cubique
$1 < t < 1,06$	Hexagonale

Tableau II-1 : Les différentes symétries adoptées par la structure pérovskite en fonction du facteur de tolérance t défini par Goldschmidt ^[6].

Pour évaluer le facteur de tolérance d'un composé, à une température et une pression données, il est nécessaire de connaître précisément les longueurs des liaisons. Pour le composé LaCrO_3 il est possible de donner une approximation avec :

$$r_{\text{La}^{3+}} = 136 \text{ pm}, r_{\text{Cr}^{3+}} = 75 \text{ pm}, r_{\text{O}^{2-}} = 140 \text{ pm} \implies t = 0,9089.$$

Toutefois, le facteur t dépend à la fois de la température et de la pression. La liaison $\langle \text{La-O} \rangle$ possède un coefficient d'expansion thermique plus grand que celui de la liaison $\langle \text{Cr-O} \rangle$, moins compressible, ce qui rend l'utilisation de t très délicate car dans ces conditions :

$$\frac{dt}{dT} > 0 \text{ et } \frac{dt}{dP} < 0.$$

I.3. L'effet de la température

Dans le cas particulier de LaCrO_3 , une modification importante du volume molaire, autour de 260°C , a pu être mise en évidence ^[7]. Elle se traduit par une diminution brutale de volume ^[8] (Figure II-4), correspondant au passage d'une symétrie orthorhombique à rhomboédrique. Ce changement de symétrie a pu être observé pour d'autres composés comme LaMnO_3 ^[9] ou LaGaO_3 ^[10] et peut s'expliquer par la distorsion des octaèdres $[\text{BO}_6]$ ^[11].

⁷ B. Gildu, H. Fløllvåg, A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.*, 48 (1994) 37.

⁸ T. Hashimoto, N. Tsuzuki, A. Kishi, K. Tagagi, K. Tsuda, M. Tanaka, K. Oikawa, T. Kamiyama, K. Yoshida, H. Tagawa, M. Dokiya, *Solid State Ionics*, 132 (2000) 183.

⁹ J. A. M. van Roosmalen, P. van Vlaanderen, E. H. P. Cordfunke, *J. Solid State Chem.*, 114 (1995) 516.

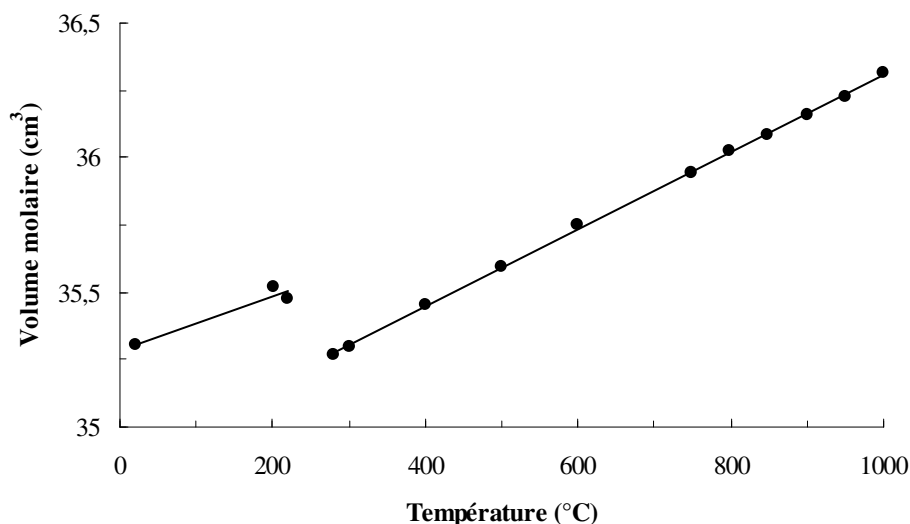


Figure II-4 : Evolution du volume molaire de LaCrO_3 en fonction de la température ^[8].

Cette compression est essentiellement due à la diminution de volume des octaèdres $[\text{CrO}_6]$, les polyèdres $[\text{LaO}_{12}]$ conservant une expansion linéaire. La Figure II-5 ^[12] met en avant ce phénomène en montrant l'évolution du volume des polyèdres de coordination $[\text{LaO}_{12}]$ et $[\text{CrO}_6]$, étudiée par diffraction de neutrons, en fonction de la température.

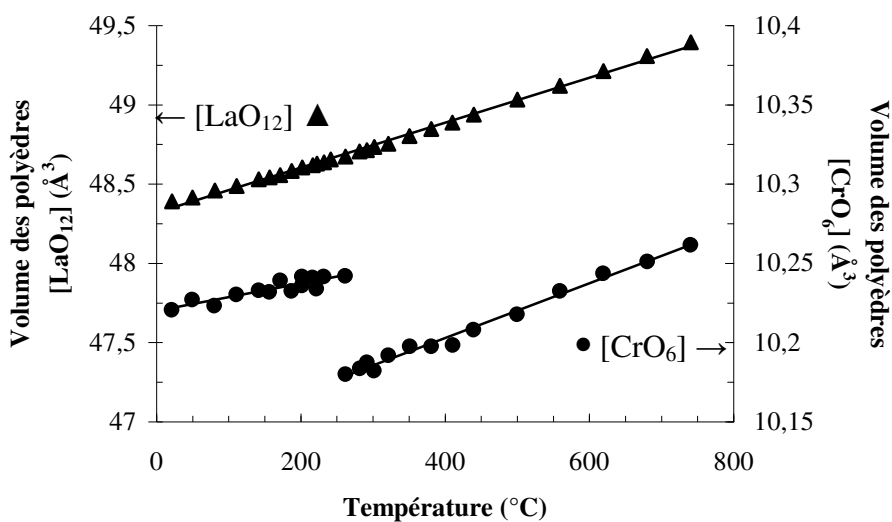


Figure II-5 : Evolution du volume des polyèdres $[\text{LaO}_{12}]$ et $[\text{CrO}_6]$ en fonction de la température ^[12].

¹⁰ H. Inaba, H. Hayashi, M. Suzuki, *Solid State Ionics*, 144 (2001) 199.

¹¹ A. World, R. J. Arnott, *J. Phys. Chem. Solids*, 9 (1959) 176.

¹² K. Oikawa, T. Kamiyama, T. Hashimoto, Y. Shimojo, Y. Morii, *J. Solid State Chem.*, 154 (2000) 524.

II. Influences des éléments dopants sur LaCrO_3 composé à structure pérovskite : propriétés particulières de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_{3\pm\delta}$

Le chromite de lanthane est depuis longtemps utilisé comme interconnecteur dans les piles SOFC et a été envisagé comme matériau de cathode ^[13] ou même d'anode ^[14]. Ce composé, à structure pérovskite, présente l'avantage d'être stable tant sous atmosphère oxydante que réductrice ^[15]. De plus, il peut être facilement substitué en site A par un alcalino terreux (Mg, Ca, Sr ...) et en site B par un métal de transition (Cr, Ni, Cu ...). Cette capacité peut lui conférer des propriétés intéressantes pour les applications souhaitées : disparition de la transition de phase ^[16], amélioration de la conductivité électrique ^[17] et ajustement du coefficient d'expansion thermique ^[18].

Les propriétés particulières engendrées par une substitution de La par le Sr en site A et un dopage en Ru en site B vont être présentées. Le but étant de préciser les propriétés particulières des composés de formule générale $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_{3\pm\delta}$.

II.1. Stabilité chimique de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3\pm\delta}$

Le comportement structural des oxydes pérovskites de type ABO_3 est fortement dépendant de la composition chimique. Une bonne connaissance du comportement chimique de ces matériaux, à haute température et sous différentes atmosphères, est nécessaire pour appréhender les éventuels phénomènes de dégradation et les processus de corrosion.

D. H. Peck *et al.* ^[19] ont estimé la limite de solubilité du Sr à une valeur comprise entre $x = 0,1$, sous air à 950°C , et $x = 0,31$ sous faible pression d'oxygène, $p(\text{O}_2) = 10^{-9}$ bar (x étant le taux de substitution en Sr). Ceci est confirmé par J. Sfeir ^[20] qui propose une étude des phases présentes en fonction de la valeur de x sous différentes atmosphères, permettant ainsi de tirer les caractéristiques suivantes (Figures II-6 et II-7) :

- la phase qui coexiste majoritairement avec le LaCrO_3 à 1200°C sous oxygène est SrCrO_4 , les autres phases apparaissant en proportion plus faible ^[21] ;

¹³ M. Mori, N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa, M. Dokya, *Denki Kagaku*, 58 (1990) 528.

¹⁴ J. Sfeir, P. A. Buffat, P. Möckli, N. Xanthopoulos, R. Vasquez, H. J. Mathieu, J. Van herle, K. R. Thampi, *J. Catal.*, 202 (2001) 229.

¹⁵ T. Nakamura, G. Petzow, L. J. Gauckler, *Mater. Res. Bull.*, 14 (1979) 649.

¹⁶ M. Mori, T. Yamamoto, H. Itoh, T. Watanabe, *J. Mater. Sci.*, 32 (1997) 2423.

¹⁷ N. Q. Minh, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 (1993) 563.

¹⁸ C. P. Khattak, D. E. Cox, *Mater. Res. Bull.*, 12 (1977) 463.

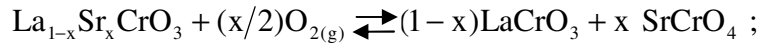
¹⁹ D. H. Peck, M. Miller, K. Hilpert, *Solid State Ionics*, 123 (1999) 59.

²⁰ J. Sfeir, *J. Power Sources*, 118 (2003) 276.

²¹ S. Miyoshi, in. : A.J. Mc Evoy (Ed.), *Proceedings of the Forth European Solid Oxid Fuel Cell Forum, Lucerne, Switzerland, 2000*, p. 881.

- plus le taux de Sr est élevé, au sein de la maille pérovskite, plus cette dernière est déstabilisée, que ce soit sous air ou sous faible pression d'oxygène. La différence entre ces deux atmosphères réside dans le taux de Sr qui peut être incorporé et dans les produits issus de cette décomposition. Ces produits sont issus des réactions chimiques suivantes :

- sous oxygène à 800°C [22] :



- sous faible pression d'oxygène ($p(\text{O}_2) = 10^{-9}$ Bar) à 800°C :

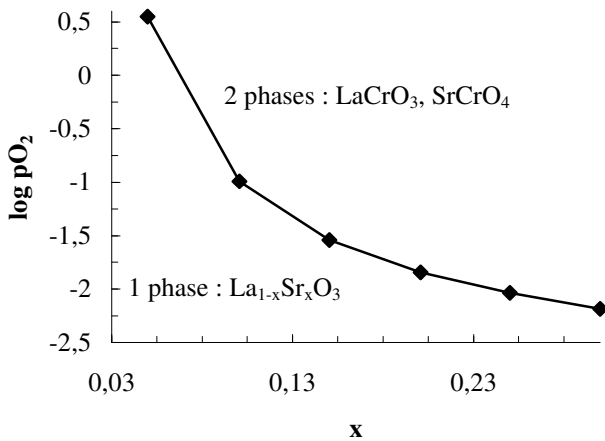
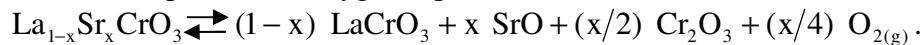


Figure II-6 : Stabilité chimique de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ sous oxygène à 800°C en fonction du taux de substitution x en Sr [20].

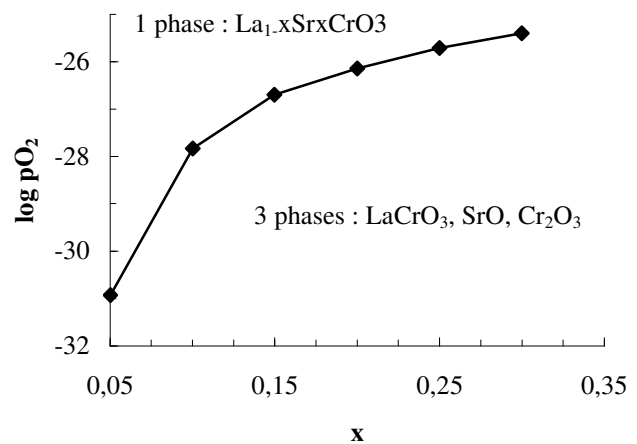


Figure II-7 : Stabilité chimique de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ sous faible pression d'oxygène à 800°C en fonction du taux de substitution x en Sr [20].

Une température supérieure à 1000°C sous air peut nuire de façon importante au chromite de lanthane, qu'il soit dopé ou non. De plus, ce composé est connu pour être difficile à fritter dans l'air en raison d'une sublimation de chrome sous forme de CrO_3 [23, 24].

La valeur de la teneur en Sr au sein du composé est importante car elle permet de s'affranchir de la transition de symétrie orthorhombique à rhomboédrique typique des matériaux non dopés. Srilomsak *et al.* et Mori *et al.* ont montré que cette transition s'effectue à une température inférieure à 25°C pour $x > 0,2$ [25, 26]. La phase rhomboédrique devient

²² S. Miyoshi, S. Onuma, A. Kaimai, H. Matsumoto, K. Yashiro, T. Kawada, J. Mizusaki, H. Yokokawa, *J. Solid State Chem.*, 177 (2004) 4112.

²³ H. C. Graham, H. H. Davis, *J. Am. Soc.*, 54 (1971) 89.

²⁴ M. Mori, T. Yamamoto, T. Ichikawa, Y. Takeda, *Solid State Ionics*, 148 (2002) 93.

²⁵ M. Mori, T. Yamamoto, H. Itoh, T. Watanabe, *J. Mater. Sci.*, 32 (1997) 242.

stable au dessus de -173°C pour $x = 0,2$. Une étude plus détaillée sera présentée paragraphe II-3.

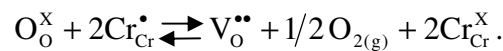
La substitution de lanthane par le strontium permet donc d'obtenir un matériau stable à 800°C sous faible pression d'oxygène, ce qui est adapté pour une utilisation en tant qu'anode de pile ITSOFC. Néanmoins, il conviendra d'éviter certaines conditions de mise en forme pour empêcher toute formation de phases parasites. Ces phases, non souhaitées, ont tendance à se former plus facilement avec YSZ, électrolyte usuel des piles ITSOFC.

II.2. Non stœchiométrie et propriétés de transport

Outre les contraintes de stabilité chimique, structurale et thermique, les matériaux d'anode doivent présenter des conductivités électrique et ionique élevées. Les résultats bibliographiques concernant l'évolution des propriétés de conduction du composé $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3\pm\delta}$ en fonction du taux de substitution et de la non stœchiométrie en oxygène vont être rappelés.

II.2.1. Conductivité électrique

La conductivité électrique, d'un composé stœchiométrique LaCrO_3 , est améliorée grâce au dopage par un alcalino terreux en site A ^[27]. L'échange d'un ion trivalent par un ion divalent induit la formation de chrome tétravalent (Cr^{4+}). Pour une pression d'oxygène élevée, la concentration en lacune d'oxygène est alors proche de zéro. En exposant ce composé à une atmosphère réductrice, il perd des ions oxygène, conservant son électroneutralité par la réduction de certains ions chrome. Ceci peut être décrit par la réaction suivante (en notation Kröger et Vink) :



Ce cas de figure donne un composé non stœchiométrique en oxygène de type $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3\pm\delta}$. J. Mizusaki *et al.* ^[28] ont schématisé l'écart à la stœchiométrie en fonction de la pression partielle d'oxygène (P_{O_2}). La Figure II-8 présente ces résultats, dans le cas d'un composé de type $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_{3\pm\delta}$. Quatre régions apparaissent alors :

- dans la région I, le composé perd de l'oxygène par la transition de valence $\text{B}^{3+} \rightarrow \text{B}^{2+}$. La structure pérovskite ne pouvant pas accepter une forte concentration de cations B^{2+} , elle se décompose en d'autres oxydes ;

²⁶ S. Srilomak, D. P. Schiling, H. U. Anderson, in : S. C. Singhal (Ed.), *First Internat. Symp. Solid Oxid Fuel Cells, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1989, p. 129.*

²⁷ M. Mori, T. Yamamoto, H. Itoh, T. Abe, S. Yamamoto, Y. Takeda, O. Yamamoto, in : U. Bossel (Ed.), *First European SOFC forum, Lucerne, Switzerland, 1994, p. 465.*

²⁸ J. Mizusaki, M. Yoshihiro, S. Yamauchi, K. Fueki, *J. Solid State Chem.*, 83 (1985) 257.

- dans la région II, un premier palier, à $\delta = x/2$, est obtenu. Il correspond à la stœchiométrie électronique $[B'] + [B^*]$, la concentration en oxygène est telle que $2[V_O^{\bullet\bullet}] = [Sr'_{La}]$. Ce plateau s'obtient généralement pour des oxydes semi-conducteurs présentant une large bande interdite et pour lesquels l'état B^{3+} correspond à la saturation électronique ^[29] ;

- dans la région III, la déficience en oxygène est majoritaire. La formation réversible de lacunes d'oxygène agit pour compenser la concentration de dopant Sr^{2+} ;

- dans la région IV, Sr'_{La} devient le défaut majoritaire et un second plateau est observé correspondant à la stœchiométrie $\delta = 0$.

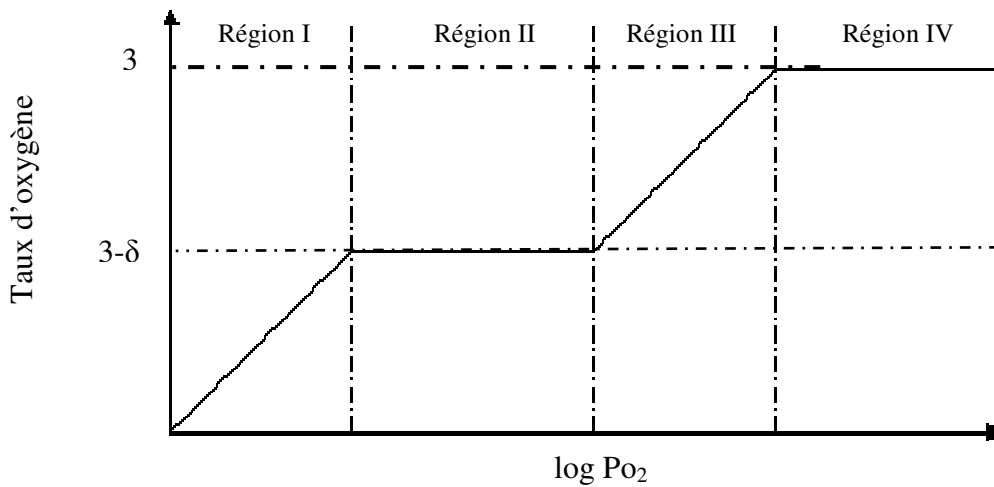


Figure II-8 : Profil de la non-stœchiométrie en oxygène en fonction de la pression partielle d'oxygène ^[28].

$La_{1-x}Sr_xCrO_{3\pm\delta}$ est un composé typique obéissant au schéma de la Figure II-8. Lors de l'étude de sa non-stœchiométrie en fonction de la pression d'oxygène, deux plateaux sont mis en évidence ^[30]. Le premier, correspondant à $\delta = 0$, caractérise la composition stœchiométrique où tous les sites oxygène sont occupés. Le deuxième, dont la valeur est $\delta = x/2$, montre une valence moyenne de l'ion chrome de 3+. Celui-ci est nommé "plateau de stœchiométrie électronique". Ce plateau est observé car les électrons sont localisés essentiellement sur le cation Cr, la constante de l'équilibre chimique $2Cr^{3+} \rightleftharpoons Cr^{2+} + Cr^{4+}$ est alors très faible.

En utilisant les données obtenues sur la non-stœchiométrie ^[31] du composé $La_{1-x}Sr_xCrO_{3\pm\delta}$, il est alors possible de dresser un bilan sur les concentrations des différents

²⁹ J. H. Kuo, H. U. Anderson, D. M. Sparlin, *J. Solid State Chem.*, 83 (1989) 52.

³⁰ J. Mizusaki, H. Tagawa, *Solid State Ionics*, 49 (1991) 111.

³¹ J. Mizusaki, S. Yamauchi, K. Fueki, A. Ishikawa, M. Yoshihiro, *Sougou-Shikenjo-Nenpo*, 43 (1983) 155.

défauts ($[Cr_{Cr}^{\bullet}]$, $[V_O^{\bullet\bullet}]$) en fonction de la pression partielle d'oxygène à 1200°C ^[32] (Figure II-9). La concentration en défauts du type $[Cr_{Cr}^{\bullet}]$ est comparée à la conductivité σ donnée en fonction de la pression partielle d'oxygène à 1200°C ^[29] (Figure II-10). Cette comparaison met en évidence une proportionnalité entre la concentration en défauts et la conductivité, plus la concentration de $[Cr_{Cr}^{\bullet}]$ augmente meilleure est la conductivité. Un palier est ensuite observé pour le point de stœchiométrie électrique ($\delta = x/2$).

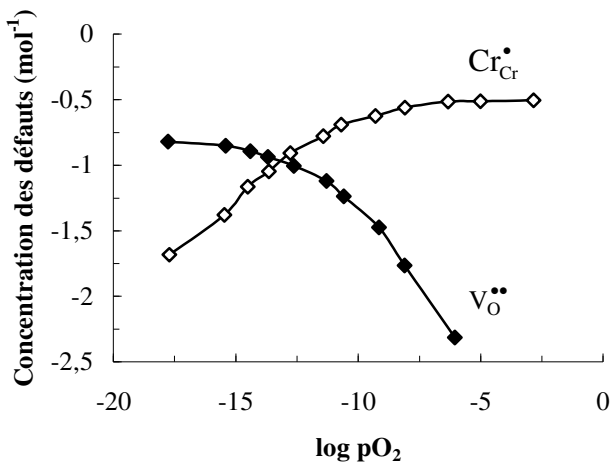


Figure II-9 : Concentration des défauts en fonction de la pression partielle d'oxygène pour $La_{0,7}Sr_{0,3}CrO_{3-\delta}$ à 1200°C ^[32].

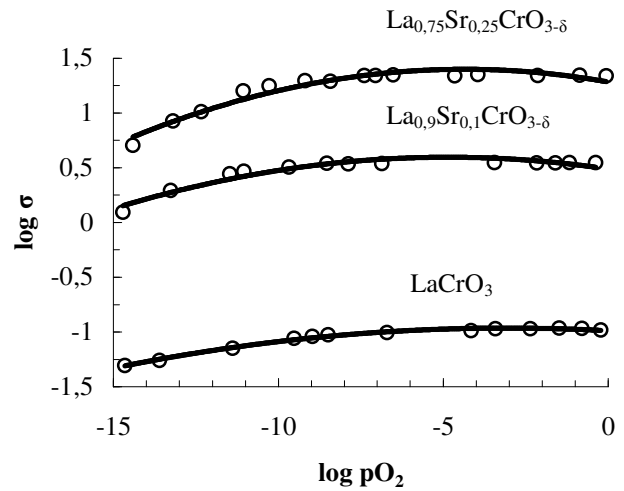


Figure II-10 : Conductivité électrique de différents composés de type $La_{1-x}Sr_xCrO_{3-\delta}$ en fonction de la pression partielle d'oxygène à 1200°C ^[29].

Ces résultats indiquent que la conduction électrique au sein du solide s'explique par le modèle du "petit polaron" développé par Poulsen ^[33]. Le transport des électrons est assuré par un transfert de charge entre un ion chrome à haut degré d'oxydation (Cr^{4+}) et un ion chrome ayant un degré d'oxydation moins élevé (Cr^{3+}) ^[34].

La conductivité électrique induite par les défauts en chrome est fortement dépendante de la température, une élévation de température augmentant de façon non négligeable celle-ci. Une comparaison de la conductivité en fonction de la température ^[35] (Figure II-11) pour différents composés pérovskites, met en évidence ce phénomène. Ce graphique montre également que le chromite de lanthane dopé au strontium ne possède pas la meilleure conductivité électrique à 800°C. Néanmoins, $La_{1-x}Sr_xCrO_{3\pm\delta}$ est le seul à pouvoir jouer le rôle d'anode. Les composés de type $La_{1-x}Sr_xCoO_{3\pm\delta}$ présentent certes une conductivité électrique plus élevée, mais leurs performances se détériorent rapidement et leur coefficient de dilatation thermique est nettement supérieur à celui de la zircone yttrée. Pour les composés

³² J. Mizusaki, *Solid State Ionics*, 52 (1992) 79.

³³ F. W. Poulsen, *Solid State Ionics*, 129 (2000) 145.

³⁴ A. Zuev, L. Singheiser, K. Hilpert, *Solid State Ionics*, 147 (2002) 1.

³⁵ O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno, M. Noda, *Solid State Ionics*, 22 (1987) 241.

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ leur domaine de stabilité en milieu réducteur est faible et ne permet leur utilisation qu'en tant que cathode [28].

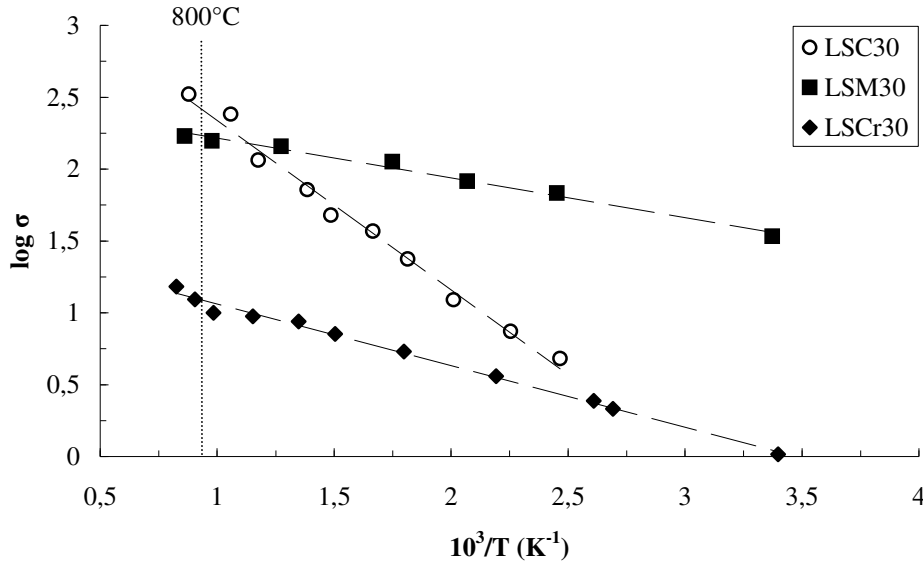


Figure II-11 : Conductivité électrique de différents composés en fonction de la température. $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_{3\pm\delta} = \text{LSC30}$, $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3\pm\delta} = \text{LSM30}$, $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CrO}_{3\pm\delta} = \text{LSCr30}$ [35].

II.2.2. Diffusivité de l'oxygène

La diffusion des ions oxygène à travers la structure pérovskite est due à la présence de lacunes $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ et non de sites interstitiels $\text{V}_\text{i}^{\text{X}}$. Le coefficient de diffusion de l'oxygène est alors proportionnel au coefficient de diffusion des lacunes d'oxygène D_V [36] ainsi qu'à la concentration en lacunes d'oxygène C_V . Le coefficient D_V peut être déterminé en mesurant le coefficient de diffusion d'un traceur d'oxygène ^{18}O (noté : D^*) : $D^* = f^* D_\text{V} n_\text{V}$ où n_V est la fraction en site d'oxygène et f^* est le facteur de corrélation du traceur. f^* est indépendant de n_V et est égal à 0,69 [37].

D'après J. Mizusaki *et al.* [38], les coefficients de diffusion isothermes des lacunes D_V ont une évolution quasiment constante quel que soit le type de composé $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{BO}_3$. La Figure II-12 présente l'exemple de quelques matériaux, confirmant ainsi la dépendance du coefficient de diffusion envers la concentration en lacunes d'oxygène.

Les composés de type $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ voient leur concentration en lacunes d'oxygène augmenter avec l'augmentation de la valeur x [39]. Il convient donc de disposer d'une

³⁶ R. A. Souza, J. A. Kilner, *Solid State Ionics*, 106 (1998) 175.

³⁷ T. Ishigaki, S. Yamuchi, K. Kishio, J. Mizusaki, K. Fueki, *J. Solid State Chem.*, 73 (1988) 179.

³⁸ J. Mizusaki, J. A. Kilner, *Solid State Ionics*, 106 (1998) 175.

³⁹ K. Hilpert, R. W. Steinbrech, F. Boroomand, E. Wessel, F. Meschke, A. Zuev, O. Teller, H. Nickel, L. Singheiser, *Solid State Ionics*, 23 (2003) 3009.

concentration en alcalino terreux suffisamment importante pour assurer une bonne conductivité ionique au sein du solide.

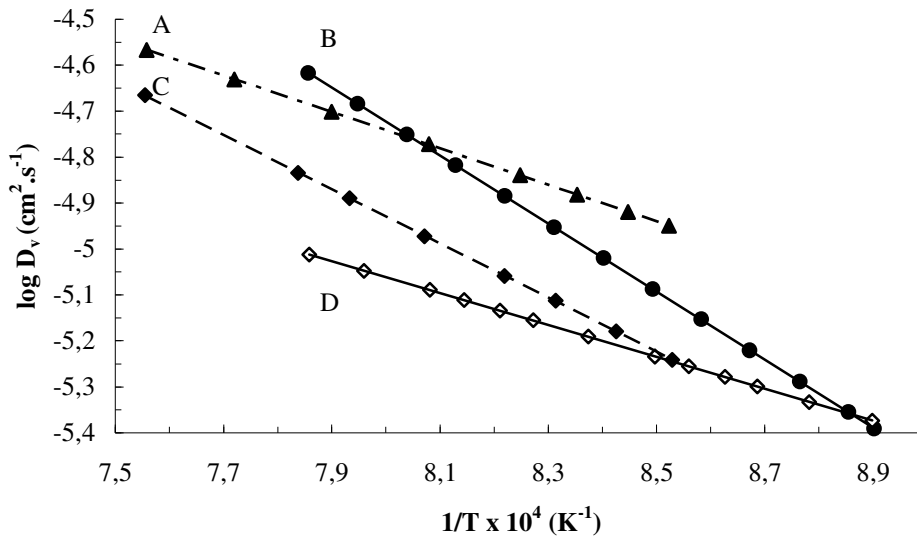


Figure II-12 : Coefficient de diffusion des lacunes d'oxygène en fonction de la température pour des composés de type $La_{1-x}Sr_xBO_3$.

A- $La_{0,7}Sr_{0,3}CrO_3$ ^[40], B- $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$ ^[41], C- $La_{0,75}Sr_{0,25}FeO_3$ ^[42], D- $La_{0,9}Sr_{0,1}CoO_3$ ^[42].

II.3. Effet du dopage sur le coefficient d'expansion thermique

Pour que deux matériaux céramiques puissent rester adhérents tout au long d'un cycle thermique, ils doivent avoir un coefficient de dilatation proche l'un de l'autre. Dans une cellule de pile à combustible $La_{1-x}Sr_xCrO_{3\pm\delta}$ va être en contact avec la zircone dopée à l'yttrium dont le coefficient de dilatation thermique est de $10,5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ à 1000°C ^[43].

Une étude du coefficient d'expansion thermique (noté : C.E.T) en fonction du taux de substitution x a été effectuée par H. Hayashi *et al.*^[44] (Figure II-13). Quelle que soit la valeur de x , le C.E.T augmente de façon linéaire au dessus de 330°C . Pour $LaCrO_3$ et $La_{0,9}Sr_{0,1}CrO_3$ une variation importante est observée en raison de la transition orthombique \rightarrow rhomboédrique, vers 250°C et 30°C respectivement. Le dopage en Sr permet de modifier le domaine de température dans lequel a lieu cette transition ainsi que l'importance prise par celle-ci. A titre d'exemple, à température ambiante, le composé de formule $La_{0,9}Sr_{0,1}CrO_{3\pm\delta}$ se caractérise par une structure orthorhombique avec des traces de structure rhomboédrique^[45]. Pour $x = 0,2$ cette transition n'est plus visible.

⁴⁰ I. Yasuda, M. Hishinuma, J. Solid State Chem., 115 (1995) 152.

⁴¹ I. Yasuda, M. Hishinuma, in : T. Ramanarayanan, W. L. Worrell, H. L. Tuller (Ed.), Proceedings of the 2nd International Symposium on Ionic and Mixed Conducting Ceramics, Pennington, NJ, 1994, p. 209.

⁴² J. Mizusaki, Solid State Ionics, 52 (1992) 79.

⁴³ A. Mackor, T. P. M. Koster, J. G. Kraaijkamp, J. Gerresten, in : F. Grosz, P. Zeglers, C. C. Singhal, O. Yamamoto (Eds.), Proceedings 2nd International Symposium on SOFC, Athens, 1991, p.463.

⁴⁴ H. Hayashi, M. Watanabe, M. Ohuchida, H. Inaba, Y. Hiei, T. Yamamoto, M. Mori, Solid State Ionics, 144 (2001) 301.

⁴⁵ J. L. Henry, G. G. Thompson, Ceram. Bull., 55 (1976) 81.

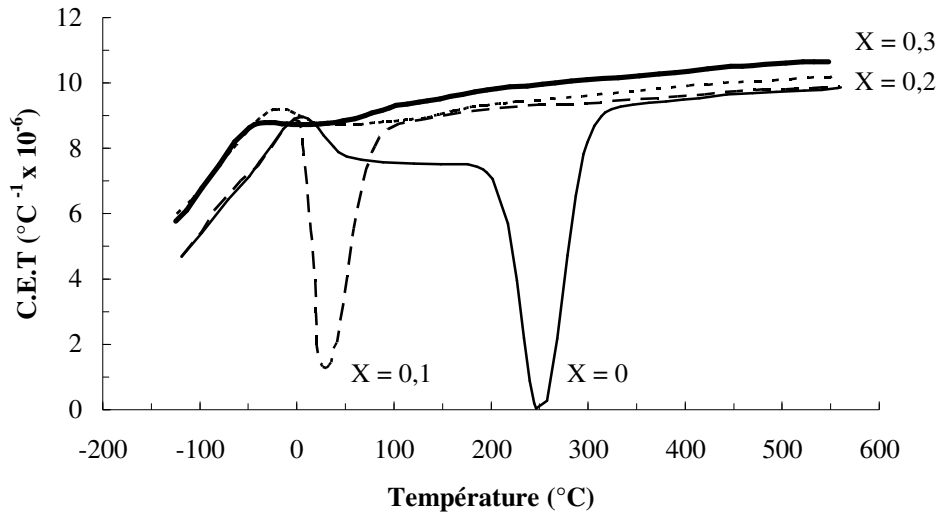


Figure II-13 : Coefficient d'expansion thermique du $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3\pm\delta}$ en fonction du taux de substitution en Sr^{44} .

Le C.E.T. est assujéti non seulement au taux de substitution en strontium mais aussi à la concentration en défauts d'oxygène (δ) qui dépend fortement de l'atmosphère dans laquelle se trouve le solide. La Figure II-14 montre que le C.E.T. de $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CrO}_{3\pm\delta}$ est plus petit pour $\delta = 0,12$ que pour $\delta = 0$ ou $0,04$ ^[44] dans le domaine sans transition de phase (c'est à dire au dessus de 230°C). L'explication de cette évolution n'est toujours pas bien comprise. Le C.E.T. du composé réduit $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CrO}_{3-\delta}$ ne serait pas seulement affecté par le taux en lacunes d'oxygène mais aussi par la concentration en Cr^{3+} .

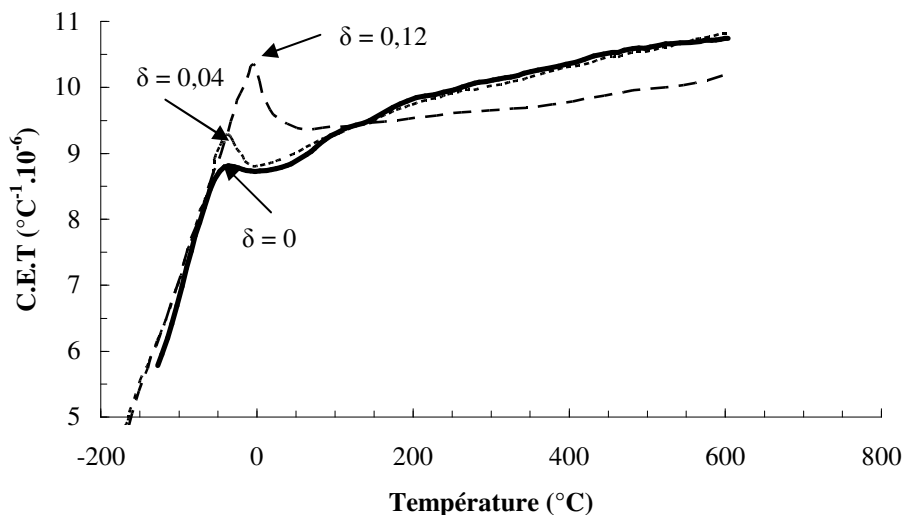


Figure II-14 : Coefficient d'expansion thermique de $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CrO}_{3-\delta}$ en fonction de différents taux de lacunes δ ^[44].

En général, le C.E.T. décroît avec la diminution de la taille de la maille élémentaire pour une même structure cristalline. L'énergie de liaison entre ions, au sein de la structure,

devenant plus forte avec la diminution de la distance inter ionique. Cependant le volume de la maille élémentaire diminue avec le remplacement d'ion La^{3+} par Sr^{2+} qui présente un rayon ionique plus élevé. Armstrong *et al.* [46] expliquent ce changement de taille par une transition des ions Cr^{3+} en Cr^{4+} , ceci ayant un effet plus important sur le volume élémentaire que la substitution du La par le Sr.

En conclusion, le coefficient d'expansion thermique augmente avec l'accroissement du taux de Sr, ce dopage entraînant une diminution de la température de changement de structure du composé. L'atmosphère dans laquelle est placé le solide à base de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3\pm\delta}$ aura une grande importance puisqu'elle agira directement sur la concentration en lacunes d'oxygène. Ces lacunes sont elles mêmes une source de modification du coefficient thermique d'expansion. La composition du composé anodique devra donc être choisie en tenant compte de tous ces facteurs afin qu'il soit le plus proche possible de celui de YSZ.

II.4. Effet catalytique attendu pour $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_{3\pm\delta}$

Les composés de type $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{BO}_{3\pm\delta}$ présentent des propriétés catalytiques intéressantes en ce qui concerne le reformage du toluène [47], du méthane [48] ou du monoxyde de carbone [49, 50]. Cette activité catalytique, qui dépend essentiellement des cations mis en jeu et de la composition de surface, permet d'envisager le reformage interne directement au cœur de pile.

Dans le cas des composés de type $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{BO}_3$, avec $\text{B} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Cr}$ et Y , N. Gunasekaran *et al.* [51] ont montré que les performances électro-catalytiques de ces matériaux sont liées à la concentration, à la nature mais aussi aux degrés d'oxydation de l'élément B. Le rapport $\text{B}/(\text{La} + \text{Sr})$ en surface varie aussi d'un composé à l'autre.

La Figure II-15 montre que ce rapport décroît en suivant l'ordre $\text{Y} > \text{Cr} > \text{Co} > \text{Mn} > \text{Fe}$. Ce résultat doit être mis en relation avec l'activité catalytique des composés vis à vis du méthane à 550°C qui décroît suivant l'ordre $\text{Y} > \text{Fe} > \text{Co} > \text{Mn} > \text{Cr}$.

Ceci confirme que la nature du cation B, ainsi que son état d'oxydation dans les couches superficielles, sont des facteurs importants de l'activité catalytique du composé.

⁴⁶ T. R. Armstrong, J. W. Stevenson, L. R. Pederson, P. E. Raney, *J. Electrochem. Soc.*, 140 (1996) 2919.

⁴⁷ J. Liang, H. Weng, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32 (1989) 893.

⁴⁸ N. Gunasekaran, S. Rajadurai, J. J. Carberry, N. Bakshi, C. B. Alcock, *Solid State Ionics*, 81 (1995) 243.

⁴⁹ K. Tabata, I. Matsumoto, S. Kohiki, *J. Mat. Sci.*, 22 (1987) 1882.

⁵⁰ A. Wörner, C. Fridrich, R. Tamme, *Applied Catal. A*, 245 (2003) 1.

⁵¹ N. Gunasekaran, N. Bakshi, C. B. Alcock, J. J. Carberry, *Solid State Ionics*, 83 (1996) 145.

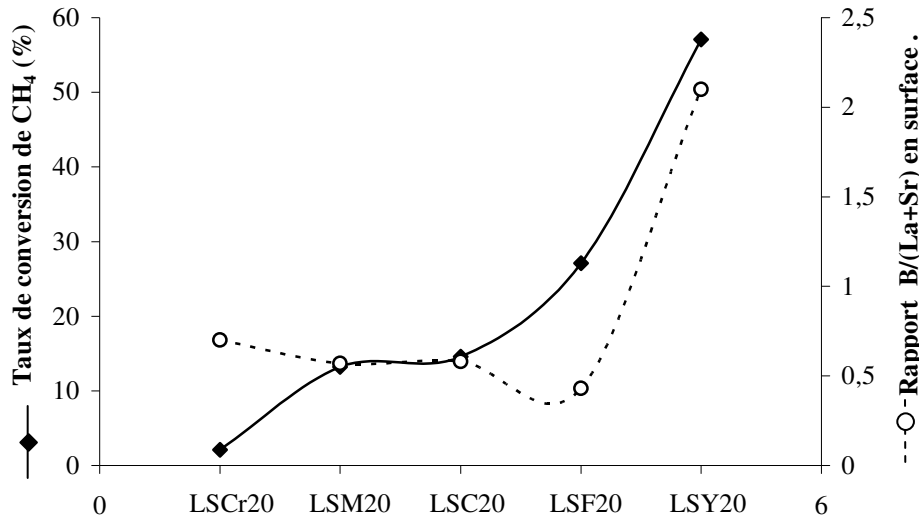
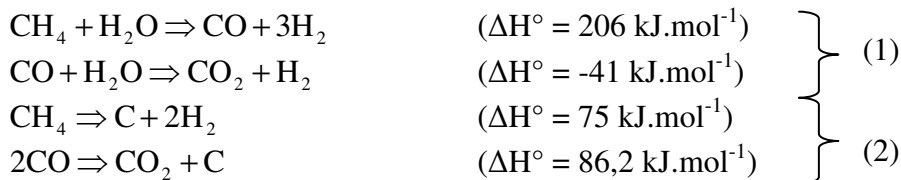


Figure II-15 : Evaluation du taux de conversion du méthane à 550°C et du rapport $B/(La+Sr)$ pour différents composés de type $La_{0,8}Sr_{0,2}BO_3$, avec $B = Cr$ (LSCr20), Mn (LSM20), Co (LSC20), Fe (LSF20) et Y (LSY20) ^[51].

Au vu de ces résultats, il est primordial de connaître la composition de surface du composé étudié mais surtout d'envisager un dopage des sites B par un élément présentant des propriétés catalytiques plus intéressantes que le Chrome. Les métaux nobles comme le platine, le rhénium et plus particulièrement le ruthénium présentent les propriétés recherchées.

Le ruthénium est attractif car il présente une faible sensibilité au dépôt de carbone qui a tendance à se former lors du craquage interne de CH_4 . Le cermet NiO/YSZ, utilisé actuellement comme composé anodique, reste un très bon catalyseur de reformage du méthane et d'oxydation de l'hydrogène. Néanmoins, l'utilisation de ce composé est limitée par sa sensibilité au dépôt de carbone. Cette sensibilité entraîne une "désactivation" des sites de catalyses et nécessite l'adjonction d'une grande quantité de vapeur d'eau (technique dite de vapo-reformage) ou encore l'introduction de cycle thermique sous oxygène pour favoriser la formation de CO_2 .

L'addition de vapeur d'eau permet de privilégier les réactions de vapo-reformage et gaz à l'eau (1) aux réactions de crackage et de Boudouard (2) :



Ainsi le reformage interne peut être envisagé directement du côté anodique. Ce procédé assure un meilleur échange de chaleur, comparé à l'utilisation d'un reformeur

externe. En effet, la réaction de reformage, endothermique, et la réaction de combinaison électrochimique, fortement exothermique, ont lieu au cœur de pile. Le tout est réalisé avec une quantité d'eau nettement moins importante que pour une anode classique (cermet NiO/YSZ).

L'activité catalytique du ruthénium a déjà été étudiée par Suzuki *et al.* [52] ainsi que par Vernoux *et al.* [53] essentiellement sous forme de cermet avec des composés tels que YSZ, TiO₂ et LaCrO₃. Le cermet constitué avec YSZ donne un taux de conversion de 81% pour un mélange gazeux vapeur/méthane à 700°C. En utilisant le TiO₂ et LaCrO₃ un taux de conversion de 100% est atteint. De plus, à 800°C ces deux derniers cermets restent insensibles au dépôt de carbone durant plusieurs semaines.

L'insertion du Ru au sein du La_{1-x}Sr_xCrO_{3±δ} se fait en substitution des ions chrome comme le montrent les rayons atomiques (Tableau II-2) et l'impose la première loi de Pauling. Cette loi a pour conséquence le passage à une coordinence plus faible dès que le rayon du cation devient plus petit que le rayon de la cavité définie par le polyèdre d'anions qui l'entoure. Le cation ne pouvant pas "flotter" à l'intérieur de cette cavité, le composé aura donc une formule du type La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}Ru_yO_{3±δ}.

	Sr ²⁺	La ³⁺	Ru ³⁺	Ru ⁴⁺	Cr ³⁺	Cr ⁴⁺
Rayon ionique (Å)	1,18	1,032	0,68	0,62	0,615	0,55

Tableau II-2 : Rayons ioniques des cations dans le composé La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}Ru_yO_{3±δ}.

La stabilisation du Ru au sein de la structure pérovskite est réalisée grâce au Sr [54]. Le Ru est présent sous forme tétravalente et ne subit pas de changement de degrés d'oxydation sous atmosphère réductrice contrairement au Cr. P. Vernoux [55] a montré que l'absence de Sr dans un composé du type LaCr_{0,95}Ru_{0,05}O₃ entraîne, a contrario, une réduction réversible du Ru au sein de la structure.

La Figure II-16 [56] présente le taux de conversion du CH₄ en fonction du rapport P_{H₂O}/P_{CH₄} (noté : r), pour des composés de formule La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{0,95}Ru_{0,05}O₃

⁵² M. Suzuki, H. Sasaki, S. Otsoshi, M. Ippomatsu, in : F. Grosz, P. Zegers, S. C. Singhal, O. Yamamoto (Eds.), *Proceedings 2nd International Symposium on SOFC, Athens, 1991*, p.323.

⁵³ P. Vernoux, J. Guindet, E. Gehain, M. Kleitz, in : U. Stimming, S. C. Singhal, H. Tagawa, W. Lenhert (Eds.), *Proceedings of the 5th International Symposium SOFC Forum, The Electrochemical Proceedings Series, Vol. 97-40, Pennington, 1997*, p.219.

⁵⁴ A. L. Sauvet, J. Fouletier, F. Gaillard, M. Primet, *J. Catal.*, 209 (2002) 25.

⁵⁵ P. Vernoux, "Reformage interne progressif du méthane dans les piles à combustible à oxyde solide", Thèse INPG Grenoble, France, 1998.

⁵⁶ A. L. Sauvet, J. Fouletier, *J. Power Sources*, 101 (2001) 259.

(notée : LS20Ru5), $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Cr}_{0,98}\text{Ru}_{0,02}\text{O}_3$ (notée : LS20Ru2) et $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Cr}_{0,95}\text{Ru}_{0,05}\text{O}_3$ (notée : LS30Ru5).

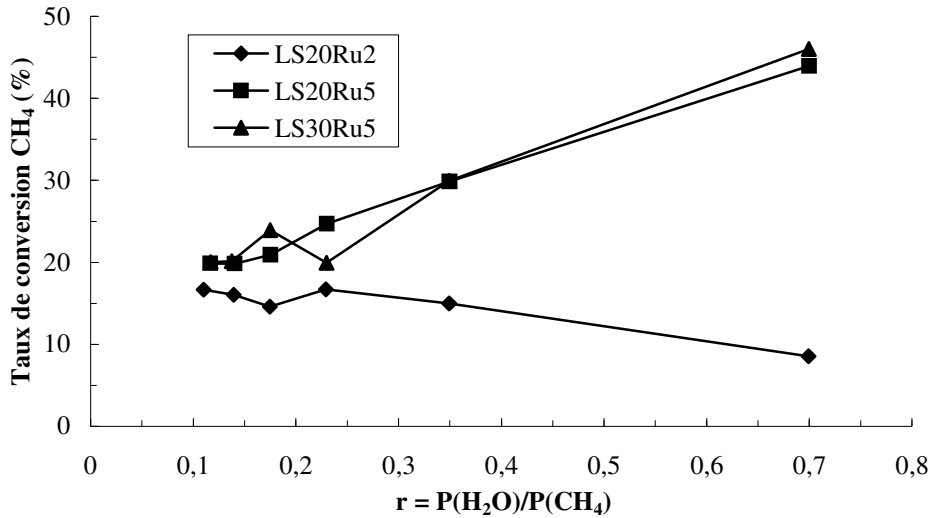


Figure II-16 : Taux de conversion du CH_4 en fonction du rapport $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{CH}_4}$ (noté : r) à 850°C [56].

Les résultats présentés mettent en avant deux points importants :

- l'activité catalytique du composé dépend de la concentration en Ru. Avec 2% de Ru, l'activité catalytique est modérée mais est favorisée lorsque le rapport r est petit (courbe LS20Ru2). Pour une teneur de 5% en Ru (LS20Ru5), une forte valeur de r privilégie la conversion du méthane. Le taux de conversion passe en effet de 20% pour $r = 0,1$ à 45% pour $r = 0,7$;

- le taux de strontium n'est pas prépondérant sur l'activité catalytique du composé. Les composés LS20Ru5 et LS30Ru5, contenant respectivement 20% et 30% de Sr, suivent la même évolution en fonction du ratio r .

Il est important de remarquer, dans ces trois cas de figure présentés, qu'aucune déposition de carbone n'a été détectée et qu'il n'y a aucune dégradation de l'activité catalytique après 200 heures de test.

La température est un des facteurs qui influence la catalyse. Une augmentation de celle-ci améliore distinctement le taux de conversion. Il double lorsque la température passe de 700°C à 850°C (Figure II-17).

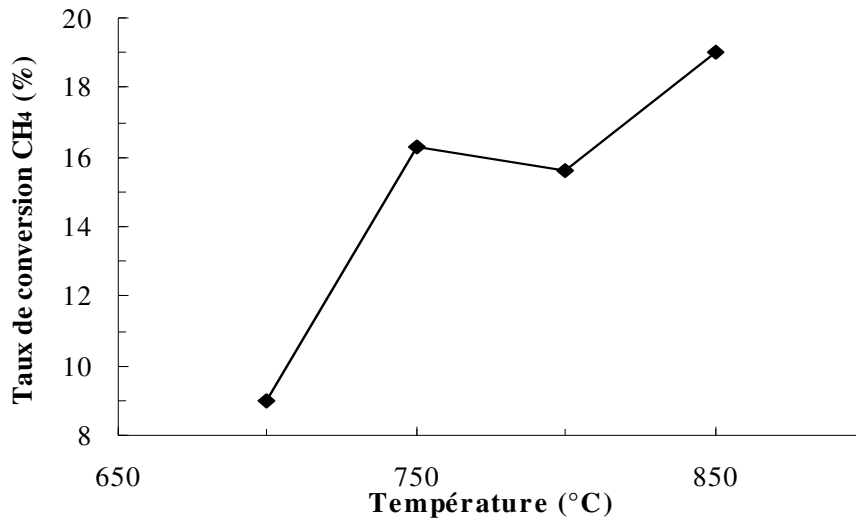


Figure II-17 : Taux de conversion du CH₄ en fonction de la température pour $P_{H_2O}/P_{CH_4} = 0,175$ [56].

III. Conclusion sur le choix du composé anodique :



Au vu des études qui ont été réalisées, les matériaux de type pérovskite, à base de La, Sr, Cr et Ru, présentent les propriétés requises comme anode de pile à combustible à température intermédiaire de fonctionnement. Ils présentent en effet une bonne conductivité tant électrique que ionique et restent stables en milieu réducteur si la composition est correctement ajustée.

Plus particulièrement, le chromite de lanthane dopé présente des caractéristiques intéressantes. Un ajout de strontium, en site A, lui permet d'augmenter, d'une part, sa conductivité ionique, par la création de lacunes d'oxygène, et, d'autre part, sa conductivité électrique, par la création de chrome tétravalent. Cet élément permet également d'ajuster le coefficient de dilatation pour qu'il soit au plus proche de celui de la zircone yttrée. Le dopage au ruthénium en site B, apporte quant à lui, une activité catalytique renforcée permettant de réaliser du reformage d'hydrogène directement au cœur de pile. Dans la suite de cette étude, la composition $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,93}\text{Ru}_{0,07}\text{O}_{3\pm\delta}$, qui présente toutes les caractéristiques recherchées d'un bon composé anodique, sera retenue.

PARTIE II : PRÉSENTATION DE L'ÉLECTROLYTE, LA ZIRCONNE DOPÉE À L'YTTRIUM

La zirconne cubique stabilisée et plus particulièrement la zirconne yttrée (YSZ pour Ytria Stabilised Zirconia) reste l'électrolyte le plus couramment employé dans les piles SOFC. Bien que d'autres composés, comme BaCeO_3 ^[57] (conducteur protonique), LaGaO_3 ^[58] ou CeO_2 dopée ^[59, 60, 61] aient été proposés pour la remplacer, elle possède de nombreux avantages que n'ont pas ses concurrents.

Les caractéristiques essentielles de la zirconne yttrée, qui expliquent sa large utilisation, sont :

- une bonne stabilité chimique tant en milieu oxydant que réducteur ^[62]. Cette caractéristique est importante. Le rôle de l'électrolyte est d'acheminer les ions oxydes (O^{2-}) de la cathode, milieu oxydant, vers l'anode, milieu réducteur. Le tout s'effectue à une température élevée : de 800°C pour les piles à température intermédiaire de fonctionnement (ITSOFC) à 1000°C pour les piles dites classiques (SOFC).

- une bonne conductivité ionique, ce qui permet de l'utiliser en tant que détecteur, élément de pompe à oxygène, réacteur électrochimique et électrolyte. Cette conductivité ionique s'accompagne d'une faible conductivité électronique indispensable pour jouer son rôle. L'électrolyte se doit de forcer les électrons, générés lors de la réaction électrochimique à l'anode, à passer par un circuit extérieur, créant un courant continu, et non à se rendre directement de l'anode à la cathode.

Cette partie traite de la zirconne, dopée ou non, tant sur le plan structural que sur le plan de ses propriétés de conductivité ionique. Un chapitre sera consacré à la réactivité la plus souvent rencontrée entre cet électrolyte et les électrodes (anode et/ou cathode) à oxydes mixtes de type pérovskite.

⁵⁷ T. Schoder, F. Krug, W. Schilling, *Solid State Ionics*, 97 (1997) 369.

⁵⁸ T. Yamada, Y. Hiei, T. Akbay, T. Ishihara, Y. Takita, *Solid State Ionics*, 113 (1998) 253.

⁵⁹ N. M. Sammes, Z. Cai, *Solid State Ionics*, 100 (1997) 39.

⁶⁰ J. G. Li, T. Ikegami, T. Mori, *Acta Materialia*, 52 (2004) 2221.

⁶¹ H. Z. Song, H. B. Wang, S. W. Zha, D. K. Peng, G. Y. Meng, *Solid State Ionics*, 156 (2003) 249.

⁶² C. Laberty-Robert, F. Ansart, C. Deloget, M. Gaudon, A. Rousset, *Mater. Res. Bull.*, 36 (2001) 2083.

I. Présentation de la zircone pure : propriétés cristallographiques

De nombreux conducteurs ioniques oxydes cristallisent dans la structure cubique type fluorine : la zircone (ZrO_2), la cériine (CeO_2), la thorie (ThO_2) ... La cériine et la thorie ont une structure fluorine stable de la température ambiante au point de fusion. Ce n'est pas le cas de la zircone pure. Sous des conditions de pression normale, la zircone présente une structure cristalline de type monoclinique à température ambiante. En la chauffant, elle passe d'une structure quadratique ($1170^\circ C$) à une structure cubique ($2370^\circ C$). La phase cubique reste stable jusqu'à la fusion de la zircone ($2680^\circ C$).

Ces changements de phase sont réversibles au refroidissement, bien que le passage de quadratique à monoclinique intervienne à plus basse température ^[63] ($\approx 950-1000^\circ C$) faisant apparaître un phénomène d'hystérésis thermique.

La Figure II-18 ^[64] donne les caractéristiques des différentes phases ainsi que leurs températures de transitions.

- monoclinique, en dessous de $1170^\circ C$ ($P2_1/c$)

$a = 5,1507 \text{ \AA}$, $b = 5,2028 \text{ \AA}$, $c = 5,3156 \text{ \AA}$, $\beta = 99,91^\circ$ et $\rho = 5830 \text{ kg.m}^{-3}$ ^[65]

- quadratique, entre $1170^\circ C$ et $2370^\circ C$ ($P4_2/nmc$)

$a = 5,074 \text{ \AA}$, $c = 5,188 \text{ \AA}$, $\beta = 90^\circ$ et $\rho = 6100 \text{ kg.m}^{-3}$ ^[66]

- cubique, entre $2370^\circ C$ et $2680^\circ C$ ($Fm3m$)

$a = 5,117 \text{ \AA}$ et $\rho = 6090 \text{ kg.m}^{-3}$

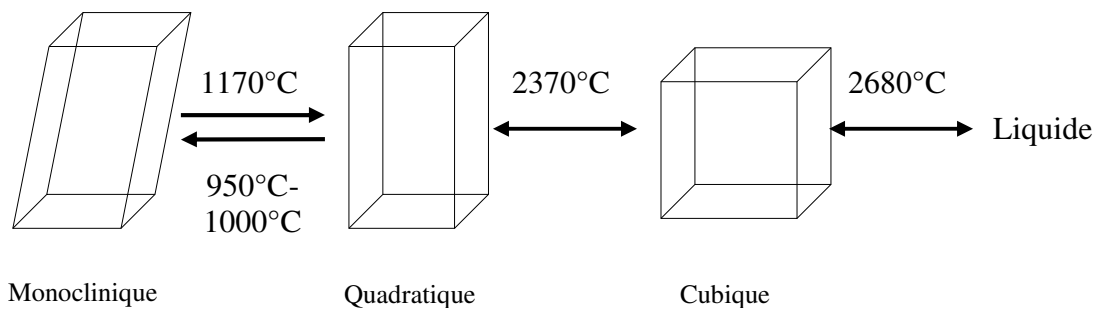


Figure II-18 : Caractéristiques structurales des différentes phases de la zircone pure (ZrO_2) ; accompagnées de leurs représentations schématiques ^[64].

⁶³ S. P. S. Badwal, *Solid State Ionics*, 52 (1992) 23.

⁶⁴ E. H. Kisi, C. J. Howard, *Key Engineering Mat.*, 1 (1998) 153.

⁶⁵ C. J. Howard, R. J. Hill, *Acta Crystallogr.*, B44 (1988) 116.

⁶⁶ S. M. Lang, *J. Am. Ceram. Soc.*, 47 (1964) 641.

Ces structures sont toujours basées sur celle de la fluorine. La forme cubique haute température évolue vers les variétés quadratique et monoclinique par une déformation de plus en plus importante de sa structure ^[67] qui entraîne une modification des longueurs de liaison ^[68]. Suivant la règle semi-empirique de Pauling, le rapport des rayons ioniques dans la zirconne pure devient trop petit pour conserver une coordinence 8 mais convient parfaitement à une coordinence 6 ^[69].

La transformation quadratique → monoclinique a longtemps constitué un blocage pour les céramistes. Elle s'accompagne d'une forte augmentation de volume, entre 2% et 5%, ce qui complique la réalisation de pièces en zirconne pure.

De plus, la dilatation thermique est fortement anisotrope, les paramètres de réseau subissent donc un changement brutal. Cette transformation est de nature martensitique : transformation displacive. Elle s'effectue donc sans diffusion grâce au mouvement simultané d'un grand nombre d'atomes par cisaillement de la maille.

Certaines observations font état de la stabilisation de la phase cubique de la zirconne pure non stoechiométrique en oxygène à plus basse température ; 1525°C au lieu de 2377°C. Ceci serait dû à la distorsion ayant lieu autour des lacunes d'oxygène ^[70]. L'ajout de cations divalents ou trivalents permet également la stabilisation de la phase cubique à température ambiante grâce à la création de lacunes d'oxygène.

II. Stabilisation de la zirconne cubique par dopage

De nombreux oxydes métalliques (comme : MO et M₂O₃) stabilisent la phase cubique et quadratique haute température de la zirconne à température ambiante en formant une solution solide avec ZrO₂. Les cations métalliques se substituent, dans le réseau, aux Zr⁴⁺ entraînant ainsi la formation de lacunes anioniques pour le maintien de l'équilibre des charges. Ceci confère à la structure davantage d'espace stabilisant ainsi une solution solide cubique.

La gamme de composition structurale entre quadratique et cubique dépend, dans ce cas, de la température, de la concentration en élément dopant mais aussi de la nature de cet élément. Les systèmes les plus étudiés sont ceux stabilisés par CaO, MgO, Sc₂O₃, Y₂O₃ bien qu'il soit possible de doper la zirconne avec de nombreux oxydes de terre rare (Yb₂O₃, Nd₂O₃, Sm₂O₃, ...) ^[71].

⁶⁷ A. Methivier, "Etude expérimentale et théorique de l'évolution texturale et structurale de poudres de zirconne pure et dopées", Thèse Université de Saint Etienne, France, 1992.

⁶⁸ G. Tauffer, *Acta Cryst.* 15 (1962) 1187.

⁶⁹ R. D. Shanon, *Acta Cryst.*, A32 (1976) 751.

⁷⁰ S. Fabris, A. T. Paxton, M. W. Finnis, *Acta Mat.*, 50 (2002) 5171.

⁷¹ T. H. Etsell, S. N. Flengas, *Chem. Rev.*, 70 (1970) 339.

Dans une pile SOFC, le dopant le plus couramment utilisé est l'oxyde d'yttrium (Y_2O_3) ; celui-ci permet d'obtenir deux effets particulièrement intéressants :

- la stabilisation de la structure cubique de l'ambiante au point de fusion, évitant ainsi toute déformation mécanique ;

- l'amélioration des propriétés de transport ionique, notamment en ce qui concerne les ions oxygène, par création de lacunes.

II.1. Etude du système ZrO_2 - Y_2O_3

Le diagramme de phase du système ZrO_2 - Y_2O_3 a été largement étudié et donne lieu à des résultats contradictoires exposés par différents auteurs [72, 73, 74]. Ces désaccords sont attribués aux états métastables très variés qui sont principalement dûs à la faible vitesse de diffusion des cations et à la difficulté de réaliser les expériences.

Néanmoins, celui proposé par L. Li *et al.* [75] (Figure II-19) semble le plus abouti et a été confirmé par M. Chen *et al.* [76]. Il met en avant que la structure cubique peut être conservée, à température ambiante, à partir d'une concentration variant entre 8% et 10% de Y_2O_3 .

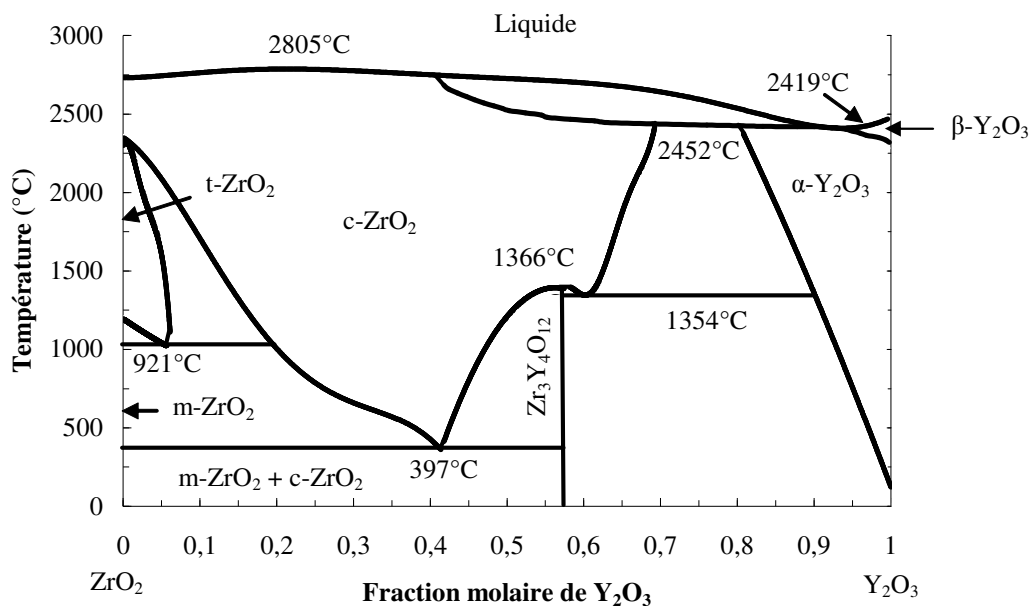


Figure II-19 : Diagramme de phase du système ZrO_2 - Y_2O_3 [75],
 m - ZrO_2 → Zirconite monoclinique, t - ZrO_2 → Zirconite quadratique, c - ZrO_2 → Zirconite cubique.

⁷² K. K. Srivastava, R. N. Patil, *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, 73 (1974) 85.

⁷³ C. Pascual, P. Duran, *J. Am. Ceram. Soc.*, 66 (1984) 23.

⁷⁴ M. Hillert, T. Sakuma, *Acta Metall. Mater.*, 39 (1991) 1111.

⁷⁵ L. Li, O. V. D. Biest, P. L. Wang, J. Vleugels, W. W. Chen, S. G. Huang, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21 (2001) 2903.

⁷⁶ M. Chen, B. Hallstedt, L. J. Gauckler, *Solid State Ionics*, 170 (2004) 255.

La zirconne cubique obtenue par ce dopage (notée : YSZ) adopte une structure analogue à celle de la fluorine de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$. Dans cette structure, si les cations occupent la position 000 les anions sont en positions $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$.

Les sites des cations sont occupés aléatoirement par les atomes Zr^{4+} et Y^{3+} . La formule donnant le paramètre cristallin du réseau a été établie par H. G. Scott ^[77] : $a(\text{nm}) = 0,51159 + 0,01547 * y$, avec y fraction molaire de $YO_{1,5}$ et $0,12 \leq y \leq 0,25$.

II.2. Conductivité ionique de la zirconne yttrée

L'ajout de dopant améliore considérablement la conductivité ionique de la zirconne pure. La Figure II-20 ^[78] donne une comparaison de la conductivité ionique obtenue avec différents oxydes dopants. La zirconne stabilisée à l'yttrium ne possède pas la meilleure conductivité ionique. Néanmoins, elle a été très tôt employée comme électrolyte dans les premières piles à combustible haute température mises au point par E. Baur et H. Z. Preiss en 1937 ^[79]. De plus, pour des raisons techniques et économiques elle est difficilement remplaçable.

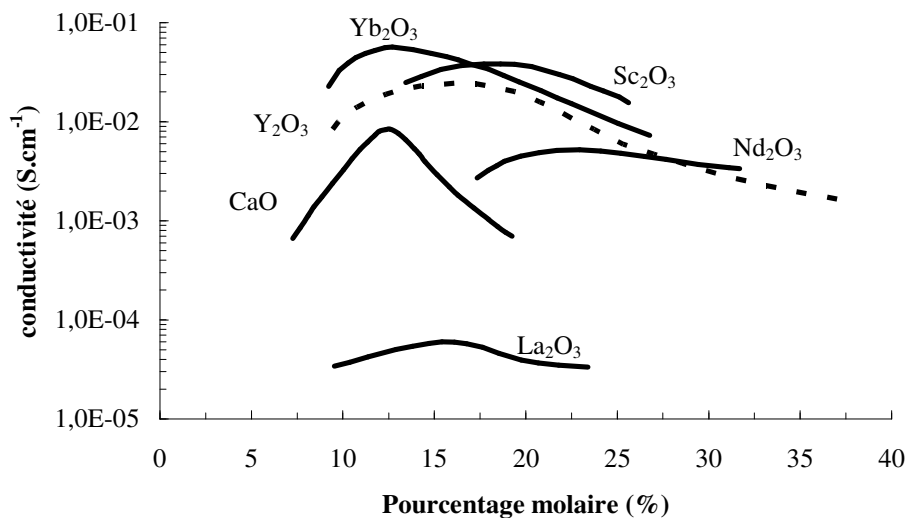


Figure II-20 : Variation de la conductivité ionique de la zirconne stabilisée au moyen de différents oxydes dopants de type M_2O_3 et MO à $800^\circ C$ ^[78].

La différence de conductivité ionique observée entre ces dopants est due au blocage stérique induit par la taille du cation substituant. Une taille de cation élevée bloque le déplacement des lacunes anioniques ^[80].

⁷⁷ H. G. Scott, *J. Mater. Sci.*, 72 (1977)311.

⁷⁸ A. Kvist, in : *Physics of Electrolytes*, Vol. 1, ed. J. Hladik (Academic Press, London, 1972) p. 319.

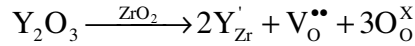
⁷⁹ E. Bauer, H. Z. Preiss, *Z. Elektrochem*, 43 (1937) 727.

⁸⁰ R. J. Stafford, S. J. Rothman, J. L. Routbort, *Solid State Ionics*, 37 (1989) 67.

Les observations effectuées sur la conductivité sont donc conformes à la théorie puisque : $r_{\text{Nd}^{3+}} = 1,12 \text{ \AA} > r_{\text{Y}^{3+}} = 1,015 \text{ \AA} > r_{\text{Yb}^{3+}} = 0,98 \text{ \AA}$.

II.2.1. Influence de la teneur en Y_2O_3

L'incorporation de cations Y^{3+} en substitution sur des sites de zirconium se traduit par la réaction chimique suivante, en notation de Krüger et Vink :



Les équations relatives aux équilibres concernant les défauts majoritaires dans la zirconite ainsi que la condition d'électronneutralité permettent d'obtenir les diverses concentrations des défauts en fonction de la pression d'oxygène ^[81] (Figure II-21). Quatre régions sont ainsi mises en évidence.

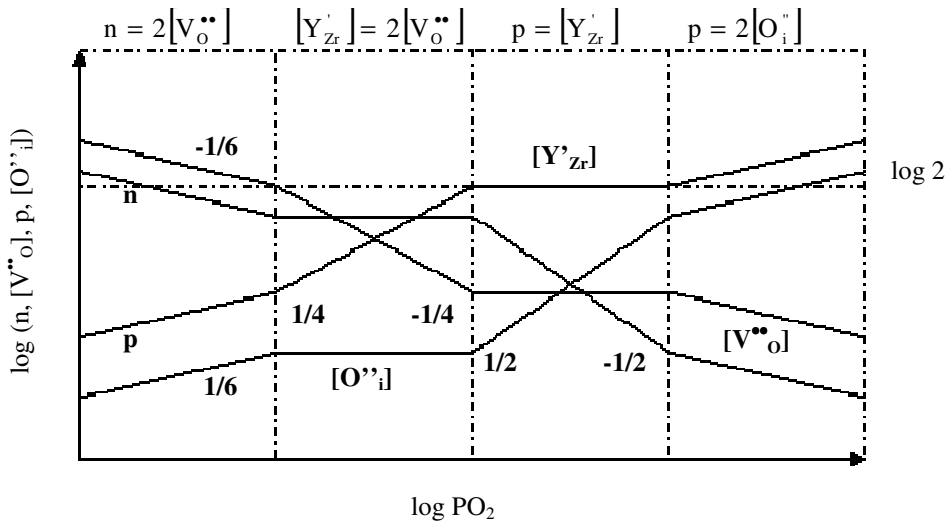


Figure II-21 : Diagramme théorique des défauts majoritaires de YSZ en fonction de la pression d'oxygène ^[81].

Dans le domaine des faibles pressions partielles d'oxygène, les lacunes d'oxygène et les électrons libres prédominent, leurs concentration s'accroît avec la diminution de la pression d'oxygène (notée : PO_2).

Lorsque la pression partielle en oxygène augmente, les défauts ioniques deviennent prédominants, la concentration de lacunes d'oxygène est fixée par le taux de dopant devenant indépendant de PO_2 .

Pour des pressions d'oxygène plus élevées, la charge sur le cation dopant est compensée par des trous dont la concentration est indépendante de PO_2 . Enfin, sous forte pression d'oxygène, les défauts majoritaires sont les oxygènes interstitiels et les trous positifs dont la concentration augmente avec la pression.

⁸¹ M. Filal, "Conductivité ionique de la zirconite yttrée : rôle de la microstructure et effet composite", Thèse Amiens, France, 1994.

Le domaine de fonctionnement des piles à combustible SOFC est celui où la concentration en lacunes anioniques, $V_O^{\bullet\bullet}$, est indépendante de la pression d'oxygène.

S. P. S. Badwal^[82] a montré que la conductivité ionique de la zircone stabilisée est directement dépendante de la concentration en élément dopant (Figure II-22). Il est intéressant de constater que le maximum de conductivité est souvent voisin de la concentration permettant de stabiliser la phase cubique^[83].

II.2.2. Influence de la température et de la pression partielle d'oxygène

Une diminution de la température conduit à une baisse de la conductivité ionique (Figure II-22). Ceci s'explique par une diffusion beaucoup moins rapide des ions O^{2-} au sein de l'électrolyte, conséquence directe de la loi de diffusion de Fick :

Par contre, à haute température la conductivité devient indépendante de la pression partielle en oxygène^[84] (Figure II-23).

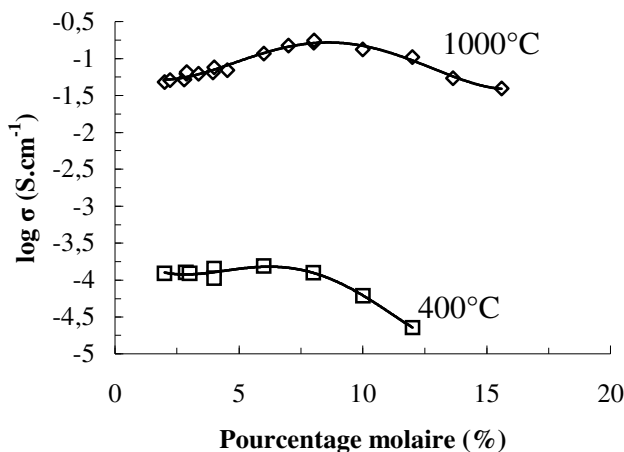


Figure II-22 : Variation de la conductivité ionique en fonction de la concentration en élément dopant et de la température^[82].

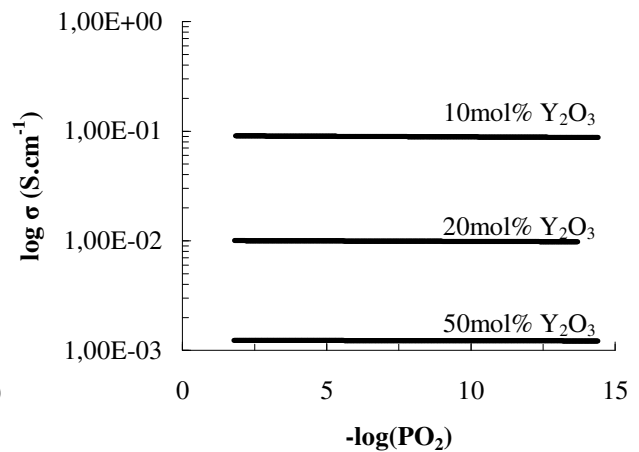


Figure II-23 : Variation de la conductivité ionique en fonction de PO_2 à $1000^\circ C$ pour différents teneurs en yttrium^[84].

Un des points important influençant la conductivité ionique est la microstructure. Il a été démontré qu'un électrolyte dense, avec une taille de grains appropriée, possède une meilleure conductivité^[85]. Ceci entre parfaitement dans le rôle de l'électrolyte dont la densité a aussi pour rôle d'assurer l'étanchéité gazeuse entre les compartiments anodique et cathodique.

⁸² S. P. S. Badwal, *Solid State Ionics*, 52 (1992) 23.

⁸³ E. C. Subbrao, in : *Zirconia an overview, Science and technologie of zirconia*, 1981.

⁸⁴ W. D. Kingery, I. Pappis, *J. Am. Ceram. Soc.*, 42 (1959) 393.

⁸⁵ X. J. Chen, K. A. Khor, S. H. Chan, L. G. Yu, *Mat. Sc. Eng. A*, A335 (2002) 246.

III. Réactivité entre les matériaux de type ABO_3 et YSZ

Maintenant que le composé électrolytique a été défini, il convient de connaître quels sont les problèmes les plus fréquemment rencontrés par l'association entre YSZ et ABO_3 . Dans le cas de $La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}Ru_yO_{3\pm\delta}$, ils peuvent être de deux natures :

- l'interdiffusion des éléments de l'anode dans l'électrolyte ;
- la formation de phases parasites, pyrochlore $La_2Zr_2O_7$ (notée : LZ) ou pérovskite $SrZrO_3$ (notée : SZ), à l'interface anode/électrolyte.

Ces deux facteurs conduisant à une dégradation des performances de la pile, il est par conséquent important d'en avoir une bonne approche.

III.1. Interdiffusion entre ABO_3 et YSZ

Le lanthane et le strontium ont des coefficients de diffusion voisins l'un de l'autre, au sein de l'électrolyte, quelle que soit la température ^[86] (Figure II-24). Ils sont de l'ordre de $10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 1400°C . Cette vitesse relative de diffusion est à l'origine de la formation des phases LZ et SZ.

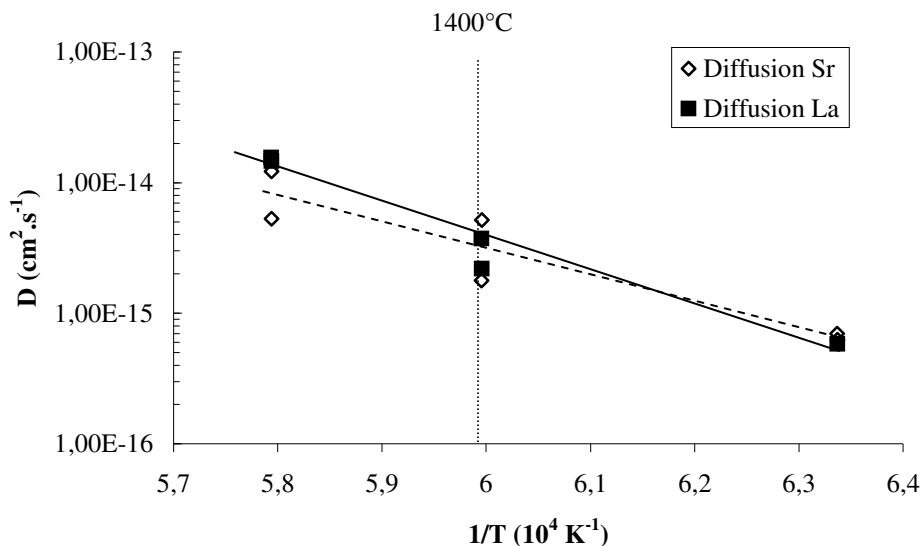


Figure II-24 : Evolution du coefficient de diffusion du La et du Sr dans la zircone cubique stabilisée à 10,2% de Y_2O_3 ^[86].

Pour le Cr les données sont peu nombreuses mais il semblerait que la diffusion de cet élément soit peu importante et puisse être considérée comme négligeable. Y. K. Lee *et al.* ont

⁸⁶ M. Kilo, G. Borchardt, *Electrochem. Soc.*, 13 (1999) 228.

montré qu'il n'apparaît pas dans la zone de formation des phases LZ et CaZrO_3 lors d'un contact entre YSZ et un composé de formule $(\text{La}, \text{Ca})\text{CrO}_3$ ^[87].

Le ruthénium n'a pas fait l'objet d'étude approfondie en ce qui concerne sa diffusion au sein de la zircone stabilisée.

Concernant la diffusion possible de l'yttrium et du zirconium dans la phase ABO_3 elle peut être considérée comme nulle ^[88]. L'interdiffusion peut donc être considérée comme la diffusion des éléments contenus dans la pérovskite vers YSZ.

III.2. Formation de phases parasites à l'interface anode/électrolyte

La diffusion simultanée de La et de Sr, issus de composé du type $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3\pm\delta}$, vers la zircone stabilisée, conduit à la formation des phases parasites LZ et/ou SZ. L'apparition de ces composés à l'interface électrode/électrolyte se fait de façon spontanée et progresse avec le temps ^[89]. Des calculs d'enthalpie libre de formation de ces phases, à partir des composés d'oxydes purs ^[90], ont montré que ces réactions sont largement favorisées par les conditions de fonctionnement de la pile à combustible et les hautes températures employées pour mettre en forme le cœur de pile.

Néanmoins, l'apparition de ces phases parasites doit être évitée pour ne pas dégrader les performances de la pile. Ces composés possèdent, en effet, un coefficient d'expansion thermique différent de celui de la zircone cubique stabilisée. Ceci risque de causer des problèmes d'adhérence entre les différents éléments de la pile. De plus, leur conductivité électrique est encore plus faible que celle de l'électrolyte ^[91]. A titre d'exemple, $\sigma_{\text{LZ}} = 2.10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ et $\sigma_{\text{YSZ}} = 8,6.10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ ^[92, 93] à 1000°C .

Pour éviter ce phénomène le taux de Sr ainsi que la température de frittage doivent être ajustés au mieux. La Figure II-25 montre que la température maximale de mise en forme ne doit pas dépasser 1200°C pour éviter toute formation de phases parasites, dans le cas d'un composé de type $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$.

⁸⁷ Y. K. Lee, J. W. Park, *Mater. Chem. Phys.*, 45 (1996) 97.

⁸⁸ J. A. M. van Roosmalen, E. H. P. Cordfunke, *Solid State Ionics*, 52 (1992) 303.

⁸⁹ H. Y. Lee, S. M. Oh, *Solid State Ionics*, 90 (1996) 133.

⁹⁰ K. T. Jacob, N. Dasgupta et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 (1998) 1926.

⁹¹ J. A. Labrincha, J. R. Frade, F. M. B. Marques, *J. Mat. Sc.*, 28 (1993) 3809.

⁹² C. Brugnoni, U. Ducati, M. Scagliotti, *Solid State Ionics*, 76 (1995) 177.

⁹³ G. Chiodelli, M. Scagliotti, *Solid State Ionics*, 73 (1994) 265.

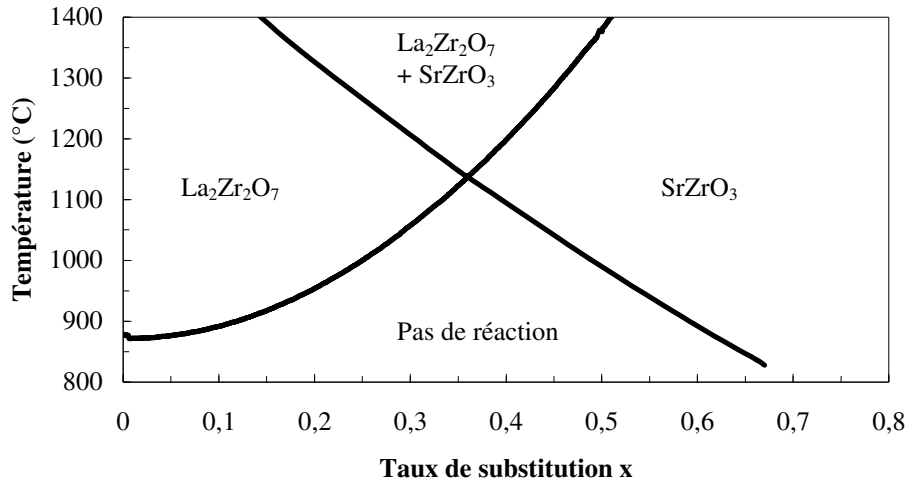


Figure II-25 : Schéma présentant les températures auxquelles ont lieu les réactions entre $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ et ZrO_2 , donnant naissance à LZ et SZ, en fonction de différents taux de substitution (noté : x) du La par le Sr.

L'étude du diagramme de phase $ZrO_2-Cr_2O_3$ ^[94] montre qu'il n'y a pas de composé défini qui pourrait apparaître entre le zirconium et le chrome. Ces deux éléments coexistent sans former de nouvelles phases quelle que soit la température. Le Cr_2O_3 influence uniquement sur la microstructure de la zircone dopée à l'yttrium.

La même propriété peut être mise en avant pour le Ru. Le mélange Ru-Ni-YSZ a fait l'objet d'une étude approfondie montrant que cet ajout agit uniquement sur les propriétés électrocatalytiques du composé ^[95] sans formation de nouvelles phases.

IV. Conclusion sur l'utilisation de la zircone stabilisée à l'yttrium comme électrolyte de pile ITSOFC

Au vu des nombreux avantages que présente la zircone stabilisée à l'yttrium, ce composé sera employé en tant qu'électrolyte pour les cellules et demi cellules modèles nécessaires à l'étude proposée.

Il conviendra, néanmoins, de bien choisir la température de mise en forme de ces éléments pour éviter tout problème de réaction entre les composés d'électrodes et l'électrolyte.

⁹⁴ D. A. Jerbtsov, G. G. Mikhailov, S. V. Sverdina, *Ceram. Intern.*, 27 (2001) 247.

⁹⁵ T. Takeguchi, R. Kikuchi, T. Yano, K. Eguchi, K. Murata, *Catal. Today*, 84 (2003) 217.

PARTIE III : CONCLUSION

Cette étude bibliographique a permis de mettre en avant les propriétés intéressantes d'un nouveau composé anodique. Le chromite de lanthane strontium dopé au ruthénium, de formule développée $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_{3\pm\delta}$, présente toutes les caractéristiques nécessaires pour remplacer le cermet Ni/YSZ employé jusqu'à présent.

Le dopage en strontium du composé LaCrO_3 permet de s'assurer de la stabilité de ce composé en milieu réducteur à température élevée. De plus, il lui confère un coefficient d'expansion thermique proche de celui de l'électrolyte classique (YSZ) évitant ainsi tout problème de décollement lors des cycles thermiques subis par le cœur de pile.

Les lacunes anioniques introduites améliorent la conductivité ionique. Le changement de degrés d'oxydation de certains ions chrome, qui passent de la valence +III à la valence +IV, assure une amélioration de la conductivité électronique.

L'insertion du ruthénium en faible proportion permet, quant à elle, d'envisager l'utilisation du gaz naturel directement au cœur de pile. Le tout se faisant sans dépôt de carbone et donc sans perte de l'activité catalytique.

Pour la suite de l'étude, la composition suivante est retenue : $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Cr}_{0,93}\text{Ru}_{0,07}\text{O}_{3\pm\delta}$ (notée : LSCrRu). Le taux de Sr présent en site A est choisi de façon à éviter le changement de phase observé sur ce type de composé tout en lui conférant des propriétés de conduction électronique et ionique intéressantes. Pour le Ru, le dopage est fixé à 7% des sites B ce qui permet d'obtenir un taux de conversion de CH_4 élevé.

Une étude de l'électrolyte a montré qu'il convient de prêter une attention particulière, lors de la mise en forme de demi-cellules ou de cellules complètes, aux températures de frittage utilisées. Une élévation de température trop importante conduirait à la formation de phases parasites ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ et/ou SrZrO_3) à l'interface anode /électrolyte détériorant ainsi les performances globales de la pile.

C'est pourquoi la synthèse de l'anode mais aussi de l'électrolyte a été envisagée par voie micro-onde. Le but étant d'obtenir des particules nanométriques dont la température de frittage sera moins élevée. L'obtention et la caractérisation des matériaux d'anode et d'électrolyte par cette voie de synthèse innovante vont faire l'objet du Chapitre III.

Chapitre III : Synthèse de solides pulvérulents nanostructurés et mise en forme de demi-cellules et cellules complètes pour pile ITSOFC

Partie I : Synthèse et caractérisations de produits pulvérulents pour pile à combustible	76
I. La zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ)	77
I.1. Détermination du protocole de synthèse	77
I.2. Structure et composition de la poudre YSZ synthétisée par voie micro-onde	79
I.3. Détermination de la morphologie de YSZ synthétisée par voie micro-onde	83
I.4. Représentation schématique de YSZ synthétisée sous champ micro-onde	86
II Le Chromite de Lanthane Strontium dopé au Ruthénium (LSCrRu)	87
II.1. Détermination du protocole de synthèse	87
II.2. Structure et composition de LSCrRu synthétisé par voie micro-onde	88
II.3. Détermination de la morphologie de LSCrRu synthétisé par voie micro-onde	91
II.4. Représentation schématique de LSCrRu synthétisée sous champ micro-onde	93
III. Conclusion	93
Partie II : Mise en forme de YSZ synthétisé sous champ micro-onde	95
I. Mise en forme par pressage uniaxial	96
II. Mise en forme par coulage en bande	100
II.1. Composition de la suspension	101
II.1.1. Le solvant	101
II.1.2. Le dispersant	101
II.1.3. Le liant	102
II.2. Protocole expérimental appliqué au YSZ synthétisée par micro-onde	103
II.2.1. Réalisation de demi-cellules YSZ-NiO/YSZ (Tosoh)	103
II.2.2. Application du protocole expérimental à la poudre de YSZ synthétisée sous champ micro-onde	105
II.2.3. Modification de la morphologie de la poudre de YSZ synthétisée sous champ micro-onde	106
II.3. Vers un abandon de YSZ micro-onde	108

III. Perspective : le Spark Plasma Sintering (S.P.S.)	108
Partie III : Réalisation de demi-cellules et cellules complètes sur substrat anodique poreux	110
I. Mise en forme du LSCrRu par pressage uniaxial	111
II. Dépôt d'un électrolyte dense sur substrat de LSCrRu poreux	114
II.1. Principe de la pulvérisation cathodique magnétron	114
II.1.1. Le système magnétron	115
II.1.2. La copulvérisation	117
II.2. Réalisation de dépôt dense de YSZ par pulvérisation cathodique magnétron	117
II.2.1. Détermination des conditions expérimentales	118
II.2.1.1. Puissance de travail des cibles	118
II.2.1.2. Détermination des pressions de gaz Oxygène et Argon	119
II.2.1.3. La température du substrat	119
II.2.1.4. Conditions expérimentales retenues	119
II.2.2. Etude des dépôts réalisés	120
II.3. Dépôt sur substrat poreux de LSCrRu	122
III. Réalisation d'une cellule complète de pile à combustible	123
III.1. Utilisation des demi cellules réalisées par pulvérisation cathodique magnétron	123
III.2. Encre de LSCrRu et cellule complète sur support électrolytique	128
Partie IV : Conclusion	130

Chapitre III

Synthèse de solides pulvérulents nanostructurés et mise en forme de demi-cellules et cellules complètes pour pile ITSOFC

La synthèse de poudres céramiques à dimensions contrôlées s'inscrit, ici, dans l'utilisation d'un procédé original : le traitement sous champ micro-onde. Des caractérisations chimiques, structurales et morphologiques permettront de s'assurer des phases en présence et de démontrer l'efficacité de cette technique.

La réalisation de demi-cellules et de cellules modèles complètes pour pile ITSOFC a été réalisée à l'aide de ces poudres. Cette étape constitue un maillon essentiel du travail présenté. Dans un premier temps, des tests sous conditions réelles de fonctionnement pourront être conduits sur les cellules complètes. Les résultats, électriques et catalytiques, seront comparés à ceux obtenus avec des piles conventionnelles (Ni-YSZ/YSZ/LSM20). Ces tests seront suivis, dans un deuxième temps, par l'étude des demi-cellules ceci afin d'analyser les réactions interfaciales se produisant tant au niveau de la mise en forme qu'après fonctionnement.

Ce chapitre se compose de trois parties :

- la première partie expose les protocoles de synthèse suivis pour obtenir des oxydes mixtes céramiques employés comme anode (LSCrRu) et électrolyte (YSZ). Des caractérisations dimensionnelles, structurales et chimiques mettront en avant le caractère nanométrique des poudres obtenues ;

- la deuxième partie est axée sur la mise en forme du composé électrolytique (YSZ) synthétisé sous champ micro-onde. Il sera ainsi démontré que le contrôle de la dimension des particules est essentiel pour obtenir un solide dense après frittage ;

- la troisième partie s'intéresse à la mise en forme du chromite de lanthane strontium dopé au ruthénium et à son utilisation en tant que substrat pour le dépôt d'un film mince de YSZ par pulvérisation cathodique magnétron. Les problèmes rencontrés lors de ces manipulations et les solutions apportées sont également abordés.

PARTIE I : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATIONS DE PRODUITS PULVÉRULENTS POUR PILE À COMBUSTIBLE

La synthèse flash micro-onde peut être envisagée pour produire des oxydes mixtes de composition et de morphologie contrôlées. Ce constat a été appliqué aux matériaux constituant le cœur d'une pile à combustible. C'est le cas du composé d'électrolyte, la zircone stabilisée à l'yttrium (notée : YSZ), et du composé anodique, le chromite de lanthane strontium dopé au ruthénium (noté : LSCrRu).

La zircone stabilisée à l'yttrium a fait l'objet d'études concernant sa synthèse par voie micro-onde uniquement par amorçage de la réaction d'hydrolyse ^[1]. Cette technique, fondée sur une germination initiée par ajout de solution à pH basique, donne des particules nanométriques. Les micro-ondes sont employées, dans ce cas, uniquement pour la croissance particulaire. Si le mélange initial est mal réalisé, la distribution de taille sera très étalée comparée à celle obtenue lorsque la germination est volumique.

Le chromite de lanthane strontium dopé au ruthénium est généralement produit, d'après la littérature, par la méthode « pyrosol » ^[2]. Pour cela, les différents éléments entrant dans la composition du solide sont mis en solution qui est ensuite pulvérisée par ultra-son. L'aérosol qui en résulte est transporté, au moyen d'un gaz vecteur, à l'intérieur d'un four tubulaire chauffé à 800°C. Cette technique, délicate à maîtriser, donne des particules de taille élevée, de l'ordre du micromètre. Ce résultat est bien loin des attentes formulées au chapitre I.

Dans cette partie, les composés d'anode et d'électrolyte seront donc synthétisés en utilisant le procédé micro-onde et plus particulièrement le Réacteur Autoclave Micro-Onde développé par le groupe GERM. Une fois ces synthèses effectuées, ces deux solides seront caractérisés afin de vérifier qu'ils présentent une dimension nanométrique tout en ayant la composition désirée.

Après des tentatives infructueuses de synthèse d'oxydes mixtes par thermohydrolyse, sous champ micro-onde, rappelées ultérieurement dans le cas du YSZ, un nouveau protocole de synthèse est proposé. Il impose un changement de solvant, en passant d'un milieu aqueux à un milieu éthanolique et associe à ces synthèses un complexant : l'éthanoate de sodium (CH₃CH₂ONa).

¹ G. Dell'Agli, S. Esposito, G. Masolo, C. Pagliuca, *J. Eur. Ceram. Soc.*, In Press.

² A. L. Sauvet, J. Fouletier, *J. Power Sources*, 101 (2001) 259.

Ici, il est question de la synthèse et de la caractérisation de la zircone stabilisée à l'yttrium puis du composé anodique : le chromite de lanthane strontium dopé au ruthénium. Leur nature nanométrique sera ainsi mise en avant prouvant ainsi l'intérêt de cette technique originale de synthèse.

I. La zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ)

I.1. Détermination du protocole de synthèse ^[3]

De nombreuses études portent sur la synthèse de zircone pure en milieu aqueux. A. Clearfield ^[4] a montré que le chauffage à reflux d'oxychlorure de zirconium conduit à la formation de zircone hydratée monoclinique et quadratique. P. E. D. Morgan ^[5] a utilisé un oxynitrate de zirconium chauffé à 150°C pendant une journée pour obtenir des particules nanométriques de zircone (9 nm).

K. Bellon ^[6] s'est, quant à elle, intéressée à l'obtention de nanoparticules de zircone par micro-onde. En plaçant du tétrachlorure de zirconium en solution aqueuse, elle a mis en évidence l'influence du temps de traitement sous champ micro-onde et de la pression de consigne sur la morphologie des particules obtenues.

Au vu de ces résultats, il a tout d'abord été envisagé de mélanger du tétrachlorure de zirconium ($ZrCl_4$, Acros Organics, pureté > 98%) avec du trichlorure d'yttrium hexahydraté ($YCl_3 \cdot 6H_2O$, Acros Organics, pureté > 99,9%) en solution aqueuse. Le tétrachlorure de zirconium présente une avidité particulière pour l'eau et tous les liquides contenant de l'oxygène. Il conviendra donc de réaliser la mise en solution de ce solide dans un bain glacé pour éviter une réaction exothermique violente.

Après traitement micro-onde du mélange, une suspension de couleur blanchâtre est obtenue. Il est nécessaire de la centrifuger afin d'isoler le solide qu'elle contient. Ce solide est ensuite étudié par microsonde électronique ^[7] afin de connaître sa composition. Cette étude montre la présence de zircone et l'absence d'yttrium. Il semblerait donc que l'yttrium ne se soit pas inséré dans la maille zircone.

³ L. Combemale, G. Caboche, D. Stuerger, D. Chaumont, *Mat. Res. Bull.*, 40 (2005) 529.

⁴ A. Clearfield, *Inorganic Chem.*, 3 (1964) 146.

⁵ P. E. D. Morgan, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67 (1984) 204.

⁶ K. Bellon, "Elaboration de sols et de poudres nanométriques par hydrolyse forcée micro-onde. Applications aux oxydes de fer (III) et de zirconium (IV)", Thèse LRRS Dijon, France, 2000

⁷ OXFORD INSTRUMENT sur microscope électronique à balayage JEOL JSM 6400F.

Ceci peut s'expliquer par l'hydrolyse des ions Zr^{4+} qui a lieu dès la mise en solution de cet élément ^[8]. Une fois hydrolysés, ils vont avoir tendance à réaliser l'étape de propagation. Les ions yttrium sont, à ce moment, uniquement "spectateurs". Pour obtenir de même avec l'yttrium, il conviendrait d'ajouter une base au mélange afin d'amorcer l'hydrolyse des ions Y^{3+} . L'inconvénient est la formation éventuelle de deux oxydes séparés et non d'un solide intégrant les éléments Y et Zr au sein d'une seule et même structure.

Pour pallier à ce problème, le solvant va tout d'abord être changé, l'eau va être remplacée par de l'éthanol (Prolabo, Normapur, 96%). Afin d'éviter l'hydrolyse initiale des ions Zr^{4+} un complexant, l'éthanoate de sodium (EtONa, Aldrich, pureté > 96%), sera ajouté au mélange.

Les conditions expérimentales sont choisies de la façon suivante :

- la température : elle doit être suffisamment élevée pour permettre l'apparition d'un oxyde mixte céramique réputé pour être un bon réfractaire. Dans le cas de la zircone pure la solution aqueuse est soumise à une température de 150°C ajustée par une pression de consigne de 9 bars ^[6]. Le passage en solution éthanolique implique de fixer la pression à 13 bars pour obtenir une température équivalente ;

- la rampe de température : elle doit être rapide pour éviter le réensemencement de la solution et le dédoublement de la monodispersité en taille des particules. C'est pourquoi la puissance initiale sera fixée à 1 kW ;

- le temps de synthèse : il permettra essentiellement de contrôler la teneur en nanoparticules de la solution. Ici, il sera arbitrairement fixé à 2 minutes ;

- les concentrations en espèces : elles sont calculées de façon à obtenir un ratio de 15% en Y_2O_3 dans le ZrO_2 . L'hypothèse initiale, consistant à considérer que tous les réactifs initiaux sont utilisés pour former le solide désiré, sera vérifiée lors de la caractérisation par microsonde électronique. Les concentrations en yttrium et zirconium seront respectivement : 0,04 mol.l⁻¹ et 0,25 mol.l⁻¹. Pour l'éthanoate de sodium, il doit être mis en excès par rapport aux deux cations, afin de pouvoir les complexer. Il faut sept ions éthanoate ($CH_3CH_2O^-$) pour complexer un ion zirconium (Zr^{4+}) et un ion yttrium (Y^{3+}). La concentration sera donc établie à 1 mol.l⁻¹. Pour s'assurer que tous les éléments sont complexés, il sera ajouté en excès volumique.

Les différents composés sont mélangés, puis placés au sein du RAMO, avant traitement sous champ micro-onde. Le solide, obtenu sous forme pulvérulente, est ensuite

⁸ Annexe A.

séché avant d'être analysé. Le séchage est effectué en lavant ce solide avec de l'acétone puis en le plaçant en boîte de Pétri, sous hotte, durant toute une nuit.

Pour valider ce protocole de synthèse, une analyse D.R.X est réalisée sur le solide sec. Le diffractogramme obtenu montre que la poudre est essentiellement composée de NaCl. Ce composé est obtenu par la combinaison des ions Cl^- , provenant de la dissolution des tetrachlorure de zircon et trichlorure d'yttrium, et des ions Na^+ , issus de l'éthanoate de sodium. Le traitement micro-onde apporte suffisamment d'énergie pour réaliser la cristallisation de ce composé. Concernant YSZ, sa présence n'a pas pu être mise en évidence.

Il convient donc d'éliminer le NaCl pour la suite de l'étude. Ce produit parasite, présent en grande quantité, risque de perturber la mise en forme du YSZ. Pour cela, la poudre brute est lavée abondamment avec de l'eau distillée. Ce protocole de nettoyage consiste à placer la poudre brute en centrifugation au sortir du RAMO. Le solide ainsi obtenu est mélangé à de l'eau distillée puis à nouveau centrifugé. Cette suite d'opérations est répétée tant que la présence d'ions Cl^- , dans les eaux de lavage, est vérifiée au moyen de nitrate d'argent. En effet, le nitrate d'argent (AgNO_3) forme un solide blanc de chlorure d'argent, très peu soluble dans l'eau ($K_s = 1,8 \cdot 10^{-10} \text{ mol.l}^{-1}$), en présence d'ions Cl^- .

Une fois la poudre lavée, elle est lyophilisée^[9]. Ce procédé assure un séchage optimal tout en évitant une forte agglomération des particules, observée lors du séchage en boîte de Pétri après lavage à l'acétone. Une poudre blanche, sous forme de flocons, est ainsi obtenue.

I.2. Structure et composition de la poudre YSZ synthétisée par voie micro-onde

Avant de déterminer la morphologie de la poudre, synthétisée sous champ micro-onde, il convient de vérifier si la phase en présence est bien celle caractéristique de la zircon stabilisée à l'yttrium. Pour cela, une étude D.R.X est conduite.

Le diffractogramme A^[10] (Figure III-1) montre le résultat obtenu avec de la poudre brute après les étapes de lavage. Aucun pic de diffraction n'est observable. Cela peut s'expliquer par un état amorphe de la poudre ou par des domaines de diffraction cohérents d'une taille très faible. C'est pourquoi cette poudre est chauffée, dans un four conventionnel, à différentes températures pendant 1 h sous air. Cela permettra d'améliorer la cristallinité et la taille des domaines de diffraction cohérents.

Cette action n'aura que peu d'influence sur la structure initiale de la poudre. Si le dopage en yttrium est bien réalisé, la zircon devrait présenter une structure cubique à température ambiante, température à laquelle sont réalisés les différents diffractogrammes.

⁹ Annexe B.

¹⁰ SIEMENS D5000 utilisant la raie K_α du cuivre comme source de rayonnement.

Après un chauffage à 300°C, diffractogramme B, il est encore difficile de pouvoir statuer sur la structure présentée par la poudre analysée.

Un chauffage à 600°C, diffractogramme C, met en évidence la phase cubique de la zirconne stabilisée à l'yttrium ^[11]. Une augmentation de la température de traitement va avoir pour effet d'affiner les pics de diffraction. C'est le cas à 800°C.

A 1200°C, diffractogramme E, les différents pics caractéristiques de la zirconne stabilisée à l'yttrium apparaissent clairement, prouvant l'intégration parfaite du Zr et de l'Y au sein d'un même solide.

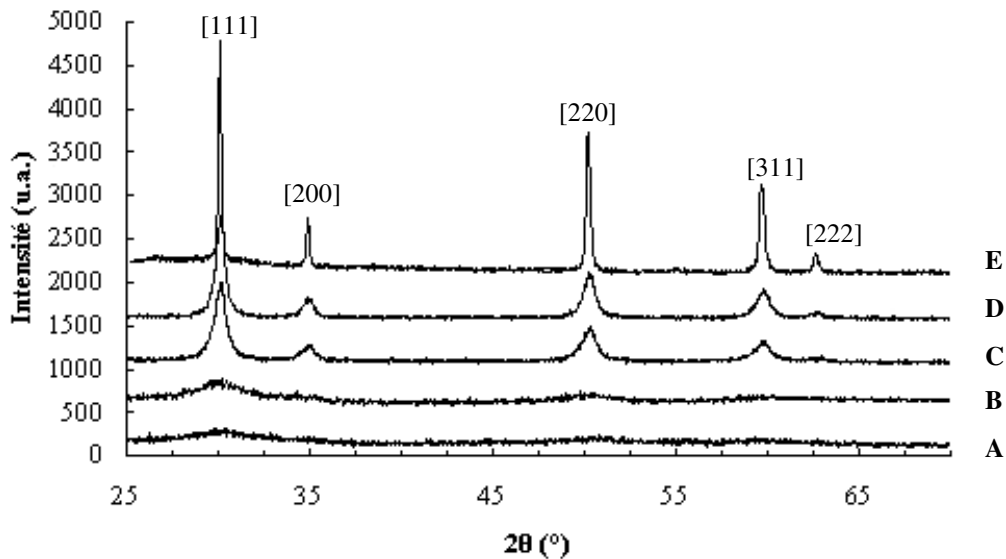


Figure III-1 : Diffractogrammes obtenus sur de la poudre YSZ synthétisée par micro-onde avant et après chauffage conventionnel 1h sous air ;

A : non chauffée, B : 300°C, C : 600°C, D : 800°C, E : 1200°C.

Deux aspects importants sont à retirer de ces diffractogrammes. Tout d'abord, la nature nanométrique et/ou amorphe de la poudre non lavée qui ne permet pas de conclure sur la phase en présence sans chauffage conventionnel. Ensuite, l'absence totale de phases parasites et surtout de NaCl qui prouve que les lavages, post synthèses, à l'eau distillée sont d'une grande efficacité.

Pour s'assurer de la cristallinité de la poudre avant chauffage conventionnel, un spectre Raman ^[12] est réalisé (Figure III-2) sur de la poudre brute. Pour suivre son évolution, avec une augmentation de température, la poudre sera chauffée 1 h sous air à différentes températures. Ces résultats sont à comparer avec le spectre obtenu sur YSZ commerciale (Tosoh) qui présente une structure cubique à température ambiante (Figure III-3).

¹¹ Fiche ICDD 30-1468, Annexe C.

¹² Jobin – Yvon T64000 triple monochroateur. Laser Ar – Kr.

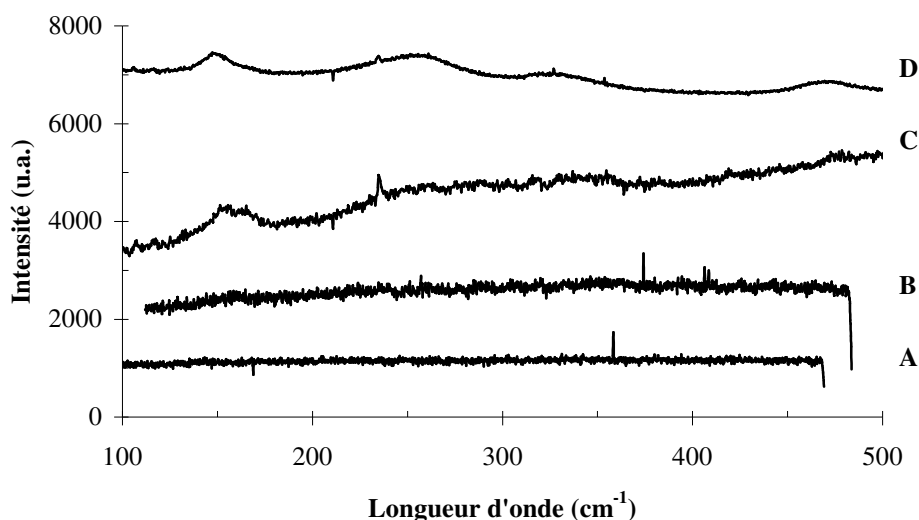


Figure III-2 : Spectres Raman obtenus sur de la poudre YSZ, synthétisée par micro-onde , lavée et lyophilisée, après chauffage conventionnel 1h sous air ;
A : non chauffée, B : 300°C, C : 600°C, D : 800°C.

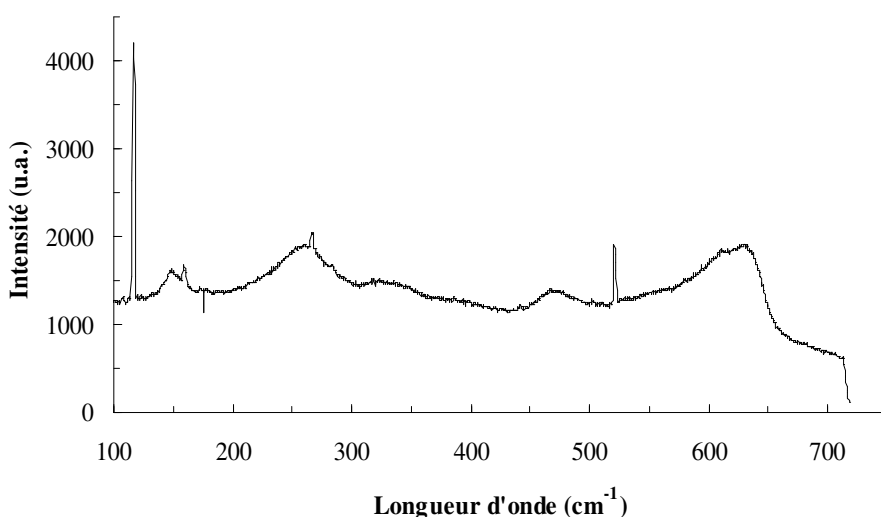


Figure III-3 : Spectre Raman de la poudre commerciale de YSZ (Tosoh).

Cette étude Raman met en avant le côté amorphe de la poudre avant tout chauffage conventionnel. Le spectre A réalisé ne présente aucun pics caractéristiques de la zirconite cubique visibles, sur le spectre de la poudre Tosoh, aux longueurs d'onde : 146 cm^{-1} , 257 cm^{-1} , 466 cm^{-1} , 607 cm^{-1} et 627 cm^{-1} .

Les seules raies visibles correspondent au "plasma" de l'argon et se retrouvent sur chaque analyse. Elles sont également visibles sur la poudre Tosoh cubique et occupent les positions suivantes : 116 cm^{-1} , 161 cm^{-1} , 520 cm^{-1} .

L'allure générale du spectre de la poudre brute, montre une légère augmentation de l'intensité avec les longueurs d'onde certainement due à la luminescence de l'échantillon.

Après un chauffage conventionnel à 300°C (spectre B), sous air durant 1 h, le problème de luminescence domine encore le spectre et ne permet pas de tirer de conclusion quant à la structure du matériau.

A 600°C (spectre C), des bandes Raman correspondant à la phase cubique (157 cm⁻¹ pour la plus significative) commencent à apparaître recoupant les informations issues de l'analyse par diffraction de rayons X.

A 800°C (Spectre D), il n'y a plus de luminescence. Le spectre est alors en accord avec celui de la poudre commerciale Tosoh et montre la stabilisation de la phase cubique sans apparition de phase parasite.

Les résultats observés par D.R.X. à partir de la poudre brute simplement lavée semblent donc avoir une origine structurale (poudre amorphe) et pas seulement morphologique (taille des domaines de diffraction cohérente). La suite de l'étude, qui met l'accent sur la taille des particules composant la poudre, montre qu'une conjonction de ces deux facteurs est à l'origine des résultats de la diffraction de rayons X.

Néanmoins, la phase présente après chauffage conventionnel est YSZ de structure cubique. Il est intéressant de connaître, à présent, la teneur précise en yttrium et en zirconium de ce solide. Ainsi, il sera possible de vérifier si la composition du mélange introduit dans le RAMO a une influence directe sur le solide final.

Une analyse par micro-sonde électronique a été réalisée (Tableau III-1). Une comparaison est effectuée entre les pourcentages atomiques de ZrO₂ et Y₂O₃ théoriques introduits dans la solution initiale, ceux présents dans le solide après lavage à l'eau distillée et lyophilisation et ceux présents après un chauffage conventionnel à 800°C pendant 1 h sous air. Ce traitement thermique permettra de connaître l'éventuelle évolution de la composition du solide synthétisé à des températures égales à celles de travail au cœur d'une pile ITSOFC.

	ZrO ₂	Y ₂ O ₃
% molaire des réactifs introduits dans la solution initiale	92,6 ± 0,3	7,4 ± 0,2
% molaire dans la poudre de YSZ après synthèse par micro-ondes	92,2 ± 0,9	7,8 ± 0,7
% molaire après chauffage conventionnel de la poudre à 800°C	92 ± 0,9	8 ± 0,6

Tableau III-1 : Pourcentages molaires en ZrO₂ et Y₂O₃ avant traitement micro-onde, après traitement micro-onde et après chauffage conventionnel à 800°C sous air.

Les résultats montrent que la formulation du solide synthétisé par voie micro-onde est directement dépendante du mélange initial. Les concentrations sont, en effet, conservées avant et après synthèse. De plus, compte tenu de l'erreur, la composition du solide peut être considérée comme constante après un chauffage traditionnel à 800°C.

Ceci prouve la parfaite insertion de l'yttrium au sein de la maille zircone et souligne la parfaite adaptation de ce composé pour les températures de travail auxquelles il va être soumis.

Il est intéressant de noter l'absence de tout élément polluant, dans les limites de détection de la micro-sonde (<1%), provenant des réactifs initiaux principalement du chlore et du sodium.

Le protocole retenu permet donc d'obtenir un solide avec une structure désirée, après un chauffage conventionnel sous air. Ce solide possède une composition précise ajustable grâce à la quantité de réactifs initiaux introduits dans le réacteur.

S'ajoute à cela un rendement de réaction proche de 80%. Ce rendement, nettement supérieur à ceux obtenus par chimie douce (thermohydrolyse), pourrait être plus élevé si une partie du solide n'était pas perdue lors des nombreux lavages à l'eau distillée. En effet, les particules les plus petites ne peuvent être centrifugées en raison de la formation d'un sol stable.

I.3. Détermination de la morphologie de YSZ synthétisée par voie micro-onde

Différentes méthodes d'analyse ont été employées afin de déterminer la morphologie de la poudre synthétisée par voie micro-onde. En premier lieu, des microphotographies M.E.T. ^[13] ont été réalisées sur de la poudre après lavage et lyophilisation (Figure III-4a et Figure III-4b).

Pour obtenir ces microphotographies, un échantillon de poudre est dispersé au moyen d'ultra-sons dans de l'éthanol. Une infime quantité de cette solution est prélevée puis placée sur une grille en cuivre adaptée avant séchage.

¹³ *Tecnai F20ST.*

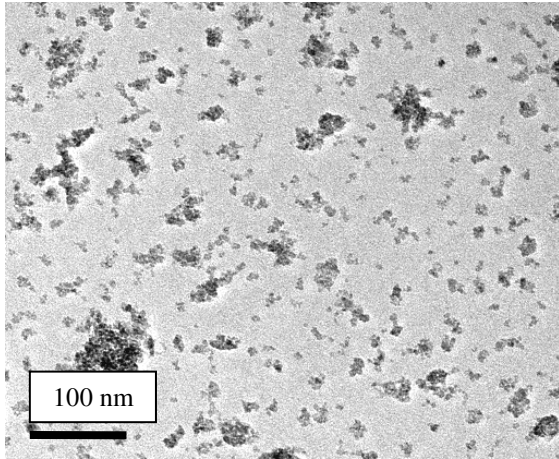


Figure III-4a : Microphotographie M.E.T. de la poudre après lavage et lyophilisation.

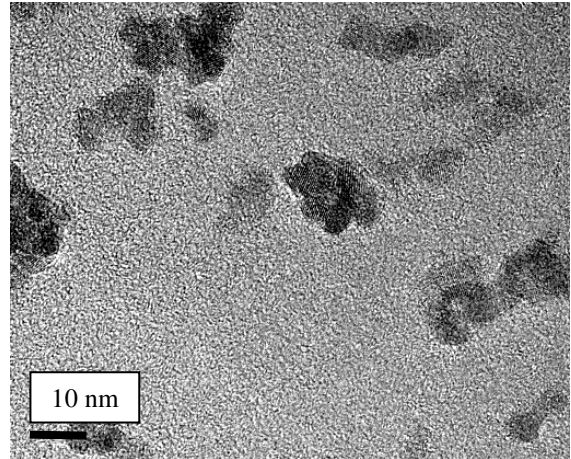


Figure III-4b : Agrandissement de la Figure III-4a.

Ces microphotographies M.E.T. révèlent plusieurs points caractéristiques de la morphologie de la poudre. Des agrégats d'une taille proche de la centaine de nanomètres (Figure III-4a) sont présents. Ces agrégats sont eux mêmes constitués de particules plus petites, d'un diamètre inférieur à la dizaine de nanomètres.

Ces particules, qualifiées d'élémentaires, sont mises en évidence sur la Figure III-4b. Elles semblent sphériques, monodisperses et faiblement cristallisées, aucun plans cristallins n'étant visibles. Des microphotographies M.E.T., effectuées après un chauffage conventionnel à 300°C sous air pendant 1 h, montrent une amélioration de l'état cristallin des particules élémentaires (Figure III-5). Au vu de ce cliché, le chauffage conduit à l'apparition de plans cristallins ainsi qu'à l'augmentation de la taille des particules élémentaires. Néanmoins, la morphologie n'est pas modifiée, les particules restent sphériques.

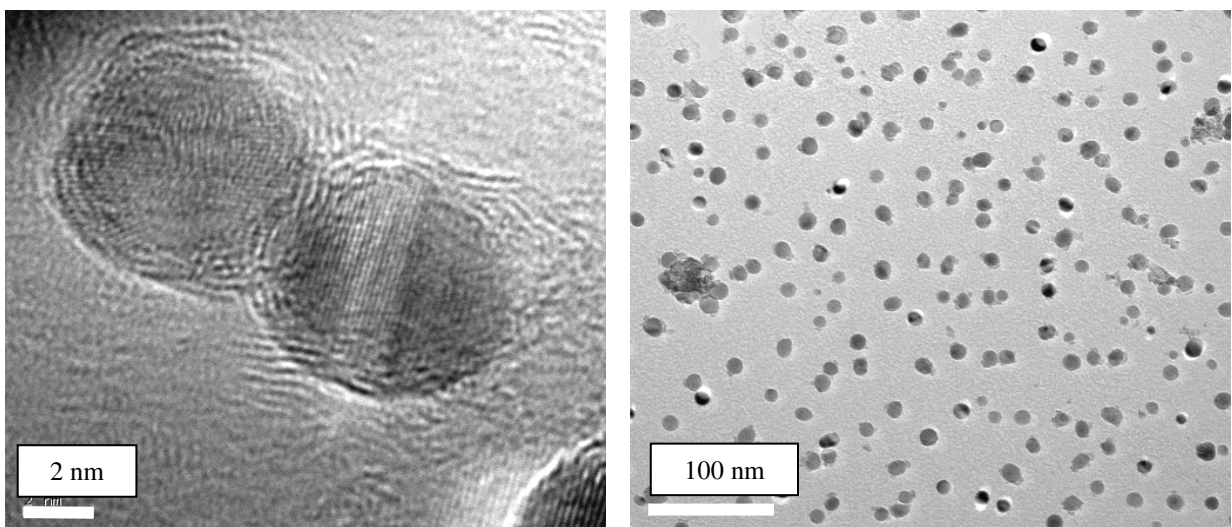


Figure III-5 : Microphotographies M.E.T. de la poudre après lavage, lyophilisation et chauffage conventionnel à 300°C sous air.

En tenant compte des observations effectuées, sur la forme et l'absence de porosités ouvertes, une étude permettant d'obtenir la surface spécifique B.E.T ^[14] est menée. Le résultat, donné pour la poudre brute, est une surface spécifique élevée : $S_s = 320 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Cette valeur se situe dans les ordres de grandeur de celles obtenues dans la littérature ^[15, 16], sur d'autres composés oxydes nanométriques, bien qu'étant légèrement supérieure.

Les approximations consistant à considérer les particules sphériques, monodisperses et sans porosités sont confirmées grâce aux clichés M.E.T. Il est donc possible de déduire du résultat B.E.T. un diamètre moyen des particules élémentaires. Dans ce cas, il est compris entre 2 nm et 3 nm. Ce résultat met en avant des particules d'une taille légèrement inférieure aux observations effectuées par M.E.T. ($\approx 10 \text{ nm}$) Le modèle B.E.T., qui considère une seule couche d'adsorption, est certainement à l'origine de ce léger décalage.

La Figure III-6 présente la distribution granulométrique en nombre obtenue par Spectroscopie par Corrélation de Photons ^[17] (notée : P.C.S.). Une infime quantité de poudre est mise en suspension dans de l'eau distillée, le mélange est ensuite passé aux ultra-sons pendant environ 30 min avant d'être analysé.

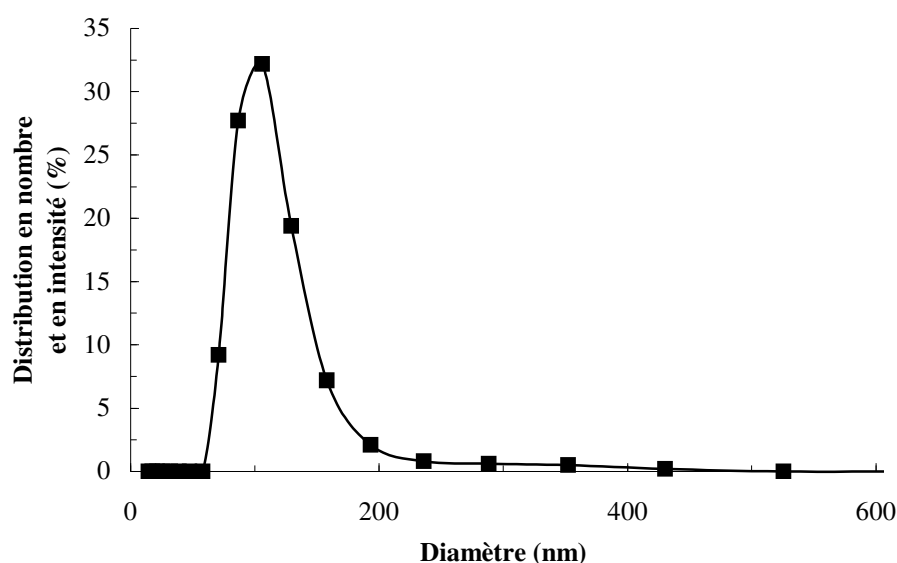


Figure III-6 : Répartition granulométrique en nombre obtenue par P.C.S. sur de la poudre lavée, lyophilisée, mise en suspension dans de l'eau distillée et traitée sous ultra-sons pendant 30 min.

¹⁴ Belsorp Mini, Bel Japan. N_2 utilisé comme gaz adsorbé.

¹⁵ F. C. D. Lemos, E. Longo, E. R. Leite, D. M. A. Melo, A. O. Silva, J. Solid State Chem., 177 (2004) 1542.

¹⁶ M. Ristic, M. Ivanda, S. Popovic, S. Music, J. Non-Crystalline Solids, 303 (2002) 270.

¹⁷ Malvern 4700.

Une distribution monomodale est observée. Elle montre que la majorité des particules possède une taille se situant entre 50 nm et 230 nm. Une infime quantité de plus grosses particules est également détectée aux alentours de 300 nm. Ce résultat peut trouver plusieurs explications : un temps de maintien sous ultra-sons trop faible qui n'aurait pas permis de briser les agrégats ; une quantité de poudre mise en solution trop importante, les particules élémentaires se trouvent alors trop près les unes des autres et s'agrègent naturellement.

Il est important de remarquer que la technique P.C.S. mesure le diamètre hydrodynamique des particules, leurs diamètres réels sont donc plus faibles que ceux observés ^[18]. Il est tout de même possible d'attribuer ces résultats aux agrégats de particules élémentaires relevées lors de l'analyse des photographies M.E.T.

I.4. Représentation schématique de YSZ synthétisée sous champ micro-onde

La synthèse par voie micro-onde permet d'obtenir une zircone stabilisée à l'yttrium avec un taux de dopage parfaitement contrôlé. Ce taux dépend uniquement des quantités de réactifs initiaux introduits en début de réaction et peut donc être facilement ajusté. Le tout se fait avec un rendement réactionnel élevé, de l'ordre de 80%.

L'avantage des micro-ondes est de donner rapidement une poudre dont le caractère nanométrique a été démontré. La Figure III-7 représente schématiquement cette poudre, les agglomérats représentés sont ceux observés lors de la mise en œuvre de la poudre et lors des analyses par micro-sonde électronique.

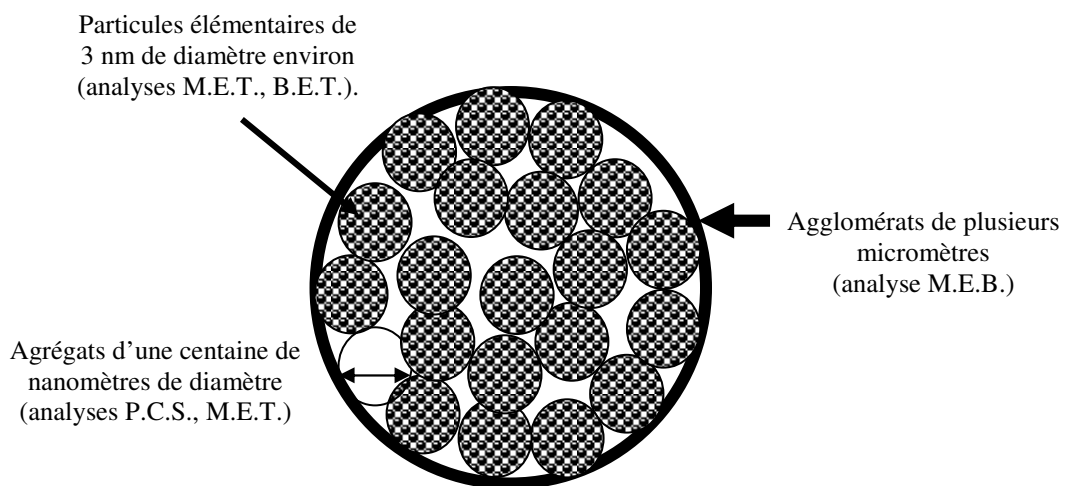


Figure III-7 : Schéma morphologique de la poudre YSZ synthétisée sous champ micro-onde puis lavée et lyophilisée.

¹⁸ Annexe D.

La poudre de zircono yttrée synthétisée par voie micro-onde est donc constituée d'éléments de 3 nm de diamètre. Ils sont agrégés en particules de 100 à 300 nm, elles-mêmes agglomérées en éléments de dimensions micrométriques.

II. Le Chromite de Lanthane Strontium dopé au Ruthénium (LSCrRu) ^[19]

II.1. Détermination du protocole de synthèse

La synthèse de cet oxyde, qui fait intervenir quatre cations différents, a été envisagée par voie micro-onde pour deux raisons :

- par voie solide, le dopage du chromite de lanthane strontium par le ruthénium est difficile. Le RuCl_3 , composé utilisé dans ces synthèses, se décompose dès 500°C ^[20] pour former un oxyde de ruthénium (RuO_2) dont la température de sublimation est de 1200°C . Or, par voie solide, il convient de chauffer à des températures proches de cette valeur ;

- la morphologie nanométrique visée, dans le but de diminuer la température de frittage. Cette morphologie ne peut pas être atteinte par la technique dite de spray ^[21] couramment utilisée.

Le protocole mis en œuvre s'inspire directement de celui développé pour l'obtention de la zircono stabilisée à l'yttrium, la Figure III-8 en propose un rappel sous forme de schéma.

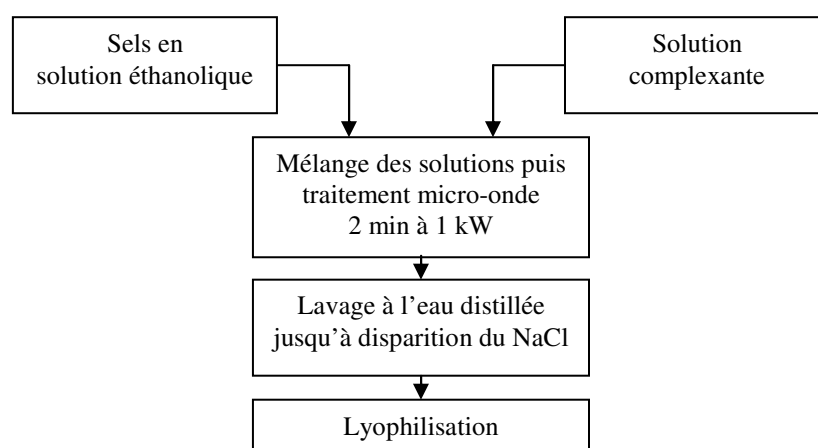


Figure III-8 : Schéma du protocole de synthèse par voie micro-onde dans le cadre de YSZ.

¹⁹ L. Combemale, D. Chaumont, G. Caboche, D. Stuerger, *Cahier de la formulation*, 13 (2005) 133.

²⁰ <http://www.webelements.com/webelements/elements/text/Ru/key.html>

²¹ A. L. Sauvet, J. Fouletier, *J. Power Sources*, 101 (2001) 259.

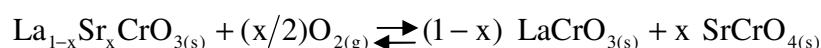
Ce protocole a nécessité une phase d'étude afin de déterminer un précurseur du strontium susceptible de se dissoudre dans l'éthanol. Afin d'obtenir un composé de formule développée $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Cr}_{0,093}\text{Ru}_{0,07}\text{O}_{3\pm\delta}$, le choix des réactifs et des concentrations a été arrêté de la façon suivante : nitrate de lanthane hexahydraté à $0,14 \text{ mol.l}^{-1}$ ($\text{LaN}_3\text{O}_9,6\text{H}_2\text{O}$, Acros Organics, pureté > 98%), chlorure de strontium hexahydraté à $0,06 \text{ mol.l}^{-1}$ ($\text{SrCl}_2,6\text{H}_2\text{O}$, Merck, pureté > 98%), nitrate de chrome nonahydraté à $0,19 \text{ mol.l}^{-1}$ ($\text{CrN}_3\text{O}_9,9\text{H}_2\text{O}$, Acros Organics, pureté > 99%) et chlorure de ruthénium (RuCl_2 , Acros Organics, pureté > 99%) à $0,02 \text{ mol.l}^{-1}$.

Une suspension de couleur verte est obtenue en sortie de réacteur, après lavage et lyophilisation une poudre verte est récupérée.

II.2. Structure et composition de LSCrRu synthétisé par voie micro-onde

Avant de déterminer la morphologie de la poudre obtenue par synthèse sous champ micro-onde, il convient de vérifier si la phase en présence est bien celle caractéristique du LSCrRu. Pour cela, une étude D.R.X est conduite sur de la poudre lavée et lyophilisée (Figure III-9a). Comme pour YSZ, étudié précédemment, il est impossible de conclure sur la phase en présence. Les pics sont élargis, voire inexistant, ceci est certainement dû à la nature nanométrique de la poudre et/ou son état de cristallisation.

Pour pallier à cela, la poudre est chauffée 1 h à 800°C sous air (Figure III-9b). Deux phases apparaissent alors : le chromite de lanthane^[22] non dopé (LaCrO_3) et le chromate de strontium^[23] (SrCrO_4). Ces composés, qui apparaissent après chauffage conventionnel, sont le résultat de la décomposition du chromite de lanthane strontium chauffé sous air^[24] :



²² Fiche ICDD 33-0701, Annexe C.

²³ Fiche ICDD 35-0743, Annexe C.

²⁴ S. Miyoshi, S. Onuma, A. Kaimai, H. Matsumoto, K. Yashiro, T. Kawada, J. Mizusaki, H. Yokokawa, J. Solid State Chem., 177 (2004) 4112.

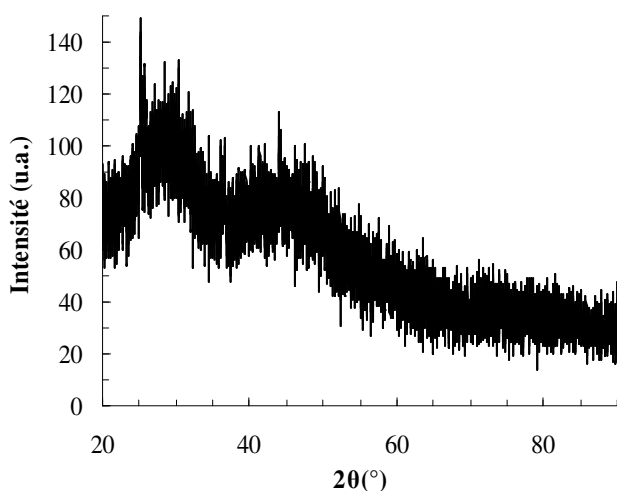


Figure III-9a : Diffractogramme de la poudre après lavage et lyophilisation.

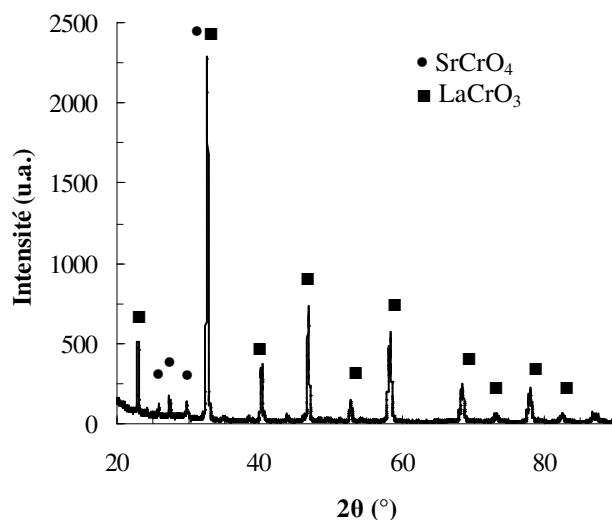


Figure III-9b : Diffractogramme de la poudre lavée et lyophilisée après chauffage conventionnel à 800°C sous air pendant 1 h ^[20, 21].

Pour éviter la décomposition de la poudre de LSCrRu un chauffage sous atmosphère neutre d'argon pendant 1h est réalisé. Conditions qui évitent l'oxydation non désirée du composé.

L'analyse D.R.X. effectuée après le chauffage conventionnel à 800°C sous argon met en avant la phase souhaitée (Figure III-10). Aucune fiche ICDD n'étant disponible pour ce composé, seule une comparaison avec la bibliographie a permis de s'assurer du résultat ^[25].

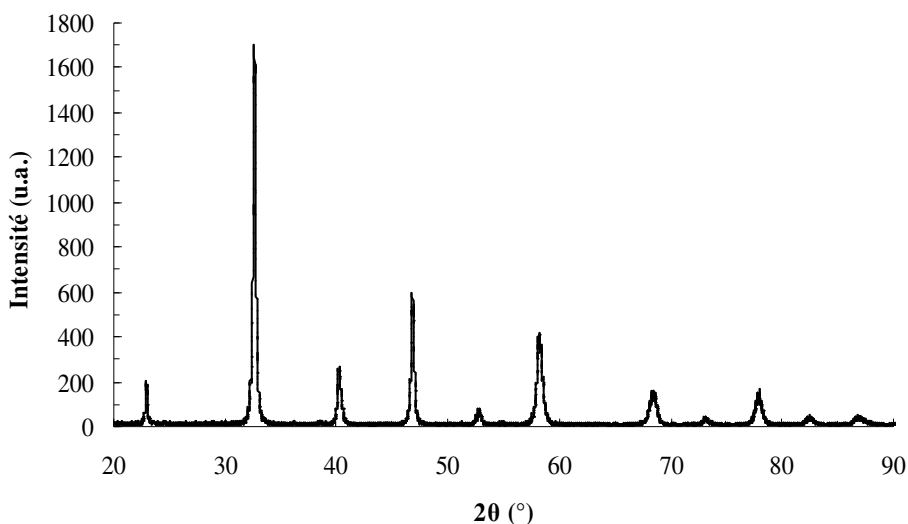


Figure III-10 : Diffractogramme de la poudre après lavage, lyophilisation et chauffage conventionnel sous Ar à 800°C pendant 1 h.

²⁵ A.-L. Sauvet, J. Fouletier, J. Power Sources, 101 (2001) 259.

Après synthèse sous champ micro-onde, la phase souhaitée, de LSCrRu, est donc obtenue. Il est intéressant de connaître la teneur précise des différents cations au sein de ce solide. Comme pour YSZ, ces teneurs sont directement dépendantes de la composition initiale de la solution introduite dans le RAMO.

Une analyse, par micro-sonde électronique, est réalisée (Tableau III-2). Une comparaison est effectuée entre les pourcentages atomiques de Lanthane, Chrome, Strontium et Ruthénium théoriques introduits dans la solution initiale, ceux présents dans le solide après synthèse, lavage à l'eau distillée et lyophilisation ainsi que ceux présents après un chauffage conventionnel à 1000°C sous Ar pendant 1 h.

Ce traitement thermique haute température sera, par la suite, utilisé pour la mise en forme de cette poudre. Cette étude permettra de connaître l'éventuelle évolution de la composition de ce solide dans ces conditions.

	Pourcentages atomiques			
	Lanthane	Strontium	Chrome	Ruthénium
% atomique des réactifs introduits dans la solution initiale.	35 ± 0,3	15 ± 0,3	46,5 ± 0,3	3,5 ± 0,3
% atomique dans la poudre de LSCrRu après synthèse par micro-ondes.	37,6 ± 0,6	12,4 ± 0,9	47,2 ± 0,4	2,8 ± 0,2
% atomique après chauffage conventionnel à 1000°C sous Ar.	37,4 ± 0,3	12,6 ± 0,7	46,2 ± 0,2	3,8 ± 0,1

Tableau III-2 : Pourcentages atomiques en La, Sr, Cr et Ru avant traitement micro-onde, après traitement micro-onde et après chauffage conventionnel à 1000°C sous Ar pendant 1 h.

Les résultats apportés par ce tableau, combinés à l'étude D.R.X., montrent l'insertion parfaite du Ru au sein de la maille pérovskite formée par les atomes de chrome et de lanthane. La faible variation observée sur le Ru est due à l'aspect relatif de la mesure effectuée.

Néanmoins, une légère perte de Sr est observée. Au vu des diffractogrammes obtenus précédemment le déficit en Sr n'est pas suffisant pour déstabiliser le solide puisque la phase observée est celle attendue. Cette perte en strontium peut s'expliquer par la faible solubilité du SrCl₂.6H₂O dans l'éthanol et conduit à la formation d'un solide de formule développée La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,093}Ru_{0,07}O_{3±δ} après synthèse par voie micro-onde. C'est cette composition qui a été retenue pour la suite de l'étude au vue des propriétés physiques présentées par ce matériau (cf Chapitre II).

II.3. Détermination de la morphologie de LSCrRu synthétisé par voie micro-onde

Comme dans le cas de la zircone stabilisée à l'yttrium, l'étude de la morphologie du LSCrRu commence par la réalisation de microphotographies M.E.T. (Figure III-11a et III-11b). Ces microphotographies sont réalisées comme pour YSZ. Elles mettent en avant plusieurs points caractéristiques de la morphologie de cette poudre. Des agrégats, d'un diamètre allant de la centaine de nanomètres au micromètre, sont visibles (Figure III-11a). Ils semblent "reliés" entre eux par un film formé par des particules. Ceci donne lieu à l'apparition d'espaces vides, où aucune particule n'est visible.

La Figure III-11b est un agrandissement d'une zone constituant le film. Des particules nanométriques sont visibles. Elles sont enchevêtrées et ne présentent aucun plan cristallin. Ces deux facteurs expliquent la forme présentée par les diffractogrammes lors de l'étude D.R.X. de la poudre brute. Un agrandissement supplémentaire, non présenté ici, ne permet pas de pouvoir en déduire des informations précises sur la taille des particules élémentaires ni sur leur forme.

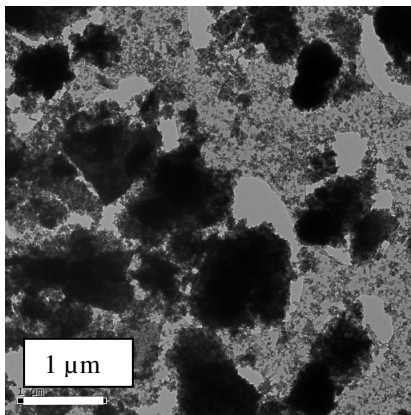


Figure III-11a : Microphotographie M.E.T. de la poudre après lavage et lyophilisation.

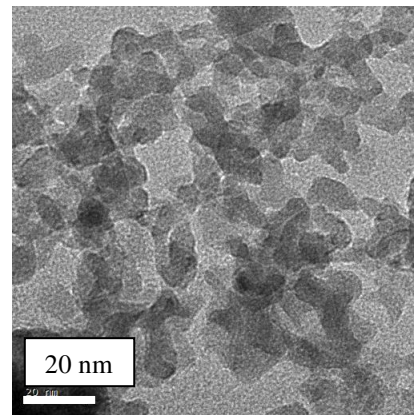


Figure III-11b : Agrandissement de la Figure III-11a.

Malgré un manque d'information concernant la géométrie des particules, une étude de la surface spécifique par B.E.T. a été menée. La surface spécifique ainsi déterminée, par adsorption d'azote, est de $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Cette valeur, nettement inférieure à celle du YSZ, permet de connaître le diamètre des particules supposées sphériques. Pour effectuer ce calcul, il est nécessaire de connaître précisément la masse volumique du composé. N'ayant pas de fiche ICCD disponible, le logiciel CELREF^[26] a été employé pour affiner les paramètres de maille. Dans le cas d'une maille hexagonale R-3c, les paramètres calculés pour le LSCrRu sont les suivants : $a = 5,5097 \text{ \AA}$ et $c = 13,3396 \text{ \AA}$.

²⁶ D. E. Appleman, H. T. Evan Jr., PB Repr. 216183/3, US Nat. Tech. Serv. Washington, 1973, p.65.

Il est ainsi possible de déterminer le volume d'une maille :

$$V = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right) a^2 * c \text{ avec } \begin{array}{l} V : \text{volume molaire en } \text{\AA}^3 ; \\ a \text{ et } c : \text{paramètre de maille en } \text{\AA}. \end{array}$$

Pour LSCrRu : $V = 350,69 \text{ \AA}^3$.

La masse volumique se déduit facilement en appliquant la formule :

$$d = \frac{M * Z}{N * V} \text{ avec } \begin{array}{l} d : \text{masse volumique en } \text{g.cm}^{-3} ; \\ M : \text{masse molaire en } \text{g.mol}^{-1} ; \\ Z : \text{nombre de symbole chimique par maille ;} \\ N : \text{nombre d'Avogadro ;} \\ V : \text{volume d'une maille en } \text{cm}^{-3}. \end{array}$$

Pour LSCrRu : $d = 6,52 \text{ g.cm}^{-3}$.

En tenant compte des approximations introduites par la méthode B.E.T., il est possible de connaître la taille des particules élémentaires composant cette poudre. Pour cela, elles seront considérées comme sphériques et sans porosité. Dans ces conditions, le diamètre moyen calculé est compris entre 9 nm et 10 nm.

Pour approfondir cette étude morphologique, une analyse par P.C.S. est réalisée (Figure III-12) en dispersant une infime quantité de poudre, par ultra-sons dans de l'eau distillée. Elle permettra de connaître le diamètre hydrodynamique des particules et de pouvoir le confronter avec les données obtenues par B.E.T. et M.E.T.

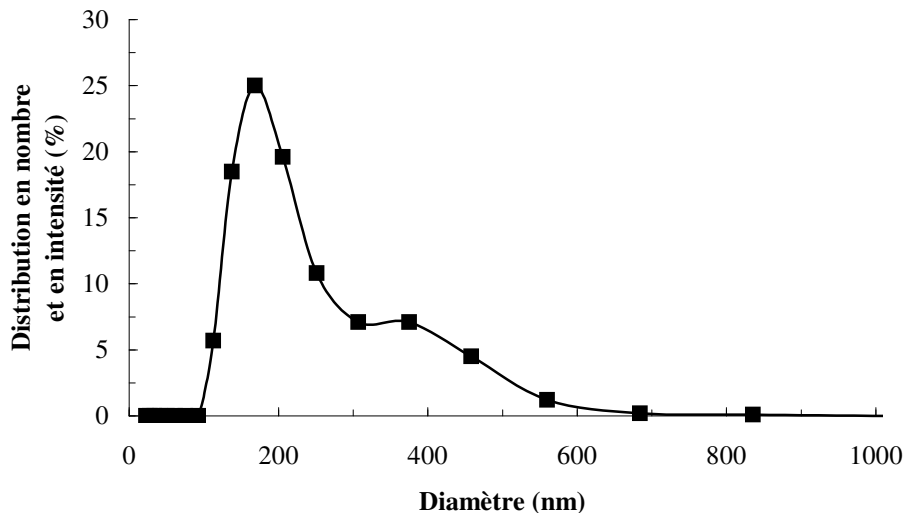


Figure III-12 : Répartition granulométrique en nombre obtenue sur de la poudre LSCrRu après lavage, lyophilisation et mise en suspension dans de l'eau distillée.

La distribution en nombre montre une répartition bi-modale centrée à 180 nm et 400 nm. Les particules de 180 nm correspondent aux agrégats observés sur les photographies

M.E.T. Les particules de 400 nm sont le fruit d'une association de deux agrégats qui n'ont pu être dissociés lors du traitement par ultra-sons.

II.4. Représentation schématique de LSCrRu synthétisée sous champ micro-onde

Comme pour la zircone stabilisée à l'yttrium, étudiée dans le chapitre II-1 chapitre précédent, la synthèse par voie micro-onde permet d'obtenir un solide avec une composition précise. Le taux de dopage en Ru est parfaitement contrôlé et peut être modifié en changeant la composition de la solution initiale.

La nature nanométrique de la poudre brute, a là encore, été mise en avant et peut être représentée par un schéma similaire à celui de YSZ (Figure III-13). Des agrégats de 180 nm composés de particules allant de 8 nm à 9 nm forment des agglomérats pouvant dépasser le micromètre.

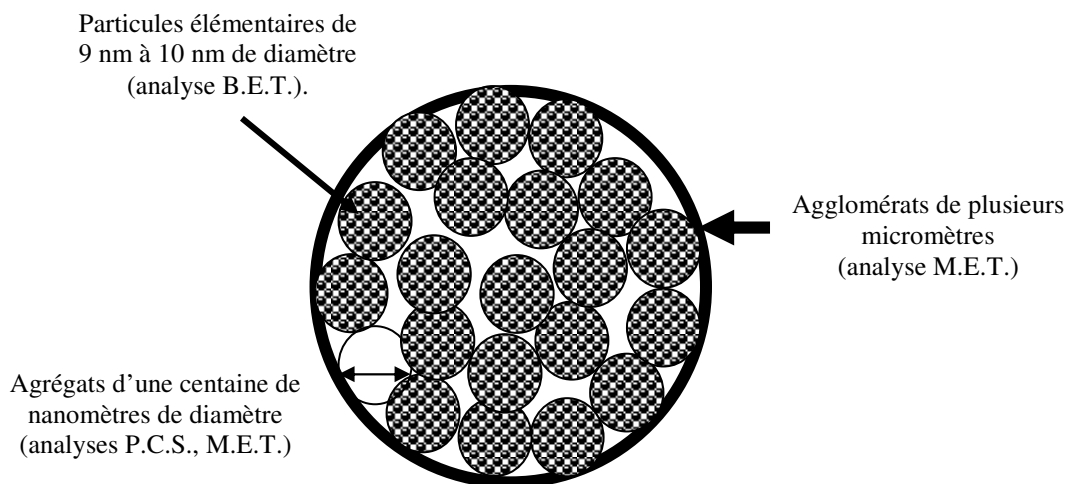


Figure III-13 : Schéma morphologique de la poudre LSCrRu synthétisée sous champ micro-onde.

III. Conclusion

La synthèse sous champ micro-onde peut donc être appliquée au cas de la zircone dopée à l'yttrium ainsi que du chromite de lanthane strontium dopé ruthénium.

Ces deux oxydes présentent une composition chimique précise, $Zr_{0,92}Y_{0,08}O_2$ pour YSZ et $La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,093}Ru_{0,07}O_{3\pm\delta}$ pour LSCrRu, qui dépend uniquement de la concentration initiale choisie pour les différents cations présents. Cette composition reste inchangée après un chauffage, sous air pour YSZ et sous Ar pour LSCrRu, à des températures proches de celles de fonctionnement d'une pile ITSOFC. Ce résultat démontre la parfaite intégration des différents éléments au sein d'une même structure.

La synthèse sous champ micro-onde donne une morphologie particulière aux solides ainsi obtenus. Elle est comparable pour les deux composés qui se présentent sous forme de poudres constituées d'agrégats dont la taille peut aller de la centaine de nanomètres au micromètre. Ces agrégats sont la conséquence du regroupement de particules élémentaires d'un diamètre compris entre 2 nm et 9 nm.

L'objectif consistant à produire des oxydes solides qui présentent des dimensions nanométriques est donc pleinement atteint. Il convient à présent d'utiliser ces produits dans un processus permettant de diminuer la température de mise en forme des cellules de pile à combustible (en dessous de 1350°C). Ceci pour éviter la formation de phases parasites $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (notée : LZ) ou SrZrO_3 (notée : SZ) dommageables pour le cœur de pile.

Une investigation approfondie va être conduite dans le but de définir un protocole de mise en forme de cellules de pile à combustible à partir des matériaux obtenus par voie micro-onde. La difficulté que représente l'utilisation de produits nanométriques, pour des applications précises, sera ainsi mise en avant.

PARTIE II : MISE EN FORME DE YSZ SYNTHÉTISÉ SOUS CHAMP MICRO-ONDE

Les piles SOFC traditionnelles nécessitent une température de fonctionnement élevée (1000°C) afin de réduire la résistance interne de l'électrolyte ^[27]. Ces hautes températures induisent des problèmes concernant le choix et le prix des matériaux qui peuvent être employés.

La réduction de cette température, aux environs de 800°C, permettrait l'utilisation de matériaux au prix de revient moins élevé ainsi que le développement de processus alternatif moins coûteux .

Pour atteindre cet objectif, une des voies consiste à réduire l'épaisseur de l'électrolyte. Souza *et al.* ^[28] et Murray *et al.* ^[29] ont montré qu'il est possible d'atteindre des densités de puissance de 1,9 W.cm⁻² à 800°C et de 0,35 W.cm⁻² à 650°C pour des épaisseurs respectives de YSZ égales à 10 µm et 8 µm. Ces valeurs sont comparables à celles obtenues pour une épaisseur de 200 µm à haute température ^[30].

La mise en forme du YSZ devra donc tenir compte de plusieurs facteurs :

- dans le cadre d'essais sous conditions réelles de fonctionnement (à 800°C), l'épaisseur de l'électrolyte devra être la plus fine possible. Ceci pour atteindre une densité de puissance comparable à la littérature (500 mW.cm⁻²) ;

- un taux de densification élevé pour assurer une bonne conductivité ionique et permettre la séparation des gaz, oxygène et hydrogène, dans un montage à double compartiment. A titre d'exemple, une densité de 99% peut être atteinte, après mise en forme par pressage uniaxial, en utilisant une température de frittage de 1350°C (essais réalisés avec de la poudre commerciale de la société Tosoh). Néanmoins, cette température entraîne la formation de phases parasites aux interfaces électrodes/électrolyte qui dégradent les performances de la pile. Pour la suite, il conviendra donc de diminuer la température de frittage.

La poudre de YSZ, synthétisée par voie micro-onde, va être employée pour atteindre ces objectifs. Sa nature nanométrique devrait permettre de faire baisser la température de frittage de ce composé tout en assurant un taux de densification élevé.

²⁷ Q. Zhu, B. Fan, *Solid State Ionics*, 176 (2005) 889.

²⁸ S. Souza, S. J. Visco, L. C. Jonghe, *Solid State Ionics*, 98 (1997) 57.

²⁹ E. P. Murray, T. Tsai, S. A. Barnett, *Nature*, 400 (1999) 649.

³⁰ D. Stolten, R. Späh, R. Schamm, in : *U. Stimming, S. C. Singahl, H. Tagawa, W. Lenerht (Ed.), Proc. 3th Int. Symp. SOFC, Pennington, NJ, 1995, p.279.*

I. Mise en forme par pressage uniaxial

Le pressage uniaxial est couramment utilisé, pour la mise en forme de pastilles céramiques crues, dans nombre d'études tant pour des produits nanométriques ^[31, 32] que pour des poudres plus "grossières" ^[33, 34]. Sa simplicité d'utilisation en fait une technique attrayante. Il suffit, en effet, de placer la quantité de produit pulvérulent souhaitée au sein d'une matrice, généralement en acier. Ensuite, une pression est appliquée par le biais d'un poinçon qui pénètre dans la cavité contenant la poudre. La Figure III-14 présente un schéma de ce système.

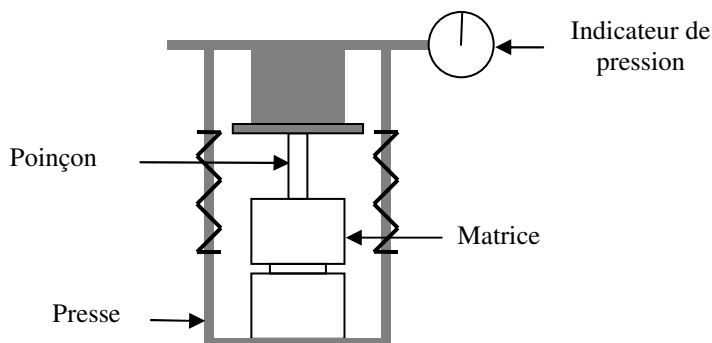


Figure III-14 : Représentation schématique du matériel utilisé pour une mise en forme par pressage uniaxial.

La friction entre les particules de céramique et le moule causent des gradients de densité dans la pièce. Le pressage uniaxial peut donc être utilisé uniquement pour produire des pastilles de géométrie simple et d'épaisseur réduite. La matrice employée dans cette étude, présente un diamètre de 10 mm et une charge maximale applicable de 625 MPa. Le frittage, qui suivra cette étape de mise en forme, se fera suivant un cycle thermique précis, ne dépassant pas 1350°C sous air (Figure III-15). Cette température a tout d'abord été retenue dans le but de pouvoir comparer la densité finale avec celle obtenue en utilisant la poudre commerciale Tosoh

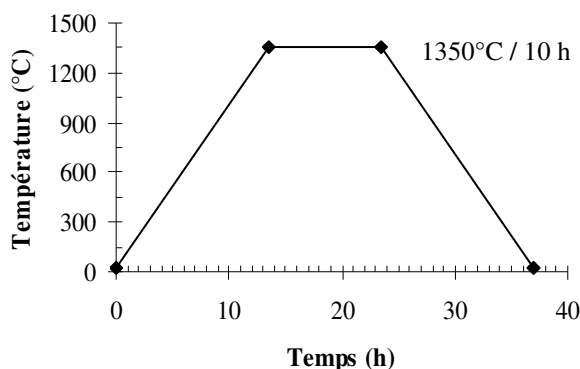


Figure III-15 : Cycle thermique suivi pour le frittage des pastilles crues de YSZ.

³¹ D. G. Lamas, R. E. Juarez, A. Caneiro, N. E. Walsøe de Reça, *Nanostructured Mat.*, 7 (1998) 1199.

³² D. G. Lamas, G. E. Lascalea, N. E. Walsøe de Reça, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18 (1998) 1217.

³³ M. A. Camerucci, G. Urretavizcaya, A. L. Cavaliere, *Ceram. Int.*, 29 (2003) 159.

³⁴ L. M. Rodriguez-Lorenzo, M. Vallet-Regi, J. M. F. Ferreira, *Biomaterials*, 22 (2001) 583.

Les premiers tests, effectués sur YSZ synthétisé sous champ micro-onde, ont mis en avant la nécessité de réaliser un vide primaire à l'intérieur de la matrice lors de l'étape de mise en forme pour assurer un taux de densification satisfaisant après frittage. En appliquant cette contrainte, un graphique présentant le taux de densification post-frittage en fonction de la pression appliquée initialement a pu être établi (Figure III-16).

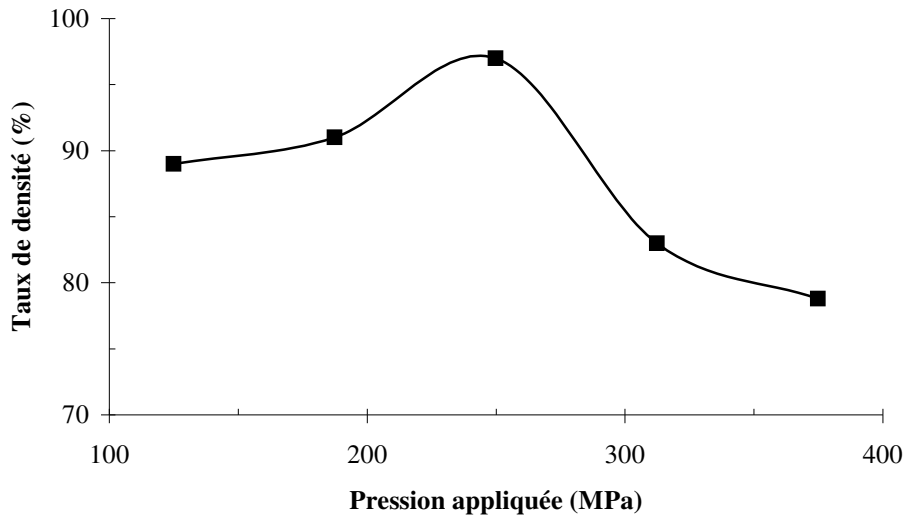


Figure III-16 : Courbe présentant le taux de densification d'une pastille de YSZ, après frittage sous air, en fonction de la pression initiale appliquée.

Une pression de 100 MPa n'est pas suffisante pour réussir à obtenir une pastille crue manipulable, alors qu'au dessus de 380 MPa les contraintes internes sont trop élevées et conduisent à une fracture de la pastille. Ces observations ont été respectées pour déterminer la fenêtre d'analyse comprise entre 125 MPa et 375 MPa qui correspond à l'obtention de pièces manipulables.

A 250 MPa, un taux de densification de 98% est atteint après frittage. Des microphotographies, réalisées par M.E.B., montrent une surface avec peu de porosités (Figure III-17a). Un agrandissement, au cœur de l'une d'entre elles (Figure III-17b), met en évidence des grains dont le diamètre reste inférieur au micromètre.

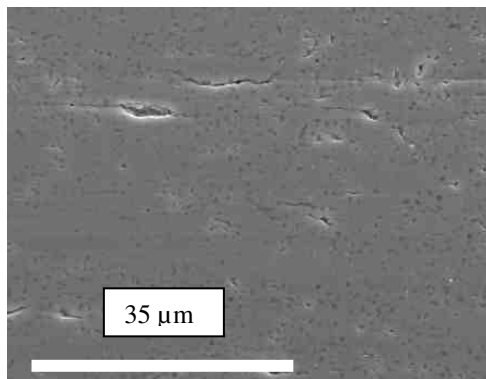


Figure III-17a : Microphotographie M.E.B. de la surface d'une pastille après frittage à 1350°C sous air.

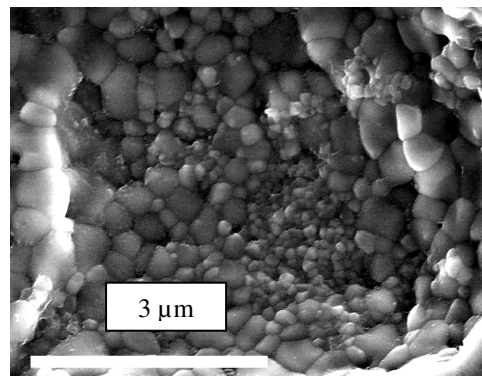


Figure III-17b : Agrandissement d'une porosité de la Figure III-17a.

Ce taux de densification est amplement satisfaisant pour les applications ultérieures désirées. Les porosités, visibles par observation M.E.B., sont en grandes majorités fermées et ne traversent en aucun cas tout le solide. La séparation des gaz hydrogène et oxygène est donc assurée.

La température de frittage reste néanmoins trop élevée par rapport aux objectifs fixés au début de ce chapitre. C'est pourquoi, une analyse dilatométrique ^[35] a été conduite sur une demi-pastille de YSZ obtenue après un pressage uniaxial à 250 MPa d'une poudre synthétisée par voie micro-onde (Figure III-18). Le cycle thermique suivi tout au long de cette analyse est celui présenté précédemment (Figure III-15). Cette étude met en avant les différents phénomènes rencontrés lors du frittage du matériau pulvérulent.

La courbe dérivée de l'analyse dilatométrique (Figure III-18) est également présentée. Elle met l'accent sur les changements de pente et donc les phénomènes les plus brutaux observés lors de l'étape de densification.

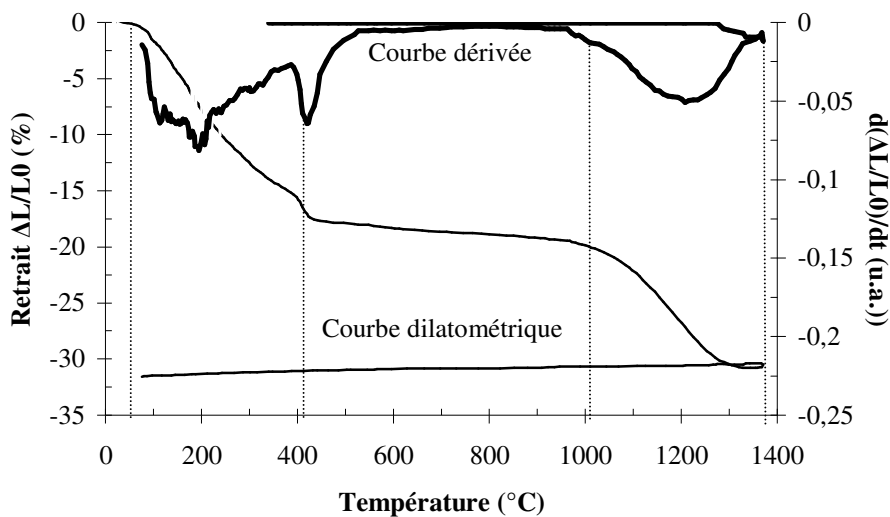


Figure III-18 : Etude dilatométrique, effectuée sous air, et sa courbe dérivée associée, d'une pastille de YSZ obtenue après pressage uniaxial à 250 MPa.

Cette étude montre que le retrait débute dès les "basses" températures, à 90°C, puis s'accélère pour atteindre son maximum au dessus de 400°C, température à laquelle une rupture de pente est observée.

Ensuite, il redevient linéaire avant d'entamer une nouvelle accélération à 1000°C. Celle-ci prend fin à 1320°C à une valeur de 31%.

A 1350°C, le frittage est achevé, le retrait fait place à une augmentation légère du volume de la pièce due au phénomène de dilatation thermique.

³⁵ DI24 de ADAMEL LHOMARGY.

Lors du retour à température ambiante de la pièce, la diminution de volume observée est, elle aussi, due à la dilatation thermique. En effet, un barreau isotrope soumis à une variation de température ΔT , va s'allonger d'une quantité :

$$\Delta L = \alpha L_0 * \Delta T \text{ avec}$$

ΔL	: allongement ;
L_0	: longueur initiale du barreau ;
ΔT	: variation de température ;
α	: coefficient de dilatation thermique.

Le coefficient de dilatation thermique linéaire (α) peut se définir comme le rapport de l'élongation unitaire à l'accroissement de température. Graphiquement, il représente la pente de la courbe $\Delta L/L_0 = f(\Delta T)$. Il est, en général, donné pour un domaine de température limité et n'est pas significatif d'un phénomène de densification.

Le coefficient de dilatation est un paramètre intrinsèque au matériau (dépendance vis-à-vis de la nature chimique donc des forces inter-atomiques). Du fait de l'anharmonicité des potentiels atomiques, une augmentation de température s'accompagne d'une dilatation volumique macroscopique du solide ^[36]. C'est pourquoi, un matériau à caractère covalent (liaisons fortes) présente généralement de faibles valeurs de α . Des anisotropies de dilatation peuvent être observées dans les matériaux multiphasés (par orientation préférentielle de certaines phases).

Le paramètre (α) prend toute son importance lors de la mise en forme de pièces contenant deux matériaux différents. Une grande différence de leur coefficient de dilatation thermique se traduira par des effets néfastes au niveau de la pièce. Ceci peut être la cause de décollements ou de fractures et donc de l'obtention d'un solide présentant une mauvaise interface entre chaque composants.

Ici, la courbe dilatométrique permet d'affiner le cycle thermique du frittage de la zircone stabilisée à l'yttrium issue de la synthèse micro-onde. Ainsi un pallier sera réalisé à 400°C. Le retrait à cette température est à mettre en relation avec la morphologie de la poudre déterminée au précédent Chapitre. Les particules élémentaires constitutives de cette poudre, d'un diamètre de 5nm environ, sont les premières à fritter entre elles à l'intérieur des agrégats, compte tenu de l'énergie de surface élevée qu'elles présentent. Ceci conduit à la formation de grains plus gros dont la taille n'excède pas le micromètre, ils sont observés sur la Figure III-17b.

C'est entre 1000°C et 1350°C, lors de la deuxième accélération du retrait, que la modification du protocole doit se faire afin de diminuer la température de frittage. Le retrait

³⁶ C. Kittel, "Introduction à la Physique de l'Etat Solide", Ed. Dunod, 1972.

observé est, cette fois-ci, réalisé par les grains d'un diamètre supérieur. L'énergie fournie est alors suffisante pour amorcer les phénomènes de diffusion conduisant au frittage. En effet, la densification d'un matériau n'est pas seulement thermiquement activée, la cinétique joue également un rôle primordial. Le temps de maintien de 10h à 1350°C semble suffisamment long. A cette température, une augmentation du volume, due à la dilatation thermique du solide densifié, est observée. Néanmoins, pour une température de frittage inférieure, il conviendra d'augmenter la durée. Cela doit se faire dans des limites raisonnables puisque les phénomènes de réactions interfaciales électrodes/électrolyte sont, eux aussi, régis par des phénomènes cinétiques.

Toutefois, en tenant compte de ces informations, il n'a pas été possible d'obtenir des taux de densification importants pour des températures au dessous de 1350°C.

La monodispersité de la poudre, mise en avant par P.C.S., peut être le problème majeur empêchant l'obtention d'un solide dense. Pour pallier à ce problème plusieurs lots de poudre de YSZ issue de la synthèse micro-onde sont chauffées à différentes températures (300°C, 500°C, 700°C). Ils sont ensuite mélangés en différentes proportions avant pressage uniaxial puis frittage.

Ces mélanges, qui possèdent un caractère polydisperse, n'ont malheureusement pas permis d'obtenir une diminution de la température de frittage. Pour améliorer ces résultats, la technique de coulage en bande ou "tape casting" a été développée.

Ce procédé va permettre de pouvoir s'affranchir de l'étape de séchage, par lyophilisation, lors de la synthèse de poudre évitant ainsi la formation d'agrégats. Ce sont eux qui génèrent un frittage interne, à basse température, conduisant à des particules plus grosses, difficiles à fritter par la suite.

II. Mise en forme par coulage en bande

Le coulage en bande ou "tape casting" est une technologie essentiellement utilisée en micro-électronique pour la fabrication de composants multicouches. Ce procédé permet de mettre en forme des pâtes céramiques et de réaliser un frittage directement.

Les pâtes sont constituées de poudre céramique dispersée dans un solvant, aqueux ou organique, ou dans une émulsion contenant un polymère comme liant. Suivant les propriétés désirées, des additifs tels qu'un dispersant ou un agent plastifiant peuvent être employés. La dispersion peut soit être directement utilisée pour une impression sur un substrat, soit être traitée pour former une bande qui peut, ensuite, être laminée sur des substrats. La cuisson a lieu en deux étapes. Dans un premier temps, à basse température les additifs polymères sont décomposés et le solvant est évaporé. Ensuite, à haute température, le frittage de la céramique est réalisé.

Le travail présenté ici est le fruit d'une collaboration avec l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris (ENSMP) et plus particulièrement A. THOREL et A. GROSJEAN.

II.1. Composition de la suspension

Une suspension céramique est constituée de différents composants détaillés dans la littérature ^[37, 38]. Ici, vont être brièvement présentées leurs fonctions et leurs natures. Les mêmes composés seront employés pour la mise en forme du cermet Ni/YSZ, utilisé dans l'étape de prise en main de cette technique, et pour YSZ synthétisée par micro-onde, seules les concentrations seront différentes.

II.1.1. Le solvant

Les caractéristiques importantes du solvant sont sa constante diélectrique et sa tension de surface. Ces deux valeurs doivent être ajustées de façon à favoriser la mise en suspension des particules et la solubilisation des composés organiques employés.

O. Sanseau a privilégié l'emploi de l'eau comme solvant pour des raisons de coût et d'innocuité environnementale ^[39]. Cette alternative convient parfaitement aux poudres céramiques, issues de la synthèse par voie micro-onde, qui sont lavées en milieu aqueux.

L'eau, en tant que solvant, possède, de plus, une forte constante diélectrique qui favorise la mise en suspension des particules. Une double couche électronique se forme autour des particules élémentaires conduisant à une stabilisation induite par les répulsions électrostatiques. Cependant, il conviendra de prêter attention aux fortes forces capillaires introduites en raison de la tension de surface élevée de l'eau. Celles-ci pourront être à l'origine de déformations ou de fissures dans le film.

II.1.2. Le dispersant

Souvent appelé défloculant ou surfactant, son rôle est de couvrir la surface des particules de céramiques (Figure III-19) et de réaliser ainsi une suspension stable grâce aux effets stériques et/ou aux répulsions électrostatiques générés. Une combinaison de ces deux phénomènes sera appelée effet électrostérique. C'est ce dernier qui est recherché lors de la réalisation d'une barbotine car il assure la meilleure stabilisation possible.

³⁷ R. Greenwood, E. Roncari, C. Galassi, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 17 (1997) 1393.

³⁸ D. Hotza, P. Greil, *Mat. Sc. Eng.*, A202 (1995) 206.

³⁹ O. Sanseau, "Elaboration et étude d'éléments pour piles à combustible à oxydes solides", Thèse Ecole des Mines de Paris, France, 2002.

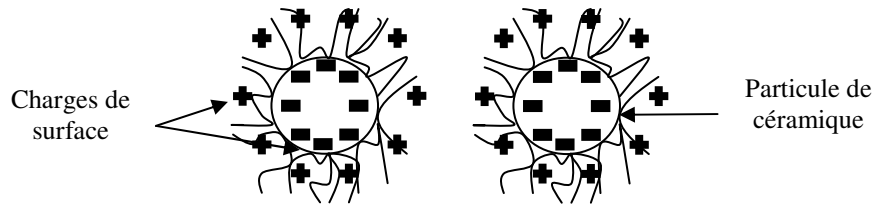


Figure III-19 : Schéma de principe montrant les répulsions créées par l'ajout de dispersant.

Il existe de nombreux dispersants pouvant être employés en milieu aqueux ou organique^[40, 41, 42]. Ici, le Dolapix ET 85 (de la société Zschimmer and Schwarz) sera utilisé, c'est un polyélectrolyte permettant une stabilisation de la suspension par un effet polystérique.

II.1.3. Le liant

Le liant procure une tenue mécanique à l'échantillon crû, après l'évaporation du solvant, en créant des ponts organiques entre les particules de céramiques. La bande formée peut ensuite être manipulée plus aisément. Il doit présenter les propriétés suivantes :

- être totalement soluble dans le solvant, en l'occurrence l'eau, et être compatible avec le dispersant pour éviter tout problème de réactivité ;
- avant évaporation du solvant, il doit favoriser le coulage en conférant une rhéologie particulière à la barbotine ;
- son élimination doit être aisée et pouvoir s'intégrer simplement dans un processus de frittage. Celle-ci doit, de plus, ne laisser aucun résidu au sein du solide fritté.

L'alginate de sodium (fourni par Prolabo) présente toutes ces qualités. Il sera dissous, dans de l'eau distillée, à hauteur de 2% massique, une quantité supérieure à 3% en masse rend la solution visqueuse et difficile à mettre en oeuvre.

Les masses de liant mentionnées ultérieurement concerneront ce mélange eau/alginate de sodium qui constituera le solvant nécessaire pour le coulage en bande.

⁴⁰ A. Kristofferson, R. Lapasin, C. Galassi, J. Eur. Ceram. Soc., 18 (1998) 2133.

⁴¹ F. Doreau, G. Tari, C. Pagnoux, T. Chartier, J. M. Ferreira, J. Eur. Ceram. Soc., 18 (1998) 311.

⁴² J. H. Feng, F. Dogan, Mat. Sc. Eng., A283 (2000) 56.

II.2. Protocole expérimental appliqué au YSZ synthétisée par micro-onde

La mise au point du protocole expérimental a nécessité une prise en main du matériel présent au sein du Laboratoire. Les premiers essais ont donc été réalisés avec de la poudre commerciale Tosoh de YSZ, comme électrolyte, et un cermet NiO/YSZ (Tosoh), comme composé anodique.

Ainsi, il sera possible de comparer ces résultats avec ceux de l'Ecole des Mines de Paris, qui utilise les mêmes produits commerciaux. Une légère modification du protocole devra ensuite permettre de l'appliquer au cas des solides synthétisés par micro-onde.

II.2.1. Réalisation de demi-cellules (YSZ-NiO)/YSZ (Tosoh)

Les différentes barbotines utilisent les compositions présentées Tableau III-3. Leurs compositions varient suivant l'utilisation ultérieure qui va en être faite. Le cermet NiO/YSZ va présenter un rapport Liquide/Solide (noté : L/S) plus élevé que pour l'électrolyte. L'anode se doit d'être poreuse, pour présenter une plus grande surface de contact entre les ions O^{2-} et l'hydrogène. Le solvant en s'évaporant, lors du déliantage, va créer ces porosités. Le taux de porosité recherché conditionnera le choix des différents rapports L/S.

	Electrolyte (YSZ)	Anode (cermet NiO/YSZ)
Masse de poudre (g)	15	15 ($m_{Ni} / m_{YSZ} = 1$)
Masse de liant (g) Dolapix ET 85	10	30
Masse de dispersant (g) Alginate de sodium	0,6	0,6
Rapport L/S	0,67	2

Tableau III-3 : Compositions des barbotines utilisées pour la réalisation d'une demi- cellule (NiO/YSZ) – YSZ.

Ces barbotines vont être placées 5 h dans un turbula, en présence de billes de zircone, afin d'obtenir une rhéologie satisfaisante, qui permettra de les manipuler aisément et leur confèrera une bonne stabilité dans le temps. Les suspensions sont alors coulées et laminées les unes à la suite des autres (technique dite de co-coulage), en commençant par celle de YSZ seul, car elle présente la viscosité la plus importante. Le laminage est réalisé au moyen d'une lame, le sabot, glissant entre deux rails (procédé Docteur Blade, Figure III-20). La gélification des bandes sera effectuée en plongeant la plaque, qui supporte les bandes, dans un bain de $CaCl_2$. Les cations monovalents (Na^+) du liant seront remplacés par des cations divalents

(Ca²⁺) du plastifiant, créant des ponts entre les grains de céramique et donnant une certaine tenue mécanique à l'ensemble.

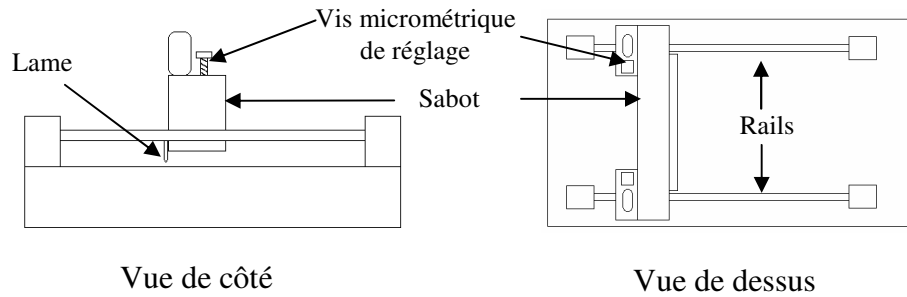


Figure III-20 : Schémas présentant le banc Docteur Blade utilisé pour le laminage des barbotines céramiques.

Avant frittage de la demi-cellule ainsi obtenue, il convient d'en retirer le maximum de solvant sans pour autant la chauffer. En effet, une quantité de solvant trop importante risque d'engendrer des fissures lors du frittage. Ceci est réalisé au moyen de supports poreux qui piègent l'eau par capillarité à température ambiante.

Une fois la bande séchée, elle est frittée en suivant le cycle thermique exposé Figure III-21. Le palier à 360°C correspond à l'opération de déliantage. Un maintien de 2 h à cette température permet d'éliminer les produits organiques, notamment le liant. Une analyse thermogravimétrique, réalisée par O. Sanseau^[39], a permis de déterminer précisément cette température.

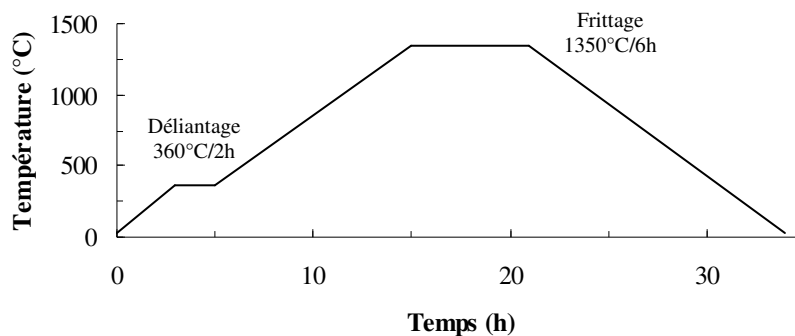


Figure III-21 : Cycle thermique utilisé pour le frittage des bandes co-coulées.

L'étape de frittage sera réalisée entre deux plaques en cordiérite alvéolées. Elles permettront d'éviter les déformations mécaniques pouvant se produire tout en assurant le départ des gaz formés lors de l'étape de déliantage. Les produits organiques sont éliminés sous forme gazeuse.

Le résultat est une superposition de deux céramiques dont l'une présente un taux de porosité plus élevé que l'autre (Figure III-22). La qualité de l'interface est mise en évidence

par cette microphotographie M.E.B.. Aucun problème d'ordre mécanique (décollement, déformation, fissuration,...) n'a été observé.

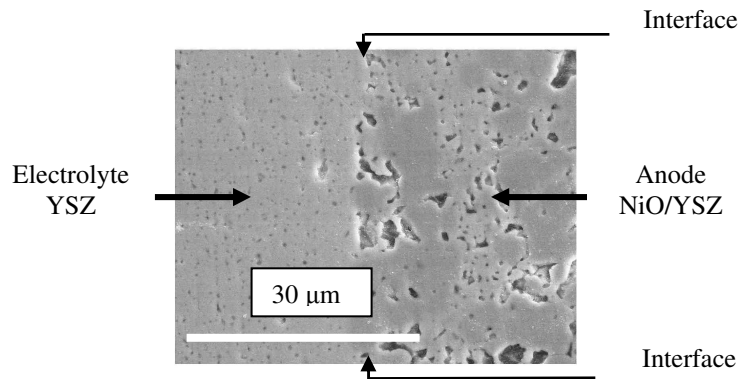


Figure III-22 : Microphotographie M.E.B. réalisée, après frittage, sur un empilement YSZ – YSZ/NiO co-coulé.

II.2.2. Application du protocole expérimental à la poudre de YSZ synthétisée sous champ micro-onde

Une fois le protocole expérimental bien maîtrisé, il a été appliqué au cas de la zircone stabilisée à l'yttrium synthétisée par voie micro-onde. Cette poudre est utilisée directement, après lavage à l'eau distillée, elle présente donc toutes les caractéristiques nanométriques exposées dans le Chapitre II.

Les premiers problèmes ont été observés lors de l'élaboration de la suspension. Les particules élémentaires ont tendance à s'agglomérer et à sédimenter au fond du bécher de préparation une fois le dispersant introduit.

Ceci est dû à la grande surface spécifique présentée par la poudre micro-onde ($320 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Dans la plupart des articles, faisant référence à la technique de mise en forme par coulage en bande ^[43, 44, 45], il est rare que cette donnée dépasse $15 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. C'est le cas de la poudre commerciale Tosoh, employée précédemment, qui présente une surface spécifique de $16 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

Une des solutions apportée est l'ajout d'une quantité plus importante de dispersant. Ainsi, les chaînes polymères pourront entourer chaque particule et les isoler les unes des autres par effet électrostatique. Ce changement modifie la rhéologie de la barbotine qui nécessite un ajustement au moyen du liant. La barbotine est ainsi rendue plus visqueuse en mettant 3% en masse d'alginate de sodium au lieu de 2%.

Néanmoins, ces modifications n'ont pas permis l'obtention d'une viscosité permettant à la barbotine d'être coulée correctement. De plus, une quantité de liant trop importante pose

⁴³ G. P. van der Beek, U. Gontermann-Gehl, E. Krafczyk, J. Eur. Ceram. Soc., 15 (1995) 741.

⁴⁴ T. Fukui, S. Ohara, H. Okawa, M. Naito, K. Nogi, J. Eur. Ceram. Soc., 23 (2003) 2835.

⁴⁵ D. Kumar, S. Upadhyay, O. Parkash, Mat. Letter, 32 (1997) 151.

des problèmes de densité compte tenu des porosités créés lors de l'élimination des produits organiques, sous forme gazeuse, pendant l'étape de déliantage.

II.2.3. Modification de la morphologie de la poudre de YSZ synthétisée sous champ micro-onde

Une étude a été conduite pour modifier la morphologie de la poudre micro-onde et l'adapter aux contraintes imposées par la technique de coulage en bande. Pour cela, un chauffage conventionnel est envisagé pour modifier la taille des particules élémentaires constitutives de la poudre.

Cette adaptation de la morphologie ne doit pas se faire aux dépens de la taille des particules. Cette dernière doit rester d'ordre nanométrique mais être plus élevée pour pouvoir s'intégrer dans la technique de mise en forme sélectionnée.

L'effet d'un chauffage traditionnel, post-synthèse, sur la morphologie est suivi en comparant les surfaces spécifiques ^[46] (méthode B.E.T.) d'une poudre en fonction de la température (Figure III-23). Ces chauffages ont tous été réalisés sous air pendant une durée de 1 h. En considérant que les particules élémentaires sont sphériques et qu'il n'y a qu'une couche d'adsorption gazeuse, un diamètre moyen des particules élémentaires est également donné.

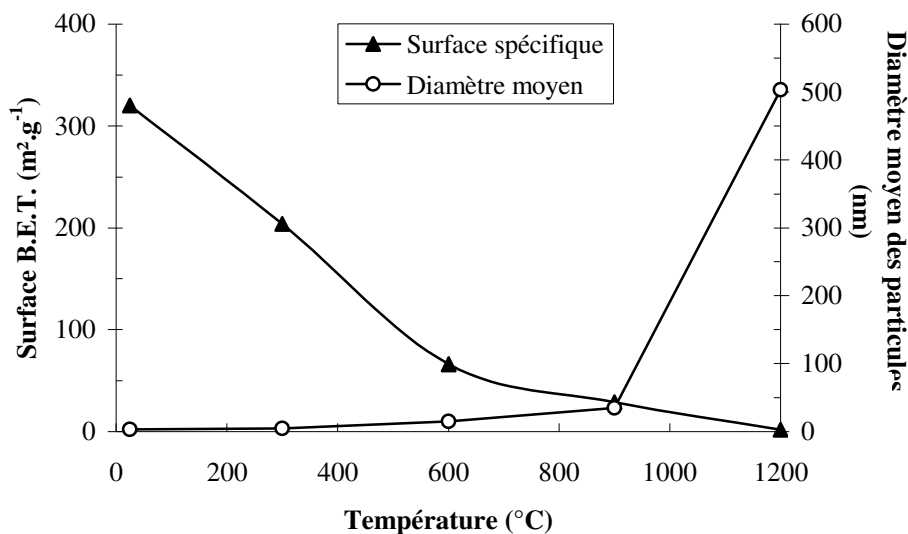


Figure III-23 : Evolution de la surface spécifique B.E.T. et de la taille des particules élémentaires en fonction de la température de recuit de la poudre YSZ synthétisée par voie micro-onde.

La surface spécifique de la poudre subit, tout d'abord, une diminution linéaire et rapide passant de 320 m².g⁻¹, à 25°C, à 66 m².g⁻¹, à 600°C. C'est à cette température qu'une

⁴⁶ Belsorp Mini, Bel Japan. N₂ utilisé comme gaz adsorbé.

rupture de pente est observée signifiant un changement dans le comportement de la poudre. L'évolution de la surface spécifique devient alors nettement plus lente.

Ces observations sont à mettre en relation avec l'étude dilatométrique, réalisée dans la section I, qui fait état d'un pallier et de deux domaines pour lesquels un retrait de volume important est observé. C'est sur ce pallier, situé entre 600°C et 1000°C, que la température de traitement de la poudre va être retenue. Ceci permettra de s'affranchir du premier phénomène de frittage, entre les particules les plus petites, tout en conservant une taille intéressante, d'ordre nanométrique, permettant de diminuer la température de frittage.

Avant mise en suspension, la poudre nanométrique va donc être chauffée à 700°C sous air. Il est ainsi possible de réaliser une barbotine présentant des propriétés rhéologiques optimales. Dans ces conditions, une bande dont l'épaisseur initiale est fixée arbitrairement à 70 µm a pu être coulée.

Néanmoins, cela n'a pas permis d'améliorer la densité de la zircone stabilisée à l'yttrium après frittage. Le taux de densification est même nettement inférieur à celui qui avait pu être obtenu par simple pressage uniaxial, il est estimé à 80% par analyses d'images sur les microphotographies M.E.B. Ces clichés montrent, en effet, l'apparition de macro-porosités (Figure III-24a et III-24b).

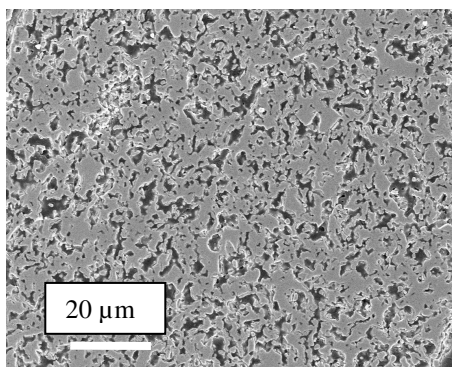


Figure III-24a : Microphotographie M.E.B., après frittage à 1350°C, d'une pastille mise en forme par coulage en bande avec une poudre traitée à 700°C par chauffage conventionnel.

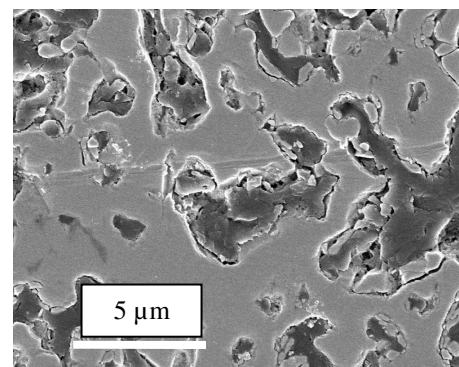


Figure III-24b : Agrandissement de la Figure III-24a.

Ce résultat peut s'expliquer par la morphologie initiale de la poudre. Un chauffage conventionnel à 700°C, sur la poudre de YSZ brute, va conduire, tout d'abord, au frittage des particules élémentaires qui la composent. Cette opération sera réalisée au sein des agrégats d'une centaine de nanomètre mis en évidence par P.C.S.

L'énergie fournie lors du chauffage est suffisante pour faire fritter les agrégats qui sont rassemblés en agglomérats de plusieurs micromètres de diamètre.

Ainsi, la poudre a totalement changé de morphologie et devient inapte au frittage à basse température. Il convient donc de changer d'approche.

II.3. Vers un abandon de YSZ micro-onde

La mise en forme par coulage en bande a été abandonnée dans ce travail, pour ce qui concerne le YSZ synthétisé par voie micro-onde. Une barbotine stable et facilement manipulable n'a pas pu être réalisée en raison de la grande surface spécifique de la poudre brute.

La morphologie de la poudre, déterminée dans ce chapitre, n'a pas pu être adaptée, de façon satisfaisante, aux conditions de mise en forme par un traitement thermique, post synthèse. Néanmoins, une étude complète devrait être menée sur l'influence des conditions initiales de synthèse comme la puissance, la pression de consigne ou la concentration en réactifs initiaux, sur la morphologie de la poudre. Un croisement de ces paramètres devra également être envisagé. Cette étude n'a pu être conduite, lors de ce travail de thèse, en raison du temps nécessaire pour la mener à son terme.

III. Perspective : le Spark Plasma Sintering (S.P.S.)

Dans l'optique d'utiliser la poudre de YSZ synthétisée par voie micro-onde, une nouvelle technique de mise en forme et de densification a été envisagée : le Spark Plasma Sintering (noté : S.P.S.^[47]). Cette méthode consiste à appliquer simultanément une pression et un courant électrique à la poudre placée au sein d'une matrice en carbone. Dans ce cas, le chauffage est assuré par des décharges électriques.

Cette technique a déjà fait l'objet de parutions concernant la zircone yttrée^[48, 49]. G. CABOURO a ainsi pu appliquer les conditions suivantes au Max-Planck-Institut für Chemische Physik de Dresde^[50] : pression de 40 MPa, rampe de 100°C.min⁻¹ et palier de 5 min à 1000°C (un pyromètre permet d'évaluer la température de l'échantillon).

Le résultat est un solide noir dont la densité, calculée géométriquement, est de 98%. La couleur particulière du solide est causée par une réduction du matériau. Ceci est la conséquence directe de son frittage dans une matrice en carbone.

⁴⁷ Annexe E.

⁴⁸ W. Li, L. Gao, J. Eur. Ceram. Soc., 20 (2000) 2441.

⁴⁹ J. Hong, L. Gao, S. D. D. L. Torre, H. Miyamoto, K. Miyamoto, Materials Letters, 43 (2000) 27.

⁵⁰ SPS 512 Sumitomo Heavy Industries.

La Figure III-25 confirme cette observation. Cette analyse D.R.X. permet d'identifier la phase $Zr_{0,92}Y_{0,08}O_{1,96}$ ^[51] prouvant l'existence d'un déficit en oxygène au sein du solide. Ceci entraîne un changement de la structure de la zirconite qui ne présente pas une phase cubique mais quadratique, phase non souhaitée en raison des problèmes que cela risque d'engendrer lors d'une montée en température.

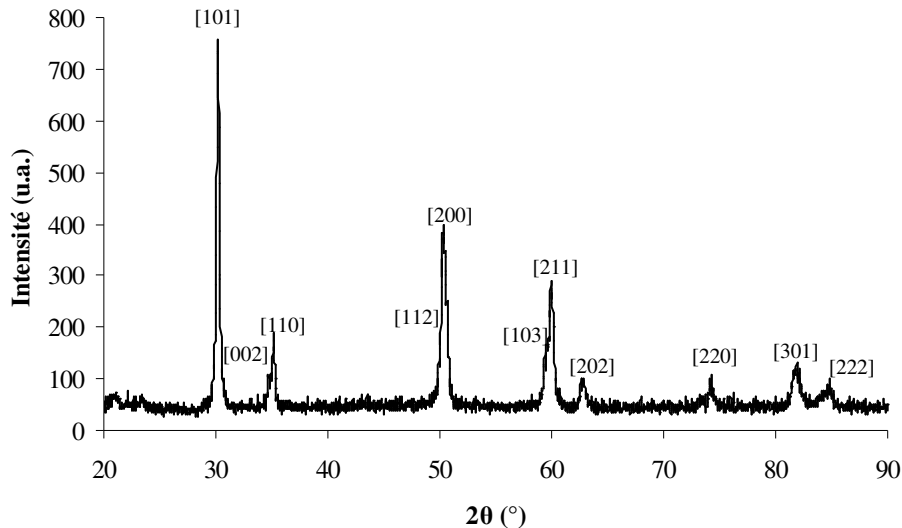


Figure III-25 : Diffractogramme d'un solide dense de YSZ réalisé par S.P.S.

Un chauffage, à 800°C, pendant 2h sous air, a permis de redonner au solide un taux d'oxygène convenable. Il présente à ce moment la structure cubique désirée

La technique S.P.S. se révèle être un excellent moyen pour atteindre les objectifs fixés en début de chapitre, à savoir une densité élevée à une température nettement inférieure à 1350°C. Seul persiste le problème de réduction du solide qui peut être résolu par un chauffage, à 800°C pendant 2 h sous air, dans un four traditionnel ou en changeant les matrices employées lors du frittage. La matrice en graphite, utilisée ici, pourrait être remplacée par une en alumine.

Le co-frittage, qui peut être réalisé par cette technique^[52], devrait également être envisagé dans le cas de la réalisation de cellule complète de pile à combustible. La difficulté résidant dans l'obtention d'un électrolyte dense et d'électrodes poreuses.

⁵¹ Fiche ICDD 48-0224, Annexe C.

⁵² Y. J. Wu, W. Uekawa, K. Kakegawa, 57 (2003) 4088.

PARTIE III : RÉALISATION DE DEMI-CELLULES ET CELLULES COMPLÈTES SUR SUBSTRAT ANODIQUE POREUX

Actuellement, le cermet Ni/YSZ est le composé anodique le plus couramment utilisé dans le domaine des piles SOFC ^[53, 54]. Les problèmes rencontrés avec ce matériau lors du reformage direct au cœur de pile ^[55, 56], ont conduit au développement de nouveaux matériaux ^[57] et notamment du chromite de lanthane strontium dopé au ruthénium.

Ce composé, synthétisé par voie micro-onde, est au centre de cette partie. Sa mise en forme sera étudiée et orientée afin d'obtenir un substrat capable de supporter un film mince de YSZ.

Pour optimiser les performances de la cellule, certaines conditions doivent être respectées lors de cette mise en forme :

- une anode de pile à combustible doit présenter un taux de porosité optimisé, ceci pour faciliter le contact entre l'hydrogène gazeux et les ions O^{2-} provenant de l'électrolyte. Plus la surface de contact entre ces deux éléments sera grande, meilleures seront les performances électrochimiques de la cellule ;

- une limite de température de mise en forme est fixée à 1350°C, dans le but d'éviter les réactions anode-électrolyte en phase solide.

Une étude de la poudre de LSCrRu, synthétisée par voie micro-onde, à différentes températures de frittage va être menée. Elle a pour but de déterminer la température nécessaire pour avoir un bon compromis entre tenue mécanique et taux de porosité.

Une fois les frittés obtenus, ils serviront de support pour un dépôt de YSZ par pulvérisation cathodique magnétron. Cette technique permet de réaliser des couches minces d'oxydes, avec des taux de dopage parfaitement contrôlés et une densité proche de 100%.

⁵³ M. Guillodo, P. Vernoux, J. Fouletier, *Solid State Ionics*, 127 (2000) 99.

⁵⁴ S. T. Aruna, M. Muthuraman, K. C. Patil, *Solid State Ionics*, 111 (1998) 45.

⁵⁵ K. Ahmed, K. Foger, *Catal. Today*, 63 (2000) 479.

⁵⁶ C. Finnerty, G. A. Tompsett, K. Kendall, R. M. Omerod, *J. Power Sources*, 86 (2000) 459.

⁵⁷ M. K. Dongare, A. M. Dongare, V. B. Tare, E. Kemnitz, *Solid State Ionics*, 152 (2002) 455.

I. Mise en forme du LSCrRu par pressage uniaxial

Le comportement au frittage d'une poudre nanométrique de YSZ, après une mise en forme par pressage uniaxial, a montré qu'il est difficile d'obtenir un fritté dense à basse température. Ce qui est un inconvénient dans le cas de l'électrolyte de pile à combustible va se révéler être un atout pour le composé anodique qui doit présenter une porosité élevée.

La poudre de LSCrRu, issue de la synthèse par voie micro-onde, présente un aspect cotonneux après lyophilisation ce qui rend son introduction dans la matrice difficile, en vue du pressage uniaxial. De plus, les premiers essais de frittage, réalisés sous atmosphère inerte d'argon à 1000°C après un pressage uniaxial à 250 MPa, ont donné des pastilles fissurées voire fracturées. Pour pallier à cela, une granulation de la poudre est envisagée.

La granulation est une opération de mélange visant à agglomérer les grains d'une poudre. Cette opération, qui est généralement réalisée en ajoutant un liant, peut favoriser la manipulation de poudres très fines. Elle permet de réduire le frottement interne ainsi que le frottement poudre/outil lors de la compression en assurant une meilleure transmission des contraintes au sein du volume occupé par la poudre. Ainsi, une réduction des hétérogénéités de densité au sein de la pièce est réalisée. Lors de la compression, les amas de grains vont se lier entre eux afin de conduire à un comprimé manipulable. Pour les poudres ductiles (non-granulées), la cohésion est due, entre autre, à l'enchevêtrement des grains qui subissent de grandes déformations. Pour les poudres fragiles, le liant, souvent associé à un plastifiant, confère la cohésion lors de la compression.

Ici, aucun liant ne sera employé malgré la nature granulaire et peu ductile de la poudre. L'énergie interne de la poudre suffira à assurer la formation de granulés composés de particules élémentaires plus petites. L'opération consistera simplement à presser une pastille à 250 MPa pendant 30 min puis à la broyer manuellement à l'aide d'un mortier. Après cette étape, la poudre est nettement moins floconneuse et devient ainsi plus simple à manipuler.

La poudre est alors placée au sein d'une matrice spécialement développée pour obtenir des pastilles d'un diamètre proche de 15 mm après frittage. Cette taille est indispensable pour pouvoir utiliser les cellules réalisées ultérieurement sous conditions réelles de fonctionnement.

Enfin, cette poudre est à nouveau pressée sous 250 MPa pendant 30 min donnant des pastilles crues d'une masse de 0,5 g pour un diamètre initial de 20 mm.

L'influence de la température sur le taux de porosité va à présent être étudiée. Pour cela, des pastilles crues sont portées à différentes températures allant jusqu'à 1350°C, sous atmosphère inerte d'argon. Des mesures géométriques sont utilisées pour déterminer le taux

de porosité après frittage. Dans cette optique, la masse volumique calculée précédemment sera retenue : $V_m = 6,521 \text{ g.cm}^{-3}$.

En utilisant cette valeur, le taux de densification a été relevé pour différentes températures de frittage (Figure III-26). A 1350°C un taux voisin de 50% est obtenu. Les dérivés du chromite de lanthane nécessitent, comme toute céramique réfractaire, des températures de frittage élevées : de l'ordre de 1600°C pour obtenir un taux de densification proche des 100%^[58, 59].

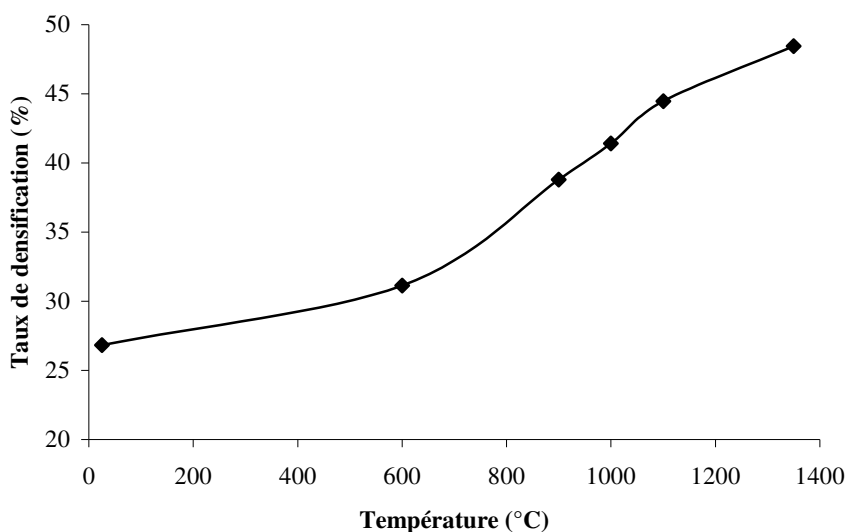


Figure III-26 : Etude du taux de densification en fonction de la température de frittage du LSCrRu synthétisé par voie micro-onde.

La température de frittage retenue sera de 1000°C pendant une durée de 10h. Elle permet d'atteindre un taux de densification de 42%, suffisant pour assurer une bonne tenue mécanique aux pastilles tout en conservant un taux de porosité intéressant.

Des microphotographies M.E.B. (Figure III-27) de la surface d'une pastille, frittée dans ces conditions, mettent en avant les nombreuses porosités présentes. Un agrandissement montre une morphologie très proche de ce qui a été obtenu avec la zircone stabilisée à l'yttrium.

⁵⁸ K. Azegami, M. Yoshinaka, K. Hirota, O. Yamaguchi, *Mat. Res. Bull.*, 33 (1998) 341.

⁵⁹ E. Suda, B. Pacaud, T. Seguelong, Y. Takeda, *Solid State Ionics*, 151 (2002) 335.

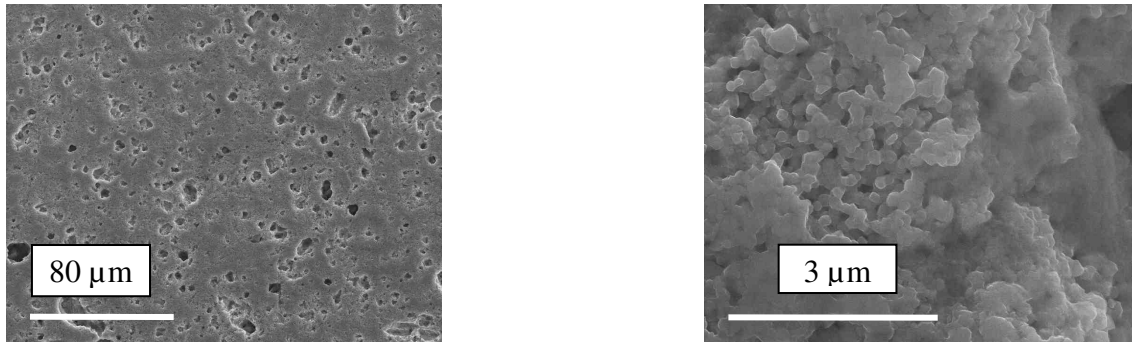


Figure III-27 : Microphotographies M.E.B. de la surface d'une pastille de LSCrRu frittée à 1000°C sous Ar.

Il semblerait que les particules élémentaires frittent en premier au sein des agrégats. Ces derniers ne subissent aucune modification morphologique et microstructurale en raison de la température trop basse de frittage qui est employée.

Avant d'envisager le dépôt d'une couche de YSZ à la surface de ces pastilles, il convient de s'assurer que le coefficient de dilatation est voisin pour les deux composés. La zircone stabilisée à l'yttrium a été largement étudiée [60, 61], elle possède un coefficient de dilatation thermique variant de $9,9 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ à $10,6 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ dans un domaine de température allant de 25°C à 1000°C.

La technique de dépôt en couche mince par pulvérisation cathodique magnétron, qui sera présentée dans le suite de ce chapitre, nécessite un recuit sous air. C'est pourquoi, l'étude de la dilatation de LSCrRu (Figure III-28) a été réalisée, sous air, dans un domaine de température compris entre 25°C-1000°C.

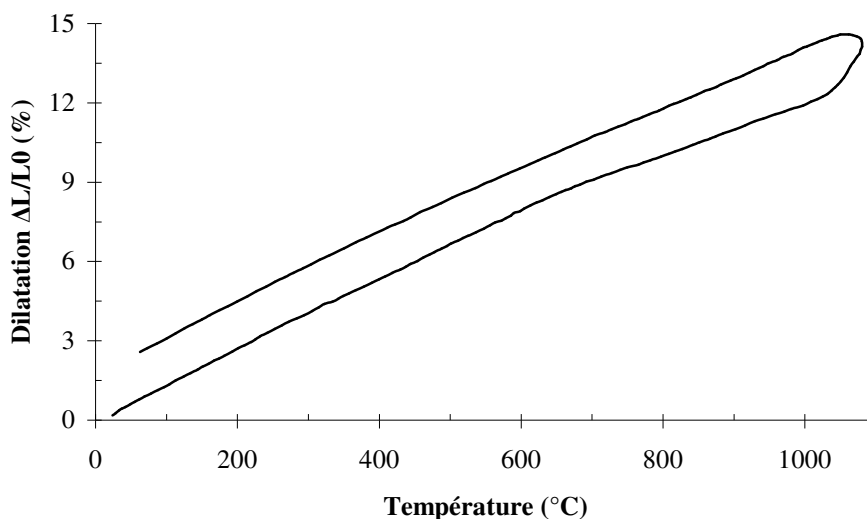


Figure III-28 : Courbe dilatométrique, réalisée sous air, d'une pastille de LSCrRu.

⁶⁰ H. Hayashi, T. Saitou, N. Maruyama, H. Inaba, K. Kawamura, M. Mori, *Solid State Ionics*, 176 (2005) 613.

⁶¹ P. Duran, J. Tartaj, F. Capel, C. Moure, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24 (2004) 2619.

Ces mesures prouvent que LSCrRu présente un coefficient de dilatation thermique compatible avec celui de la zircone stabilisée à l'yttrium. Il va en effet de $9,1 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ à 25°C jusqu'à $11,9 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ à 1000°C . Ces valeurs sont conformes aux résultats obtenus par H. Hayashi *et al.* ^[62]. Les légères différences observées entre les deux composés ne devraient pas être une source de contrainte mécanique tant lors de la mise en forme que lors de l'utilisation en conditions réelles de fonctionnement à 800°C .

II. Dépôt d'un électrolyte dense sur substrat de LSCrRu poreux

Le dépôt d'un électrolyte dense sur un substrat poreux est un objectif difficile à atteindre. Pour y parvenir, l'utilisation de la pulvérisation cathodique magnétron a été envisagée. Ceci a été l'objet d'un stage de trois mois que j'ai effectué à l'Institut de Recherche d'Hydro-Québec (IREQ, CANADA) en collaboration M. Réal ROBERGE et M. Sylvio SAVOIE de l'équipe expertise – chimie et matériaux.

Cette technique de déposition permet de réaliser des demi-cellules présentant une interface anode/électrolyte bien définie. La stœchiométrie du dépôt est, de plus, parfaitement contrôlée ^[63, 64, 65] et adaptée à l'étude des réactions pouvant intervenir le long de cette interface dans des conditions proches de celles de fonctionnement.

II.1. Principe de la pulvérisation cathodique magnétron

La pulvérisation cathodique magnétron est un procédé de déposition, sous vide, fonctionnant en plasma luminescent, qui permet de réaliser différents type de dépôts minces (métaux, alliages, composés interstitiels, céramique) sur tout type de substrats, conducteurs ou diélectriques, supportant le vide et un échauffement ^[66].

Les conditions de pression et de potentiels appliquées dans l'enceinte permettent au système de fonctionner en régime de décharge anormale. Le transfert de la quantité de mouvement entre ions neutres de la phase gazeuse et les atomes constitutifs de la cathode conduit à l'éjection d'atomes neutres qui se déposent sur le substrat polarisé (Figure III-29).

Le gaz neutre utilisé est, dans la majorité des cas, de l'argon alors que les cathodes sont constituées de métaux purs.

⁶² H. Hayashi, M. Watanabe, M. Ohuchida, H. Inaba, Y. Hiei, T. Yamamoto, M. Mori, *Solid State Ionics*, 144 (2001) 301.

⁶³ C. M. Chiu, Y. H. Chang, *Sensors and Actuators B*, 54 (1999) 236.

⁶⁴ M. J. Casanove, C. Roucau, P. Baulès, J. Majimel, J-C. Ousset, D. Magnoux, J. F. Bobo, *Applied Surface*, 188 (2002) 19.

⁶⁵ D. O. Klenov, W. Donner, L. Chen, A. J. Jacobson, S. Stemmer, *J. Mater. Res.*, 18 (2003) 188.

⁶⁶ E. L. Brosha, B. W. Chung, F. H. Garzon, *J. Mater. Res.*, 10 (1995) 2518.

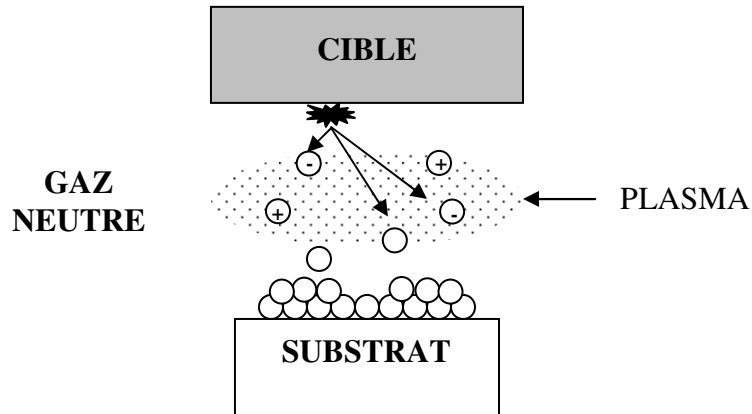


Figure III-29 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique magnétron.

II.1.1. Le système magnétron

La Figure III-30 (fournie par l'IREQ) présente un schéma du système magnétron mis en place au laboratoire d'Hydro-Québec. Les magnétrons RF (Radio Frequency) sont reliés à deux générateurs électriques de 13,56 MHz dont la puissance varie de 0 à 600 W. Un adaptateur d'impédance permet d'accorder l'impédance de l'ensemble cathode-cible-plasma à celle du générateur, ainsi la puissance réfléchie est faible.

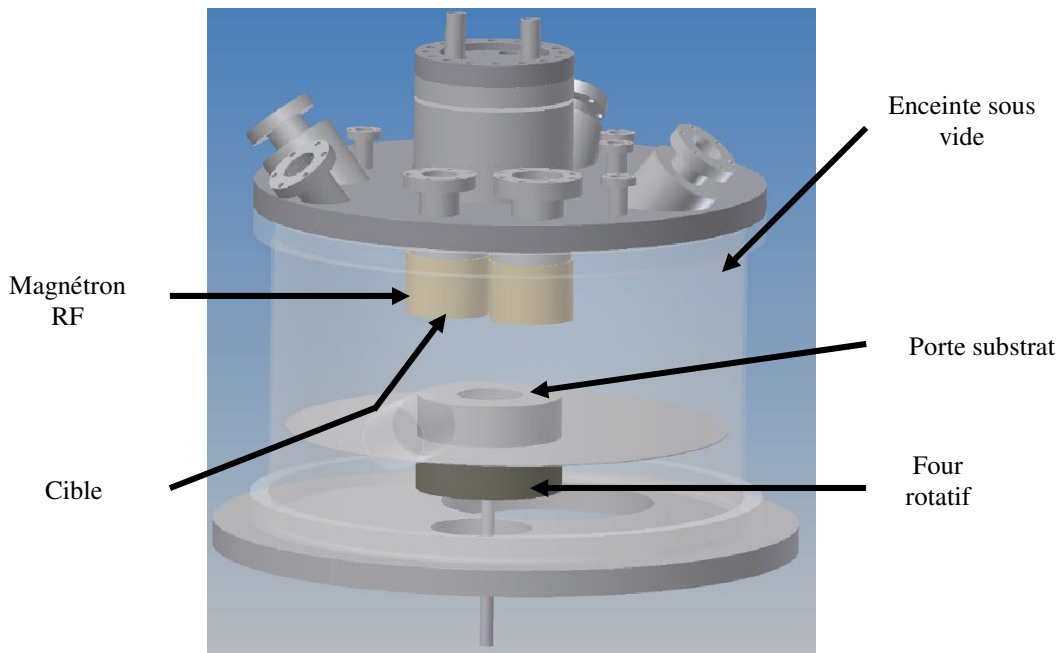


Figure III-30 : Représentation schématique du système de pulvérisation cathodique développé par Hydro-Québec.

Le vide primaire est effectué au moyen d'une pompe à palettes. Pour le vide secondaire, il est atteint à l'aide d'une pompe cryogénique qui permet l'obtention de pressions allant de $1,33 \cdot 10^{-4}$ Pa à $1,33 \cdot 10^{-5}$ Pa.

Le porte substrat de la chambre de déposition est constitué d'un four permettant de chauffer l'échantillon lors de la croissance des couches d'oxydes. Un écran en aluminium limite les pertes thermiques. La température de l'échantillon peut ainsi atteindre 600°C sans risque d'endommagement du four. Ce montage est aussi équipé d'un support rotatif, permettant de faire tourner le substrat à 360°, pour garantir une répartition uniforme du dépôt ^[67].

Un spectromètre de masse est couplé à ce système afin de contrôler les débits de gaz injectés, notamment celui de l'oxygène.

Comparé à une pulvérisation diode classique, le système magnétron permet d'augmenter le pouvoir d'ionisation des électrons proche de la cathode grâce à un champ magnétique.

En superposant au champ électrique créé par la cathode, un champ magnétique perpendiculaire, les trajectoires électroniques s'enroulent autour des lignes de champs magnétiques, augmentant les chances d'ioniser les molécules de gaz au voisinage de la cathode. Le plasma peut donc être maintenu à des pressions basses, la pression de travail peut aller de 0,13 Pa à 4 Pa. De plus, les vitesses de dépôts sont nettement améliorées par rapport au système diode classique puisque le bombardement ionique de la cible est plus important, grâce à une augmentation de la densité ionique à proximité de la cathode ^[68].

La décharge luminescente se concentre dans la zone où le champ magnétique est le plus intense, il se forme donc une zone luminescente de forme annulaire (Figure III-31). Ceci a pour conséquence la création de sillons en surface de la cible après quelques heures d'utilisation (Figure III-32).

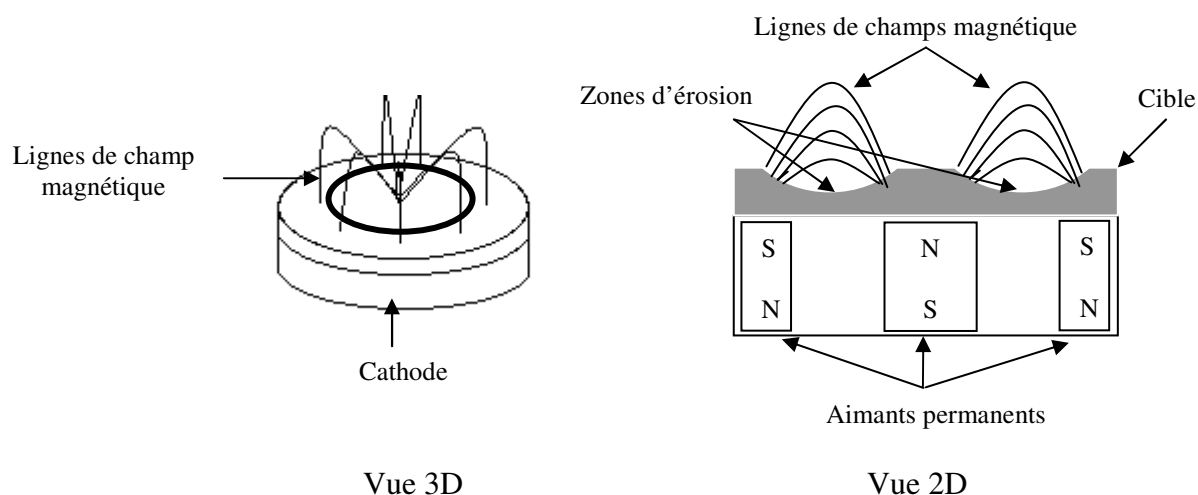


Figure III-31 : Représentation schématique de l'érosion des cibles
servant à la pulvérisation cathodique magnétron.

⁶⁷ M. Gauthier, Rapport IREQ, Québec, 2000.

⁶⁸ M. Petitjean, Rapport IREQ, Québec, 2002.



Figure III-32 : Photographie montrant l'érosion d'une cible de zirconium après utilisation lors de la pulvérisation cathodique magnétron.

II.1.2. La copulvérisation

La méthode de copulvérisation consiste à pulvériser les différents éléments de la couche séparément. Deux méthodes peuvent être envisagées :

- les constituants se trouvent sur la même cible ^[69]. Ceci permet d'obtenir un dépôt uniforme. La composition du film est déterminée en tenant compte des rendements de pulvérisation de chaque élément et en ajustant les surfaces bombardées ;
- les constituants sont placés sur des cibles indépendantes. Cela permet de réaliser des dépôts multicouches ^[70, 71], du dopage de surface ^[72] ou d'ajuster finement des compositions ^[73].

Dans l'étude proposée ici, les dépôts de YSZ seront réalisés au moyen de deux cibles métalliques fournies par Kurt J. Leskev avec pour références :

- Zirconium : pureté = 99,92%, densité = 5 g.cm⁻³ ;
- Yttrium : pureté = 99,9%, densité = 4,47 g.cm⁻³.

II.2. Réalisation de dépôt dense de YSZ par pulvérisation cathodique magnétron

La pulvérisation cathodique magnétron va être appliquée dans le but d'obtenir des demi-cellules YSZ/LSCrRu puis des cellules complètes LSM20/YSZ/LSCrRu. La réalisation

⁶⁹ Y. Denos, Rapport IREQ Québec, 2000.

⁷⁰ L. Kindermann, D. Das, D. Bahadur, R. Weiss, H. Nickel, K. Hilpert, J. Am. Ceram. Soc., 80 (1997) 909.

⁷¹ A. Nagata, H. okayam, Vacuum 66, (2002) 523.

⁷² K. Hayashi, O. Yamamoto, Y. Nishigaki, H. Minoura, Solid State Ionics, 98 (1997) 49.

⁷³ C. H. Yang, S. G. Yoon, W. Y. Choi, H. G. Kim, Electrochem. Solid State Letters 2, 1 (1999) 39.

des dépôts a été initié par A. Garin ^[74], dans le cadre d'un stage ingénieur, à l'IREQ. Cette partie va rappeler quelques points forts de son rapport.

II.2.1. Détermination des conditions expérimentales

L'objectif est de déposer un film mince de YSZ sur un substrat poreux de LSCrRu. Cette couche devra présenter une composition précise de 8% molaire en Y_2O_3 pour stabiliser la phase cubique et éviter toute modification de structure lors des cycles thermiques imposés à la cellule. Une densité élevée sera également requise pour assurer l'étanchéité gazeuse entre les compartiments anodique et cathodique.

Pour obtenir un solide de composition précise en pulvérisation cathodique magnétron, il faut tenir compte de nombreux paramètres :

- le rendement de pulvérisation du matériau cible qui correspond au nombre d'atomes expulsés par ion incident. Il est différent pour chaque élément et peut être modifié, pour un élément donné, en changeant le gaz de décharge : plus celui-ci sera lourd plus il sera efficace ;
- la tension de polarisation des cibles. Plus elle est élevée, plus la vitesse de l'ion et le nombre d'atomes expulsés sont grands. Elle est aussi appelée puissance de travail des cibles ;
- la trajectoire de l'ion et la distance cible-substrat. Le libre parcours moyen du gaz diminue lorsque la distance et la pression augmentent. Ces facteurs auront une influence majeure pour l'homogénéité de la couche déposée.

II.2.1.1. Puissance de travail des cibles

La puissance de travail des magnétrons influe directement sur le taux de déposition. Il convient donc de la calculer, pour chaque cible, afin d'atteindre une valeur en Y_2O_3 de 8% molaire. Pour cela, la formule suivante est employée :

$$\text{Taux de déposition de } Y_2O_3 = \frac{8}{92} \times \text{taux de déposition de } ZrO_2 \times \frac{M_{Y_2O_3}}{M_{ZrO_2}}.$$

avec $M_{Y_2O_3} = 225,81 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M_{ZrO_2} = 123,22 \text{ g.mol}^{-1}$.

Les taux de déposition, déterminés par A. Garin, ont permis d'établir les puissances nécessaires. Ainsi pour l'yttrium, elle est fixée à 40 W et pour le zirconium à 159 W.

⁷⁴ A. Garin, *Rapport IREQ Québec, 2004.*

II.2.1.2. Détermination des pressions de gaz Oxygène et Argon

Ces deux gaz ont chacun un rôle particulier à jouer. L'argon est le gaz ionisé, c'est lui qui permet la création et le maintien du plasma. Il faut que sa teneur dans l'enceinte soit suffisamment élevée pour "amorcer" le plasma.

L'oxygène, quant à lui, va permettre d'atteindre la stœchiométrie visée. Les cibles sont, en effet, constituées de métaux purs. Un ajout d'oxygène est donc essentiel pour obtenir un oxyde présentant la stœchiométrie souhaitée.

Le gaz de décharge va être composé de 90% d'argon et de 10% d'oxygène pour une pression totale de 1,3 Pa. Les taux d'oxygène et d'argon seront contrôlés au moyen du spectromètre de masse qui est directement couplé à la chambre réactionnelle.

II.2.1.3. La température du substrat

Le substrat est placé sur un four rotatif à 360°. Cela permet de le maintenir à une température de l'ordre de 550°C, température de cristallisation de YSZ^[75], tout en assurant une bonne homogénéité du dépôt grâce à la rotation.

II.2.1.4. Conditions expérimentales retenues

Les paramètres de pression et de température doivent être contrôlés de façon rigoureuse car ils déterminent la morphologie finale de l'oxyde déposé. Le diagramme de Thornton^[76] permet de déterminer les conditions les plus propices à l'obtention d'un film mince et dense. Les conditions de travail retenues, pour la réalisation du dépôt de YSZ, sont rappelées dans le Tableau III-4.

Pression dans l'enceinte (Pa)	1,3 Pa	
Taux Ar/O ₂	90% Ar / 10% O ₂	
Distance cible-substrat	12 cm	
Composition des cibles	Zr, pureté = 99,92%	Y, pureté = 99,9%
Diamètre cible	51 mm	51 mm
Epaisseur cible	6 mm	6 mm
Densité cible	5 g.cm ⁻³	4,47 g.cm ⁻³
Puissance appliquée	159 W	40 W
Taux de déposition	40,75 ng.s ⁻¹	6,50 ng.s ⁻¹

Tableau III-4 : Conditions expérimentales retenues pour les dépôts de YSZ
par pulvérisation cathodique magnétron.

⁷⁵ L. S. Wang, E. S. Thiele, S. A. Barnett, *Solid State Ionics*, 52 (1992) 261.

⁷⁶ Annexe F.

II.2.2. Etude des dépôts réalisés

Dans un premier temps, les essais ont été réalisés sur un substrat d'alumine (Al_2O_3) afin de bien maîtriser les conditions expérimentales. Par la suite, les substrats seront des pastilles de LSCrRu frittées à 1000°C sous atmosphère inerte d'argon.

Afin de s'assurer que le taux de 8% molaire en Y_2O_3 est atteint une analyse par microsonde électronique est réalisée au sein d'un M.E.B. environnemental ^[77] (Tableau III-5). L'avantage de cette technique est de pouvoir réaliser des microphotographies sans métalliser l'échantillon comme dans un M.E.B. classique. La pression au sein de l'appareillage est plus élevée que dans un appareil classique, permettant de s'affranchir du phénomène de charge induit par des échantillons non-conducteurs.

Essai N°	% molaire en Y_2O_3			Moyenne
	1	2	3	
Valeur relevée avec une puissance de travail de 40 W	7,89	8,02	8,27	8,06

*Tableau III-5 : Analyse par microsonde électronique réalisée sur film mince de YSZ
Déposée par pulvérisation cathodique magnétron sur alumine.*

Ces résultats montrent que le taux de dopage en yttrium est parfaitement atteint. La puissance des magnétrons est donc bien ajustée.

Pour compléter les analyses E.D.X. un diffractogramme a été réalisé (Figure III-33) ^[78]. Deux phases sont identifiées. La première correspond à la zircone stabilisée à l'yttrium qui apparaît nettement, les raies sont étroites signifiant que ce solide est bien cristallisé. La deuxième phase est l'alumine ^[79] qui a servi de substrat. Ceci s'explique par l'épaisseur de la couche déposée. Le flux de rayons X la traverse et vient interagir, pendant l'analyse, avec le substrat.

⁷⁷ MEB à effet de champs (FeSEM) Hitachi S-4700.

⁷⁸ Bruker AXS D8 Advance.

⁷⁹ Fiche ICDD 42-1468, Annexe C.

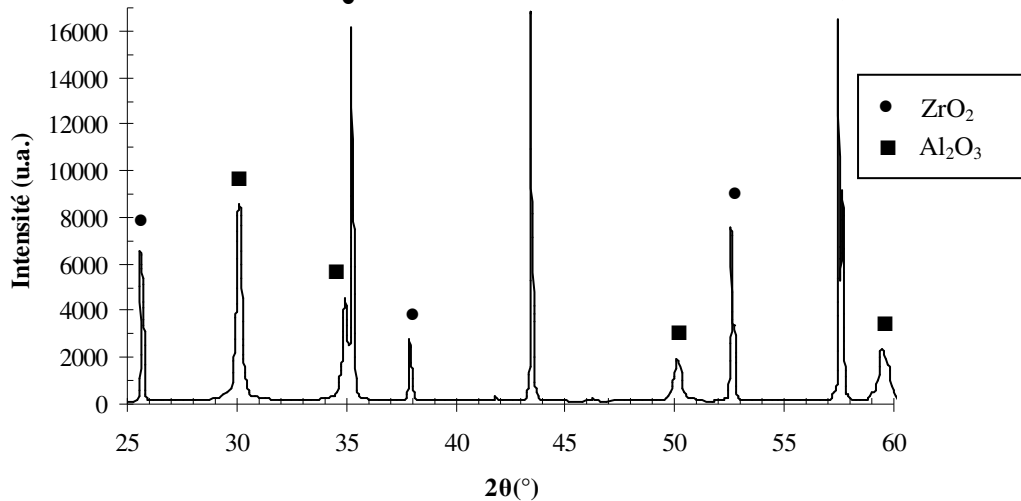


Figure III-33 : Diffractogramme après dépôt de YSZ par pulvérisation cathodique magnétron sur substrat d'alumine.

La vitesse de déposition doit être bien maîtrisée afin de réaliser un film d'une épaisseur précise. Cette vitesse est principalement liée à : la nature du gaz de décharge, la densité de puissance appliquée aux cibles et à la trajectoire des ions par rapport à la cible. Elle dépend également de la température du substrat. La diffusion en surface est, en effet, fonction de cette température : plus elle augmente, plus la diffusion et généralement la grosseur des grains sont favorisées. Ceci a une influence directe sur la croissance du film et sur la morphologie qu'il présente. L'épaisseur, mesurée au moyen d'un profilomètre ^[80], va être reportée en fonction du temps de pulvérisation (Figure III-34). Il est ainsi possible d'estimer la vitesse moyenne de déposition à $1,5 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ avec les conditions expérimentales retenues. La profilométrie met également en avant l'homogénéité du film.

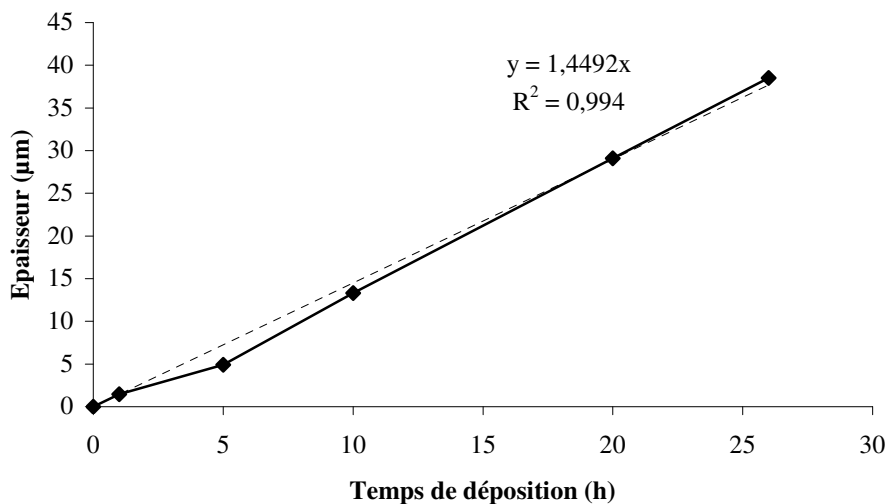


Figure III-34 : Evolution de l'épaisseur du film de YSZ, déposé par pulvérisation cathodique magnétron, en fonction du temps de déposition.

⁸⁰ Sloan Dektak ST.

La densité, autre facteur important des films de YSZ, est proche de 98%. Celle-ci est déterminée en calculant la différence de masse avant et après dépôt. Connaissant la masse du film, et son épaisseur, grâce au temps de déposition, il est possible de déterminer la densité film en tenant compte de la surface des disques en alumine.

II.3. Dépôt sur substrat poreux de LSCrRu

Les substrats poreux de LSCrRu sont préparés tels que décrits précédemment. La poudre synthétisée par voie micro-onde est granulée avant d'être pressée à 250 MPa, pendant 30 min, puis frittée à 1000°C pendant 10 h sous argon. Une fois ces étapes réalisées, les pastilles obtenues sont polies de façon à présenter une surface avec le moins d'imperfections possibles.

Les dépôts de YSZ sont effectués sur ces surfaces par pulvérisation cathodique magnétron en utilisant les conditions expérimentales exposées dans le Tableau III-4.

Après déposition, les microphotographies M.E.B. mettent en avant l'apparition d'une structure colonnaire (Figure III-35a) dont l'origine est la faible mobilité, lors de la croissance du film, des adatoms en surface du substrat ^[81]. L'orientation préférentielle est alors perpendiculaire au substrat ^[82].

Une microphotographie de la surface (Figure III-35b) ne montre pas de macro porosités, le film semble donc parfaitement couvrant.

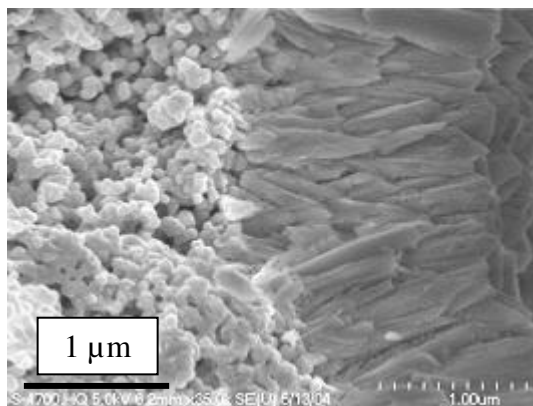


Figure III-35a : Microphotographie M.E.B. transversale du dépôt brut de YSZ déposé par pulvérisation cathodique magnétron.

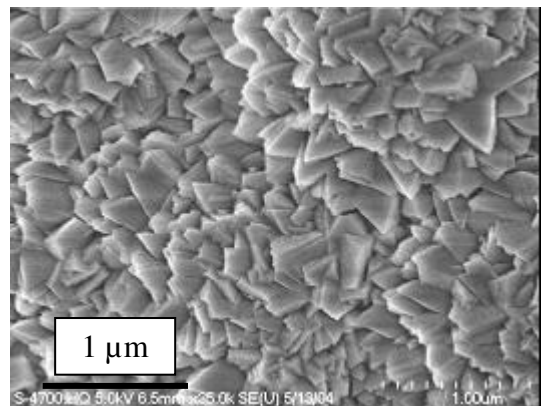


Figure III-35b : Microphotographie M.E.B. de surface du dépôt brut de YSZ déposé par pulvérisation cathodique magnétron.

⁸¹ G. Dubourdieu, G. Gauthier, J. Y. Henry, F. Sanchette, J. Délépine, F. Lefedvre-Joud, J. Phys. IV France, 12 (2002).

⁸² A. V. Maslov, G. S. Mezheritsky, J. I. Moskalev, I. N. Prilezhaeva, I. A. Rezvykh, N. L. Khrumushin in : O. Savadogo, R. Roberge (Eds), Proceedings of the 2nd international symposium on new materials for fuel-cell and modern battery systems, Montreal, Canada., p. 125.

Pour densifier le film de YSZ et s'assurer de son adhésion, un recuit à 1100°C sous air est réalisé. Cette température est choisie pour plusieurs raisons. Elle s'éloigne peu de celle de mise en forme des substrats anodiques, évitant que ceux-ci subissent un changement de volume trop important, dû à un nouveau frittage, ce qui entraînerait l'apparition de défauts^[83]. Elle est suffisamment basse pour éviter la réactivité anode/électrolyte observée lors de la mise en forme haute température.

Il en résulte une modification morphologique du film (Figure III-36). Celui-ci ne présente plus de structure colonnaire sur la coupe transversale et sa surface est nettement moins tourmentée. Des microporosités subsistent mais leur nombre et leur taille ne poseront pas de problème d'étanchéité entre anode et cathode.

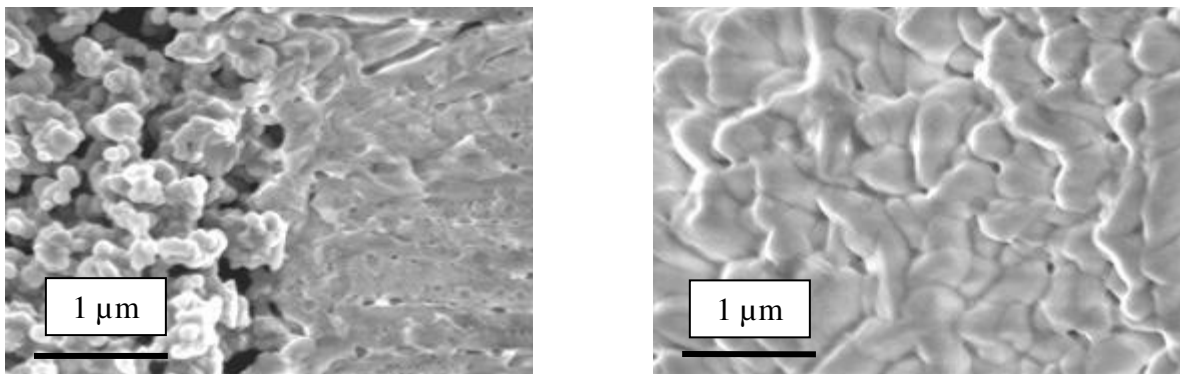


Figure III-36 : Microphotographies M.E.B. du film de YSZ, déposé par pulvérisation cathodique magnétron, après recuit à 1100°C sous air.

III. Réalisation d'une cellule complète de pile à combustible

III.1. Utilisation des demi cellules réalisées par pulvérisation cathodique magnétron

Une demi cellule anode/électrolyte a pu être réalisée par pulvérisation cathodique magnétron. Le matériau anodique, LSCrRu, présente une porosité suffisante qui lui permet d'assurer son rôle d'échangeur entre hydrogène gazeux et oxygène ionique. L'électrolyte, quant à lui, est suffisamment dense pour assurer l'étanchéité gazeuse entre les compartiments anodique et cathodique et conduire au mieux les ions O^{2-} .

Il convient à présent d'associer une partie cathodique à l'ensemble, dans le but de réaliser une cellule complète. Le rôle de la cathode est d'assurer le passage de l'oxygène gazeux sous forme ionique, O^{2-} , pour qu'il puisse diffuser dans l'électrolyte.

⁸³ E. Wanzenberg, F. Tiez, P. Panjan, D. Stöver, *Solid State Ionics*, 159 (2003) 1.

Les composés pérovskites de type LSM, pour $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$, sont souvent employés dans la technologie SOFC en tant que composé cathodique. Ils présentent, en effet, de nombreux avantages : une bonne conductivité électronique, une bonne stabilité chimique en milieu oxydant, une compatibilité mécanique avec l'électrolyte usuel (YSZ) et surtout une activité catalytique intéressante vis-à-vis de la réduction de l'oxygène^[84]. Ce composé peut être employé directement^[85] ou mélangé avec de la zircone stabilisée à l'yttrium pour améliorer sa conductivité ionique^[86]. Une étude complète des matériaux LSM et LSMF ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3\pm\delta}$) a été réalisée dans le cadre de la thèse de M. Petitjean^[87].

Le matériau utilisé sera de l'encre LSM20 ($\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3\pm\delta}$) fournie par la société Nextech Materials. Pour cela, un masque est mis au point de façon à pouvoir littéralement peindre la demi-cellule LSCrRu/YSZ avec ce composé (technique appelée screen printing). Une nouvelle opération de frittage est nécessaire (Figure III-37). Ce cycle thermique, proposé par le fournisseur, assure le départ de tous les produits organiques (déliantage) tout en conférant une bonne tenue mécanique à l'ensemble.

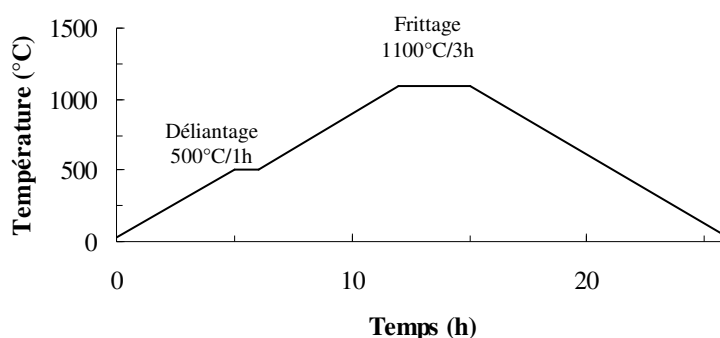


Figure III-37 : Cycle thermique employé pour fritter l'encre LSM20.

L'opération de frittage nécessitera de mettre l'ensemble entre deux plaques de zircone pour éviter toute déformation mécanique due au LSM20. Bien que son coefficient d'expansion thermique soit proche de celui des autres matériaux, $12 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ^[88], le frittage cause un retrait plus important qui se traduit par une courbure des demi-cellules.

L'obtention d'une pile comporte donc quatre étapes résumées sur la Figure III-38. Ce schéma est suivi de deux microphotographies M.E.B. de l'ensemble obtenu (Figure III-39). La zircone YSZ, déposée par pulvérisation cathodique, est parfaitement couvrante et ne semble pas permettre de contact entre les matériaux d'anode (LSCrRu) et de cathode (LSM20). L'assemblage ainsi réalisé ne présente ni décollement ni fissure.

⁸⁴ A. J. McEvoy, *Solid State Ionics*, 132 (2000) 159.

⁸⁵ H. B. Wang, J. F. Gao, D. K. Peng, G. Y. Meng, *Mat. Chem. Phys.*, 72 (2001) 297.

⁸⁶ M. J. Jorgensen, S. Primdahl, M. Mogensen, *Electrochimica Acta*, 44 (1999) 4195.

⁸⁷ M. Petitjean, "Propriétés et réactivité des ferromanganites de lanthane strontium cathodes de piles à combustible SOFC", Thèse LRRS Dijon, France, 2003.

⁸⁸ S. Zha, Y. Zhang, M. Liu, *Solid State Ionics*, 176 (2005) 25.

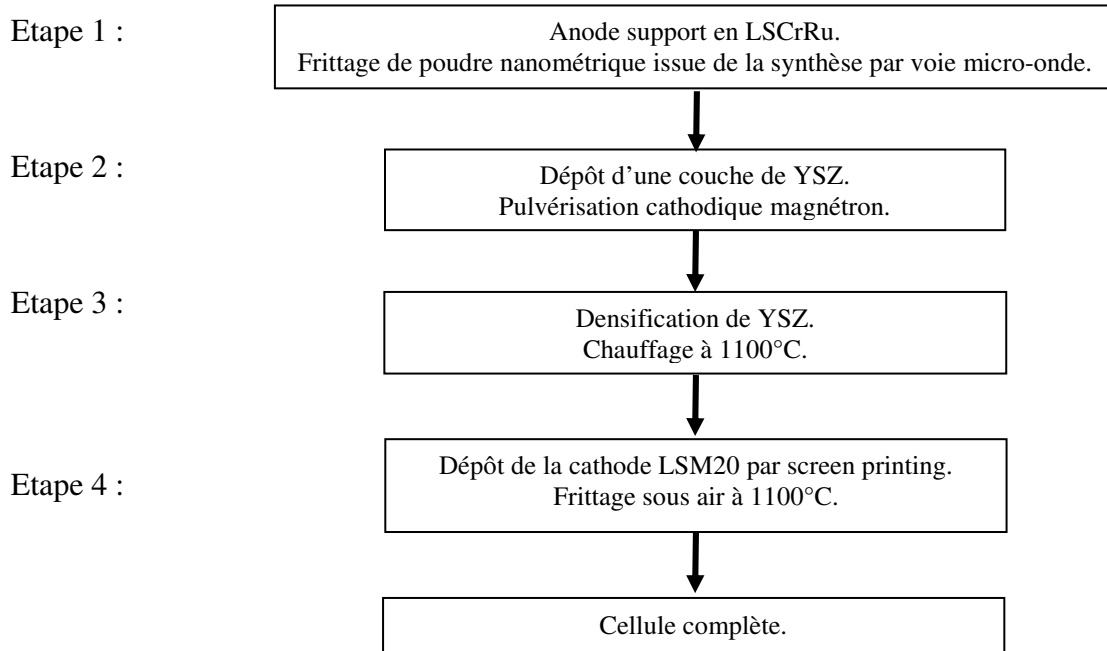


Figure III-38 : Schéma résumant les différentes étapes qui conduisent à l'obtention d'une cellule complète de pile ITSOFC.

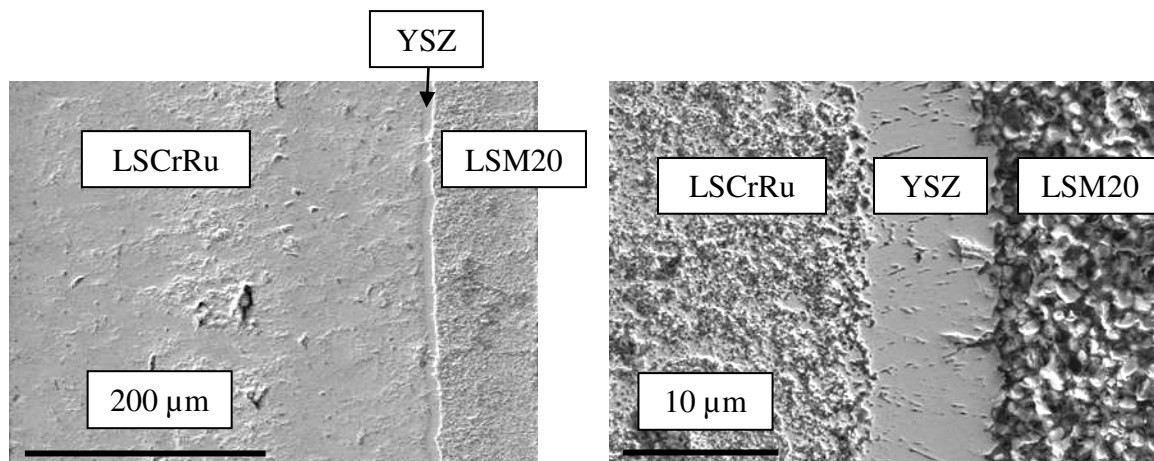


Figure III-39 : Microphotographies M.E.B. présentant les cellules de pile à combustible. A gauche se trouve le LSCrRu séparé du LSM20, à droite, par un film de YSZ. La figure de droite présente un agrandissement de la zone interfaciale LSCrRu/YSZ/LSM20.

Les premiers dépôts par pulvérisation cathodique ont été effectués de façon à obtenir une épaisseur d'électrolyte de 5 μm . Ceci afin d'augmenter les performances électrochimiques de la pile à 800°C.

Les tests de résistivité réalisés sur cette première cellule ont montré que l'épaisseur n'était pas suffisante pour éviter le contact entre les matériaux d'anode et de cathode. La valeur de la résistance n'étant, en effet, pas infinie. Des microphotographies M.E.B. montrent, en effet, des macroporosités sur les substrats en LSCrRu d'une taille de 25 μm (Figure III-40). La pulvérisation cathodique magnétron permet de créer une couche fine perpendiculaire à la

surface, il est donc probable que ces porosités ne soient pas comblées après dépôt de YSZ. Ceci peut entraîner un contact entre les composés cathodique et anodique lors de l'épandage de LSM20 (Figure III-41).

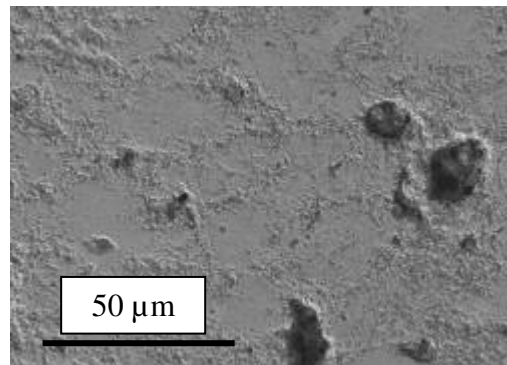


Figure III-40 : Microphotographie M.E.B. de la surface d'une pastille de LSCrRu après frittage à 1000°C sous Ar pendant 10 h.

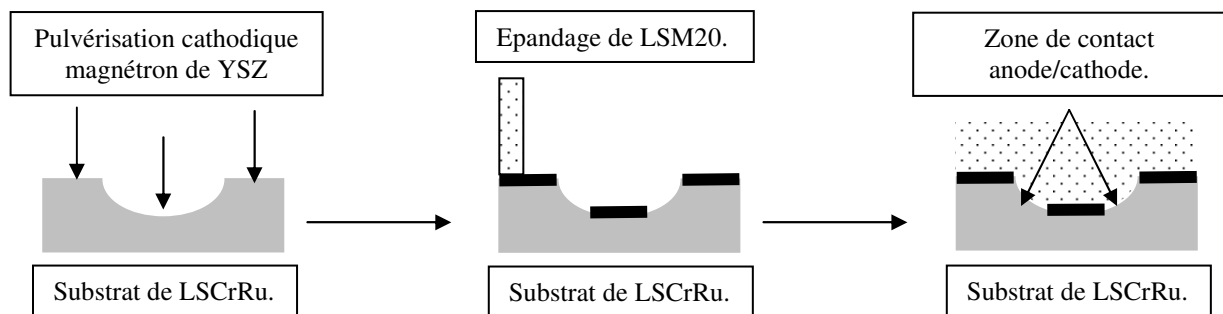


Figure III-41 : Schéma présentant l'émergence possible de zones de contact anode/cathode.

Afin de résoudre ce problème, deux solutions sont proposées :

- la première consiste à accroître l'épaisseur du dépôt en augmentant le temps de pulvérisation de YSZ. Pour cela une étude systématique de résistivité a été effectuée avec différentes épaisseurs d'électrolyte (Tableau III-6). A partir de 31 μm , la résistance devient très grande, prouvant l'absence de contact entre l'anode et la cathode. Cette résistance n'est pas infinie en raison d'une différence de potentiel qui apparaît entre les électrodes. Elle fausse les mesures de résistivité mais atteste de l'absence de contact anode/cathode. L'épaisseur de 31 μm , déterminée au moyen du Dektak, est confirmée par des microphotographies M.E.B. prises en coupe ;

- la deuxième solution est de changer l'état de surface des pastilles frittées de LSCrRu. Pour cela, le dépôt d'une couche fonctionnelle moins poreuse peut être

envisagée ^[89]. Cette technique nécessite la mise au point d'une encre qui, appliquée sur les substrats, sera chargée de colmater les porosités post-frittage. Cela présente l'avantage de ne pas avoir à augmenter l'épaisseur de l'électrolyte déposée ^[90].

Epaisseur de l'électrolyte déposée en μm	Résistance électrique relevée entre la cathode et l'anode	Différence de potentiel entre la cathode et l'anode
5	72 K Ω	-
12	117 K Ω	-
17	72 K Ω	-
26	72 K Ω	-
31	15 M Ω	20 mV
34	18 M Ω	30 mV

Tableau III-6 : Résultats expérimentaux reliant l'épaisseur minimale de YSZ déposé à la résistivité entre l'anode et la cathode d'une cellule complète.

Des solutions sont donc apportées pour obtenir des cellules complètes à partir de substrat anodique en chromite de lanthane strontium dopé au ruthénium. Néanmoins, ces cellules ne seront pas employées dans le cadre d'un vieillissement sous conditions réelles de fonctionnement.

Accroître l'épaisseur du dépôt par pulvérisation cathodique magnétron prend beaucoup de temps (30 h au minimum) et ne garantit pas toujours une bonne isolation entre l'anode et la cathode. Ceci est dû à la présence de porosités de tailles supérieures à 30 μm . De plus, cette opération représente un coût de mise en forme élevé.

Comblé les porosités avec une couche plus dense de LSCrRu impose de chauffer l'encre déposée à très haute température pour assurer un taux de densification satisfaisant. Ce faisant, le substrat anodique se densifie lui aussi et perd ainsi une de ses caractéristiques essentielles.

Un autre inconvénient tient à l'aspect technique du vieillissement en double compartiment. Pour placer la cellule dans le banc de tests, il convient de réaliser un joint en or directement sur LSCrRu mais des essais préliminaires ont montré une mauvaise adhésion entre ces deux composés. De plus, le dépôt d'un joint en or sur un substrat poreux ne peut en aucun cas assurer l'étanchéité entre les deux compartiments.

⁸⁹ H. P. Buchkremer, U. Diekmann, L. G. J. de Haart, H. Kabs, U. Stimming, D. Stöver in : U. Stimming, S. C. Singhal, H. Tagawa, W. Lehnert (Eds.), *Proceedings of the 5th International Symposium SOFC, Pennington, NJ, p. 160.*

⁹⁰ B. Hopein, F. Tiez, D. Stöver, M. Cekada, P. Panjan, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21 (2001) 1843.

Les cellules complètes, réalisées par pulvérisation cathodique magnétron, ne vont donc pas être utilisées pour la suite des analyses. Néanmoins, les demi-cellules vont servir de systèmes modèles pour des analyses SIMS, un film fin de YSZ étant nécessaire.

III.2. Encre de LSCrRu et cellule complète sur support électrolytique

Pour pallier à ces problèmes, des cellules complètes vont être mises en forme par épandage d'encre sur un support électrolytique en YSZ de 200 μm d'épaisseur (fournie par Marketech). Cette étape a été réalisée grâce à M. Teko NAPPORN, Attaché de Recherches à l'Ecole Polytechnique de Montréal.

Le composé cathodique employé est l'encre commerciale de LSM20 (fournie par Nextech Materials Ltd, USA). Le composé anodique a, quant à lui, nécessité le développement d'une encre de LSCrRu employant le terpinéol comme solvant, le polyvinylbutyral comme liant et le triton en tant que dispersant. La masse totale de ces trois composés doit représenter 7% à 10% de celle de la poudre. Une fois l'épandage réalisé, l'opération de frittage s'effectue à 1200°C sous air, restant ainsi dans une gamme de température adéquate. Ce sont ces cellules qui seront employées pour les tests de vieillissement sous conditions réelles dans une enceinte à double compartiment.

La Figure III-42 présente une photographie de la cellule ainsi réalisée comparée à une pièce de 1 €. Ici, le côté anodique est présenté, déposé sur un substrat de YSZ de forme rectangulaire. Le cercle doré extérieur est un joint en or, il sert lors du montage de la cellule sur le banc de test en double compartiment qui sera présenté dans le Chapitre IV.

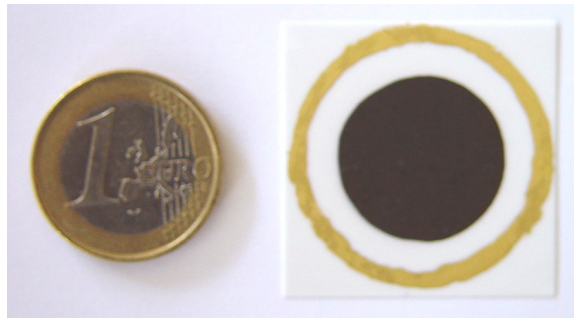


Figure III-42 : Photographie de la face anodique d'une cellule, avant test en conditions réelles de fonctionnement, comparée à une pièce de 1 €.

Des microphotographies M.E.B. de l'ensemble (Figure III-43a, b et c) montrent que les deux électrodes adhèrent parfaitement au substrat en zircone yttriée. Aucun décollement n'est observé. De plus, les électrodes sont poreuses alors que l'électrolyte est parfaitement dense. Quelques porosités sont présentes au sein du YSZ mais elles ne détérioreront pas les performances de la cellule puisqu'elles ne traversent pas cette dernière.

L'épaisseur de la zircone stabilisée est le problème majeur de ce type de cellule. Elle est de 200 μm , ce qui est loin des objectifs visés et risque de donner des résultats peu

satisfaisants lors des tests électrochimiques. L'anode et la cathode ont, quant à elles, une épaisseur respective de 45 μm et de 17 μm .

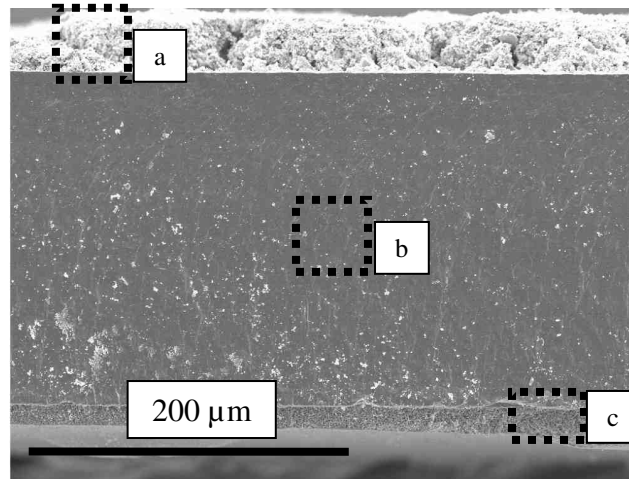


Figure III-43 : Microphotographie M.E.B. d'une cellule réalisée par épandage d'encre :
a) Composé anodique LSCrRu ; b) Electrolyte YSZ ;
c) Composé cathodique LSM.

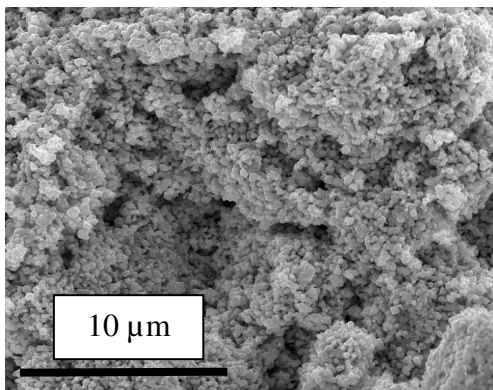


Figure III-43a : Composé anodique LSCrRu.

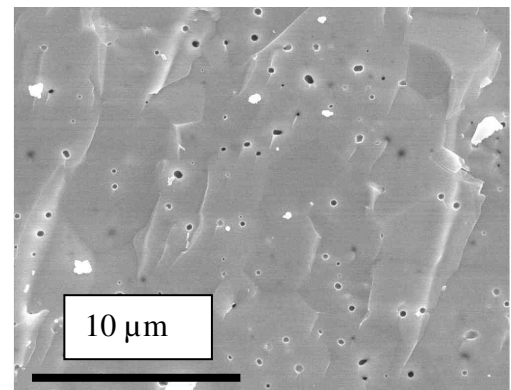


Figure III-43b : Electrolyte YSZ.

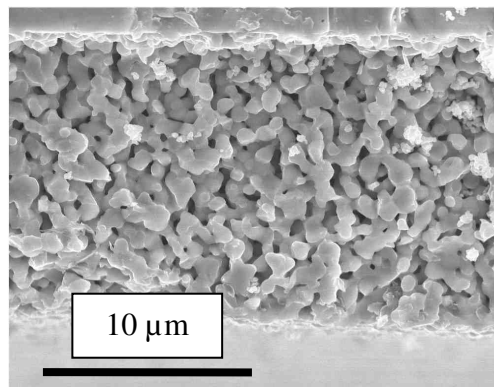


Figure III-43c : Composé cathodique LSM.

PARTIE IV : CONCLUSION

Ce chapitre a montré les nombreuses difficultés rencontrées pour réaliser des demi-cellules et des cellules complètes, de pile ITSOFC, exploitables dans le cadre de tests sous conditions réelles de fonctionnement.

L'option de privilégier une poudre nanométrique synthétisée par voie micro-onde, pour obtenir un solide hautement densifié à plus basse température, ne s'est pas révélée aisée dans le cas de la zircone stabilisée à l'yttrium. Malgré les différentes techniques employées, une diminution de la température de frittage en dessous de 1350°C n'a pas été possible. Néanmoins, la technique novatrice de Spark Plasma Sintering (S.P.S.) présente une perspective intéressante.

La morphologie initiale de la poudre de YSZ et la formation d'agglomérats, lors du séchage de celle-ci par lyophilisation, sont des facteurs limitant son utilisation. Il conviendrait de réaliser une étude plus complète sur les paramètres de la technique micro-onde (temps de synthèse, pression de consigne, puissance initiale,...) pouvant ainsi modifier l'état d'agglomération et/ou la morphologie de la poudre initiale.

En ce qui concerne le chromite de lanthane strontium dopé au ruthénium, l'obtention de pastilles poreuses est aisée. Ces substrats ont permis l'obtention de demi-cellules et cellules complètes grâce à une technique de dépôt en couche mince : la pulvérisation cathodique magnétron.

Pourtant, seules les demi-cellules seront mises à contribution pour la suite des analyses. Un dépôt mince de YSZ, qui est un avantage incontournable pour certaines techniques d'analyse, ne permet pas d'assurer pleinement la séparation des matériaux d'anode et de cathode à cause de la porosité trop importante du substrat.

Les cellules complètes, qui serviront pour les essais de vieillissement sous conditions réelles de fonctionnement, seront réalisées par épandage d'une encre de LSCrRu et d'une de LSM20 commerciale, sur un substrat dense de YSZ.

Il convient à présent de s'intéresser aux cellules ainsi constituées. Dans cette optique, plusieurs points concernant le LSCrRu ont été étudiés : son comportement au cours des différentes étapes de mise en forme, son activité catalytique vis-à-vis du méthane et surtout ses performances électrochimiques ainsi que la réactivité éventuelle avec l'électrolyte au cours d'un vieillissement sous conditions réelles de fonctionnement.

Chapitre IV : Etude du comportement de LSCrRu et de sa réactivité vis-à-vis du YSZ

Partie I : Propriétés électrocatalytiques de LSCrRu	132
I. Quantification des cations Cr ⁴⁺ en volume, détermination de la non stœchiométrie en oxygène	132
II. Propriétés superficielles de LSCrRu	134
II.1. La spectrométrie de photoélectrons X	134
II.1.1. Principe de fonctionnement	134
II.1.2. Présentation de l'appareillage utilisé	135
II.2. Détermination de la composition superficielle	136
II.2.1. Effet du bombardement ionique	136
II.2.2. Méthode de quantification	137
II.2.3. Comparaison des compositions de surface et de volume	138
II.2.4. Détermination du rapport cationique de surface Cr ⁴⁺ /Cr ³⁺	139
II.2.5. Particularité du pic O1s de l'oxygène	141
III. Comparaison élémentaire surface/volume	142
Partie II : Activité catalytique de LSCrRu	144
I. Présentation du matériel expérimental : le concept mono-chambre	145
II. Compréhension et optimisation des mécanismes réactionnels anodiques	148
II.1. Influence du débit sur le taux de conversion du méthane	153
II.2. Influence de la vapeur d'eau sur le taux de conversion du méthane	154
III. LSCrRu et reformage interne	157
Partie III : Etude des interactions anode/électrolyte	158
I. Rappels bibliographiques	158
II. Réactivité LSCrRu/YSZ à l'état pulvérulent	160
III. Etude de la réactivité à l'interface anode-électrolyte après traitement thermique	162
III.1. Profilométrie par Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires	162
III.2. Etude cristallographique de l'interface LSCrRu/YSZ	167
III.3. Morphologie de l'interface anode/électrolyte	167
IV. Conclusion sur l'étude des interactions anode/électrolyte	168

Partie IV : Réponse électrochimique et étude de l'interface anode-électrolyte sous charge	170
I. Présentation du matériel expérimental	170
II. Caractérisations électrochimiques	173
II.1. Caractérisations électrochimiques d'une cellule de type LSCrRu/YSZ/LSM20	173
II.2. Caractérisations électrochimiques d'une cellule de type YSZ-LSCrRu/YSZ/LSM20	175
II.3. Caractérisations électrochimiques d'une cellule de type NiO (μm)/LSCrRu/YSZ/LSLM20	176
III. Etude de l'interface anode/électrolyte après vieillissement sous charge	177
IV. Conséquences et conclusion sur la réactivité anode/électrolyte	182

Chapitre IV

Etude du comportement de LSCrRu et de sa réactivité vis-à-vis du YSZ

La microstructure ainsi que la composition chimique des matériaux choisis, c'est-à-dire les propriétés de transport ionique et électrique, conditionnent les performances d'une pile. Les réactions d'échange aux interfaces électrodes/électrolyte y jouent un rôle important et doivent s'effectuer de manière la plus efficace possible et surtout sans dégradation dans les conditions de fonctionnement.

Les systèmes modèles, présentés lors du Chapitre III, permettent :

- dans le cas des demi-cellules, YSZ (film mince déposé par pulvérisation cathodique magnétron) // $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,93}\text{Ru}_{0,07}\text{O}_{3\pm\delta}$ (substrat fritté sous argon), d'étudier les réactions interfaciales anode/électrolyte. La formation de phases parasites mais aussi l'interdiffusion des éléments de l'anode au sein de la matrice YSZ ont été analysées ;

- dans le cas des cellules complètes, LSCrRu (réalisé par épandage) // YSZ (substrat commercial) // LSM20 (épandage), d'apporter des renseignements sur la réponse électrochimique de ce type de système sous conditions réelles de fonctionnement.

Les propriétés électrocatalytiques de LSCrRu, après mise en forme par frittage conventionnel, ont fait l'objet d'une étude tant au niveau du volume que de la surface. Ces résultats permettront d'appréhender au mieux le comportement de ce composé. Cette étude permettra également d'apporter des explications sur l'activité catalytique de LSCrRu. Le taux optimum de dopage et les réactions chimiques mises en jeu, lors de l'utilisation de LSCrRu dans des conditions proches de la réalité, seront ainsi déterminées.

Le but final de toutes ces analyses est de valider $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,93}\text{Ru}_{0,07}\text{O}_{3\pm\delta}$ comme composé anodique de pile à combustible à température intermédiaire de fonctionnement et de mieux comprendre les dégradations dont il peut être l'objet lors de son utilisation.

PARTIE I : PROPRIÉTÉS ÉLECTROCATALYTIQUES DE LSCrRu

Les propriétés de volume et de surface des matériaux pérovskite de type ABO_3 sont liées, en grande partie, à l'oxydo-réductibilité des cations placés en site B ^[1,2]. Dans le cas de LSCrRu, la substitution du La en site A, par un alcalino-terreux (Sr), améliore la conductivité électrique du solide. Les ions trivalents Cr^{3+} deviennent tétravalents pour assurer l'électroneutralité du solide.

Afin d'appréhender au mieux les propriétés du composé anodique, après synthèse et mise en forme, il convient de déterminer les degrés d'oxydation du chrome tant en volume qu'en surface.

I. Quantification des cations Cr^{4+} en volume, détermination de la non stœchiométrie en oxygène

Pour déterminer le rapport Cr^{4+}/Cr^{3+} , au sein de LSCrRu, une titration chimique a été envisagée. Les ions ruthénium sont considérés comme étant uniquement à la valence +IV conformément à l'étude publiée par A. L. Sauvet *et al.* ^[3]. Concernant le La et le Sr, leurs degrés d'oxydation en font des ions spectateurs (Figure IV-1). Cette titration se fait par dosage en retour au moyen du sel de Mohr ($(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$).

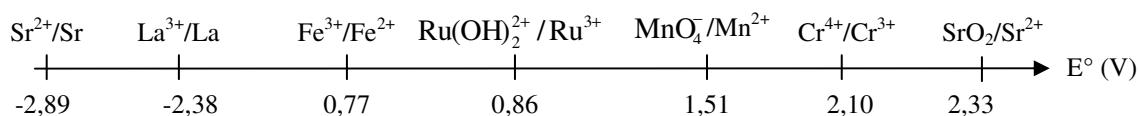


Figure IV-1 : Potentiel redox des couples présents lors du dosage de LSCrRu.

Le mode opératoire suivi pour réaliser ce dosage est le suivant :

- le solide de formule développée, $La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,93-x}Cr_xRu_{0,07}O_{3\pm\delta}$, est mis en solution au moyen d'acide nitrique concentré (HNO_3 à 69%) porté à une température de $80^\circ C$;

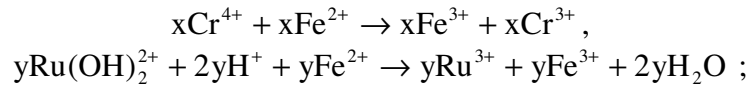
- une solution de sel de Mohr est ensuite ajoutée. Sa concentration est établie pour apporter des ions fer (+II) en excès. En se référant au potentiel des couples redox, deux réactions conduisant à la consommation d'ions Fe^{2+} peuvent intervenir : la

¹ D.B. Meadowcroft, *Nature*, 226 (1970) 847.

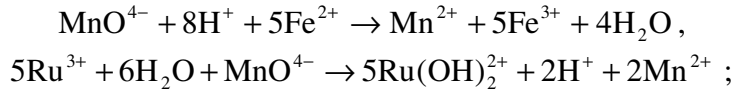
² T. Seyama, N. Yamasoe, K. Eguchi, *Ind. Eng. Chem.*, 24 (1985) 19.

³ A. L. Sauvet, J. Fouletier, F. Gaillard, M. Primett, *J. Catal.*, 209 (2002) 25.

réduction des ions Cr(+IV) en Cr(+III) et la réduction des ions Ru(+IV), présents sous la forme $\text{Ru}(\text{OH})_2^{2+}$ en solution acide, en Ru(+III).



- les ions Fe^{2+} mis initialement en excès vont être dosés par le permanganate de potassium (KMnO_4). La persistance d'une couleur violette marque le point d'équivalence. Lors de ce dosage, il conviendra de prendre en compte les ions Ru^{3+} qui vont être oxydés après les ions Fe^{2+} :



- il est ainsi possible de déduire la quantité x d'ion Cr^{4+} en appliquant la formule :

$$x = C_0 V_0 - 5C_1 V_1 \text{ avec}$$

x :	quantité d'ions Cr^{4+}
C_0 :	concentration du sel de Mohr ;
V_0 :	volume de sel de Mohr ;
C_1 :	concentration KMnO_4 ;
V_1 :	volume de KMnO_4 .

Après frittage d'une pastille de LSCrRu, le taux d'ions Cr^{4+} est de l'ordre de 12% en volume rapporté à la quantité totale de chrome. La formule développée du composé est donc : $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,82}^{3+}\text{Cr}_{0,11}^{4+}\text{Ru}_{0,07}^{4+}\text{O}_{3\pm\delta}$.

Il est également possible de déterminer la stoechiométrie en oxygène de ce composé. La teneur des différents cations en site B est connue, il suffit donc d'appliquer la formule suivante :

$$\delta = \pm \frac{x - \tau}{2} \text{ avec}$$

δ :	coefficient stoechiométrique en oxygène ;
x :	taux de strontium ;
τ :	taux d'ions à la valence +IV.

En considérant que le composé est stoechiométrique pour un $\delta = 0$, ici il sera dit sous-stoechiométrique en oxygène, puisque $\delta = -0,035$, donnant ainsi une formule du type : $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,82}^{3+}\text{Cr}_{0,11}^{4+}\text{Ru}_{0,07}^{4+}\text{O}_{2,965}$. Ce résultat est conforme avec le protocole de mise en forme qui impose un frittage sous une atmosphère d'argon pauvre en oxygène.

II. Propriétés superficielles de LSCrRu

LSCrRu est envisagé comme composé anodique au vu des propriétés catalytiques intéressantes qu'il propose. Ces performances sont liées à la concentration en élément B en surface mais également à sa nature et à son degré d'oxydation. Pour étudier la chimie de surface de LSCrRu, la spectrométrie de photoélectrons X (X.P.S.) a été employée. L'objectif est de déterminer le comportement superficiel du matériau anodique. Ces résultats seront corrélés avec l'étude de l'activité catalytique de ce matériau présenté dans la partie suivante.

II.1. La spectrométrie de photoélectrons X

II.1.1. Principe de fonctionnement

La spectroscopie des photoélectrons X, couramment appelée X.P.S. (X-ray Photoelectron Spectroscopy) ou encore E.S.C.A. (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), exploite l'effet photoélectrique découvert par Einstein. En absorbant un photon, un atome reçoit une quantité d'énergie $h\nu$. Il émet alors un électron afin de retrouver son état de stabilité initial.

L'électron ainsi éjecté a pris la totalité de l'énergie du photon incident pour se libérer de l'atome et acquérir une énergie cinétique. En XPS, les photons incidents possèdent généralement une énergie de 1 keV à 2 keV. La source fréquemment utilisée, l'anticathode d'aluminium, émet un rayonnement $K\alpha$ de 1486,6 eV. L'énergie relativement élevée du rayonnement incident provoque l'émission d'un électron appartenant à une couche électronique de l'atome. La Figure IV-2 présente un photoélectron éjecté d'une couche L d'un atome isolé.

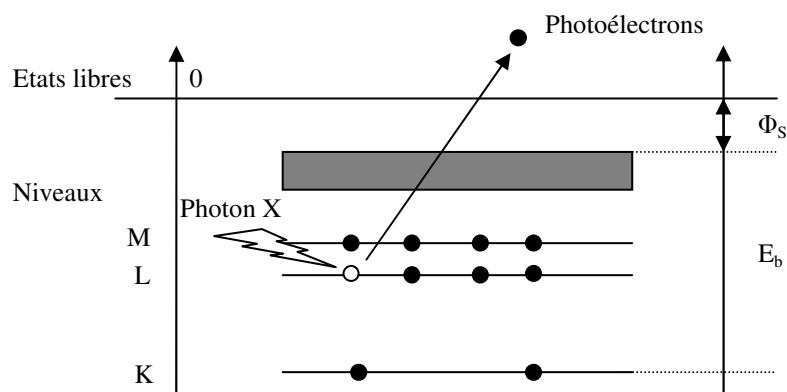


Figure IV-2 : Schéma de principe de l'effet photo-électrique : absorption d'un photon entraînant l'éjection d'un électron de la couche électronique L d'un atome isolé.

Le spectromètre X.P.S. mesure l'énergie cinétique des photoélectrons (notée : E_{kin}) émis par l'échantillon. Par ailleurs, le contact électrique entre ce dernier et l'analyseur égalise leur potentiel électrique et, de ce fait, leur niveau de Fermi. On peut donc prendre le niveau de Fermi comme référence de mesure (on pose arbitrairement $E_F = 0$), ce qui permet d'établir un bilan d'énergie suivant la formule :

$$E_{kin} = hv - E_b - \Phi_S \text{ avec}$$

E_{kin}	: énergie cinétique des photoélectrons ;
E_b	: énergie de liaison de l'électron arraché ;
Φ_S	: travail de sortie ;
hv	: énergie incidente du photon.

E_b , correspond à l'écart entre le niveau de Fermi et l'énergie nécessaire pour extraire le photoélectron. Cette valeur est caractéristique de l'élément qui a émis le photoélectron. Le travail de sortie du détecteur Φ_S caractérise la différence entre le niveau de Fermi de l'analyseur et le vide. Pour un matériau donné, il sera considéré comme constant et sera étalonné directement avec l'appareillage. Ceci simplifie la relation : $E_{kin} = hv - E_b$

Ainsi, l'analyse de l'énergie cinétique des photoélectrons émis permet d'accéder aux énergies de liaison des électrons de cœur et donc au diagramme des niveaux d'énergie spécifique de chaque atome.

Chaque élément chimique étant caractérisé par un spectre unique, cette méthode spectroscopique permet d'analyser précisément la nature chimique d'un matériau donné. Des analyses semi-quantitatives peuvent être également extraites des spectres X.P.S. normalisés en se basant sur la hauteur et la surface des pics. L'identification de l'état chimique d'un élément peut également être obtenue à partir de la mesure exacte de l'énergie de liaison des électrons.

II.1.2. Présentation de l'appareillage utilisé

L'appareillage (Figure IV-3), développé au sein du Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, se compose :

- d'une source de rayons X à double anode (aluminium et magnésium), de type VG XR3E2. L'anode en aluminium sera la plus employée par la suite du fait de sa forte brillance ; l'énergie délivrée correspond à celle de la raie $K_{\alpha_{1,2}}$ soit 1486,6 eV. Dans ces conditions le libre parcours moyen inélastique λ est de l'ordre de 3 nm. L'épaisseur analysée, estimée à 3λ , n'excèdera pas 10 nm ;
- d'un spectromètre analyseur en énergie d'électrons de type Riber-Caméca MAC3. Il possède une résolution optimale de 0,8 eV pour une gamme d'énergie qui

s'étend de 0 eV à 2500 eV. Le facteur de transmission de l'analyseur sera considéré comme inversement proportionnel à l'énergie des photoélectrons.

Il est placé de façon à ce que l'angle, source X / échantillon / analyseur, soit de 54° ;

- d'un canon à ions, de type duoplasmatron Riber-Caméca Dig2, dont l'énergie varie entre 0,1 keV et 15 keV pour un courant allant de 0,1 nA à 2 μ A. Ceci assure un nettoyage de la surface de l'échantillon, en éliminant la couche de pollution, et permet de réaliser une profilométrie par abrasion ;

- d'un canon à électrons, d'un diffracteur à électrons rapides et d'un détecteur d'ions secondaires avec analyseur d'image.

La configuration particulière de la chambre et les instruments présents permettent la réalisation de nombreuses analyses : X.P.S., A.E.S., R.H.E.E.D., S.A.M. et profilométrie.

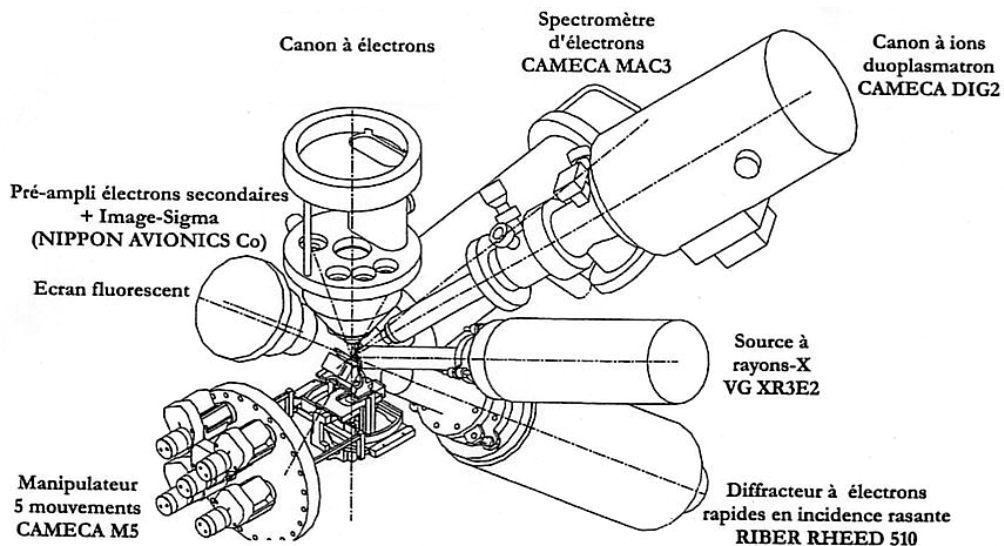


Figure IV-3 : Vue schématique du système d'analyse de surface employé dans cette étude.

Dessin réalisé par Mr Biolé (société CAMECA).

II.2. Détermination de la composition superficielle

II.2.1. Effet du bombardement ionique

La spectroscopie X.P.S. permet de déterminer la nature des éléments présents en surface ainsi que leurs degrés d'oxydation. Elle peut également apporter des renseignements sur la teneur en chaque élément par des dosages semi-quantitatifs réalisés à partir de l'intensité des différents pics.

Afin de s'affranchir des éléments polluants adsorbés en surface, comme le carbone et l'oxygène, un nettoyage *in situ* est réalisé au moyen du Dig2. Une série d'analyses X.P.S. montre que l'intensité du pic de carbone décroît rapidement avec le temps d'abrasion ^[4] (Figure IV-4) prouvant ainsi l'efficacité de cette méthode.

Il conviendra néanmoins de prêter attention à l'influence que peut avoir cette opération sur la position des pics des éléments. L. Z. Zhong *et al.* ^[5] ont montré que l'abrasion ionique peut changer les degrés d'oxydation des éléments en surface. Une réduction du manganèse a notamment été observée après un temps d'abrasion de 60 heures.

Dans la suite de cette étude, l'abrasion ionique sera donc employée afin de déterminer les rapports semi-quantitatifs des éléments de surface. Les degrés d'oxydation des différents éléments seront déterminés avant toute opération de nettoyage.

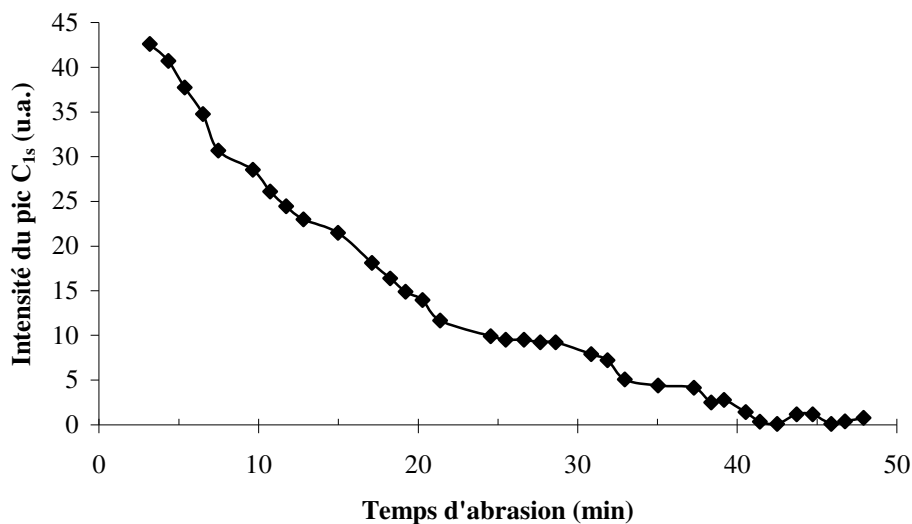


Figure IV-4 : Evolution de l'intensité du pic C1s après différents temps d'abrasion ionique réalisée au moyen du canon à ion Dig2 ^[4].

II.2.2. Méthode de quantification

Dans un premier temps, il convient de recalibrer le spectre en énergie en utilisant le pic de l'oxygène O1s de la maille pérovskite ^[6] (529,9 eV) ou du carbone C1s ^[7] du CO₂ adsorbé (284,4 eV). Les spectres sont ensuite lissés et le fond continu est retranché au moyen de la

⁴ M. Petitjean, "Propriétés et réactivité des ferromanganites de lanthane strontium cathodes de piles à combustible SOFC", Thèse LRRS Dijon, France, 2003.

⁵ L. Z. Zhong, V. Young, *J. Electron. Relat. Phenom.*, 84 (1984) 45.

⁶ W. Y. Yong, R. J. Thorn, *Chem. Phys. Solids*, 71 (1980) 75.

⁷ D. Briggs, P. Seah, *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, J. Wiley & Sons, 1983.

méthode proposée par Shirley ^[8]. Ces différentes opérations sont réalisées au moyen du logiciel CasaXPS ^[9].

La quantification est alors effectuée en corrigeant l'aire des pics (notée : A_i) des éléments par un facteur de sensibilité (noté : k_i) propre à chacun d'eux. Ce facteur de sensibilité ^[10] tient compte de la section efficace de photo-ionisation (notée : σ), de l'orbitale considéré pour chaque élément, du libre parcours moyen inélastique du photoélectron (noté : λ), et de la fonction de transmission (notée : T), de l'analyseur. λ est proportionnel à $\sqrt{E_c}$, ou E_c est l'énergie cinétique de l'électron, T , quant à lui, est proportionnel à $1/E_c$ ce qui donne un facteur de sensibilité k proportionnel à $\sigma/\sqrt{E_c}$ ^[11]. Les facteurs de sensibilités k_i , proposés par Briggs et Seah ^[12], sont rappelés dans le Tableau IV-1.

La concentration atomique, n_i , est alors obtenue en appliquant la formule : $n_i = \frac{A_i}{k_i}$.

Transition XPS	La3d	Sr3d	Cr2p	Ru3d	O1s	C1s
Facteur de sensibilité k_i	10,00	1,48	1,50	2,15	0,66	0,25

Tableau IV-1 : Facteurs de sensibilité utilisés lors de la quantification ^[10].

Pour connaître le rapport de concentration entre les différents degrés d'oxydation d'un même élément, le recours au facteur k_i n'est pas nécessaire. Néanmoins, il sera nécessaire de procéder à une décomposition spectrale du massif obtenu après lissage et élimination du fond continu. Ceci pourra également être réalisé au moyen du logiciel CasaXPS.

II.2.3. Comparaison des compositions de surface et de volume

L'excès de surface, des différents éléments de l'anode, va, tout d'abord, être déterminé sur une pastille frittée à 1000°C sous Ar pendant 10h. Ensuite, une cellule complète fera l'objet de la même étude après fonctionnement sous conditions réelles (elles sont exposées ultérieurement dans ce chapitre p. 170). Pour la suite la cellule complète sera nommée cellule A.

Les résultats sont comparés à ceux du volume, déterminés précédemment. Ceci permet de connaître l'évolution de la teneur en surface des différents éléments. Ces résultats, obtenus après abrasion ionique et traitement des spectres X.P.S. (lissage + soustraction du bruit de fond), sont présentés Tableau IV-2.

⁸ D. A. Shirley, *Physical Review B*, 5 (1972) 4709.

⁹ CasaXPS version 2.3.5, Copyright 1999-2005 Neal Fairley.

¹⁰ J. H. Scofield, *J. Electron. Relat. Phenom.*, 8 (1976) 129.

¹¹ S. Bourgeois, P. L. Seigneur, M. Perdereau, *Surface Science*, 328 (1995) 105.

¹² D. Briggs, P. Seah, *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, J. Wiley & Sons, 1983 p. 511.

Elément	La	Sr	Cr	Ru
Composition volumique théorique en % pour $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,93}\text{Ru}_{0,07}\text{O}_{3\pm\delta}$	37,50	12,50	46,50	3,50
Excès de surface après frittage	+0,26%	-0,80%	-10,54%	+10,00%
Excès de surface de la cellule A	+1,30%	+36,00%	-10,54%	+8,00%

Tableau IV-2 : Etude par X.P.S. de l'excès de surface, par rapport au volume, des différents éléments composants LSCrRu, après frittage à 1000°C sous Argon et fonctionnement sous conditions réelles (cellule A).

Plusieurs points importants sont mis en évidence par ces résultats :

- une faible évolution des teneurs de surface en élément La après frittage et fonctionnement sous conditions réelles ;

- une variation quasiment nulle de la teneur de surface en élément Sr après frittage. Toutefois, ce taux augmente de façon importante lors de l'utilisation sous hydrogène (cellule A). Cette ségrégation en Sr, observée également par A. L. Sauvet *et al.* [3], n'a pas encore trouvé d'explication ;

- pour le Cr une nette diminution de la concentration de surface est observée dès l'étape de frittage. Ceci risque de poser des problèmes en ce qui concerne les performances électrochimiques de la pile. C'est cet élément qui assure principalement la conductivité électronique ;

- le Ru, quant à lui voit sa teneur de surface augmenter après frittage. La diminution de la concentration en Cr de surface est certainement à l'origine de cette évolution qui se révèle intéressante pour le comportement catalytique du matériau vis-à-vis du reformage de CH_4 .

II.2.4. Détermination du rapport cationique de surface $\text{Cr}^{4+}/\text{Cr}^{3+}$

Le rapport cationique de surface joue un rôle essentiel en ce qui concerne les propriétés électrocatalytiques du matériau. Une augmentation de la concentration en Cr^{4+} améliorera la conductivité électronique et favorisera la réaction de combinaison Oxygène-

Hydrogène en évitant la présence de lacunes anioniques. Ceci pourrait compenser la perte de l'élément Cr de surface, observée précédemment.

Après frittage, le spectre X.P.S. du pic Cr2p3/2 montre qu'il se compose d'un seul pic d'énergie 576,2 eV (Figure IV-5). Cette énergie correspond aux ions Cr³⁺. La présence d'ions Cr⁴⁺ n'a pas pu être mise en évidence.

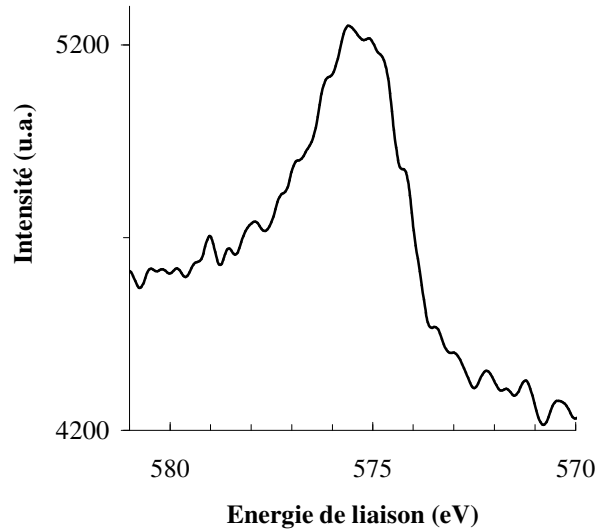


Figure IV-5 : Spectre du pic de Cr2p3/2 d'un fritté de LSCrRu.

Afin de connaître l'évolution de la teneur en ions Cr⁴⁺ de surface, une étude similaire va être réalisée sur la cellule A après fonctionnement sous conditions réelles (Figure IV-6).

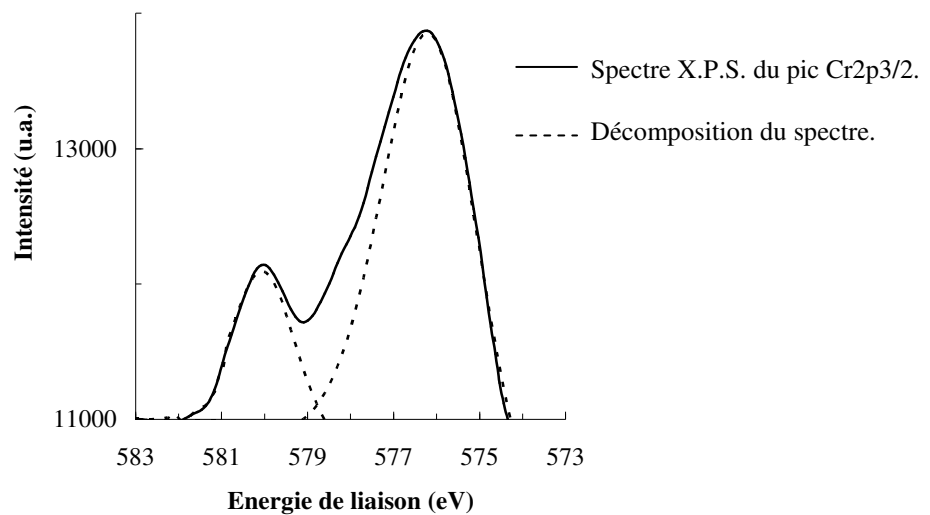


Figure IV-6 : Décomposition spectrale du pic Cr2p3/2 de la cellule A.

Le pic Cr2p3/2 peut, cette fois-ci, se décomposer en deux pics, l'un centré sur 576,2 eV et l'autre sur 580,1 eV. Ces énergies correspondent respectivement aux ions Cr³⁺ et Cr⁴⁺. Le

rapport d'aire entre ces deux pics permet d'estimer le taux d'ions Cr^{4+} . Ce taux est de 15,7% ce qui correspond à une stœchiométrie en oxygène $\delta = 0,015$.

L'augmentation du taux de Cr^{4+} en surface après utilisation peut s'expliquer par la ségrégation du Sr. Sa présence dans les couches supérieures du solide est compensée par un passage plus important des ions Cr^{3+} en ions Cr^{4+} . Cette situation est favorable au comportement de la pile puisqu'elle améliore la conductivité électrique de surface en entraînant une présence accrue d'ions oxygène.

II.2.5. Particularité du pic O1s de l'oxygène

L'étude du pic O1s, en fonction des différentes utilisations, ne permet pas de conclure quant à une amélioration de la désorption d'oxygène en surface après frittage ou après fonctionnement sous conditions réelles. Par contre, elle met en avant une différence des espèces adsorbées en surface.

Après frittage, le pic O1s peut, en effet, se décomposer en deux pics d'énergie centrés à 529,9 eV et 531,6 eV (Figure IV-7). Le pic situé à 529,9 eV est caractéristique de l'oxygène inséré dans la structure pérovskite sous forme O^{2-} [13]. Celui situé à 531,6 eV correspond aux groupements hydroxyles (OH^-) adsorbés en surface [14].

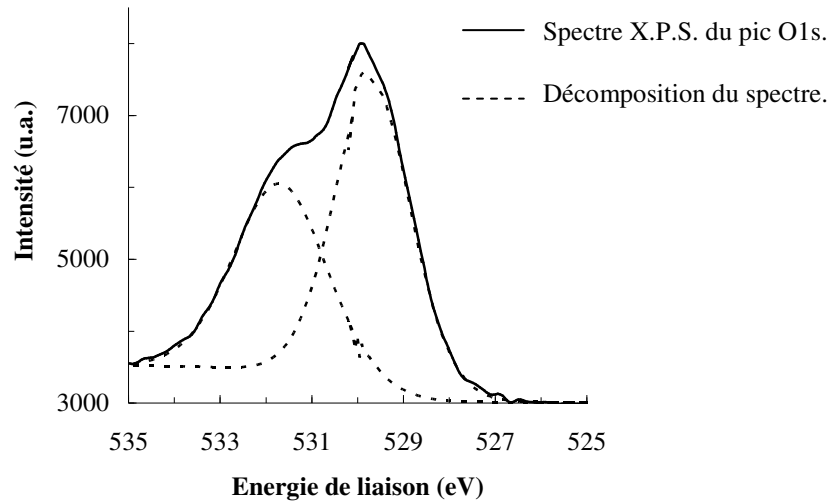


Figure IV-7 : Décomposition spectrale du pic O1s sur LSCrRu fritté à 1000°C sous Ar.

Après fonctionnement, sous conditions réelles, l'analyse de l'échantillon montre un léger changement (Figure IV-8). L'oxygène de réseau est toujours visible à 529,9 eV. Par

¹³ W. Y. Yong, R. J. Thorn, *Chem. Phys. Solids*, 71 (1980) 75.

¹⁴ A. Atrens, A. S. Jins, *Applied Physics A*, 42 (1987) 149.

contre, le second pic se trouve à présent à 532,5 eV, ceci correspond à de l'eau adsorbée ^[15]. Cette modification est entraînée par la formation de vapeur d'eau lors de la combinaison entre l'hydrogène gazeux et l'oxygène ionique apportée par l'anode.

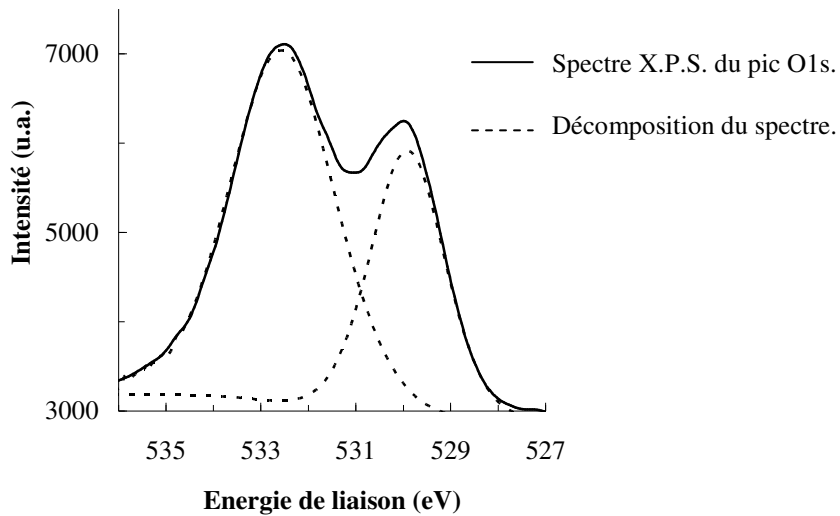


Figure IV-8 : Décomposition spectrale du pic O1s de la cellule A.

III. Comparaison élémentaire surface/volume

Bien que LSCrRu soit homogène avant toute manipulation, les opérations qu'il subit par la suite ont une influence non négligeable sur sa composition de surface.

Après frittage à 1000°C sous Ar pendant 10 h, une diminution de la teneur en Cr de surface est observée. Celle-ci s'accompagne de la disparition des ions Cr^{4+} de surface. Bien qu'il n'y ait pas d'explication pour ce qui est de la migration de l'élément Cr, l'évolution de la concentration en Cr^{4+} peut s'expliquer par l'atmosphère, privée d'oxygène, utilisée lors du frittage.

Lors de l'utilisation sous conditions réelles, la chimie de surface subit d'importantes transformations. Une ségrégation du Sr dans les couches superficielles a pour conséquence une teneur en ions Cr^{4+} plus importante et donc une stœchiométrie en oxygène plus forte. Ce qui se révèle être d'un grand intérêt pour les applications envisagées (meilleure conductivité électronique et échange gazeux d'oxygène favorisé).

Concernant le Ru, il se trouve très tôt en excès à la surface par rapport au volume. Cette position particulière assurera une meilleure conversion du gaz naturel dans le cadre de son utilisation directe au sein d'une pile à combustible.

¹⁵ A. Atrens, A. S. Lim, *Applied Physics A*, 51 (1990) 411.

L'activité catalytique présentée par LSCrRu, ainsi que les réactions chimiques mises en jeu, sont l'objet de la prochaine partie.

PARTIE II : ACTIVITÉ CATALYTIQUE DE LSCrRu

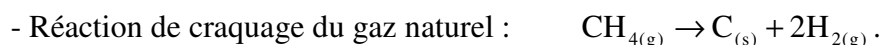
L'hydrogène est actuellement le gaz le plus couramment employé dans les piles de type SOFC. Ceci s'explique par la bonne réactivité électrochimique dont il fait preuve comparée aux hydrocarbures dont il peut être extrait ^[16].

Le vapo-reformage est une technique bien maîtrisée pour produire de l'hydrogène à partir de gaz naturel ou de pétrole. Cette opération, réalisée en amont du cœur de pile, est endothermique et atteint un rendement acceptable dans le domaine 700°C-800°C en présence d'un catalyseur ^[17]. Elle est souvent suivie d'une réaction dite de gaz à l'eau pour éliminer le monoxyde de carbone produit. Les équilibres suivants régissent ces réactions :



Le domaine de température requis est typiquement celui des piles ITSOFC. Il est donc possible d'envisager ces réactions directement au cœur d'une pile à combustible de type SOFC ; cette opération est nommée reformage interne. Cette technique permet de profiter directement de la chaleur dégagée lors de l'oxydation de l'hydrogène et de simplifier considérablement la gestion des gaz comparé à un système comprenant un reformeur externe.

Le cermet Ni/YSZ, composé anodique le plus couramment employé, montre ses limites dans ce type d'application. A faible pression de vapeur d'eau, il privilégie la réaction de craquage du gaz naturel responsable d'un dépôt de carbone en surface qui dégrade rapidement ses propriétés catalytiques.



Pour palier à ce problème, un catalyseur moins sensible à la carbonatation est utilisé. Le ruthénium est depuis longtemps envisagé pour jouer ce rôle : sous forme de cermet ^[18, 19], de couche fonctionnelle ^[20], directement métallique ^[21] ou encore inséré dans une matrice pérovskite ^[22]. C'est cette dernière voie qui a été suivie lors de la synthèse de LSCrRu.

L'activité catalytique va être présentée et sera comparée aux publications qui font référence au composé anodique sélectionné ^[23, 24].

¹⁶ A. L. Dicks, *J. Power Sources*, 61 (1996) 113.

¹⁷ S. H. Clarke, A. L. Dicks, K. Pointon, T. A. Smith, A. Swann, *Catalysis Today*, 38 (1997) 411.

¹⁸ T. Takeguchi, R. Kikuchi, T. Yano, K. Eguchi, K. Murata, *Catalysis Today*, 84 (2003) 217.

¹⁹ T. Hibino, A. Hashimoto, M. Yano, M. Suzuki, M. Sano, *Electrochimica Acta*, 48 (2003) 2531.

²⁰ Z. Zhan, S. A. Barnett, *Solid State Ionics*, 176 (2005) 871.

²¹ P. Ferreira-Aparicio, I. Rodriguez-Ramos, J. A. Anderson, A. Guerrero-Ruiz, *Applied Catalysis A*, 202 (2000) 183.

²² A. L. Sauvet, J. Fouletier, *J. Power Sources*, 101 (2001) 259.

²³ A. L. Sauvet, J. Fouletier, *Electrochimica Acta*, 47 (2001) 987.

I. Présentation du matériel expérimental : le concept mono-chambre

Le concept mono-chambre, décrit pour la première fois en 1965^[25], n'a réellement été mis en place qu'en 1990^[26] avant d'être repris dans différentes études^[27, 28].

Contrairement à une pile SOFC conventionnelle, où il est nécessaire de séparer les gaz hydrogène et oxygène, ce type de pile à combustible opère directement avec un mélange gazeux contenant le combustible et l'oxydant. Deux avantages en découlent^[29] :

- l'architecture du cœur de pile est simplifiée, la séparation du combustible et de l'air n'étant plus nécessaire. Le combustible employé peut être, comme dans les piles SOFC classiques, du méthane ou tout composé hydrogéné ;

- l'anode et la cathode peuvent prendre place sur la même face de l'électrolyte (Figure IV-9), réduisant ainsi la résistance ohmique des cellules élémentaires, si les électrodes sont placées près l'une de l'autre. Dans ce cas, le trajet des ions O^{2-} , dans l'électrolyte, devient plus court.

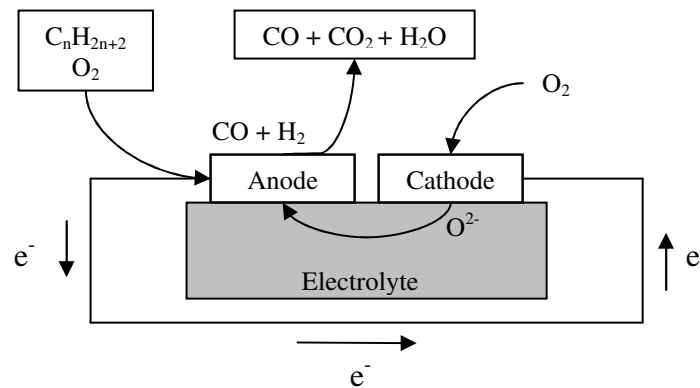


Figure IV-9 : Schéma d'une cellule élémentaire utilisée dans une pile SOFC mono-chambre dans laquelle différents gaz sont susceptibles d'être utilisés comme combustible.

Le fonctionnement d'une pile SOFC, basée sur le concept mono-chambre, repose essentiellement sur la sélectivité de l'anode, pour l'oxydation des combustibles, et de la cathode, pour la réduction de l'oxygène. Comme pour les systèmes conventionnels, la tension de pile suit alors la relation de Nernst et dépend donc, de manière simplifiée, des pressions de gaz O_2 à l'anode et à la cathode. Sur les cellules employées ici, seule une faible tension s'établit (10^{-3} V), en circuit ouvert, qui reste bien loin de la valeur normalement attendue,

²⁴ A. L. Sauvet, J. Fouletier, F. Gaillard, M. Primett, J. Catal., 209 (2002) 25.

²⁵ W. V. Gool, Philips Res. Rep., 20 (1965) 81.

²⁶ C. K. Dyer, Nature, 343 (1990) 547.

²⁷ P. Jasinky, T. Suzuki, F. Dogan, H. U. Anderson, Solid State Ionics, 175 (2004) 35.

²⁸ K. Asano, T. Hibino, H. Iwahara, J. Electrochem. Soc., Solid State Ionics, 142 (1995) 3241.

²⁹ T. Hibino, S. Wang, S. Kakimoto, M. Sano, 127 (2000) 89.

1,1 V, caractéristique d'un bon système électrochimique ^[30]. Plusieurs raisons peuvent être à l'origine de ce résultat :

- l'apparition d'un court-circuit entre l'anode et la cathode de la cellule séparées par une couche mince d'électrolyte déposée par pulvérisation cathodique magnétron. Cette hypothèse ne peut être envisagée ici puisque des mesures de résistivité ont montré l'apparition de résistances élevées entre l'anode de LSCrRu et la cathode de LSM pour des dépôts de YSZ d'une épaisseur de 35 μm (cf. Tableau III-6 p. 127) ;

- une activité catalytique de la cathode entraînant une combustion directe du méthane. Dans ce cas, un abaissement significatif des pressions partielles de dioxygène à la cathode peut entraîner une réduction importante des tensions en circuit ouvert. Hypothèse à rejeter, dans ce cas, en raison des travaux préliminaires réalisés à l'IREQ qui ont vérifié que les matériaux conventionnels de cathode et d'électrolyte, respectivement LSM et YSZ, ne réalisaient pas la combustion d'un mélange CH_4/O_2 dans les conditions de fonctionnement de la mono-chambre ;

- une faible activité catalytique du composé anodique. Ainsi, la pression partielle d' O_2 à l'interface anode/électrolyte ne peut pas atteindre la valeur de 10^{-21} atm nécessaire à l'obtention, en circuit ouvert, d'une tension proche de 1 V. En effet, l'utilisation d'un cermet à base de Ni comme anode permet d'atteindre des taux de conversion de CH_4 de 40% à 50% et ce dès 700°C nous verrons par la suite que les taux obtenus avec LSCrRu sont nettement inférieurs. Ceci pourrait expliquer l'absence de tension de pile observée ;

- une absence de sélectivité du composé anodique qui réaliserait ainsi l'oxydation du combustible mais également la réduction de l'oxygène. Ces réactions pourraient alors apparaître sur cette électrode uniquement, entraînant l'absence de courant électronique entre l'anode et la cathode.

Le montage, développé par l'IREQ (Figure IV-10), est couplé à un spectromètre de masse. Pour les raisons citées précédemment, il sera uniquement employé pour suivre l'activité catalytique du LSCrRu sans tenir compte de ses propriétés électriques ^[31].

Le composé cathodique employé (LSM) présente également des propriétés catalytiques ^[32] pour la combustion du méthane qui ne peuvent apparaître ici en raison des conditions opératoires.

³⁰ W. Bao, W. Zhu, G. Zhu, J. Gao, G. Meng, *Solid State Ionics*, 176 (2005) 669.

³¹ Spectromètre de masse Pfeiffer Prisma avec détecteur à cage de Faraday opérant jusqu'à 200 amu.

³² H. Arai, T. Yamada, K. Eguchi, T. Seiyama, *Applied Catalysis*, 26 (1986) 265.

Réal ROBERGE
Expertise - Chimie et matériaux
Institut de recherche d'Hydro-Québec (IREQ)
1804, boul. Lionel-Boulet
Varenes (Québec) J3X 1S1

Tél.: (450) 652 8172
Fax: (450) 652 8625
e-mail: roberge.real@ireq.ca

Réal ROBERGE
Expertise - Chimie et matériaux
Institut de recherche d'Hydro-Québec (IREQ)
1804, boul. Lionel-Boulet
Varenes (Québec) J3X 1S1

Tél.: (450) 652 8172
Fax: (450) 652 8625
e-mail: roberge.real@ireq.ca

La réactivité de LSCrRu vis-à-vis du méthane gazeux (CH_4) va être analysée. L'évolution de cette propriété face aux changements de deux paramètres opératoires, le débit des gaz et l'humidification du mélange gazeux, sera également rapportée. Les débits donnés par la suite sont tous exprimés en sccm.

II. Compréhension et optimisation des mécanismes réactionnels anodiques

Une cellule élémentaire de pile à combustible, placée en mono-chambre, peut être le siège de nombreuses réactions chimiques. Une première étude, basée sur les valeurs en intensité normalisées à la sortie du four (Figure IV-11), va s'efforcer d'isoler celles qui sont favorisées par LSCrRu. Pour cela, des cellules complètes LSCrRu/YSZ/LSM20 sont placées au sein de l'appareillage décrit précédemment.

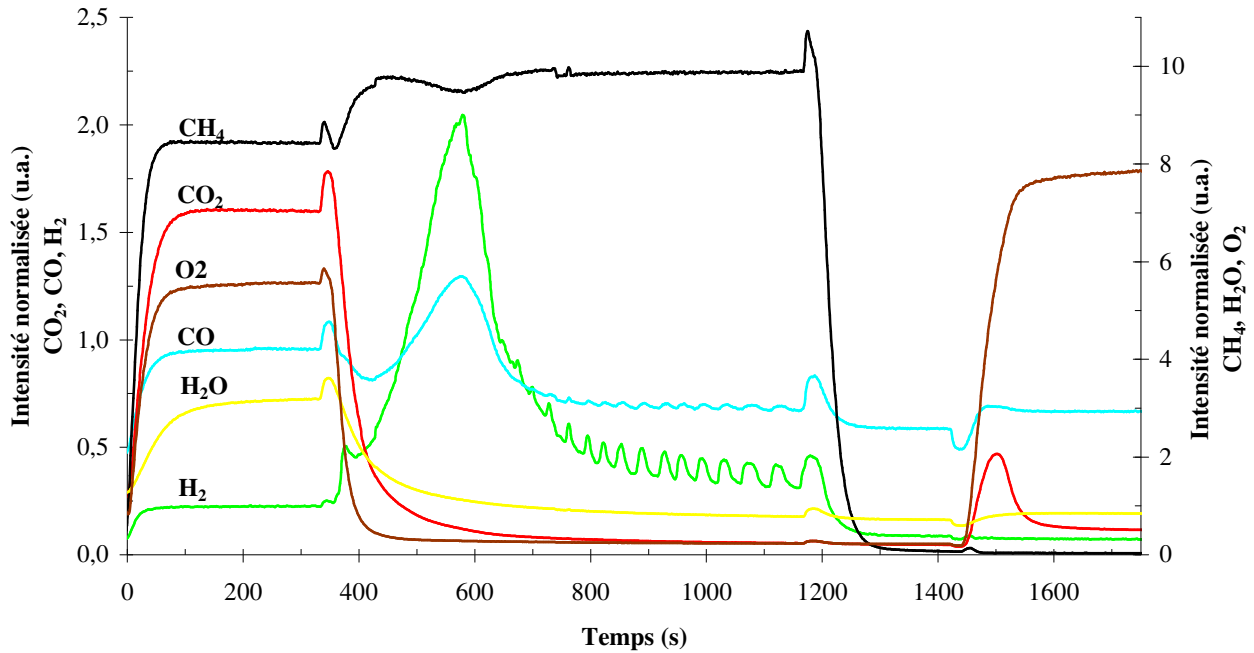


Figure IV-11 : Etude des gaz (CH_4 , CO_2 , O_2 , CO , H_2O et H_2) en sortie de four en fonction des gaz injectés.

Ces valeurs sont données en intensité normalisée et ne correspondent pas aux débits effectifs.

Au temps $t_0 = 0\text{s}$, le méthane et l'air de synthèse, sont introduits simultanément dans le four chauffé à 800°C . Les débits des différents gaz en entrée sont fixés à 48 sccm pour le CH_4 et à 40 sccm pour l' O_2 . A $t = t_0 + 60\text{s}$, les gaz en sortie de four sont analysés, ils sont de deux natures :

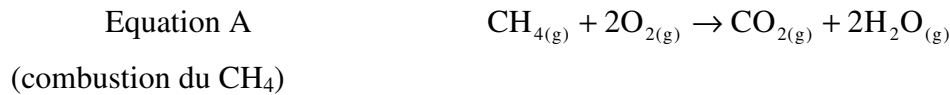
- les gaz n'ayant pas réagi, c'est le cas de CH_4 et de O_2 ;

- les gaz issus des réactions électrochimiques et de catalyse : H_2 , H_2O , CO et CO_2 . Concernant la vapeur d'eau, il n'est pas possible au moyen de ce système de connaître précisément son débit en raison de l'existence de points froids. Une condensation sur ces derniers rend les mesures inexactes et empêche de connaître précisément les débits.

L'équilibre s'établit rapidement jusqu'à $t = t_0 + 400$ s. L'oxygène est alors coupé, tout en laissant constant le débit de méthane, ce qui conduit à plusieurs événements. L'eau et le dioxyde de carbone ne sont plus produits. Dans le même temps, le monoxyde de carbone et l'hydrogène voient leurs débits augmenter rapidement jusqu'à une valeur limite. Le méthane quant à lui est consommé de façon plus importante. Pour ces trois gaz, le débit maximum décroît ensuite de façon continue en subissant des oscillations bien visibles pour H_2 et CO .

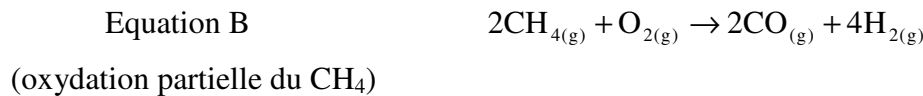
Il est important de remarquer qu'il n'est pas possible de faire apparaître une différence de potentiel lors du fonctionnement. L'interprétation des résultats peut donc être envisagée en termes de catalyse hétérogène.

En présence d'oxygène, il se produit une oxydation complète (combustion) du méthane gazeux. L'équation A traduit ce phénomène :



L'équation A donne une explication quant à l'apparition de CO_2 et de H_2O en présence d'oxygène gazeux. Par contre, il n'est pas fait mention de H_2 et de CO . Pour comprendre les mécanismes mis en jeu, concernant ces gaz, il est nécessaire de calculer les débits en sortie de four (Figure IV-12).

L'utilisation de ces débits confirme que le carbone, issu du méthane consommé, se trouve quasi uniquement sous forme de CO_2 ou sous forme de CO . La réaction d'oxydation partielle du CH_4 fait état de la formation de monoxyde de carbone et d'hydrogène. Elle semble donc convenir parfaitement et peut être représentée grâce à l'équation B :



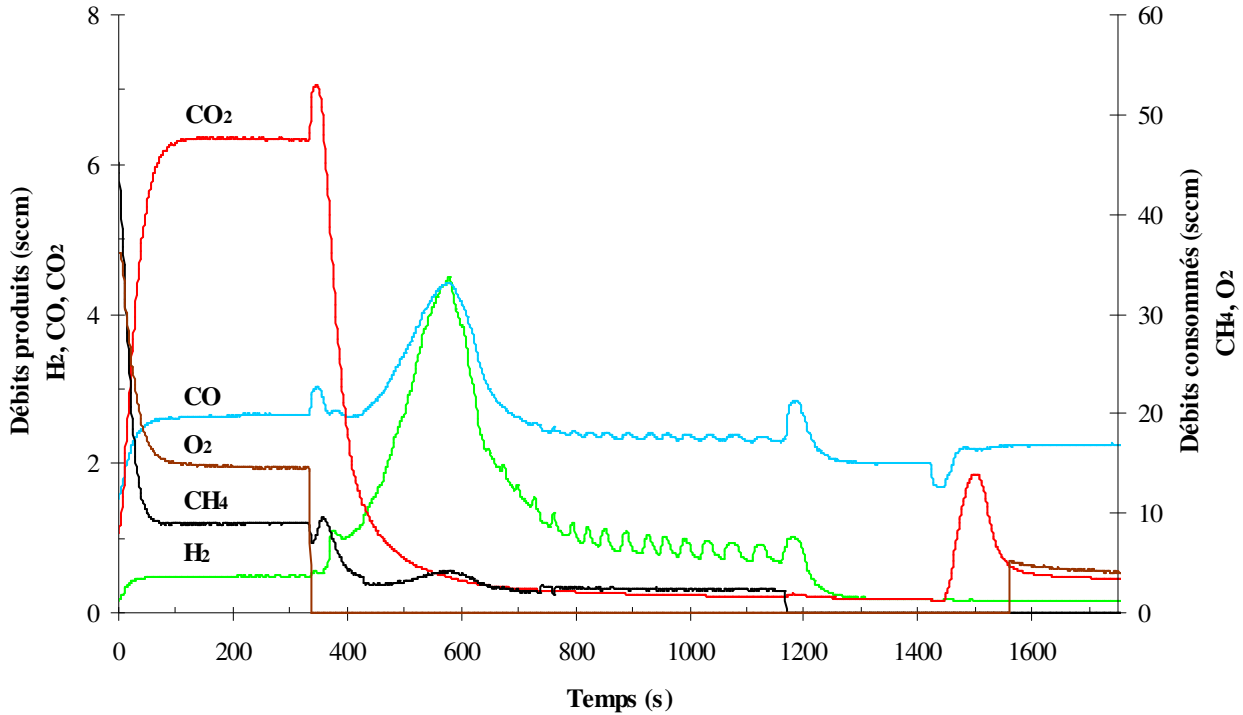


Figure IV-12 : Etude des débits des gaz en sortie de four en fonction des gaz injectés.

$$Q_{ent.CH_4} = 48 \text{ sccm}, Q_{ent.O_2} = 40 \text{ sccm}.$$

Néanmoins, la quantité de H_2 détectée en sortie du four est nettement inférieure à celle attendue. Concernant l'oxygène, les débits montrent qu'il ne peut être seulement consommé par la réaction notée A. Par conséquent, il existe une relation entre ces deux gaz. Elle correspond à la combustion directe de l'hydrogène dans une atmosphère oxygénée (Equation C) :



L'analyse de la quantité de H_2 récupéré confirme que c'est cette réaction qui prédomine en présence d'oxygène. L'infime quantité d'hydrogène supplémentaire, détectée lors de la coupure d'oxygène, trouve son explication dans le craquage direct du méthane qui conduit à un dépôt de carbone :



L'introduction d' O_2 seul à $t = t_0 + 1500$ s conduit à la formation de CO_2 . Cette étape permet de décarburer la cellule et atteste de la présence de carbone, confirmant ainsi les hypothèses avancées ci-dessus.

Les oscillations observées, entre $t = t_0 + 400$ s et $t = t_0 + 1200$ s, s'expliquent par la concurrence entre plusieurs réactions. L'absence d'oxygène gazeux conduit les éléments anodiques, cathodiques et électrolytiques à fournir des ions oxygènes O^{2-} , par création de lacunes au sein de leur structure. L'équation d'oxydation partielle du méthane, moins consommatrice en O^{2-} que l'oxydation complète, conduit à la formation d'hydrogène. Cet hydrogène, après avoir atteint une valeur limite, s'associe avec des ions O^{2-} pour former de l'eau. Cette eau résiduelle est ensuite combinée avec le CH_4 pour conduire à la réaction de vapo-reformage (notée : D) :



L'équilibre entre les différentes constantes réactionnelles conduit à l'apparition de variations. Cet équilibre permet également d'apporter une précision sur le pic observé à $t = t_0 + 400$ s. L'eau, initialement produite en présence d'oxygène, contribue l'apparition du pic car elle favorise la réaction de vapo-reformage. Une fois cette eau consommée, ce sont les réactions décrites ci-dessus qui entrent en jeu.

Les variations de H_2 observées sont décroissantes jusqu'à $t = t_0 + 1200$ s, qui correspond précisément à la coupure du méthane. Cette diminution globale des débits peut être mise en relation avec le réservoir en ions oxygène, apportés par les différents éléments de la pile, qui s'épuise peu à peu.

Cette hypothèse, qui fait de LSCrRu un réservoir à oxygène, est confirmée par analyse thermogravimétrique. Pour cela, un fritté de LSCrRu est placé sous atmosphère réductrice d'hydrogène à 800°C en suivant le cycle thermique présenté Figure IV-13.

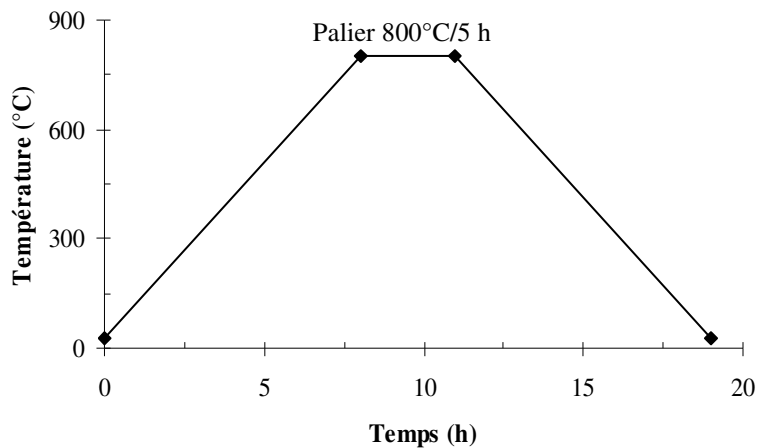


Figure IV-13 : Cycle thermique suivi pour un fritté de LSCrRu lors de l'analyse thermogravimétrique.

Une perte de masse de 1,4% est ainsi observée (Figure IV-14). En considérant la nature du solide et les analyses par micro-sonde et D.R.X., réalisées au Chapitre III, l'élément qui cause cette perte de masse ne peut être que l'oxygène. Cette hypothèse se confirme par l'apparition d'eau au sein du piège présent sur la balance thermogravimétrique. L'hydrogène présent et les conditions de température sont propices à la formation de ce composé par association entre une molécule de H_2 et un ion O^{2-} .

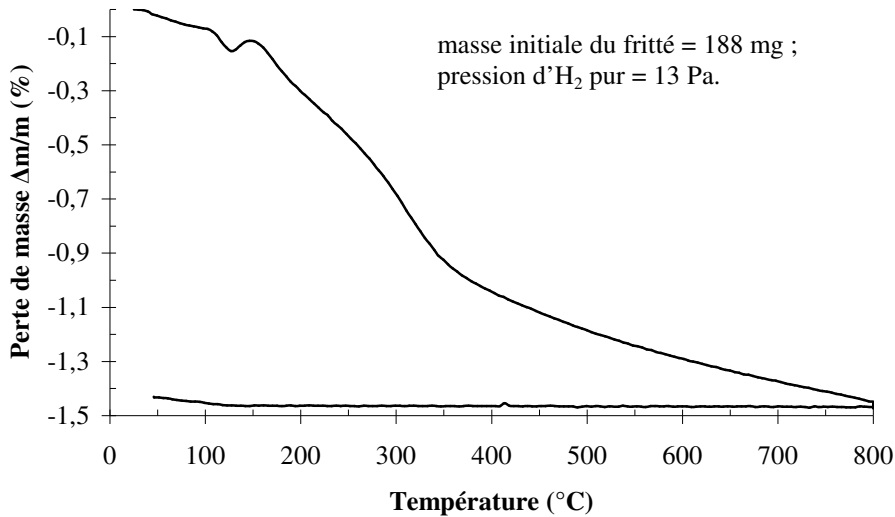


Figure IV-14 : Etude thermogravimétrique d'une partie de fritté de LSCrRu placée sous H_2 à $800^\circ C$.

De plus, en tenant compte des résultats obtenus par spectrométrie de masse dans le système mono-chambre, cette hypothèse est définitivement confirmée. Lorsque 48 sccm de CH_4 sont injectés, en l'absence d'oxygène, une quantité correspondant à 2,39 sccm est perdue (Figure IV-12). Cette opération dure 800 s ce qui donne une quantité de gaz CH_4 consommée de $31,9\text{ cm}^3$.

En appliquant la loi des gaz parfaits ($PV = nRT$), il est possible de connaître le volume molaire (V_m) des gaz dans les conditions opératoires suivies. Dans ce cas : $V_m = 88\text{ l.mol}^{-1}$. Le nombre de mole de CH_4 consommé est donc de $3,62 \cdot 10^{-4}\text{ mol}$ or dans un fritté de 150 mg (masse du frittés avant dépôt de la cathode et de l'électrolyte), une perte de masse de 2,82 mg est observée soit $1,76 \cdot 10^{-4}\text{ mol}$ de dioxygène. Cette valeur apporte donc une explication concernant une partie de la consommation de méthane, la réaction de vapo-reformage pouvant expliquer comment est consommée l'autre fraction de CH_4 .

Au vu de ces différentes observations, l'activité catalytique du composé LSCrRu sera étudiée en tenant compte uniquement du taux de conversion du CH_4 . L'hydrogène détecté aura simplement une valeur indicative.

Entre $t = t_0$ et $t = t_0 + 400$ s, le taux de conversion est maximum (environ 19%). Ce résultat qui ne peut toutefois être comparé avec celui obtenu par A. L. Sauvet *et al.* ^[33] en raison de la différence de mélange gazeux employé, reste toutefois satisfaisant pour les applications futures

Entre $t = t_0 + 400$ s et $t = t_0 + 1200$ s, le taux de conversion chute à 5%. L'absence d'oxygène interrompt la réaction A, grande consommatrice d'oxygène, au profit des réactions B, C et D qui nécessitent l'établissement d'équilibres plus complexes.

Afin d'améliorer le taux de conversion du gaz naturel, certains paramètres expérimentaux ont été modifiés. Cela concerne le débit en CH_4 et l'introduction d'une quantité de vapeur d'eau dans le mélange gazeux afin de favoriser le vapo-reformage.

II.1. Influence du débit sur le taux de conversion de méthane

Les débits des gaz, en entrée, vont être modifiés de façon à améliorer le taux de conversion du méthane. La Figure IV-15 présente le cas d'une augmentation du débit de CH_4 (48 sccm \rightarrow 142 sccm) et d'oxygène (40 sccm \rightarrow 71 sccm).

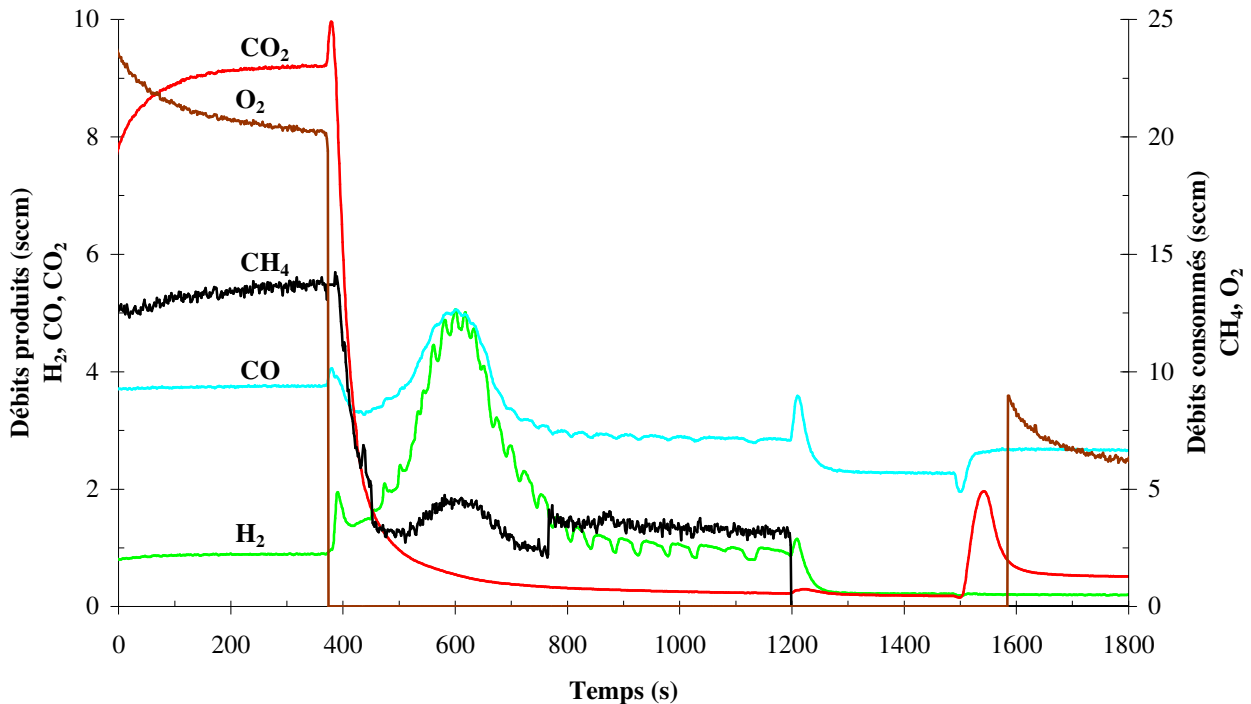


Figure IV-15 : Etude des débits de gaz en sortie de four en fonction des gaz injectés.

$$Q_{ent.CH_4} = 142 \text{ sccm}, Q_{ent.O_2} = 71 \text{ sccm}.$$

³³ A. L. Sauvet, J. Fouletier, J. Power Sources, 101 (2001) 259.

Le cycle employé est le même que précédemment. A $t = t_0$, les différents gaz sont introduits. Ensuite à $t = t_0 + 400$ s, l'oxygène est coupé. Enfin à $t = t_0 + 1200$ s, le méthane est coupé à son tour puis le débit d'oxygène est ramené à 71 sccm ($t = t_0 + 1500$ s).

En suivant ce protocole, les allures générales des courbes obtenues (Figure IV-12) sont identiques à celles observées avec des valeurs de débits plus faibles. L'évolution du débit n'entraîne donc pas de changements concernant les mécanismes réactionnels mis en oeuvre.

Néanmoins, le taux de conversion du méthane, entre $t = t_0$ et $t = t_0 + 400$ s, subit une nette diminution. Dans ce cas de figure, il est de l'ordre de 10%. Ceci s'explique par le temps de contact plus court entre le catalyseur solide et les gaz en présence. Un débit plus élevé, dans un four de même dimension, entraîne une "accélération" de la vitesse de balayage des gaz d'où un temps de contact plus faible.

L'augmentation des débits est donc néfaste pour les réactions catalytiques. Une baisse de ces débits, non présentée ici, ne conduit malheureusement pas à une amélioration du taux de conversion. Par conséquent, les débits seront fixés à 48 sccm pour le méthane et 40 sccm pour le dioxygène.

II.2. Influence de la vapeur d'eau sur le taux de conversion du méthane

Pour obtenir une quantité de vapeur d'eau constante, au sein du mélange gazeux entrant dans la mono-chambre, le système est équipé d'un bulleur. Ainsi, le mélange 5% He, 75% Ar et 20% O₂ sera humidifié avant son entrée dans le four. Le matériel utilisé génère un mélange contenant 3% d'eau. Le but de cette opération est d'essayer d'augmenter le taux de conversion de méthane en modifiant les équilibres entre les réactions A, B et celle de vapo-reformage (notée : D).

La figure IV-16 présente les résultats obtenus dans cette configuration. En présence d'oxygène, entre $t = t_0$ et $t = t_0 + 200$ s, les mécanismes réactionnels rencontrés sont typiquement ceux qui sont à l'œuvre en l'absence de vapeur d'eau. Seul le taux de conversion de CH₄ est légèrement amélioré en atteignant la valeur de 21%. La présence de vapeur d'eau ne semble pas à même de pouvoir jouer sur les mécanismes réactionnels.

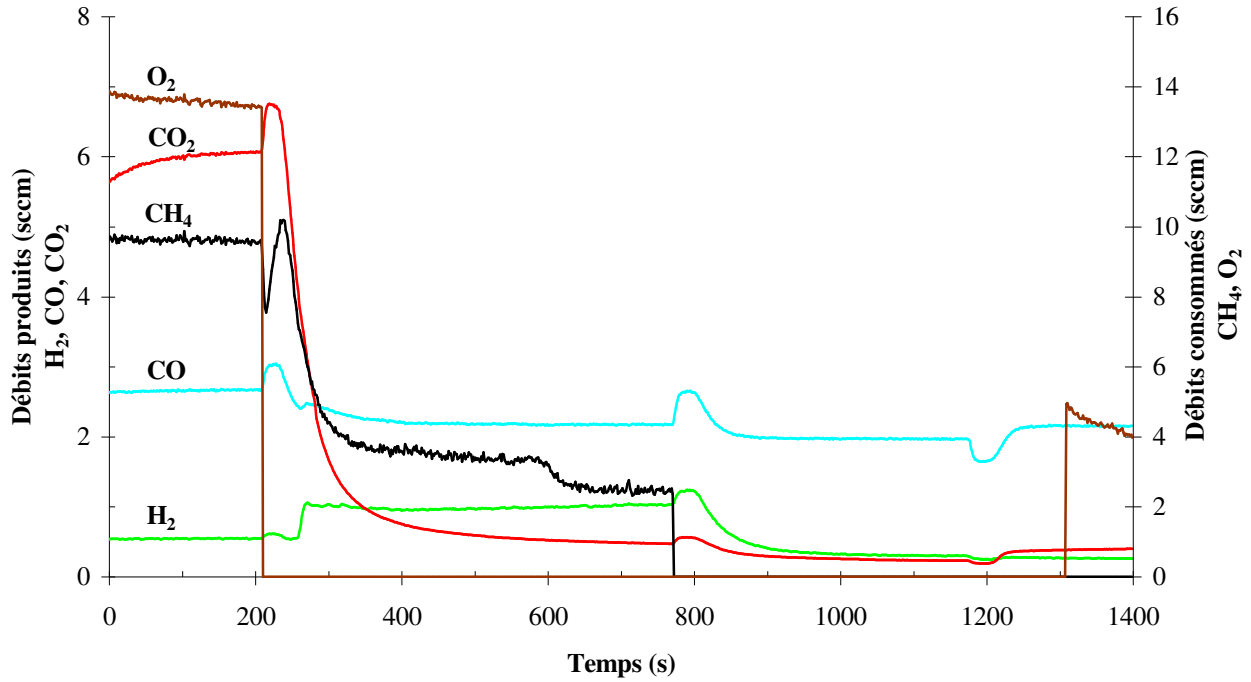


Figure IV-16 : Etude des débits de gaz en sortie de four en fonction des gaz injectés.
 $Q_{CH_4} = 48 \text{ sccm}$, $Q_{O_2} = 40 \text{ sccm}$, 3% de vapeur d'eau.

Par contre, en l'absence d'oxygène, entre $t = t_0 + 200 \text{ s}$ et $t = t_0 + 700 \text{ s}$, deux phénomènes importants sont à noter :

- le premier est l'absence d'un maximum sur les débits qui confirme que celui-ci est dû, lors des autres tests, à la consommation d'eau résiduelle. Ici, la vapeur d'eau étant fournie de façon continue ce pic n'a pas de raison d'être ;
- le deuxième concerne les oscillations normalement observées. Elles n'apparaissent pas en raison de l'humidification des gaz entrant qui permet de s'affranchir de la réaction C. Ainsi les équilibres ne s'établissent pas et la réaction D peut se faire de façon continue.

Au cours de cette période, le taux de conversion du CH_4 passe de 8% ($t = t_0 + 300 \text{ s}$) à 5% ($t = t_0 + 700 \text{ s}$) alors que la production de H_2 et de CO croît continûment. La réaction D devient prépondérante devant les réactions B et C. Les équilibres ont donc été modifiés. Ce taux de conversion est bien loin de celui relevé dans la bibliographie ^[32] qui atteint 19% dans les mêmes conditions. Cette différence s'explique par la nature des solides analysés. Dans le cadre de l'étude présentée ici, le LSCrRu est sous forme de pastille alors qu'il se trouve sous forme pulvérulente pour l'étude menée par A. L. Sauvet *et al.*

Lors de la remise sous oxygène, $t = t_0 + 1300 \text{ s}$, le taux de CO_2 formé est inférieur à ce qui a pu être relevé en absence de vapeur d'eau. La réaction de craquage direct du méthane

qui conduit au dépôt de carbone est, dans ce cas, évitée. Ce phénomène, bien connu ^[34], est utilisé pour prévenir la détérioration rapide des anodes à base de Ni/YSZ lors du reformage interne dans les piles classiques.

III. LSCrRu et reformage interne

Le composé LSCrRu réalise de façon continue l'oxydation d'un combustible et la réduction de l'oxygène. Cet atout permet de pouvoir envisager son utilisation dans le cas du reformage interne direct de gaz naturel.

L'oxydation, complète ou partielle du CH₄, en milieu oxygéné, a été mise en avant. Un milieu privé d'oxygène et la présence de vapeur d'eau favorisent, quant à eux, la réaction de vapo-reformage.

Pour une pile classique (anode à base d'un cermet Ni/YSZ), le taux de conversion du méthane varie de 30% ^[35] à 66% (source Hydro-Québec) pour une température de 800°C. Cette différence est imputable à la géométrie des cellules qui ont une surface respective de 2,27 cm² et de 4 cm². Dans l'étude présentée ici, la surface des cellules est de 1,53 cm², ce qui explique que le taux de conversion soit seulement de l'ordre de 19%.

Une faible carburation de la cellule a été observée. Au vu des débits de CO₂, relevés lors d'une mise sous oxygène, le dépôt de carbone semble faible et ne devrait pas causer de dommage lors d'une utilisation ultérieure de ce type d'anode. Il conviendrait de réaliser une quantification précise de la quantité de carbone déposée en relevant précisément les débits de CO₂ lors de la mise sous oxygène.

Dans le cadre du travail présenté ici l'activité catalytique du composé anodique n'a pu être analysée dans un système classique en double compartiment. La présence en grande quantité d'ions O²⁻ et l'absence d'oxygène gazeux auraient permis de valider les mécanismes réactionnels proposés.

³⁴ C. M. Finnerty, R. M. Ormerod, *J. Power Sources*, 86 (2000) 390.

³⁵ Y. Hiei, T. Ishihara, Y. Takita, *Solid State Ionics*, 86 (1996) 1267.

PARTIE III : ETUDE DES INTERACTIONS ANODE/ÉLECTROLYTE

Après un bref rappel bibliographique, les interactions entre $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,093}\text{Ru}_{0,07}\text{O}_{3\pm\delta}$ et YSZ vont être analysées. La nature des réactions interfaciales, les produits issus de celles-ci et les mécanismes mis en jeu lors d'un vieillissement sous conditions réelles de fonctionnement ont été étudiés.

Cette étude, rendue possible grâce aux développements des différents systèmes modèles vus au chapitre précédent, comportera plusieurs aspects complémentaires.

En premier lieu, les réactions solide/solide, entre le composé anodique et l'électrolyte, seront analysées au moyen d'un mélange de poudre vieilli sous atmosphère hydrogénée. Elles seront suivies de l'étude des réactions interfaciales au moyen de demi-cellules (LSCrRu/YSZ) et de cellules modèles (LSCrRu/YSZ/LSM20).

Sur les cellules modèles, ces investigations seront couplées à une étude électrochimique qui permettra de connaître la réponse du système lors d'un vieillissement sous charge (résultats présentés dans la Partie IV de ce Chapitre).

I. Rappels bibliographiques

La réactivité entre les matériaux de type pérovskite, utilisés comme électrodes, et la zircone stabilisée à l'yttrium a été l'objet de nombreuses études. Les travaux ont été réalisés à partir d'un mélange de poudres^[36, 37, 38] ou à partir de films minces^[39, 40]. Dans les deux cas, les échantillons sont portés aux températures d'élaboration des cellules et/ou de fonctionnement des piles à combustible.

S. K. Lau *et al.*^[41] ont été les premiers à observer, en 1985, la formation d'une phase pyrochlore, de type $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, entre un film dense de $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$ et un mono cristal de YSZ chauffés sous air entre 1000°C et 1400°C. Plus tard^[42], ces observations ont été complétées par l'étude des produits se trouvant à l'interface entre YSZ et des composés de type (La, Sr)MnO₃. Les produits identifiés sont $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (noté : LZ) de structure pyrochlore, et SrZrO_3 (noté : SZ) de structure pérovskite.

³⁶ G. C. Kostogloudis, C. Fitkos, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18 (1998) 1707.

³⁷ H. Kamata, A. Hosaka, J. Misuzaki, H. Tagawa, *Mat. Res. Bull.*, 30 (1995) 679.

³⁸ H. Y. Tu, Y. Takeda, N. Imanishi, O. Yamamoto, *Solid State Ionics*, 100 (1997) 283.

³⁹ M. Hrovat, N. Katsaraki, K. Reichmann, S. Bernik, D. Kuscer, J. Holc, *Solid State Ionics*, 83 (1996) 99.

⁴⁰ Y. K. Lee, J. W. Park, *Mat. Chem. Phys.*, 45 (1996) 97.

⁴¹ S. K. Lau, S. C. Singhal, *Proc. Corrosion*, 85 (1985) 79.

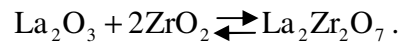
⁴² J. A. M. van Roosmalen, E. H. P. Cordfunke, *Solid State Ionics*, 52 (1992) 303.

La quantité de LZ relevée a tendance à diminuer lors d'une augmentation de la substitution de La par le Sr et à augmenter avec l'allongement du temps réactionnel ^[43]. L'apparition du SrZrO₃ est, quant à elle, favorisée pour des substitutions en Sr élevées. C'est le cas lorsque $x \geq 0,3$ dans des composés de type La_{1-x}Sr_xMnO₃ ^[44].

Ces résultats, vérifiés dans le cas du manganite de lanthane dopé, serviront de base à l'étude de LSCrRu. Néanmoins, J. Sfeir ^[45] a démontré, à partir de calculs thermodynamiques, que la phase LZ n'est pas privilégiée (dans les conditions de fonctionnement d'une pile à combustible) en utilisant le chromite de lanthane dopé (La_{1-x}Sr_xCrO₃) comme anode. La réaction préférentielle conduit à l'apparition de SrZrO₃.

Les réactions interfaciales, entre YSZ et le chromite de lanthane dopé, peuvent tout de même être importantes, sous atmosphère réductrice, dès les basses températures. Cependant, les analyses par micro-sonde, réalisées lors de l'étude menée par J. Sfeir, mettent en avant l'absence de réaction en dessous d'une température de 1100°C ou pour un fort taux de substitution en Sr.

Il est à noter une très grande stabilité de LaCrO₃, non dopé, vis à vis de YSZ que ce soit en milieu oxydant ou réducteur. Des phénomènes réactionnels ont été observés uniquement lors d'une dissolution du Cr dans la zircone stabilisée yttrium sous forme de Cr₂O₃. Ceci conduit à l'apparition de La₂O₃ puis du LZ suivant :



Deux conséquences principales découlent de l'apparition de ces phases et conduisent à une diminution des propriétés électrochimiques de la pile :

- les conductivités électriques de LZ et de SZ sont nettement inférieures à celle de YSZ ^[46]. A titre d'exemple, $\sigma_{\text{LZ}} = 2.10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à 1000°C alors que l'électrolyte présente une valeur de $\sigma_{\text{YSZ}} = 8,6.10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ ^[47, 48]. Une augmentation de la résistance pour des composés de type La_{1-x}Sr_xMO₃ (M = Cr, Mn, Fe) est également rapportée par O. Yamamoto *et al.* ^[49] au cours d'un recuit à 1100°C. Celle-ci est attribuée à la formation de SZ dont la quantité augmente avec la durée du traitement thermique ;

⁴³ G. Stochniol, E. Sysakis, A. Naoumidis, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 (1995) 929.

⁴⁴ T. Setoguchi, T. Inoue, H. Takebe, K. Eguchi, K. Mornaga, H. Arai, *Solid State Ionics*, 37 (1990) 217.

⁴⁵ J. Sfeir, *J. Power Sources*, 118 (2003) 276.

⁴⁶ J. A. Labrincha, J. R. Frade, F. M. B. Marques, *J. Mat. Sc.*, 28 (1993) 3809.

⁴⁷ C. Brugnoli, U. Ducati, M. Scagliotti, *Solid State Ionics*, 76 (1995) 177.

⁴⁸ G. Chiodelli, M. Scagliotti, *Solid State Ionics*, 73 (1994) 265.

⁴⁹ O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno, T. Kojima, *Solid State Ionics*, 22 (1987) 217.

- les coefficients d'expansion thermique des composés LZ et YSZ sont différents l'un de l'autre. Ils sont respectivement de $5.10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ et de $10,5.10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ [50]. Cette différence risque de générer des problèmes d'adhérence entre les différents éléments de la pile lors des cycles thermiques imposés à la cellule.

L'apparition des phases LZ et SZ fait suite à une diffusion des éléments des électrodes au sein de l'électrolyte. Une seule étude [51] fait référence à la diffusion possible des éléments Zr et Y, dans l'électrode mais à des taux négligeables. Pour la suite de ce chapitre, l'étude de l'interdiffusion se limitera à la diffusion des éléments de l'anode au sein de l'électrolyte. Ceci aura, entre autre, pour conséquence une modification du paramètre cristallin de la zirconite stabilisée à l'yttrium.

II. Réactivité LSCrRu/YSZ à l'état pulvérulent

La réactivité, entre le composé anodique et le composé électrolytique, a été étudiée au moyen d'un mélange pulvérulent de ces deux solides. Ce mélange de 40% de YSZ et 60% de LSCrRu (en masse) est réalisé au moyen d'un mortier. Il est ensuite mis sous forme d'une pastille par pressage uniaxial sous 250 Mpa.

Les pastilles ainsi obtenues ont subi différents traitements thermiques inhérent à la technique de mise en forme et aux conditions d'utilisation d'une pile ITSOFC.

Dans un premier temps, les pastilles sont frittées, à 1200°C sous air, afin de reproduire les conditions de mise en forme d'une cellule complète par épandage. Elles sont ensuite soumises à un recuit, à 800°C sous hydrogène, pour simuler au mieux les conditions du cœur de pile ITSOFC. Les temps de recuit ont été fixés à 100 h et 200 h.

La diffraction de rayons X permet de déceler la présence éventuelle de nouvelles phases (Figure IV-17). Le diffractogramme A, obtenu avec le mélange initial, présente les deux phases caractéristiques de YSZ et de LSCrRu. Un frittage à 1200°C sous air suivi d'un recuit de 100h à 800°C sous hydrogène, diffractogramme B, ne montre pas de signe de réactivité entre les deux composés. Un recuit de 100h supplémentaire, soit 200h sous hydrogène (diffractogramme C) ne montre pas l'apparition de nouvelles phases.

L'absence de nouvelles phases est ainsi mise en évidence. Il n'y a donc pas de réactivité entre le composé anodique et l'électrolyte, sous forme pulvérulente, dans les conditions de mise en forme et d'utilisation citées précédemment.

⁵⁰ F. M. Figueiredo, J. R. Frade, F. M. B. Marques, *Solid State Ionics*, 118 (1999) 81.

⁵¹ C. Clausen, C. Bagger, J. B. Bilde-Sorensen, A. Horsewell, *Solid State Ionics*, 70/7 (1994) 59.

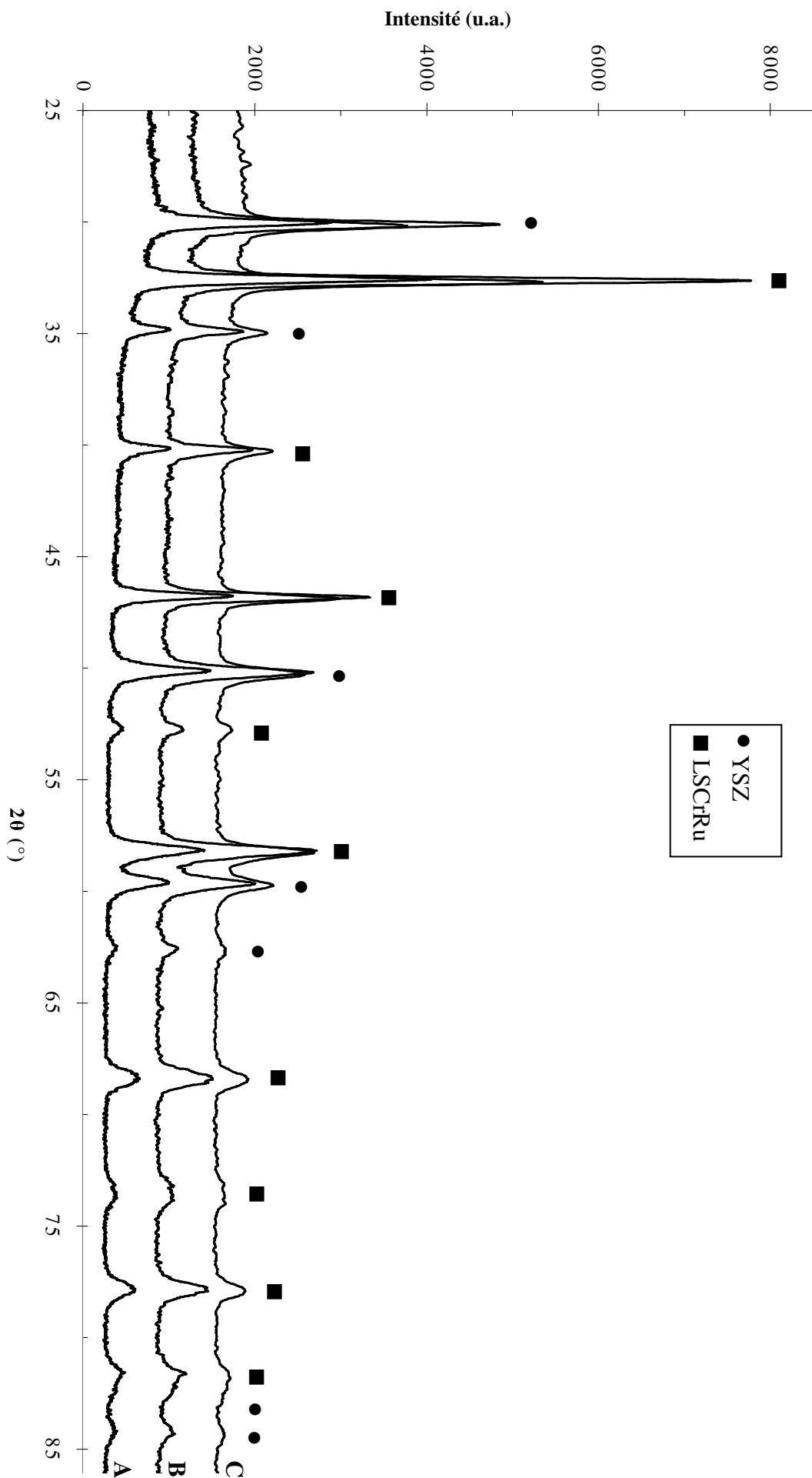


Figure IV-17 : Diffractogrammes D.R.X d'un mélange à 40% YSZ et 60% LSCrRu, en masse, après différents traitements thermiques :
 A) mélange brut, B) après frittage à 1200°C puis recuit 100 h sous H₂, C) après frittage à 1200°C puis recuit 200 h sous H₂.

III. Etude de la réactivité à l'interface anode/électrolyte après traitement thermique

La compréhension des mécanismes réactionnels, pouvant intervenir à l'interface anode/électrolyte, passe par l'étude de demi-cellules modèles (LSCrRu/YSZ). La technique de mise en forme employée, la pulvérisation cathodique magnétron, donne des couches fines d'électrolyte déposées sur un substrat de chromite de lanthane strontium dopé ruthénium. Cette faible épaisseur va permettre l'étude de l'évolution de l'interface, entre ces deux composés après différents traitements thermiques. Cette étude a été réalisée au moyen de l'analyse Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires^[52] (notée : S.I.M.S.) et de la D.R.X.

III.1. Profilométrie par Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires

Les demi-cellules anode/électrolyte (LSCrRu/YSZ), ont été analysées par S.I.M.S. dynamique. Avant cela, ces systèmes expérimentaux modèles sont placés dans une enceinte à 800°C sous hydrogène ($P_{H_2} = 100$ mTorr) pendant des durées de 100 h et 200 h. Il sera ainsi possible de déterminer les profondeurs de diffusion des différents éléments au sein de l'électrolyte.

Les profils S.I.M.S. sont présentés, généralement, en nombre de coups fonction du temps de pulvérisation. Ici, le temps de pulvérisation a été converti de façon à déterminer la profondeur de pulvérisation correspondante. Le film de YSZ est le premier abrasé. Son homogénéité permet de considérer comme constante la vitesse de pulvérisation (v). Connaissant l'épaisseur du dépôt et le temps de pulvérisation, la vitesse est déterminée en tenant compte de :

- (e) l'épaisseur du film de YSZ, déterminée par profilométrie et vérifiée au moyen d'une microphotographie M.E.B. (Figure IV-18) ;
- (t) du temps de pulvérisation déterminé lorsque les signaux des éléments zirconium et yttrium sont à 10% de leurs valeurs maximales (Figure IV-19).

⁵² Annexe G.

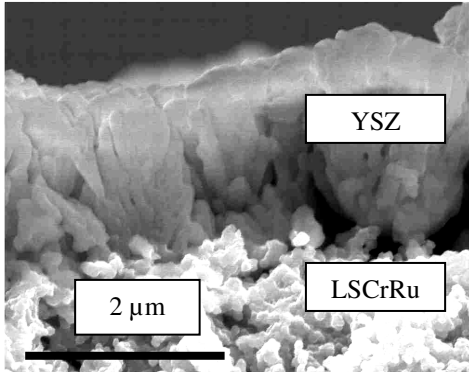


Figure IV-18 : Dépôt de YSZ sur substrat anodique après vieillissement 200 h à 800°C sous hydrogène.

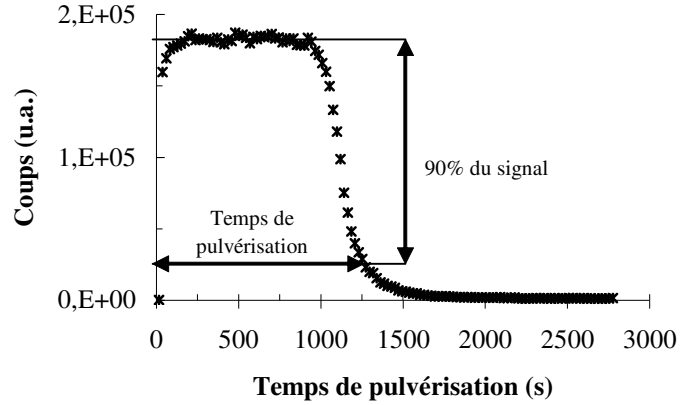


Figure IV-19 : Signal de l'élément Zr après vieillissement 200 h à 800°C sous hydrogène.

Une fois la vitesse de pulvérisation connue, la "profondeur de diffusion" des différents éléments pourra être calculée en déterminant le temps nécessaire pour atteindre 10% de leur valeur maximale relevée puis en le multipliant par la vitesse.

Cette méthode n'est valide que s'il n'y a pas d'interdiffusion entre l'anode et l'électrolyte. L'étude des largeurs à mi-hauteur du pic dérivé des profils des éléments montre que celles-ci restent constantes pour l'yttrium et le zirconium contrairement aux éléments contenus dans l'anode. Le Tableau IV-3 présente les résultats, issus de la Figure IV-20, en ce qui concerne l'yttrium et le lanthane sur une demi-cellule brute (après mise en forme et avant vieillissement) et sur une demi-cellule ayant subi un traitement thermique de 200 h à 800°C sous H₂ (P_{H₂} = 100 mTorr).

Elément	Largeur à mi-hauteur du pic dérivé	
	Demi-cellule brute	Demi-cellule vieillie 200 h à 800°C sous H ₂ (P _{H₂} = 100 mTorr)
Lanthane	100 nm	160 nm
Yttrium	120 nm	125 nm

Tableau IV-3 : Largeurs à mi-hauteur pour l'yttrium et le lanthane pour une demi-cellule brute et après un vieillissement de 200 h à 800°C sous H₂.

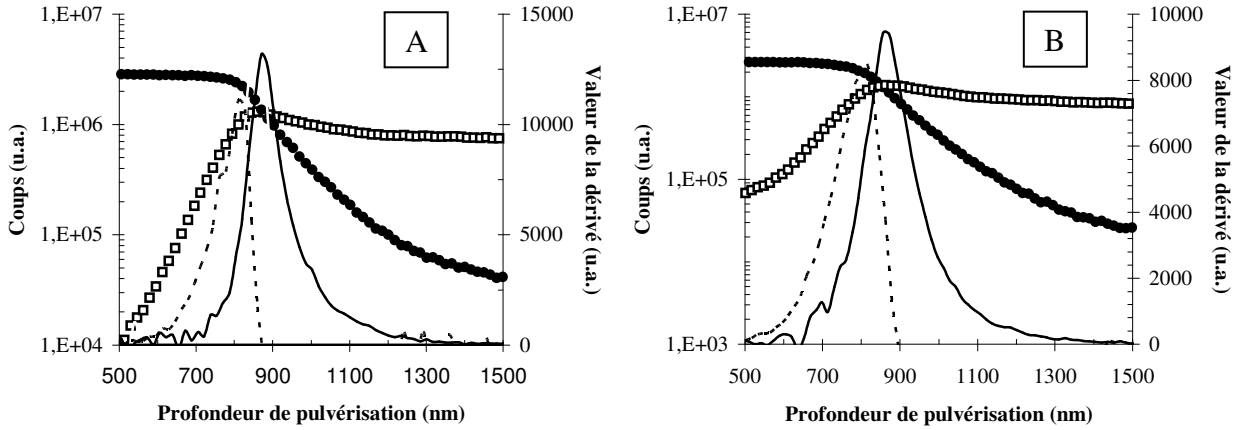


Figure IV-20 : Représentation des signaux du film YSZ, Y (●), et du substrat LSCrRu, La (□), ainsi que leurs dérivés, dY/dt (-) et dLa/dt (- -), pour la demi-cellule brute (A) et après un vieillissement de 200 h à 800°C sous H_2 (B).

Il est ainsi possible de remarquer un net élargissement du pic dérivé du lanthane alors que la largeur du pic yttrium reste constante. Ceci valide l'hypothèse selon laquelle les éléments de l'électrolyte ne diffusent pas dans l'anode.

Un spectre S.I.M.S. est réalisé sur une demi-cellule LSCrRu/YSZ après dépôt par pulvérisation cathodique magnétron de l'électrolyte et avant vieillissement (Figure IV-21).

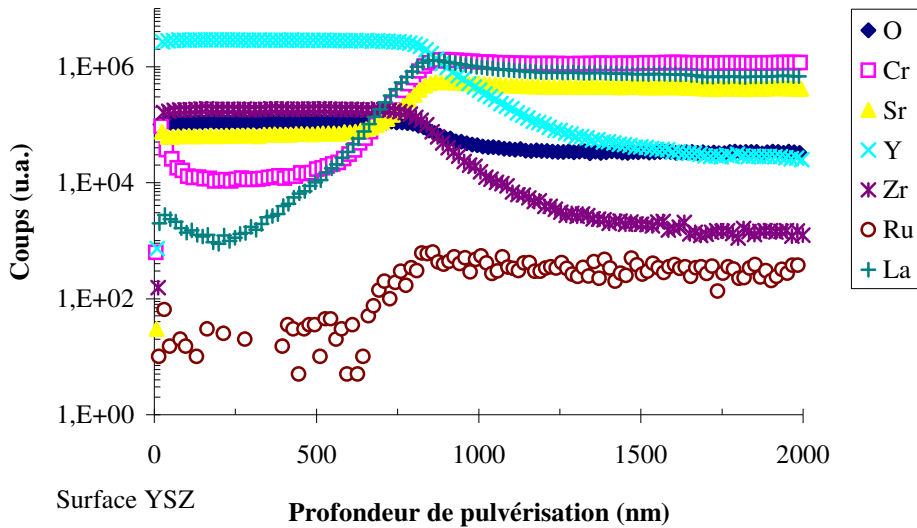


Figure IV-21 : Profilométrie S.I.M.S. des éléments d'une demi-cellule LSCrRu/YSZ après mise en forme par pulvérisation cathodique magnétron.

Cette première analyse présente une interface élargie caractéristique d'une diffusion des éléments de l'anode dans l'électrolyte. En effet, dans le cas idéal d'une interface bien définie, les courbes des éléments anodiques et électrolytiques doivent se couper en leur milieu. La fin de la détection des éléments de l'électrolyte marquent le début de la détection

de ceux de l'anode. Ici, il est déjà possible de calculer une profondeur de diffusion concernant les cations de l'anode (Tableau IV-4). Le procédé de mise en forme n'est donc pas sans effet sur l'interface anode/électrolyte et ce malgré une température ne dépassant pas 1100°C.

Elément	Durée du traitement thermique, après mise en forme, sous H ₂ à 800°C		
	0 h (brut)	100 h	200 h
Lanthane	306 nm	331 nm	355 nm
Strontium	277 nm	295 nm	306 nm
Chrome	287 nm	306 nm	325 nm
Ruthénium	268 nm	288 nm	Détermination impossible

Tableau IV-4 : Profondeurs de diffusion des cations de l'anode en fonction du temps de traitement thermique à 800°C sous H₂ (P_{H₂} = 100 mTorr).

L'étude de cette interface, après différents vieillissements, va permettre de connaître l'évolution de ce phénomène. C'est pourquoi, les profils S.I.M.S. d'une demi-cellule placée sous une pression de 100 mTorr d'hydrogène à 800°C pendant 100 h et 200 h sont présentés respectivement dans les figures IV-22 et IV-23.

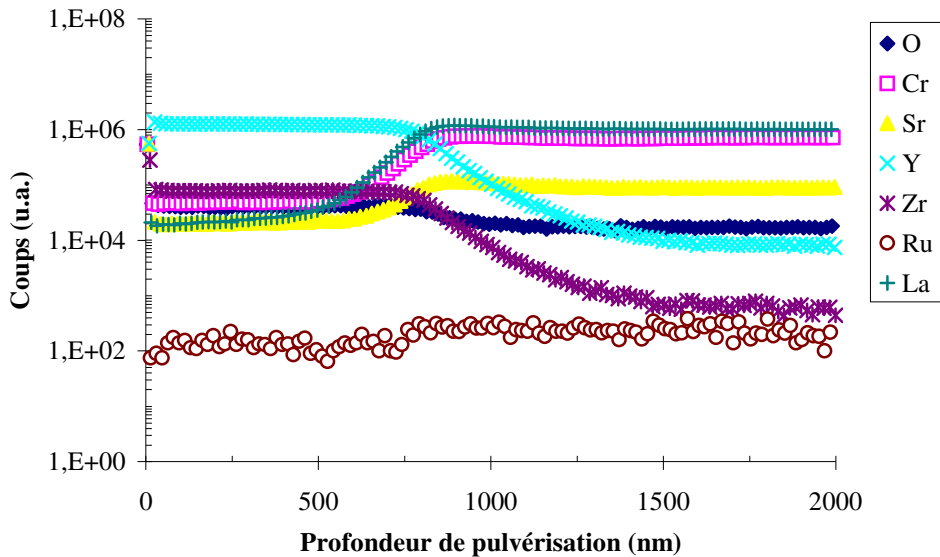


Figure IV-22 : Profilométrie S.I.M.S. d'une demi-cellule LSCrRu/YSZ après mise en forme par pulvérisation cathodique magnétron et vieillissement 100 h sous hydrogène (P_{H₂} = 100 mTorr) à 800°C.

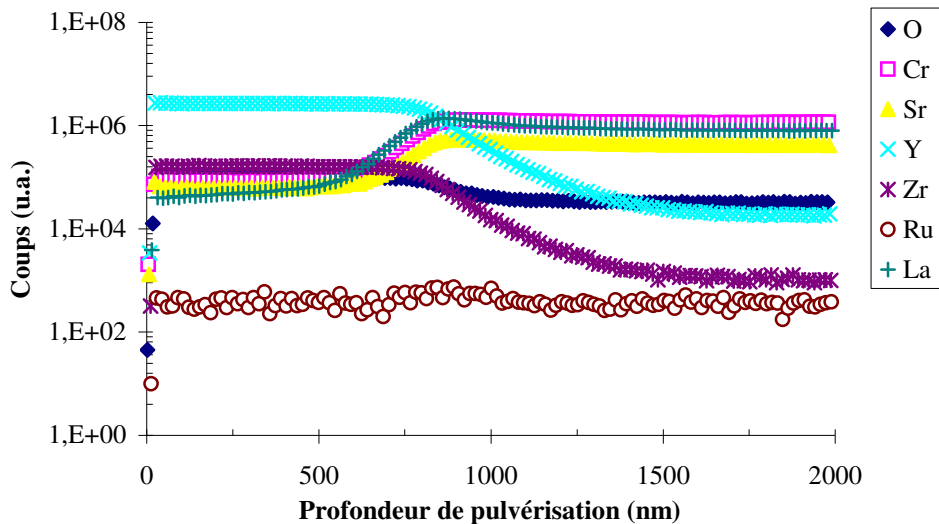


Figure IV-23 : Profilométrie S.I.M.S. d'une demi-cellule LSCrRu/YSZ après mise en forme par pulvérisation cathodique magnétron et vieillissement 200 h sous hydrogène ($P_{H_2} = 100 \text{ mTorr}$) à 800°C .

L'analyse de ces profils S.I.M.S. met en évidence un élargissement de la zone interfaciale qui devient plus important avec l'augmentation du temps de maintien sous hydrogène. Ce phénomène, régi par les lois classiques de la diffusion, dépend à la fois de la valeur de la température et de la durée du traitement thermique. Ainsi, plus le palier de température sera long plus les éléments seront amenés à diffuser. Ceci est confirmé par les résultats présentés dans le Tableau IV-4 qui regroupe les différentes "profondeurs de diffusion" des éléments de l'anode en fonction du temps passé à 800°C sous hydrogène.

Ces résultats montrent que, chaque cation possède une vitesse propre de diffusion, l'étape de mise en forme est déterminante. Après cette étape, une profondeur de diffusion est détectée. De plus, lors de cette étape la distance parcourue par les cations au sein de YSZ est nettement plus grande que lors des vieillissements sous une atmosphère hydrogénée.

Ce phénomène peut être mis en relation avec l'aspect colonnaire initial que présente la zircone stabilisée yttrium. Cette morphologie favorise certainement la diffusion des ions de l'anode. Les différences de température et de durée des paliers entre les conditions de mise en forme et de vieillissement ne sont pas suffisantes pour justifier un tel écart. Une fois la microstructure de YSZ densifiée, les ions se déplacent nettement moins vite.

Le ruthénium présente un comportement atypique. Il est impossible de calculer sa "profondeur de diffusion" après un traitement thermique de 200 h. Il semble être réparti de façon uniforme dans l'ensemble de la couche d'électrolyte. Aucune explication n'a, pour l'instant, pu être apportée à ce phénomène.

Pour le chrome, sa diffusion semble contredire les observations effectuées par Y. K. Lee *et al.* [39]. Leur étude a montré que cet élément n'est pas présent dans la zone de

formation des phases LZ et CaZrO_3 lors d'un contact entre YSZ et un composé de formule $(\text{La, Ca})\text{CrO}_3$. Ici, sa faculté à diffuser a été prouvée de façon indiscutable.

III.2. Etude cristallographique de l'interface LSCrRu/YSZ

L'analyse, par diffraction de rayons X, de la demi-cellule après vieillissement sous hydrogène pendant 200 h à 800°C ne montre pas l'apparition de nouvelles phases (Figure IV-24). Les pics de diffraction observés peuvent être attribués au film de YSZ et au substrat en LSCrRu. Une comparaison avec la Figure IV-17 (p. 160) met en évidence une variation de l'intensité des pics imputable à l'échantillon et un léger décalage concernant la zirconite stabilisée attribuable à la diffusion des cations de l'anode.

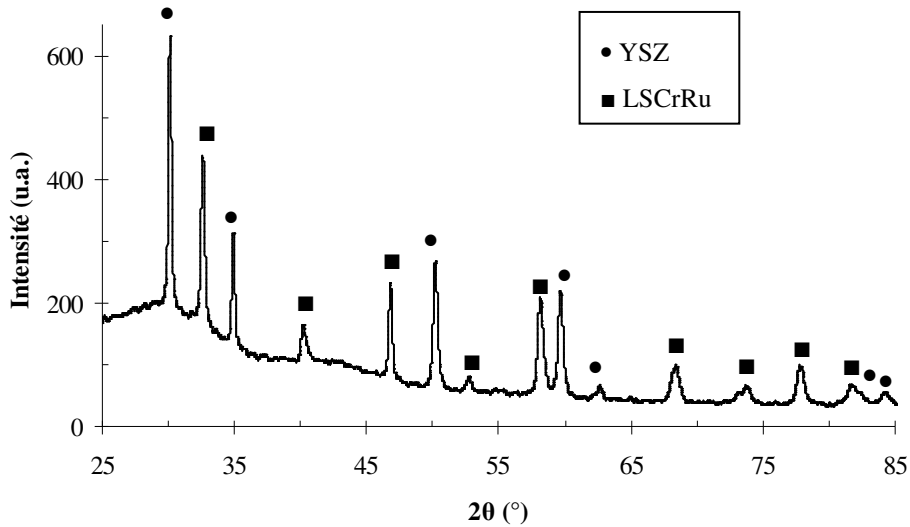


Figure IV-24 : Diffractogramme réalisé sur une demi-cellule après traitement thermique de 200 h sous H_2 ($P_{\text{H}_2} = 100 \text{ mTorr}$) à 800°C .

III.3. Morphologie de l'interface anode-électrolyte

Après vieillissement, aucune rupture n'est constatée entre le film de YSZ et le substrat. Aucun décollement n'est également observé (Figure IV-25) prouvant ainsi la bonne compatibilité mécanique de ces composés lorsqu'ils sont soumis à des conditions proches de celles de fonctionnement.

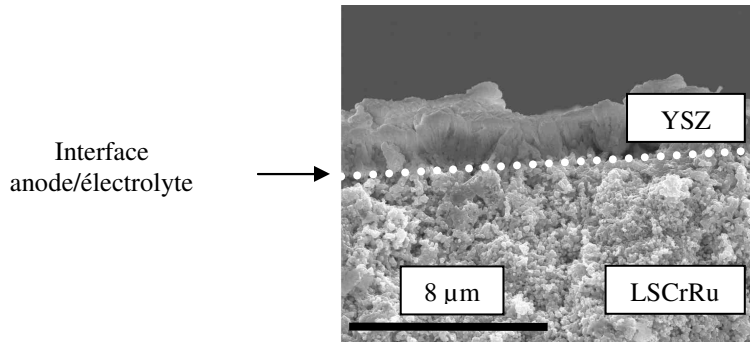


Figure IV-25 : Microphotographie en coupe de l'interface anode/électrolyte après vieillissement 200 h sous H_2 ($P_{H_2} = 100$ mTorr) à $800^\circ C$.

IV. Conclusion sur l'étude des interactions anode/électrolyte

Conformément aux attentes formulées en introduction à cette partie, aucune nouvelle phase n'a été détectée à l'interface de demi-cellule modèle $La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,093}Ru_{0,07}O_{3\pm\delta}/YSZ$. Ceci traduit l'absence de réaction entre ces deux composés. En accord avec la littérature, le taux de Sr (25% en site A) permet d'éviter toute réactivité de la zircone avec le lanthane sans pour autant entraîner la formation de la phase parasite $SrZrO_3$.

Après mise en forme et vieillissement sous hydrogène, aucune diffusion de Zr et de Y dans l'anode n'est observée. Seule une diffusion des éléments constitutifs de l'anode a été mise en évidence. Cette dernière est favorisée par les conditions de mise en forme et notamment la structure colonnaire du film mince de YSZ avant frittage. Après l'étape initiale de mise en forme à $1100^\circ C$ la diffusion des éléments de l'anode est moins élevée, elle est propre à chaque élément et reste dépendante du temps de traitement à $800^\circ C$.

Des microphotographies M.E.B. montrent la parfaite adhérence entre l'anode et l'électrolyte. Cette adhérence n'est pas altérée malgré les cycles thermiques imposés aux échantillons. Cela se traduit par une interface nette entre YSZ et LSCrRu après 200 h sous hydrogène à $800^\circ C$.

Cette absence de réactivité pose plusieurs questions :

- les sites de nucléation des phases parasites sont-ils inhibés ? Un temps de maintien plus long à $800^\circ C$ pourrait-il conduire à l'apparition de ces phases non désirées ?

- est-il possible de ralentir la diffusion des éléments au sein de l'électrolyte principalement lors du dépôt et de l'étape de frittage de celui-ci ? Ceci afin d'éviter une dégradation des performances de la pile.

Après ces différentes analyses, qui montrent une absence de réactivité entre l'anode et l'électrolyte, des piles complètes ont été élaborées. Elles vont permettre de tester les propriétés électrochimiques de l'anode dans les conditions réelles de fonctionnement avec un débit de courant. L'éventuelle réactivité entre LSCrRu et YSZ a également été étudiée.

PARTIE IV : RÉPONSE ÉLECTROCHIMIQUE ET ÉTUDE DE L'INTERFACE ANODE-ÉLECTROLYTE SOUS CHARGE

Le passage du système SOFC classique au système ITSOFC se fait par un abaissement des températures de fonctionnement du cœur de pile. Cette étape implique une amélioration significative des performances des électrodes et de l'électrolyte. Dans le cas particulier de l'anode, elle doit présenter une conduction mixte, électronique et ionique.

Le but de cette étude électrochimique est de connaître la réponse du système mis en place face à un vieillissement sous conditions réelles de fonctionnement et de préciser les réactions électrochimiques pouvant se produire à l'interface anode/électrolyte.

I. Présentation du matériel expérimental

Les cellules LSCrRu/YSZ/LSM20 sont réalisées au moyen du protocole présenté au Chapitre III. Une encre de LSM20 (fournie par Nextech Materials Ltd., USA), utilisée comme cathode, et le LSCrRu, employé en tant qu'anode, vont être déposées sur un substrat en YSZ (fourni par Marketech). La Figure IV-26 présente le cycle thermique de séchage et de frittage suivi pour obtenir ces cellules.

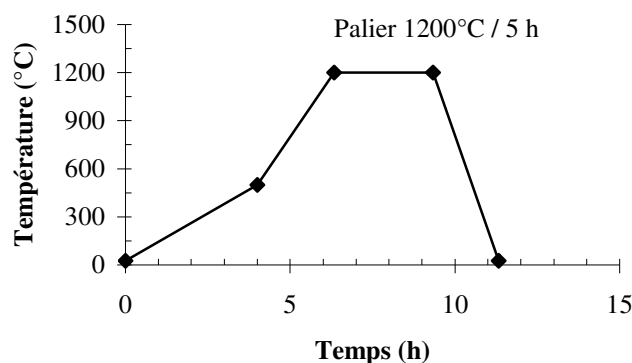


Figure IV-26 : Cycle thermique suivi pour la mise en forme des cellules complètes.

Cet assemblage, présenté Figure IV-27, est constitué de différents composés avec une épaisseur (e) qui leur est propre :

- une cathode poreuse en LSM20 ($e = 10 \mu\text{m}$). Elle présente une bonne conductivité électronique. Son rôle est la réduction du gaz O_2 et la collecte du courant ;

- un électrolyte dense en YSZ ($e = 200 \mu\text{m}$). Il est chargé du transport des ions O^{2-} mais aussi d'assurer l'étanchéité gazeuse et électrique entre l'anode et la cathode. Son épaisseur élevée risque de diminuer fortement les performances électrochimiques de la pile ;

- une anode poreuse en LSCrRu ($e = 55 \mu\text{m}$) qui permet la réalisation des réactions électrochimiques et assure le contact entre les ions O^{2-} et l'hydrogène gazeux. Ici, les propriétés particulières de catalyse du Ru ne seront pas étudiées.

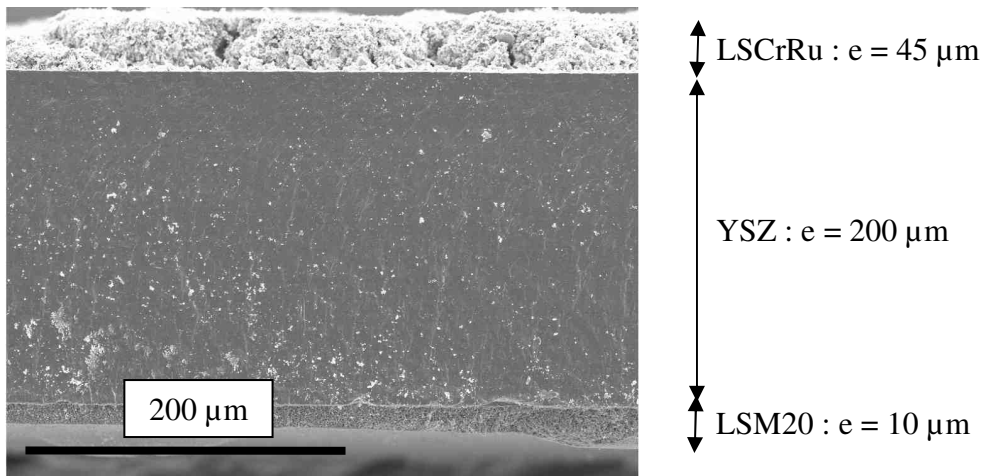


Figure IV-27 : Microphotographie M.E.B. des cellules employées pour les tests électrochimiques sous conditions réelles de fonctionnement.

Les mesures électrochimiques ont été réalisées au laboratoire "Expertise-chimie et matériaux" de l'institut de recherche d'Hydro-québec à Montréal.

Le banc de test utilisé, schématisé Figure IV-28 ^[53], peut-être alimenté au moyen de gaz naturel et d'hydrogène comme combustible. Afin de s'affranchir des phénomènes de catalyse, c'est un mélange H_2 avec 3% d'eau qui sera injecté.

Les mesures électrochimiques vont être conduites dans les conditions suivantes :

- température de travail de 800°C pour simuler une pile ITSOFC. Pour atteindre cette température le four sera chauffé sous air suivant une rampe de $2^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$. Aucun gaz n'est injecté dans l'enceinte durant cette opération.

- la durée de l'essai dépendra essentiellement de la réponse de la pile. Elle est fixée initialement à 200 h.

- les gaz injectés sont : du côté anodique un mélange H_2 + eau (3%) et du côté cathodique de l'oxygène pur. Ils le sont tous deux avec des débits fixés à 100 sccm ;

- les collecteurs de courant sont en Ni du côté anodique et en Pt pour la cathode.

⁵³ Schéma fourni par Hydro-Québec.

Le dispositif est utilisé en régime galvanostatique pour la durée totale du vieillissement. A intervalle régulier, une mesure de tension en circuit ouvert (OCV) est effectuée et les caractéristiques tension-courant de pile sont mesurées. Cette dernière opération permettant de calculer la résistance de surface spécifique (ASR) ainsi que la densité de puissance. Une analyse post-mortem des cellules permettra de préciser quelles sont les réactions chimiques observables à l'interface anode/électrolyte après vieillissement sous charge.

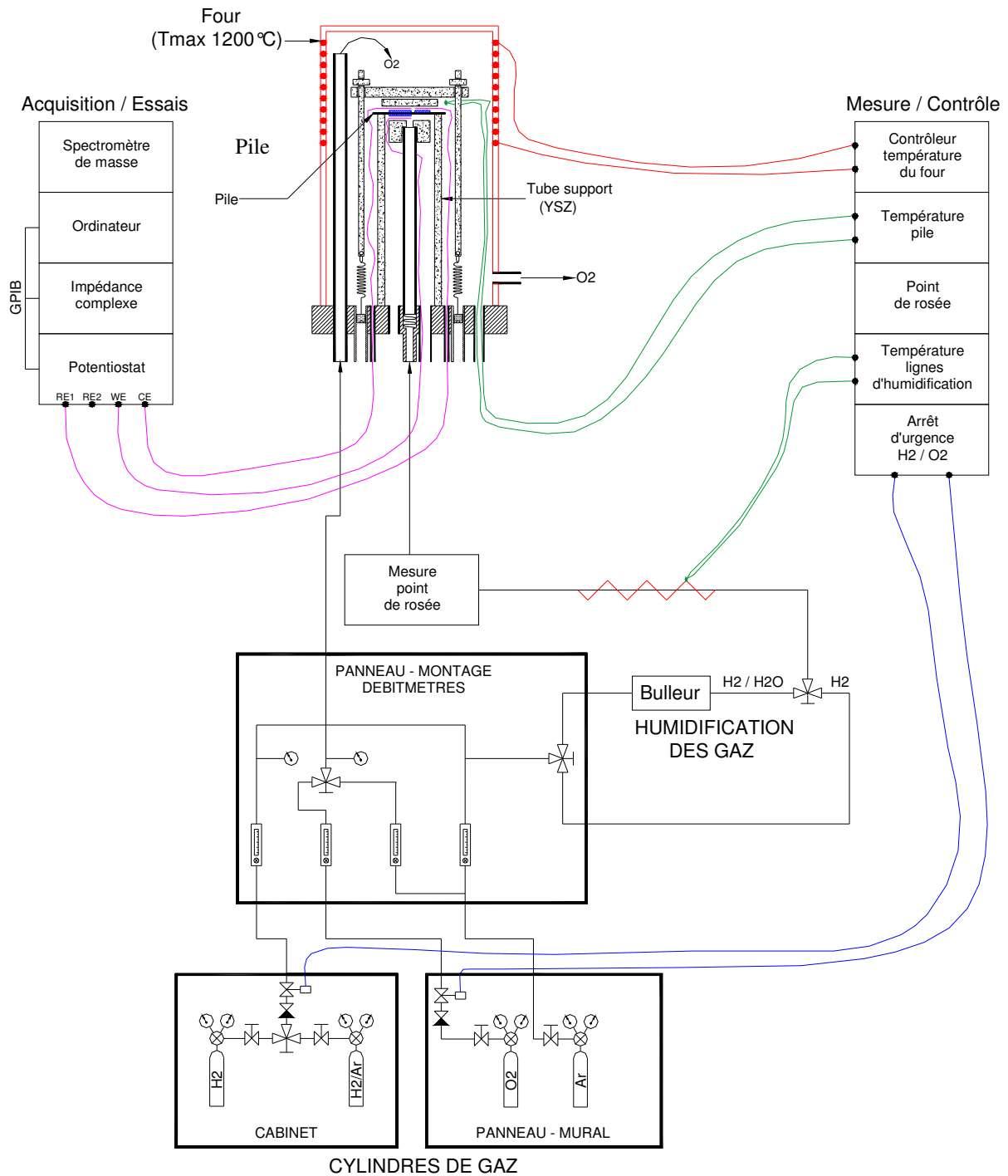


Figure IV-28 : Représentation schématique du banc d'essai, d'Hydro-Québec, employé pour caractériser la réponse électrochimique des cellules de pile ITSOFC ^[51].

II. Caractérisations électrochimiques

II.1. Caractérisations électrochimiques d'une cellule de type LSCrRu/YSZ/LSM20

L'objectif principal est d'évaluer les performances initiales des cellules et de suivre leurs évolutions au cours du vieillissement sous charge. Lors de ce test, une fuite de gaz est observée entre l'anode et la cathode, augmentant la température de la cellule jusqu'à 813°C. Cette température est ramenée à 804°C en baissant la puissance débitée par le four.

Les résultats sont présentés dans le Tableau IV-5 et mettent en avant les faibles performances électrochimiques de ce système :

Durée de l'essai (h)	Tension en circuit ouvert : OCV (V)	Résistance de surface spécifique : ASR ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Densité de puissance maximale à 0,6 V ($\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)
0	0,816	917	0,22
24	0,831	586	0,24
48	0,799	384	0,33
72	0,835	286	0,49
120	0,776	300	0,35
144	0,842	200	0,72
168	0,805	210	0,53
192	0,826	183	0,74
216	0,828	169	0,82

Tableau IV-5 : Caractéristiques principales relevées lors du vieillissement sous charge, à 800°C, de la cellule LSCrRu/YSZ/LSM20.

A $t = 120$ h, une modification brutale de l'évolution de toutes les valeurs relevées est observée. Cet événement n'a pas encore trouvé d'explication.

Après 156 h d'essai, une vidange d'eau est effectuée et a pour conséquence une diminution des performances de la pile pendant une courte période. Cela se traduira sur les valeurs données à 168 h qui présentent une OCV et une densité de puissance maximale à 0,6 V plus faible alors que l'ASR augmente.

Afin de suivre l'évolution des caractéristiques électrochimiques du système les résultats sont également présentés sous forme de courbes (Figure IV-29).

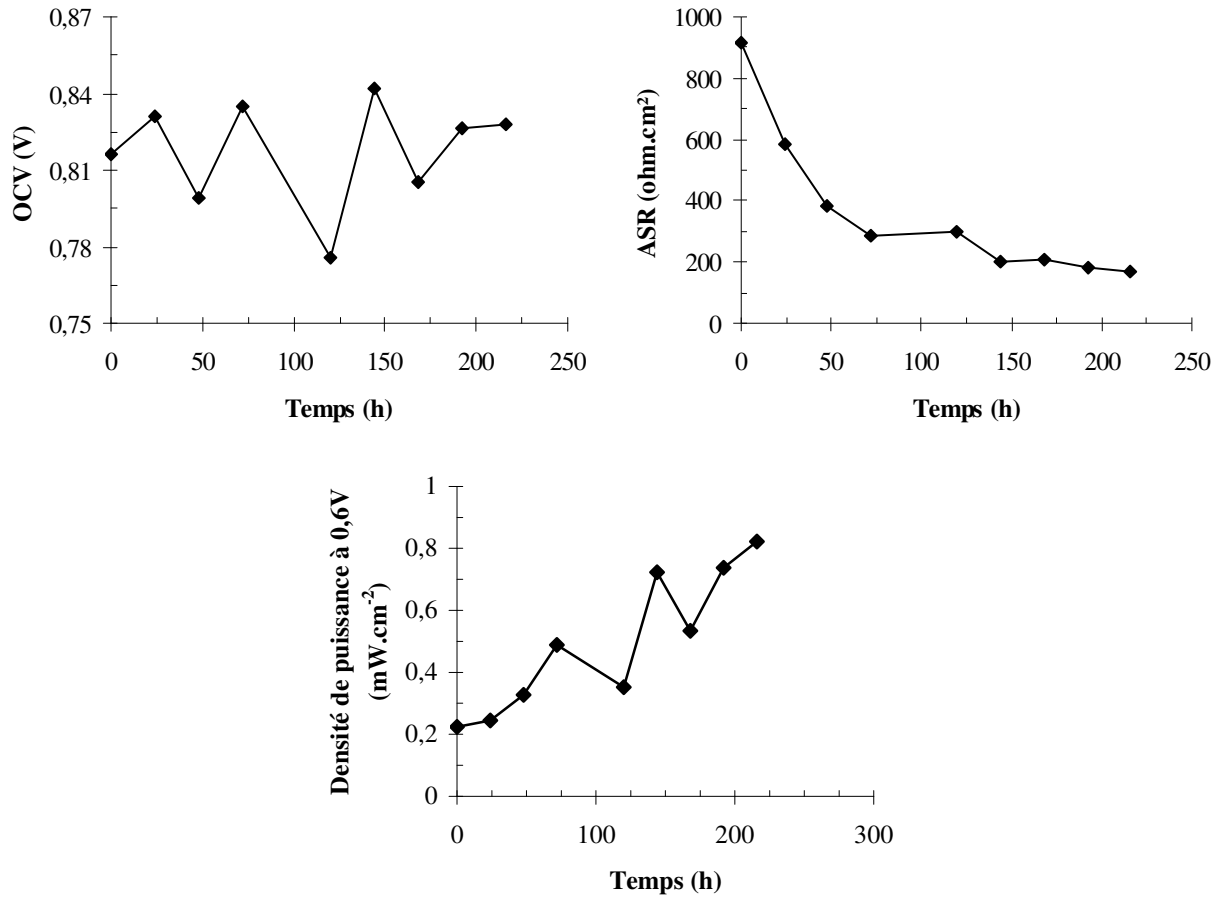


Figure IV-29 : Représentation des caractéristiques de la pile LSCrRu/YSZ/LSM20 en fonction du temps :

- A : Tension en circuit ouvert (OCV) ;
- B : Résistance spécifique de surface (ASR) ;
- C : Densité de puissance à 0,6 V.

L'OCV, qui ne subit pas de fort changement tout au long de ce vieillissement, est loin de la valeur de 1,1 V caractérisant un bon système électrochimique. L'ASR, quant à elle, décroît fortement, ce qui est significatif d'une amélioration des performances du système. Cette observation est confirmée par la densité de puissance à 0,6 V qui passe de 0,22 mW.cm⁻² à 0,82 mW.cm⁻². Néanmoins, ces valeurs sont bien en deçà de ce qui est requis pour obtenir un système compétitif.

Plusieurs facteurs peuvent être à l'origine de ces faibles performances, notamment l'épaisseur de l'électrolyte, la température employée et/ou la conductivité électronique du matériau anodique. Marina *et al.* ^[54] ont obtenu, par exemple, une densité de puissance de l'ordre de 50 mW.cm⁻² pour une épaisseur de 160 μm de YSZ, avec une cellule classique Ni-YSZ/YSZ/LSM, mais en employant une température de 1000°C. Cette élévation de

⁵⁴ O. A. Marina, N. L. Canfield, J. W. Stevenson, *Solid State Ionics*, 149 (2002) 21.

température est loin d'être négligeable. Pour un électrolyte ayant une épaisseur de 40 μm , le passage d'une température de 850°C à 650°C conduit, dans le cas d'une pile conventionnelle, à des densités de puissance respectives de 500 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ et 100 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ [55].

L'épaisseur de YSZ employée est donc un des verrous actuels des cellules développées mais ce n'est pas le seul. En effet, tout au long du vieillissement les performances électrochimiques ont tendance à s'améliorer. Ceci est à mettre en relation avec la détermination du rapport cationique de surface réalisée précédemment sur la cellule A (p. 139). Pendant le vieillissement, les ions Cr^{4+} deviennent de plus en plus présents en surface. Cela se traduit par une meilleure conductivité électrique (diminution de l'ASR) et donc une meilleure densité de puissance.

Pour améliorer ces résultats, une diminution de la teneur en Sr peut être envisagée. Celle-ci doit se faire dans un domaine raisonnable pour ne pas modifier de façon trop importante le coefficient d'expansion thermique du matériau et éviter la formation de la phase parasite pyrochlore $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ lors de l'utilisation.

Dans le cadre du travail présenté ici, les facteurs limitant les performances électrochimiques de la pile vont être étudiés en modifiant les conductivités ioniques puis électroniques de l'anode.

II.2. Caractérisations électrochimiques d'une cellule de type YSZ-LSCrRu/YSZ/LSM20

Pour affiner les causes des mauvaises performances électrochimiques, des cellules ont été réalisées en modifiant l'anode. La conduction ionique du LSCrRu a été améliorée par ajout de YSZ donnant ainsi une cellule YSZ-LSCrRu/YSZ/LSM20.

En raison d'une perte d'étanchéité, au bout de 17 heures, le vieillissement n'a pas pu être mené à terme. Néanmoins, les premiers résultats montrent une légère amélioration (Figure IV-30). La densité de puissance initiale maximale est en effet égale à 1,1 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour une ASR de 190 Ω .

Au vu de la faible évolution des performances électrochimiques, il ne semble pas que la conductivité ionique de l'anode soit en cause dans les résultats obtenus sur la cellule LSCrRu/YSZ/LSM20.

⁵⁵ J. H. Koh, Y. S. Yoo, J. W. Park, H. C. Lim, *Solid State Ionics*, 149 (2002) 157.

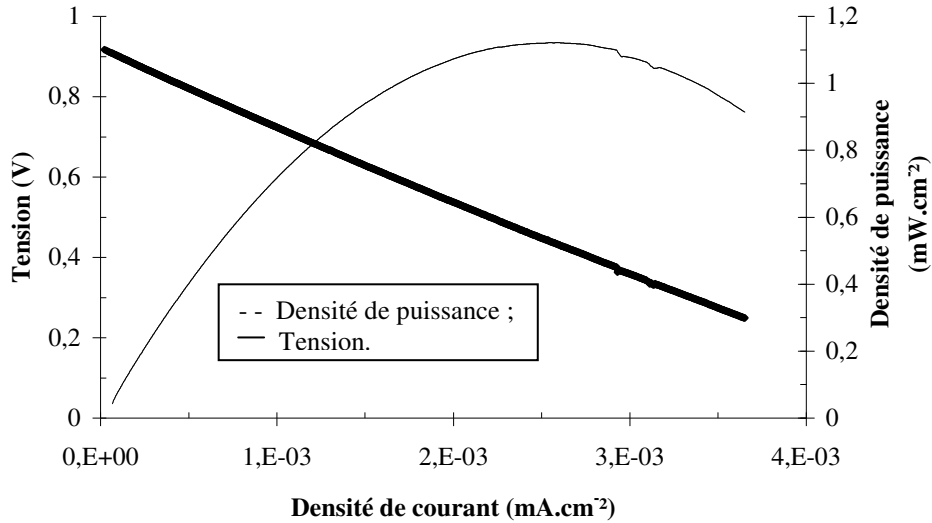


Figure IV-30 : Performances électrochimiques initiales, tension et puissance, d'une pile YSZ-LSCrRu/YSZ/LSM20.

II.3. Caractérisations électrochimiques d'une cellule de type NiO (μm)/LSCrRu/YSZ/LSLM20

Suite à ces premiers résultats, la conductivité électronique a été modifiée par dépôt d'une couche d'oxyde de Nickel donnant des cellules NiO(5 μm)/LSCrRu/YSZ/LSM20. Une amélioration significative des performances est observée. La puissance initiale maximale est de 18,2 mW.cm⁻² pour une ASR de 13 Ω. Ce qui prouve que la conductivité électrique doit être améliorée dans le cas du LSCrRu.

Cette cellule subit néanmoins une dégradation puisque sa densité maximale de puissance diminue au cours du temps (Figure IV-31).

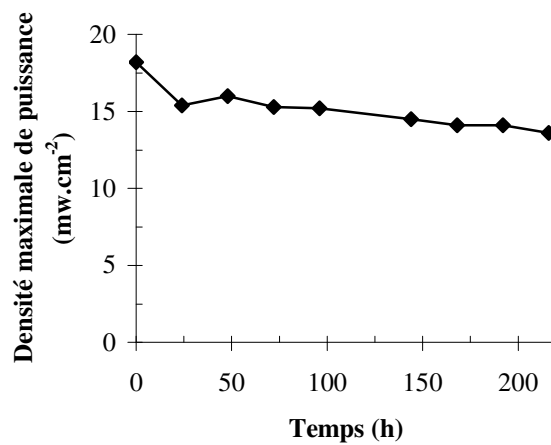


Figure IV-31 : Evolution de la densité de puissance maximale au cours du temps pour une cellule NiO/LSCrRu/YSZ/LSM20.

Ces résultats montrent que l'amélioration des performances électrochimiques des cellules doit passer par une élévation de la conductivité électronique du composé anodique. La mise au point d'une anode hybride, contenant plusieurs couches fonctionnelles, semble être une voie à envisager.

III. Etude de l'interface anode/électrolyte après vieillissement sous charge

Les propriétés physico-chimiques des cellules LSCrRu/YSZ/LSM20 vont à présent être relevées après vieillissement sous conditions proches de celles de fonctionnement en raison du faible débit de courant relevé. La réactivité interfaciale anode-électrolyte sera plus particulièrement abordée.

Après 200 h de fonctionnement sous conditions réelles, la cellule ne présente aucun délaminage, ni décollement apparent. L'assemblage est toujours bien cohérent. Des microphotographies M.E.B. (Figure IV-32) des surfaces de LSCrRu et YSZ montrent que celles-ci ont peu évolué. Seul un grossissement des grains de LSCrRu est visible.

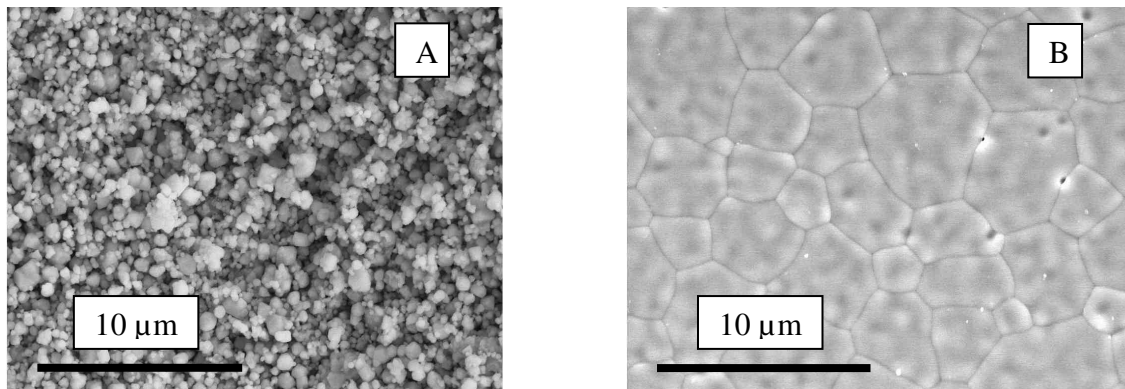


Figure IV-32 : Microphotographies M.E.B. réalisées après vieillissement sous charge pendant 200 h :

A : LSCrRu, centre de la cellule

B : YSZ non recouvert, bord de la cellule.

Une dissolution sélective, du film de LSCrRu, est alors envisagée pour connaître l'état de l'interface anode-électrolyte. La cellule est plongée dans un bain de HCl à 3 M pour éliminer la couche cathodique, puis elle est débarrassée du composé anodique grâce à un bain d'acide nitrique concentré porté à 80°C. Une observation visuelle met en évidence une légère coloration verte, du côté anodique de la zircone, caractéristique d'une diffusion des ions chrome.

Une microphotographie M.E.B. de la face anodique de cette cellule après dissolution sélective des électrodes (Figure IV-33) montre deux zones bien distinctes. Une zone lisse, qui est le bord de la cellule, composée de YSZ, elle n'a pas été attaquée par le traitement chimique, et une zone plus tourmentée correspondant à la zone où se trouvait LSCrRu.

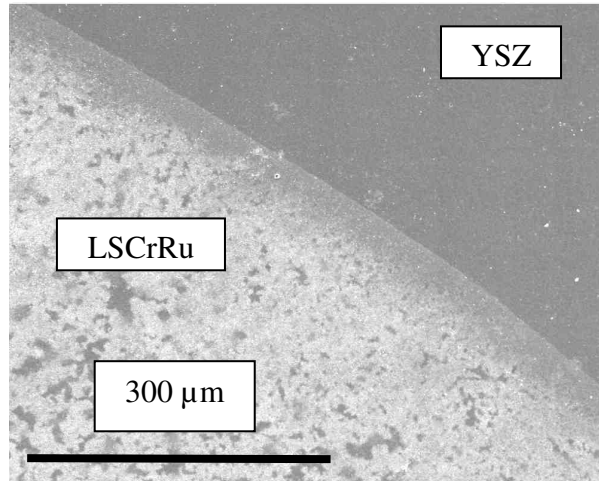


Figure IV-33 : Microphotographie M.E.B. d'une cellule après vieillissement sous charge pendant 200 h et dissolution sélective.

Des agrandissements de la zone accidentée mettent en évidence deux types de microstructure (Figures IV-34) :

- la première zone (Figure IV-34B) montre des grains de zircone stabilisée yttrium bien dessinés. Néanmoins, ils sont marqués par des formes en cupule caractéristiques d'un enlèvement probable de matière. La dissolution chimique a certainement supprimé des particules qui semblaient "encapsulées" dans YSZ ;

- la deuxième zone, quant à elle, (Figure IV-34C) présente une microstructure poreuse couvrant toute la surface initialement occupée par le LSCrRu. Son épaisseur n'a pu être déterminée.

Afin de préciser la nature de cette deuxième structure, une analyse élémentaire par micro-sonde est conduite. Elle met en avant la présence de Zr et de Y, dans les proportions attendues, sans présence d'élément anodique. Ceci est confirmé par une microphotographie en électrons rétrodiffusés (Figure IV-35) qui montre un léger contraste entre le bord et le cœur de la cellule. Cette microphotographie est à mettre en relation avec la Figure IV-33 puisqu'il s'agit de la même zone.

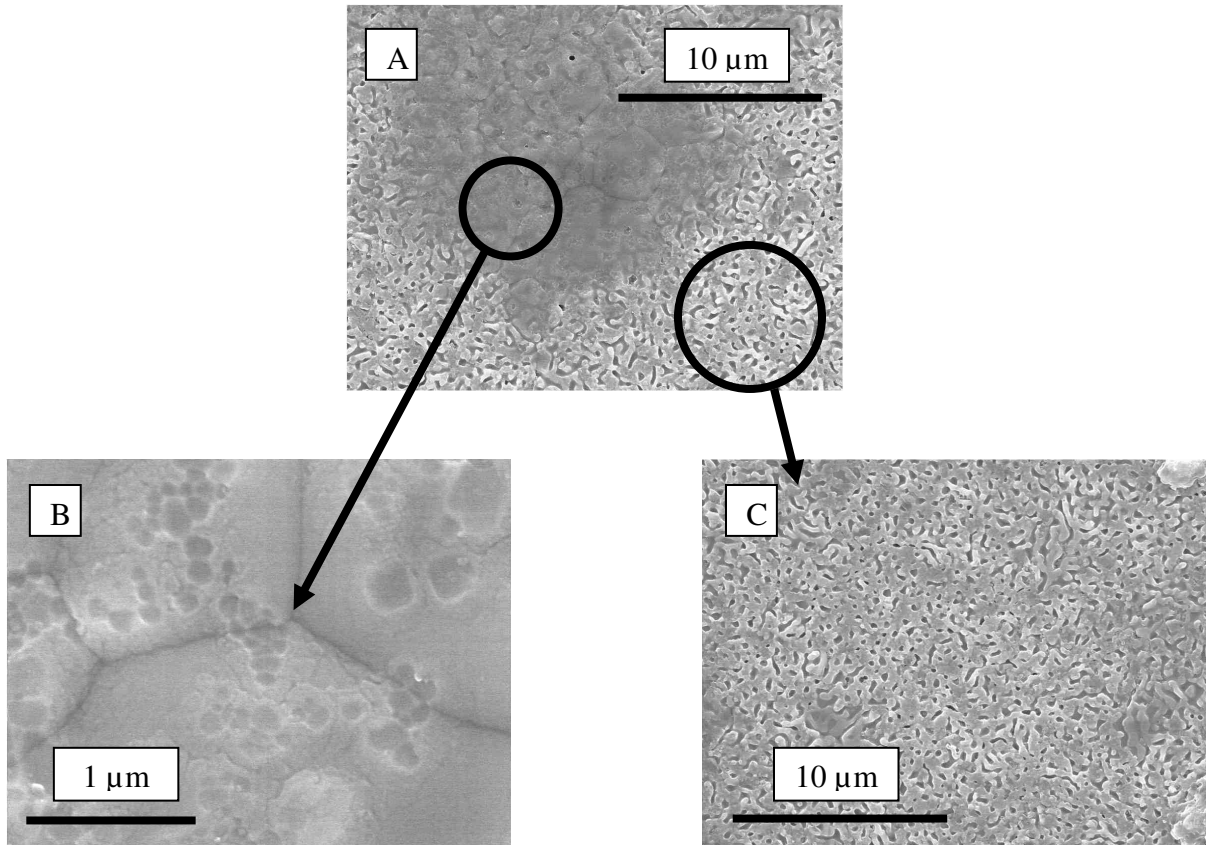


Figure IV-34 : Microphotographies M.E.B. du centre d'une cellule après vieillissement sous charge et dissolution sélective dans un bain d'acide nitrique concentré :

A : centre de la cellule ;

B : zone présentant la première structure ;

C : zone présentant la deuxième structure.

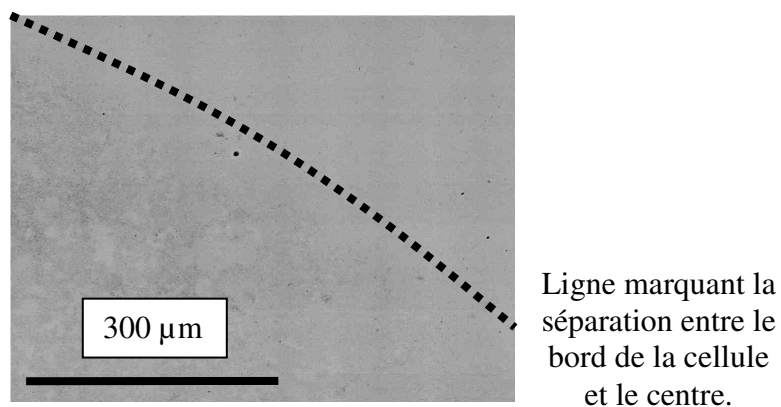


Figure IV-35 : Microphotographie M.E.B. réalisée en électrons rétrodiffusés.

Pour affiner les résultats de la micro-sonde une analyse par spectrométrie X.P.S. est réalisée (Figure IV-36). Hormis les éléments de l'électrolyte, yttrium, zirconium et oxygène, seule la présence de chrome a été mise en évidence.

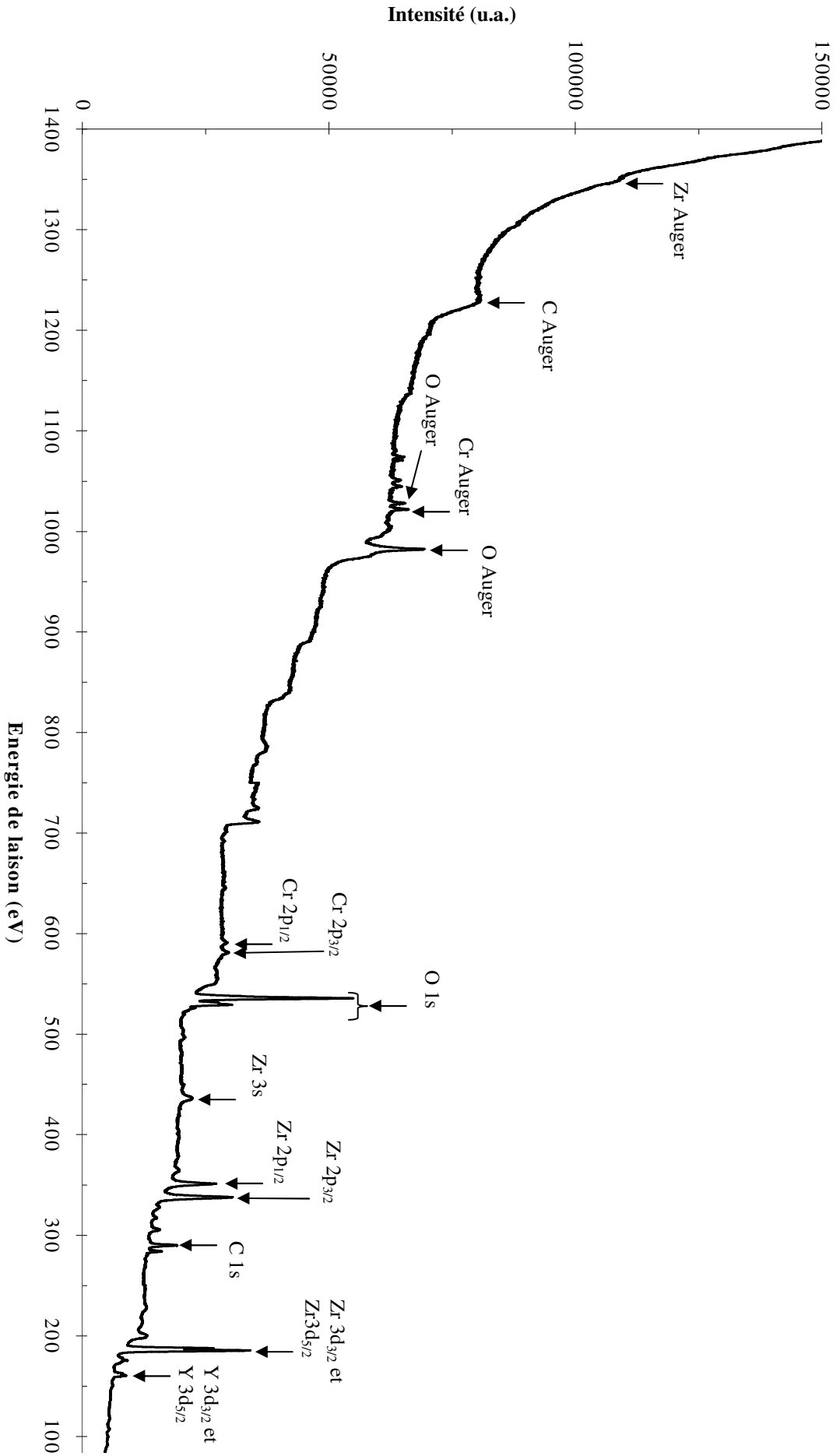


Figure IV-36 : Analyse de surface par X.P.S. de l'interface anode/électrolyte d'une cellule après vieillissement sous conditions réelles de fonctionnement à 800°C pendant 200 h et dissolution sélective du film anodique.

Il est à noter que le spectre X.P.S. de la Figure IV-36 est difficile à traiter en raison du phénomène de charge induit par ce type de matériau non conducteur, YSZ dans le cas présent. Les pics sont déplacés par rapport à la position théorique qu'ils doivent occuper. La présence de Cr en faible quantité est néanmoins mise en évidence à la surface de l'échantillon.

La Figure IV-37 correspond à une analyse par diffraction de rayons X de cet échantillon. Les pics caractéristiques de la zircone stabilisée à l'yttrium sont présents sans marquer l'apparition d'une autre phase. Le Cr présent en faible quantité est certainement inséré dans la maille de YSZ.

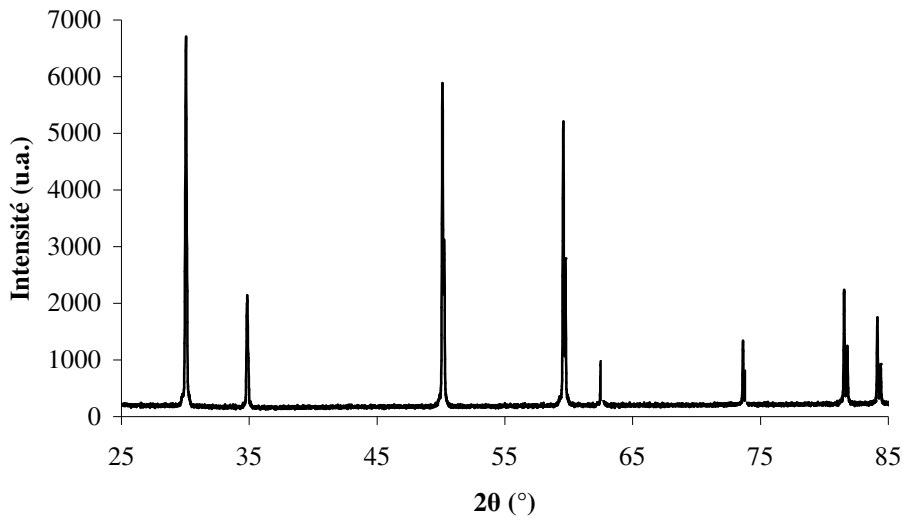


Figure IV-37 : D.R.X de l'interface anode/électrolyte d'une cellule après vieillissement sous conditions réelles de fonctionnement et dissolution sélective du film anodique.

IV. Conséquences et conclusions sur la réactivité anode/électrolyte

Les performances électrochimiques d'une cellule, utilisant le LSCrRu comme composé anodique, sont bien éloignées de celles attendues.

La valeur faible de la tension en circuit ouvert (OCV) trouve son explication dans une légère fuite entre les compartiments anodique et cathodique, détectée en début d'expérience. Le mélange gazeux qui en résulte équilibre légèrement les potentiels de chaque face.

Concernant la résistance de surface spécifique (ASR), sa valeur élevée peut être attribuée, initialement, à l'épaisseur de l'électrolyte, à la température employée ainsi qu'à la mauvaise conductivité électronique du LSCrRu. En effet, les deux premiers paramètres ne sont pas optimisés. L'électrolyte est bien trop épais (200 μm) et/ou la température bien trop basse (800°C). La densité de puissance est de ce fait bien faible comparée à celle de piles dites conventionnelles (Ni-YSZ/YSZ/LSM20).

Concernant la conductivité électronique son évolution est satisfaisante. Au cours du vieillissement sous conditions réelles de fonctionnement, elle a tendance à s'améliorer. Si l'OCV ne change pas, l'ASR diminue tout au long du vieillissement entraînant une augmentation de la densité de puissance.

C'est le phénomène de ségrégation de surface des ions Sr qui est à l'origine de cette évolution. L'excès en surface de cet élément est compensé par l'oxydation des ions Cr^{3+} en ions Cr^{4+} qui permet de maintenir l'électroneutralité du solide. Cet accroissement, des ions Cr^{4+} de surface par rapport au volume, a été vérifié dans ce Chapitre avec une cellule également vieillie sous conditions réelles (cellule A).

La présence accrue d'ions Cr^{4+} engendre une meilleure conductivité électrique puisque celle-ci est réalisée par saut électronique entre les ions chrome de différentes valences.

Des essais sur des cellules hybrides ont, par ailleurs, démontré que la mauvaise conductivité électronique du LSCrRu est à l'origine des mauvaises performances électrochimiques.

Hormis les performances électrochimiques, un matériau d'anode doit présenter la réactivité la plus faible possible avec l'électrolyte usuel (YSZ). Une étude, effectuée sur des produits pulvérulents, n'a pas permis de mettre en évidence une quelconque réactivité entre ces deux composés lors d'un maintien à 800°C pendant 200 h sous H_2 .

Néanmoins, les demi-cellules modèles YSZ(1 μm)/LSCrRu ont montré l'existence d'une diffusion unilatérale des éléments de l'anode dans l'électrolyte. Ce processus, qui est accentué par la méthode de mise en forme, montre un déplacement quasi identique pour chaque élément au bout de 200 h à 800°C sous H_2 .

Après fonctionnement sous conditions réelles, la dissolution sélective du film anodique met en évidence une couleur verte à la surface de YSZ. Ceci laisse à penser qu'une diffusion des éléments a bien eu lieu. Par X.P.S., seul le Cr est détecté en faible quantité, ce qui justifie la couleur observée. Pour le La et le Sr des analyses S.I.M.S. dynamiques devraient être effectuées pour confirmer les observations X.P.S. Par ailleurs, des microphotographies M.E.B. montrent différentes microstructures en surface après dissolution sélective du film anodique. Ces excroissances, qui sont à base de Zr et de Y, trouvent leurs origines dans :

- la modification de la composition chimique de l'interface, due à la diffusion des cations de l'anode dans l'électrolyte, ainsi que la création de lacunes d'oxygène lors du passage du courant dans LSCrRu ;
- le grossissement des grains de l'anode qui entraîne l'apparition de contraintes mécaniques entre l'anode et l'électrolyte.

Ces deux facteurs engendrent une diffusion superficielle des éléments Y et Zr (Figure IV-38) donnant naissance à des structures en cupule couvrant les grains de LSCrRu. Les mêmes observations ont été effectuées par M. Petitjean ^[56] et G. Bertrand ^[57] dans le cadre de leur thèse portant sur des composés cathodiques à base de lanthane et manganèse.

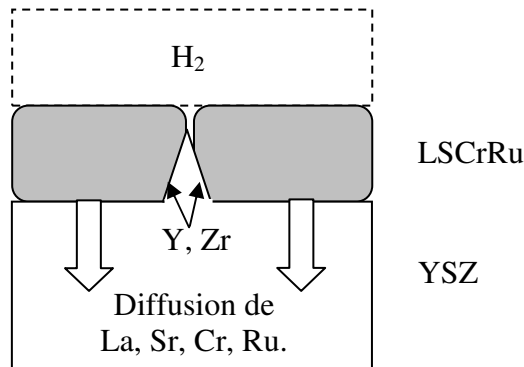


Figure IV-38 : Présentation schématique des mécanismes réactionnels entre l'anode et l'électrolyte lors d'un fonctionnement sous charge. Il tient compte de l'apparition de YSZ au joint de grain du LSCrRu et de la diffusion des cations anodiques.

L'étude de ces interfaces n'a pas mis en évidence l'apparition de nouvelles phases telles que LZ et SZ. Ces empreintes restent cependant des endroits privilégiés pour

⁵⁶ M. Petitjean, "Propriétés et réactivité des ferromanganites de lanthane strontium cathodes de piles à combustible SOFC", Thèse LRRS Dijon, France, 2003.

⁵⁷ G. Bertrand, "Films minces de manganites de lanthane ($La_xMn_yO_{3+\delta}$) sur zircone yttrée ((100)YSZ) comme modèle de demi-pile à combustible à oxydes solides (SOFC) : élaboration par LP-MOCVD et propriétés interfaciales", Thèse LRRS Dijon, France, 2000.

l'apparition de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ et SrCrO_3 . Cette formation sera d'autant plus probable que le temps de fonctionnement sous conditions réelles sera long.

Le vieillissement des cellules, conduisant à la réactivité anode/électrolyte, met donc en jeu des processus successifs : diffusion des éléments de l'anode dans l'électrolyte suivie de la diffusion de l'Y et du Zr dans les zones superficielles.

Conclusion générale

1. Synthèse de matériaux nanométriques pour pile à combustible	185
2. Mise en oeuvre de demi-cellules et de cellules modèles complètes	186
3. Etude de LSCrRu	186
4. Réactivité anode-électrolyte	187
5. Performances électrochimiques	187

CONCLUSION GÉNÉRALE

Pour atteindre les objectifs technico-économiques permettant une entrée sur le marché de la pile à combustible à oxydes solides, à température intermédiaire de fonctionnement (ITSOFC), les systèmes développés doivent :

- présenter une viabilité élevée. Elle dépend essentiellement des contacts électrodes-électrolyte et notamment de leur évolution dans les conditions thermodynamiques de fonctionnement ;
- permettre le reformage interne de gaz naturel. Ceci uniquement pour faire baisser le coût de revient du système ;
- délivrer une densité de puissance élevée. Dans le cas de l'emploi d'un système innovant, les résultats électrochimiques doivent être au moins équivalents à ceux d'un système conventionnel.

L'étude présentée s'articule autour de ces différents objectifs. Elle a consisté à élaborer un nouveau composé anodique : le chromite de lanthane strontium dopé au ruthénium (noté : LSCrRu), à étudier son comportement catalytique vis-à-vis du méthane et à appréhender les phénomènes de vieillissement dans les conditions de fonctionnement réelles. Cette dernière étape passe par la réalisation de systèmes modèles et de cellules complètes de pile à combustible.

1. Synthèse de matériaux nanométriques pour pile à combustible

Un procédé de synthèse original par voie micro-onde a permis d'élaborer des poudres d'oxydes céramiques nanométriques : la zircone stabilisée à l'yttrium de formule développée $Zr_{0,85}Y_{0,15}O_{2-\delta}$ (notée : YSZ) et le LSCrRu de formule $La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,093}Ru_{0,07}O_{3\pm\delta}$.

Ces matériaux complexes sont obtenus en une seule étape avec une composition et une morphologie contrôlée.

Les dimensions nanométriques des poudres ont constitué un des objectifs majeurs de cette étude. Ce type de matériau, permet d'envisager une diminution importante de la température de frittage et ainsi de minimiser les phénomènes de réactivité aux interfaces électrodes/électrolyte.

2. Mise en oeuvre de demi-cellules et de cellules modèles complètes

L'étude du vieillissement, sous conditions proches de celles de fonctionnement, implique la mise au point de cellules complètes et/ou demi-cellules modèles.

En premier lieu, la zircone stabilisée à l'yttrium, issue de la synthèse micro-onde, a été employée pour atteindre ces objectifs. Par frittage conventionnel, un taux de densification de 98% a pu être atteint, néanmoins, une température élevée est nécessaire (1350°C).

La technique de coulage en bande, également employée, n'a malheureusement pas donné de meilleur résultat en raison d'un taux de porosité trop élevé après frittage.

Des essais prometteurs ont été observés par Spark Plasma Sintering (noté : S.P.S.) : 98% de densité à une température de 1000°C. Ce procédé pourrait faire l'objet d'un développement ultérieur pour la mise en forme par co-frittage de cellules complètes.

Dans un deuxième temps, des substrats en LSCrRu ont été réalisés. Ils présentent une porosité contrôlée après frittage à une température de 1000°C sous argon. Le taux de densification de 42% obtenu a permis de réaliser des demi-cellules modèles YSZ/LSCrRu grâce à la pulvérisation cathodique magnétron. Cette technique de dépôt en couche mince permet de couvrir ces substrats d'une couche dense de YSZ d'une épaisseur de l'ordre du micromètre.

Des cellules complètes ont été réalisées par sérigraphie d'encre de LSCrRu et de manganite de lanthane dopée au strontium (notée : LSM20) sur substrat commercial de YSZ (fourni par Marketech). Un frittage à 1200°C permet alors d'assurer la tenue mécanique de l'ensemble.

3. Etude de LSCrRu

La stœchiométrie de surface de LSCrRu a été déterminée par analyse X.P.S., elle a ensuite été comparée à celle de volume obtenue par dosage chimique. Après mise en forme une diminution de la teneur en élément Cr de surface est observée. Cet élément se présente alors uniquement à l'état Cr^{3+} . La disparition du Cr^{4+} de surface peut s'expliquer par l'atmosphère pauvre en oxygène utilisée lors du frittage.

Après fonctionnement sous conditions réelles la chimie de surface subit d'importante transformation. Une ségrégation de Sr dans les couches superficielles est observée. Cette dernière entraîne l'apparition et l'augmentation de la teneur en ions Cr^{4+} de surface modifiant la stœchiométrie en oxygène.

La conductivité électronique, liée à l'état d'oxydation du Cr, ainsi que les échanges gazeux d'oxygène se trouvent améliorés par cette chimie de surface.

L'étude de l'activité catalytique du LSCrRu a été l'objet d'une partie de ce travail. Son comportement vis-à-vis du méthane se révèle très satisfaisant. Un taux de conversion de 19% est atteint. De plus, aucune pollution durable, due à un dépôt de carbone, n'a été mise en évidence.

Ces résultats confirment que le LSCrRu est un composé prometteur permettant le reformage interne de méthane.

4. Réactivité anode-électrolyte

L'étude du vieillissement réalisée sur les demi-cellules modèles et les cellules complètes avait pour but de déterminer les modifications morphologiques, chimiques et cristallographiques à l'interface anode-électrolyte et d'en déduire les mécanismes réactionnels les plus probables. Elle comporte trois volets :

- une analyse du comportement d'un mélange de ces deux composés, sous forme pulvérulente : après 200 h à 800°C sous hydrogène aucune réactivité n'a été observée ;

- le vieillissement des demi-cellules modèles YSZ (1 μm) /LSCrRu sous une atmosphère d'hydrogène à 800°C. Une diffusion unilatérale des cations de l'anode dans l'électrolyte a été mise en évidence, elle est favorisée par l'aspect colonnaire que présente le film de YSZ avant frittage. De plus, aucune nouvelle phase n'a été détectée à l'interface anode/électrolyte ;

- le vieillissement sous conditions réelles de fonctionnement des cellules complètes : après dissolution sélective de l'anode, il montre l'apparition d'une microstructure en cupules. Celle-ci pourrait être liée à la diffusion superficielle des éléments yttrium et zirconium. Ces zones particulières pourraient constituer des lieux privilégiés pour la formation des phases parasites $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ et SrCrO_3 .

5. Performances électrochimiques

Les performances électrochimiques de ces cellules sont loin de celles attendues. Toutefois, la ségrégation des ions Sr^{2+} à la surface de l'anode, mise en évidence par X.P.S., s'accompagne d'une amélioration de la densité de puissance.

Les cellules élaborées utilisent un électrolyte épais qui est une des causes des mauvaises performances électrochimiques observées. Néanmoins, de meilleurs résultats ont pu être obtenus grâce à la réalisation de cellules hybrides. En effet, un dépôt de Ni sur le

composé anodique améliore sa conductivité électronique ce qui entraîne une densité de puissance plus élevée.

Ce travail a abordé tous les aspects de l'étude d'un nouveau composé anodique : synthèse, mise en forme, tests sous conditions réelles de fonctionnement et étude de la réactivité. Il souligne l'importance de la chimie de surface du composé anodique au cours du vieillissement qui influe directement sur les performances électrochimiques des cellules. Il montre également que le chromite de lanthane strontium dopé au ruthénium peut être envisagé comme composé anodique de choix notamment dans le cadre du reformage interne de gaz naturel.

Afin de compléter le travail présenté ici deux aspects mériteraient d'être approfondis et/ou étudiés :

- l'augmentation de la conductivité électronique qui peut être réalisée soit en accroissant le taux d'ions Cr^{4+} , soit en réalisant une cellule hybride. Dans le cas de la première hypothèse une diminution légère du taux de strontium pourrait être envisagée. Le tout devra se faire sans passer sous un certain seuil afin d'éviter la réactivité entre YSZ et LSCrRu ;

- le blocage de la diffusion des cations du LSCrRu en établissant, par exemple, une barrière de diffusion. Cela éviterait de modifier la chimie de l'interface anode/électrolyte et empêcherait l'obtention de structures à base de zirconium et d'yttrium propice à l'apparition de phases parasites.

Annexes

Annexe A : La synthèse par thermohydrolyse	189
Annexe B : Procédé de lyophilisation	193
Annexe C : Recueil de fiches ICDD	195
Annexe D : La spectroscopie par corrélation de photons	199
Annexe E : Le Spark Plasma Sintering (S.P.S.)	203
Annexe F : Evolution de la morphologie de dépôt. Diagramme de Thornton	205
Annexe G : La Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires (S.I.M.S.)	207

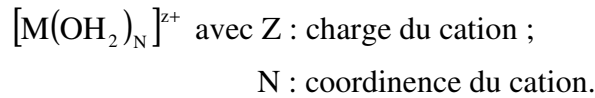
ANNEXE A : LA SYNTHÈSE PAR THERMOHYDROLYSE

I. Apparition et croissance de germes en solution aqueuse :

En solution aqueuse, un solide de type ionique se dissout par simple dispersion des ions solvatés et ce, quel que soit le pH :



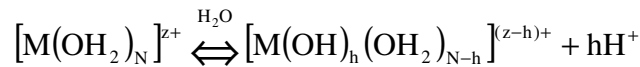
Par contre, les métaux de transition conduisent à des cations de plus fortes charges qui retiennent plus fortement les molécules d'eau et forment ainsi des aquo-complexes. Les molécules d'eau deviennent de véritables ligands car, aux interactions dipolaires eau/cation, vient s'ajouter un effet donneur de l'oxygène vers les orbitales vides du métal. Ces cations prennent la forme suivante :



Il est important de remarquer que, malgré la sphère de coordination, le contre-ion reste souvent proche du cation gênant le phénomène de précipitation.

La précipitation de solide, à partir de ces cations, nécessite l'obtention d'un précurseur de charge nulle. Ceci est réalisé en trois étapes grâce à un processus de condensation :

- l'initiation, elle nécessite une réaction d'hydrolyse. Il s'agit d'une substitution nucléophile d'un ligand aquo par un ligand hydroxo. Cette réaction acido basique conduit au remplacement d'une molécule d'eau par un ion hydroxyle :



- la propagation, elle a lieu dès lors que les espèces hydroxylées apparaissent et peut prendre deux types d'évolution l'olation (formation de ponts hydroxo) ou l'oxolation (formation de pont oxo). Ceci dépendra du cation et du milieu réactionnel. Il en résulte la formation d'aquohydroxo-complexes $[M_n(OH_2)_{nN-h}(OH)_h]^{(nz-h)+}$ ou d'oxohydroxo-complexes $[M_n(OH)_{nN-q}O_q]^{(n(z-N)-q)+}$.

- la terminaison est la dernière étape de la condensation. La formation d'un précurseur de charge nulle $[M_n(OH_2)_{nz}(OH_2)_{n(N-z)}]^0$ permet l'apparition d'un embryon soluble qui conduira à un germe solide insoluble.

Une fois ces germes solides obtenus, étape de germination, ils vont croître par apport de matière provenant d'autres précurseurs de charge nulle. Des particules primaires de type colloïdales seront ainsi formées.

Lorsque la germination et la croissance sont terminées, une étape de vieillissement apparaît et peut conduire à une augmentation en taille des particules, à un changement de type cristallin ou/et à une évolution de la morphologie.

II. Initiation de la réaction d'hydrolyse :

Le processus de condensation nécessite au départ une réaction d'hydrolyse qui peut être initiée soit par augmentation du pH (chimie douce) soit par chauffage (thermohydrolyse).

Jolivet ^[1] a proposé un diagramme charge pH qui donne la nature des complexes obtenus en solution aqueuse en fonction de la charge du cation et du pH du milieu. Ainsi, il est facile de constater que les cations, de charge supérieure à 3, ont déjà amorcé la réaction d'hydrolyse au niveau de la solution. Par contre, pour les cations de charge inférieure ou égale à 3, il est nécessaire d'amorcer cette réaction par ajout de base.

Grâce à Base *et al.* ^[2], il est possible de tracer le même type de graphique mais en fonction de la température. Pour cela, ils ont utilisé les grandeurs thermodynamiques mises en jeu lors de la réaction d'hydrolyse. Ils obtiennent ainsi :

$$\begin{aligned}\Delta_r H^0 &= (75,2 - 9,6z) \text{ kJ.mol}^{-1} \\ \Delta_r S^0 &= (-148,4 + 73,1z) \text{ J.mol}^{-1} \\ \Delta_r G^0 &= (75,2 + 148,4 \cdot 10^{-3} T - 9,6z - 73,1 \cdot 10^{-3} Tz) \text{ kJ.mol}^{-1}\end{aligned}$$

La Figure A-1 ainsi obtenue montre que l'hydrolyse des cations de valence supérieure ou égale à 4 s'effectue spontanément à température ambiante. Ce sera donc le cas des zirconium lors d'une mise en solution aqueuse.

¹ J. P. Jolivet, *Interéditions/CNRS Editions, 1994.*

² C. F. Base, R. E. Mesmer, *The hydrolysis of cations, 1976.*

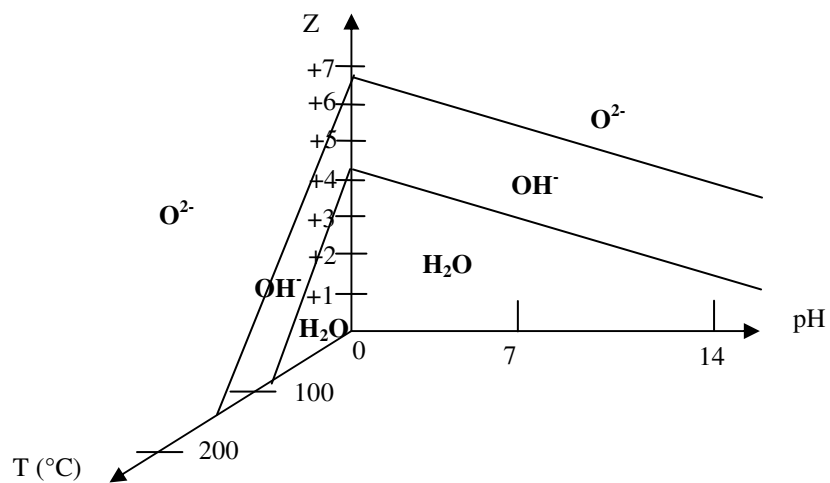


Figure A-1 : Nature des ligands obtenus en fonction de la nature du cation, du pH et de la température.

ANNEXE B : PROCÉDÉ DE LYOPHILISATION

La lyophilisation, aussi appelée cryodessiccation, est un procédé qui consiste à supprimer l'eau contenue dans un solide par sublimation. Cette méthode se compose de deux étapes :

- la congélation, son but est de faire passer l'eau liquide sous forme solide, l'échantillon est alors placé dans un bain d'azote liquide à -196°C ;

- la sublimation, elle consiste à faire passer l'eau de son état solide à l'état gazeux en évitant l'état liquide. L'échantillon congelé est alors placé sous un vide primaire, l'énergie nécessaire à cette transition est apportée par le milieu extérieur.

La Figure B-1 montre le cycle de lyophilisation sur un diagramme pression-température de l'eau. Pour passer de l'état solide à la vapeur d'eau, sans passer par l'état liquide, il faut descendre sous la pression du point triple de l'eau (point eutectique). Les valeurs du point triple correspondent à une température de $0,01^{\circ}\text{C}$ pour une pression de 611 Pa.

En partant de la pression atmosphérique (101325 Pa) à température ambiante, le solide se trouve au point A. Il est refroidi par immersion dans un bain d'azote, ce qui lui permet d'atteindre le point B. La mise sous vide, sous une pression inférieure à celle du point triple, l'amène au point C. A partir de là, une augmentation de la température transformera graduellement la glace d'eau en vapeur d'eau sans passer par l'état liquide permettant d'obtenir un solide sec.

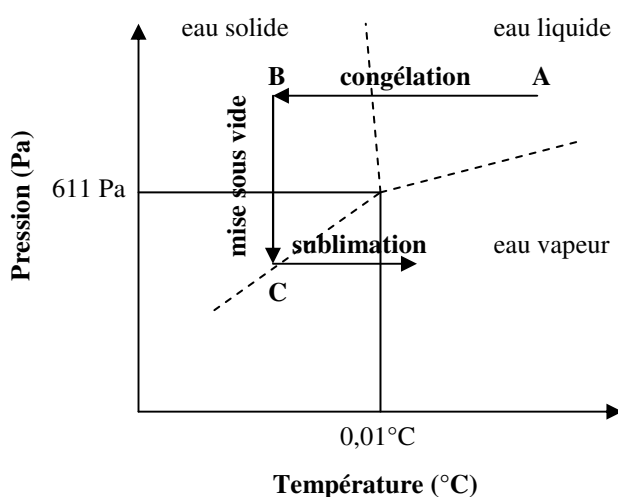
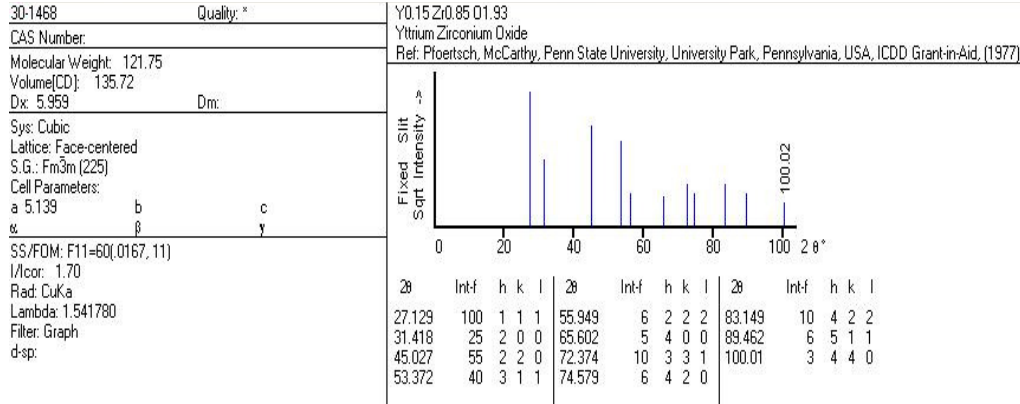


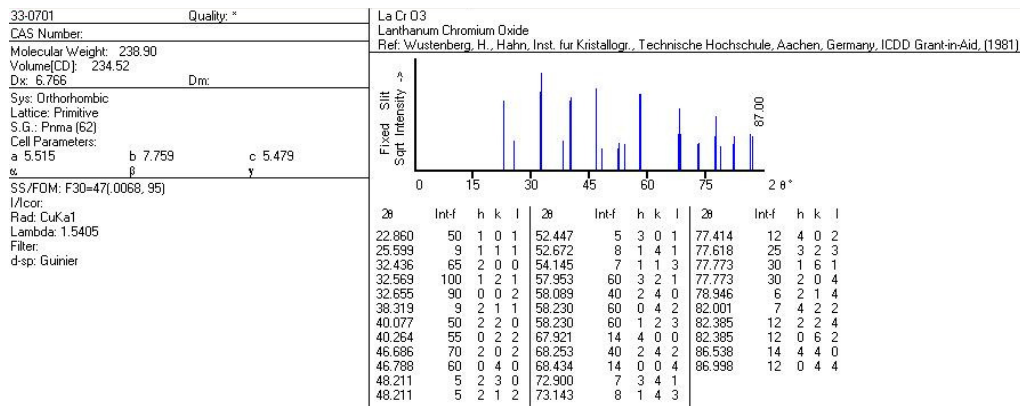
Figure B-1 : Diagramme pression-température de l'eau.

ANNEXE C : RECUEIL DE FICHES ICDD

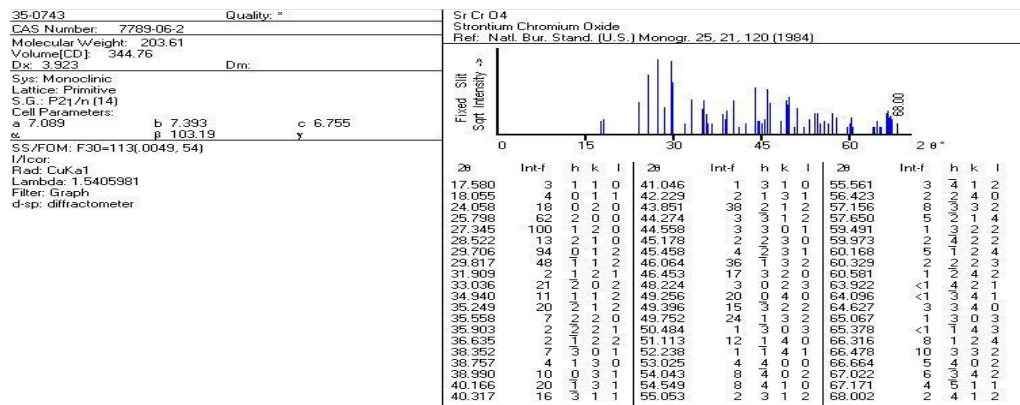
I. La Zircone stabilisée à l'yttrium : YSZ.



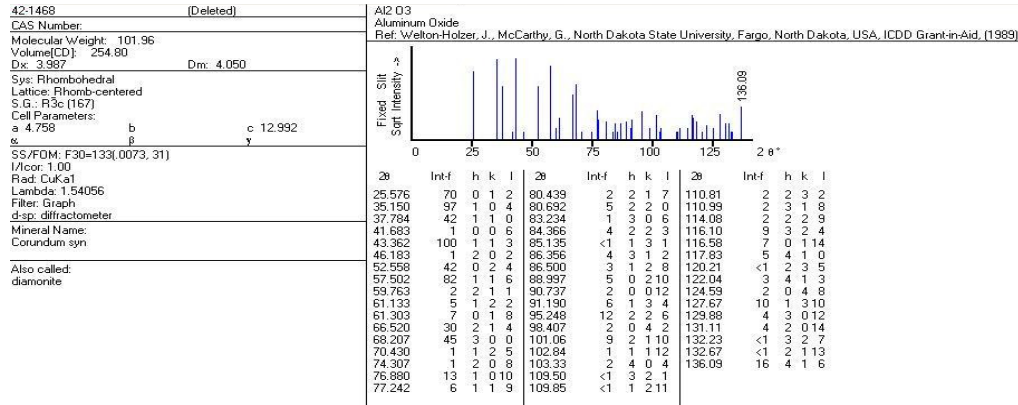
II. Le chromite de lanthane : LaCrO₃.



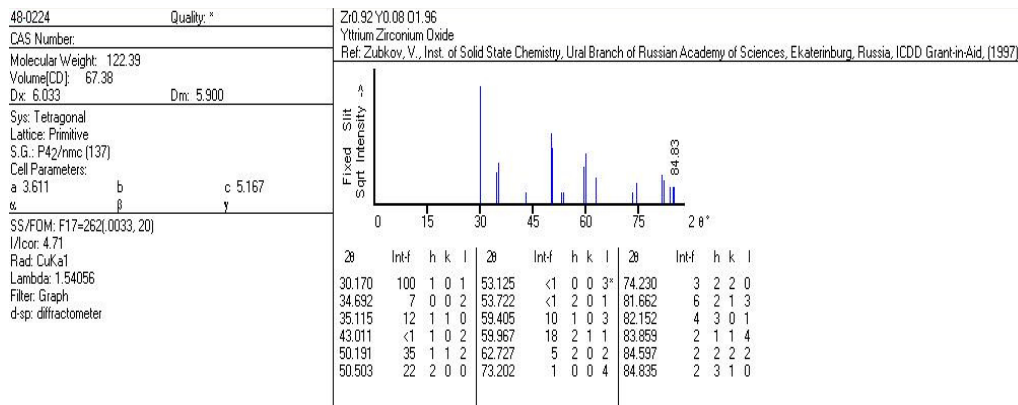
III. Le chromite de strontium : SrCrO₄.



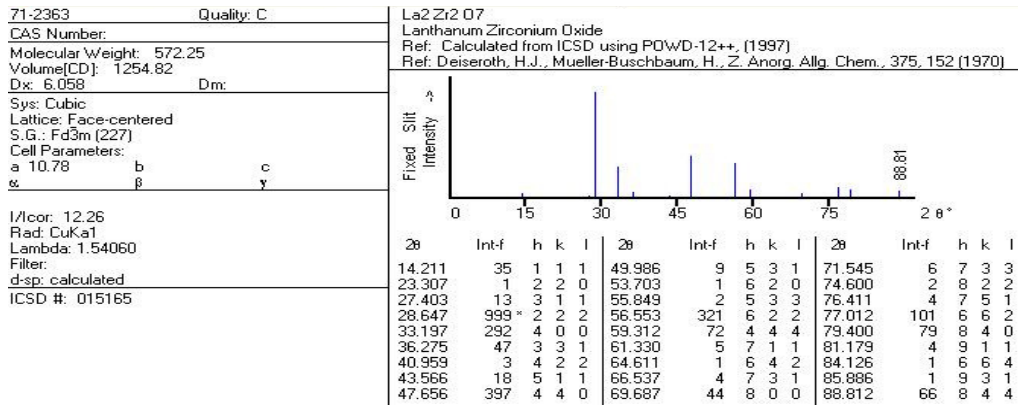
IV. L'alumine : Al₂O₃.



V. La zirconne dopée à l'yttrium : Zr_{0,92}Y_{0,08}O_{1,96}.



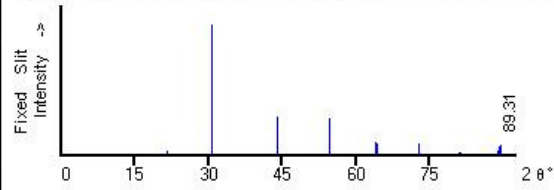
VI. Le zirconate de lanthane : La₂Zr₂O₇.



VII. Le zirconate de strontium : SrZrO₃.

44-0161 Quality: *
 CAS Number:
 Molecular Weight: 226.84
 Volume[CD]: 276.69
 Dx: 5.445 Dm:
 Sys: Orthorhombic
 Lattice: Primitive
 S.G.: Pnma (62)
 Cell Parameters:
 a 5.817 b 8.204 c 5.797
 α β γ
 SS/FDM: F30=39(.0156, 50)
 I/coor: 10.2
 Rad: CuKα1
 Lambda: 1.54056
 Filter: Graph
 d-sp: diffractometer

SrZrO3
 Strontium Zirconium Oxide
 Ref: Martin, K., Sailer, R., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, ND, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1992)



2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
21.620	3	1	0	1	54.676	22	3	2	1	73.740	1	4	3	0
21.620	3	0	2	0	54.676	22	2	4	0	73.740	1	4	1	2
24.218	1	1	1	1	54.782	28	0	4	2	73.887	1	2	5	2
30.698	49	2	0	0	54.782	28	1	2	3	73.887	1	2	1	4
30.796	100	1	2	1	55.935	<1	2	3	2	77.984	<1	3	5	1
30.796	100	0	0	2	57.070	<1	3	0	2	77.984	<1	3	3	3
32.618	1	2	1	0	57.225	<1	2	0	3	78.090	<1	1	5	3
34.466	<1	2	0	1	58.388	<1	2	1	3	80.971	2	4	4	0
34.535	<1	1	0	2	58.388	<1	0	5	1	81.211	2	0	4	4
36.206	1	2	1	1	60.619	1	3	3	1	82.000	<1	4	3	2
36.296	1	1	1	2	60.755	<1	1	5	1	82.162	<1	2	3	4
36.296	1	0	3	1	60.755	<1	1	3	3	84.141	<1	3	5	2
37.883	1	2	2	0	63.950	5	4	0	0	84.141	<1	3	1	4
37.983	1	0	2	2	64.122	10	2	4	2	84.213	<1	2	5	3
39.545	1	1	3	1	64.231	8	0	0	4	84.213	<1	0	7	1
41.107	1	2	2	1	65.057	<1	4	1	0	84.303	<1	0	1	5
41.107	1	1	2	2	67.388	<1	3	3	2	84.932	<1	5	0	1
44.073	29	2	0	2	67.493	<1	2	3	3	85.172	<1	3	4	3
44.073	29	0	4	0	67.493	<1	1	5	2	85.172	<1	2	6	2
45.492	1	2	3	0	68.366	<1	4	2	0	85.957	<1	5	1	1
45.492	1	2	1	2	68.480	<1	3	4	1	86.213	<1	1	7	1
48.228	<1	2	3	1	68.480	<1	3	0	3	88.977	3	5	2	1
48.342	<1	1	3	2	68.594	<1	0	6	0	89.131	6	4	4	2
48.342	<1	0	1	3	68.594	<1	1	4	3	89.131	6	3	6	1
49.519	1	3	0	1	69.569	<1	3	1	3	89.306	7	2	4	4
49.646	1	2	2	2	72.666	5	4	0	2	89.306	7	1	6	3
49.646	1	1	4	1	72.763	9	3	2	3	89.306	7	1	2	5
50.824	1	3	1	1	72.855	7	1	6	1					
51.007	1	1	1	3	72.855	7	2	0	4					

ANNEXE D : LA SPECTROSCOPIE PAR CORRÉLATION DE PHOTONS

I. Principe de mesure :

La limite basse de la granulométrie, par diffusion et diffraction statique de la lumière, est environ égale au dixième de la longueur d'onde du laser utilisé (soit en général environ 50 nm). En dessous de cette limite, la dispersion de la lumière est isotrope ; c'est-à-dire que l'intensité lumineuse dispersée est égale dans toutes les directions de l'espace.

La granulométrie par spectroscopie de corrélation de photons permet de descendre en dessous de cette limite et de mesurer des suspensions colloïdales allant de 1 nm à quelques microns.

Cette technique est basée sur la mesure du mouvement brownien des particules (mouvement aléatoire des particules provoqué par les impacts des molécules du solvant sur la surface de la particule). La fréquence et l'amplitude de ce mouvement dépendent de la taille de la particule et de la viscosité du solvant : à une viscosité donnée, plus la particule est petite et plus son mouvement brownien présente une fréquence et une amplitude relative importante.

De même, plus la viscosité du solvant est basse (température plus élevée par exemple), plus le mouvement brownien est rapide et ample pour une particule de taille donnée. Il est donc important de maîtriser la viscosité et la température du milieu.

La vitesse de déplacement des particules est définie par le coefficient de diffusion de translation (D) qui, d'après la loi de STOKES ENSTEIN, est lui-même proportionnel au diamètre hydrodynamique de la particule :

$$d(H) = \frac{KT}{3\pi\eta D} \quad \text{avec}$$

D : coefficient de diffusion ;
 K : constante de Boltzman ;
 T : température absolue ;
 η : viscosité ;
 d(H) : rayon hydrodynamique.

Le coefficient de diffusion D est la distance moyenne parcourue par la particule. Si l'on fixe des particules dans une position initiale à un temps t_0 , leur mouvement Brownien aléatoire va les disperser à nouveau et la distance moyenne qu'elles parcourent est \sqrt{Dt} , c'est-à-dire qu'il faut dix fois plus de temps pour parcourir une distance dans une direction donnée, lorsque l'on est soumis à un mode de déplacement aléatoire, par rapport à un mouvement ordonné.

Le diamètre hydrodynamique est une dimension qui se réfère à la notion de mouvement de la particule dans un fluide, il s'agit aussi du diamètre de Stokes. Physiquement, ce rayon hydrodynamique représente le cœur de la particule entouré de sa double couche de contre-ions (couches de solvation). En augmentant la force ionique du milieu environnant, on comprime cette double couche ionique au point de faire varier le diamètre hydrodynamique.

II. Description du montage :

Le matériel d'analyse (Figure D-1) est constitué d'une source laser (He-Ne, Argon...), d'une cellule de mesure et d'un photomultiplicateur permettant la mesure d'intensités diffusées très faibles générées par des particules de très petites tailles.

Le laser est équipé d'un filtre spatial et d'une optique de focalisation du faisceau au milieu de la cellule. Le photomultiplicateur (PMT) est placé sur un goniomètre afin d'obtenir un angle d'incidence variable de 8° à 150° .

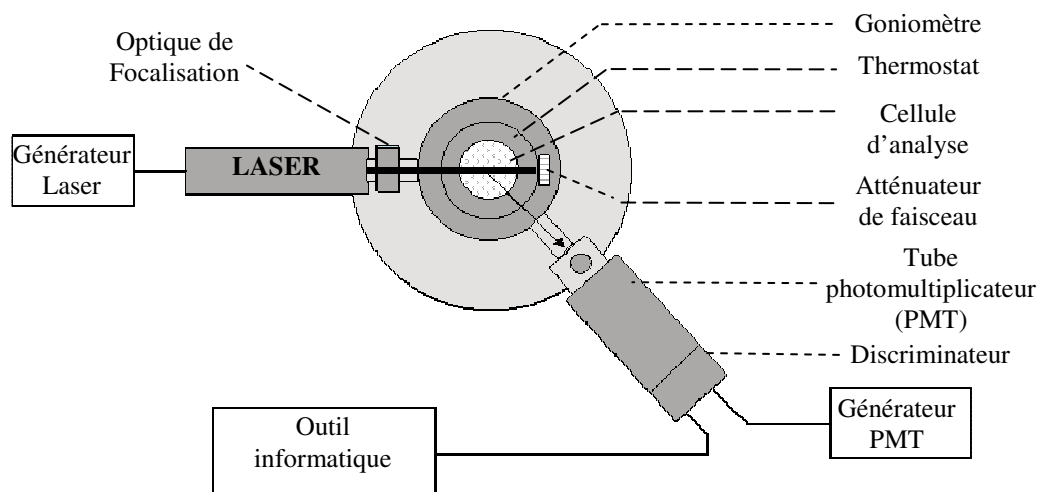


Figure D-1 : Montage optique utilisé pour la spectroscopie par corrélation de photons

Le signal mesuré par le photomultiplicateur correspond aux fluctuations de la lumière diffusée dues au mouvement brownien des particules. Ce signal est ensuite traité par un corrélateur numérique afin d'obtenir la fonction d'autocorrélation du signal. Cette fonction représente la probabilité de retrouver une particule à un instant $t+\tau$ au même point de l'espace où elle se trouvait à l'instant t . Plus une particule est petite et plus cette probabilité est faible. Plus une particule est grosse et plus cette probabilité est forte.

Cette fonction d'autocorrélation (G) est une exponentielle décroissante. Différents traitements mathématiques de cette fonction permettent d'étudier la répartition granulométrique de l'échantillon.

III. De la fonction d'autocorrélation au diamètre hydrodynamique :

Un corrélateur est un comparateur de signal. Il est conçu pour mesurer le degré de similitude entre deux signaux (cross corrélation), ou d'un signal avec lui-même à des intervalles de temps croissants (autocorrélation).

Si l'intensité d'un signal aléatoire est comparé avec lui-même, à un instant t donné et à un instant δt plus tard, il n'existe aucune relation prévisible entre ces deux intensités. La connaissance du signal à l'origine ne permet pas de prévoir la valeur du signal un certain temps plus tard. Ceci est vrai pour tout signal aléatoire, ce qui est le cas de la diffusion de la lumière par des particules sous agitation thermique. Par contre, si cette intensité est relevée à l'instant t puis un très petit instant plus tard $t + \delta t$, alors il existera une relation importante entre les deux signaux. Les deux signaux seront dits bien corrélés.

A $t + 2\delta t$ plus tard, le signal sera raisonnablement corrélé mais moins bien qu'à $t + \delta t$, la corrélation se réduisant avec le temps. La constante de temps δt est généralement très petite (quelques dizaines de nanosecondes ou microsecondes) et la fenêtre d'observation du corrélateur est de l'ordre de quelques dizaines de millisecondes.

Une corrélation parfaite serait obtenue si l'intensité du signal était comparée à elle-même.

En continuant à comparer le signal à $t + 2\delta t$, $t + 3\delta t$, $t + 4\delta t$, etc... avec le signal à l'origine (t_0), la corrélation va décroître de façon exponentielle en fonction du temps jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de corrélation du tout à $t = \text{infini}$.

Pour obtenir cette fonction exponentielle le corrélateur multiplie les intensités à t et $t + n(\delta t)$ et additionne le tout sur une période de temps égale au temps de la mesure.

$$G(\tau) = \sum_{i=1}^n I(t) * I(t + \delta t) \text{ ou } G(\tau) = \sum_{i=1}^n c_i \exp(-\gamma_i \tau)$$

avec : $G(\tau)$: fonction de corrélation ;

C_i : l'intensité diffusée par les particules ;

τ : temps d'échantillonnage ;

$\gamma_i = Dq^2$ avec D coefficient de diffusion translationnel.

et $q = \frac{4\pi n_1}{\lambda_0} \sin \frac{\theta}{2}$ n_1 : indice de réfraction des particules ;

λ_0 : longueur d'onde du laser ;

θ : angle d'observation.

La fonction d'autocorrélation est ensuite normée par une ligne de base déterminée quand $\tau \rightarrow \infty$ qui représente l'intensité totale diffusée.

La relation de Siegert, à la base de la diffusion quasi élastique, relie la fonction d'autocorrélation de l'intensité diffusée à celle du champ électrique rayonné par un dipôle oscillant de Hertz $g_E(\tau)$ soit : $G(\tau) = 1 + \beta |g_E(\tau)|^2$ où β représente un paramètre ajustable dépendant du rapport signal/bruit.

Pour une population de particules monodisperses, dont les positions sont totalement décorréliées, $g_E(\tau)$ s'écrit : $g_E(\tau) = \exp(-k^2 * D\tau)$ où k est la variation du vecteur d'onde due à la diffusion.

Dans les cas les plus simples, la représentation de $\log [g_E(\tau) - 1]$ en fonction de τ donne une droite dont la pente est proportionnelle au coefficient de diffusion D . Par la relation de Stokes Einstein (exposée section I), il est ainsi possible de déterminer le rayon hydrodynamique $d(H)$.

ANNEXE E : LE SPARK PLASMA SINTERING (S.P.S.)

Le « Spark Plasma Sintering » (nommé : Frittage Flash – S.P.S.), est une technique de mise en forme des matériaux. Elle permet, par rapport aux techniques conventionnelles, d'augmenter la cinétique de frittage, de réduire le temps disponible pour le grossissement des grains et donc d'élaborer des nanomatériaux denses.

Le S.P.S. (Figure E-1) est un procédé où les précurseurs (métaux, céramiques, polymères et leurs composites.) sont introduits dans une enceinte en graphite ou en alumine permettant d'appliquer une pression uniaxiale lors du frittage. La différence majeure de ce procédé, par rapport aux méthodes conventionnelles, réside dans le fait que la source de chaleur n'est pas externe mais produite par un courant électrique (continu - continu pulsé - ou alternatif). Il est appliqué via des électrodes passant à travers l'enceinte de pressage conductrice et également, dans les cas appropriés, à travers l'échantillon. L'enceinte elle-même agit donc en tant que source de chauffage ce qui permet d'obtenir des vitesses de chauffage élevées (jusqu'à 600°C/min et plus). La mise en forme est donc extrêmement rapide puisqu'elle prend au maximum 20 min rampe de température (palier compris).

Ceci permet d'obtenir des objets frittés de très grande compacité pour des températures plus faibles (quelques centaines de degrés moins élevées) et surtout des temps de frittage significativement plus courts que par des méthodes conventionnelles.

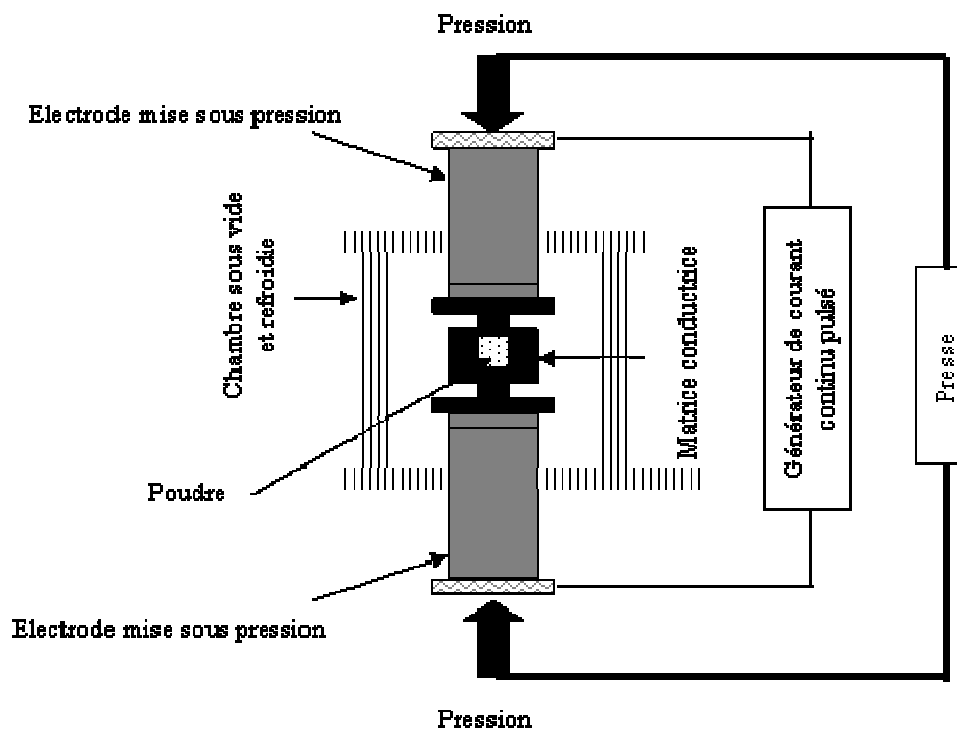


Figure E-1 : Schéma de principe d'une installation S.P.S.

Le SPS est donc un procédé de frittage sous pression assisté par un courant continu pulsé. L'application répétée de cette tension concentre une énergie élevée au joint de grains offrant une amélioration au procédé de frittage sous contrainte "simple".

Quand une décharge intervient entre deux particules, une montée en température momentanée, pouvant aller de quelques degrés Celsius à plus de 10000°C, se produit. Ceci entraîne une vaporisation et la fusion de la surface de ces particules conduisant à la formation de "cou" sur toute la surface de contact existant entre elles. Ces ponts se développent et une transformation plastique, due à la pression uniaxiale appliquée, progresse durant tout le frittage (Figure E-2). Le résultat est un fritté compact d'une densité proche de 99%.

Le chauffage des particules ayant lieu uniquement en surface de chacune d'entre elles il est possible de contrôler la croissance des particules initiales.

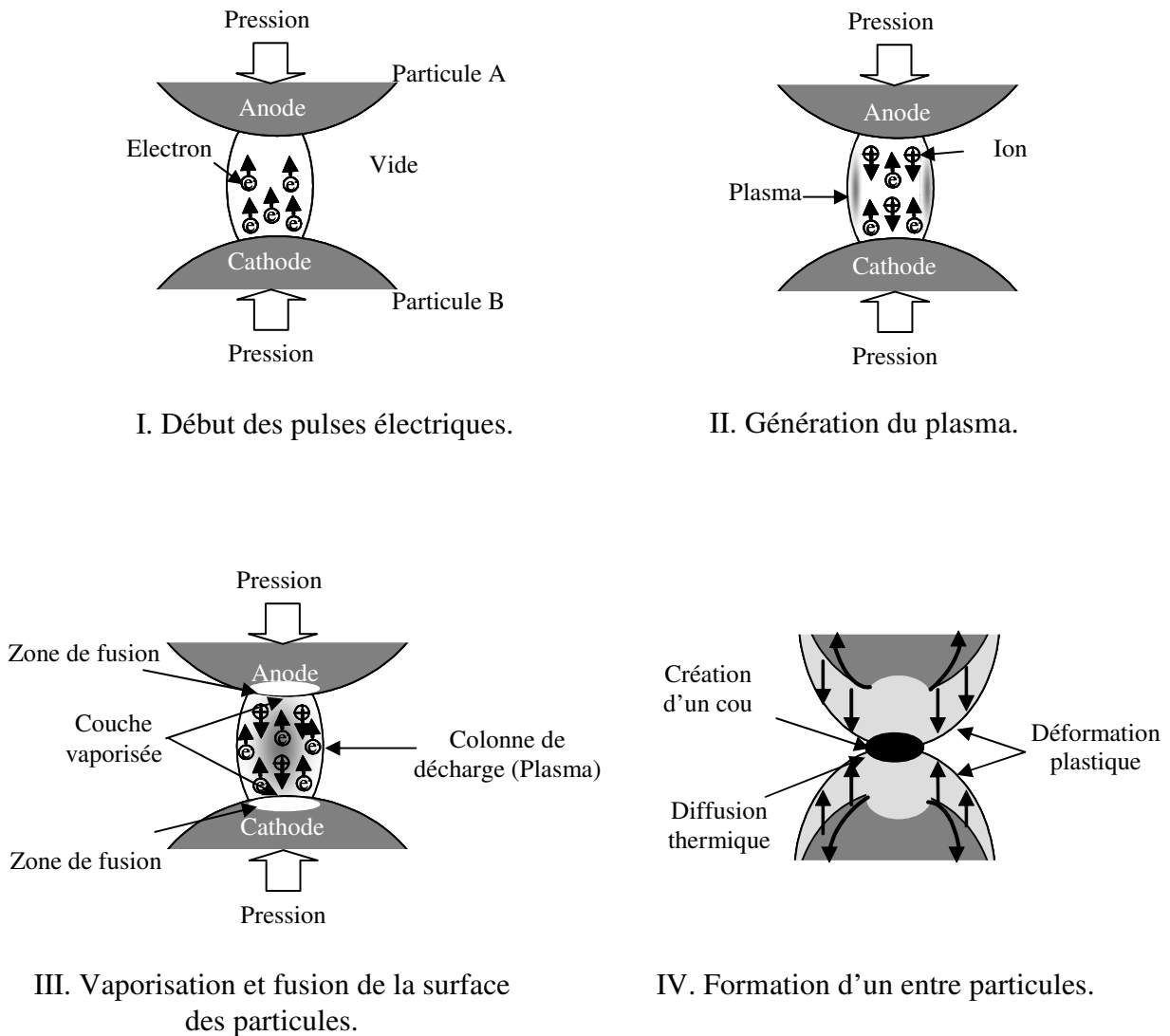


Figure E-2 : Schémas présentant les différentes étapes d'un frittage par S.P.S.

ANNEXE F : EVOLUTION DE LA MORPHOLOGIE DE DÉPÔT. DIAGRAMME DE THORNTON

J. A. Thornton a développé un modèle de structure de couches, déposées par pulvérisation cathodique, montrant l'existence de 4 zones selon le rapport de température de dépôt (notée : T) sur la température de fusion du matériau (notée : T_m) et la pression d'argon appliquée (Figure F-1).

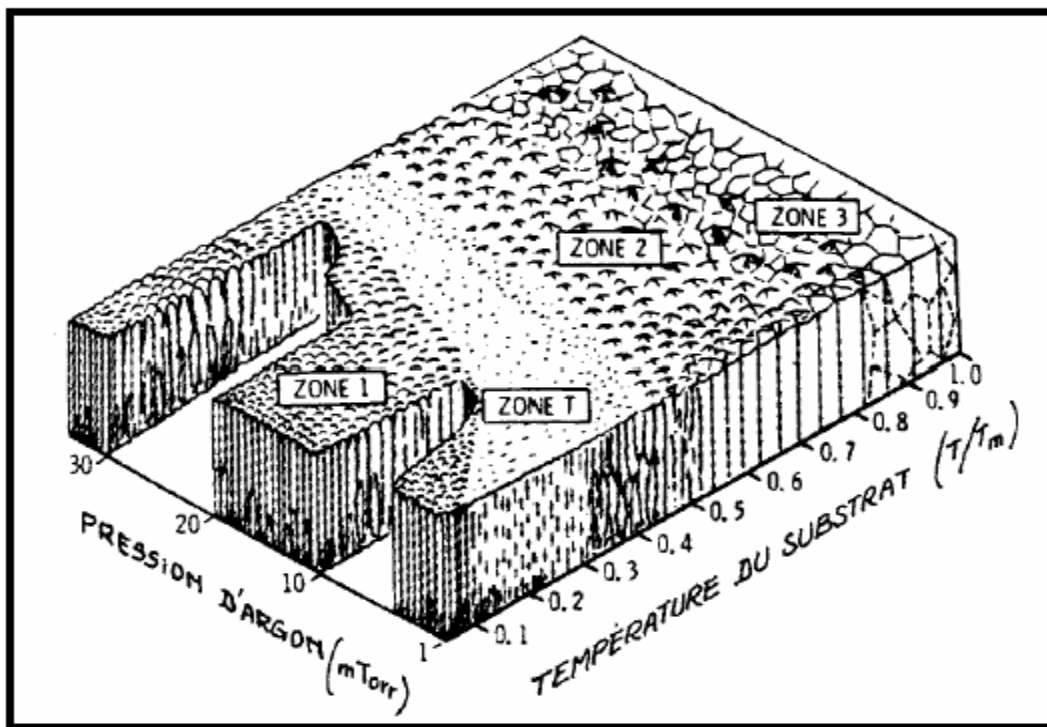


Figure F-1 : Représentation schématique de l'influence de la température du substrat et de la pression d'argon sur la microstructure d'une couche mince déposée par pulvérisation cathodique magnétron.

Plusieurs zones sont mises en évidence, dépendantes des conditions de température et de pression choisies :

- **Zone 1** : La structure de la zone 1 apparaît lorsque la diffusion des atomes n'est pas suffisante pour annuler les effets d'ombrage. Elle se forme pour des valeurs basses de T/T_m et des pressions de travail élevées. C'est une structure de type colonnaire avec des cristaux dont le diamètre va en diminuant du bas vers le haut et des sommets en forme de dôme. Les joints entre cristaux présentent de nombreux espaces. Le film mince, présentant une microstructure de type zone 1, est poreux, cassant et donc de mauvaise qualité cristalline ;

- **Zone T** : La structure de la zone T (transitionnelle) est une forêt dense de grains fibreux, sans joints bien définis et avec peu d'espaces libres. On définit cette zone comme étant la limite de la zone 1 lorsque T/T_m tend vers zéro sur des substrats idéaux (planéité parfaite et rugosité nulle). C'est une structure de type 1 qui donne des petits cristaux difficiles à différencier, d'apparence fibreuse en film mince et avec des joints suffisamment denses pour donner à la couche de bonnes propriétés mécaniques ;

- **Zone 2** : La structure de la zone 2 est définie comme étant la plage de T/T_m où le processus de croissance est dominé par la diffusion superficielle des adatoms. Cette structure est formée de grains colonnaires séparés par des joints intercrystallins denses. La dimension des grains augmente avec T/T_m et peut s'étendre sur toute l'épaisseur de la couche pour des T/T_m importants ;

- **Zone 3** : La structure de la zone 3 est définie comme la zone de T/T_m où la diffusion massique est l'influence dominante de la structure finale de la couche. La croissance des grains est isotrope. Il s'agit d'une recristallisation des cristaux de la zone 2.

ANNEXE G : LA SPECTROSCOPIE DE MASSE D'IONS SECONDAIRES (S.I.M.S.)

La Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires (S.I.M.S.) repose sur le bombardement de la surface de l'échantillon à analyser par un faisceau d'ions primaires possédant une énergie de quelques keV. Sous l'effet de ce bombardement, il y a pulvérisation de la matière (érosion ionique). Diverses particules secondaires sont alors émises de la surface : électrons, photons, atomes et molécules neutres, atomes et molécules excités, ions.

Les ions secondaires (monoatomiques ou complexes polyatomiques) issus de l'échantillon constituent la source d'information de l'analyse S.I.M.S. Ils sont accélérés par une tension d'extraction, triés en énergie, grâce à un champ électrostatique, puis triés en impulsion par un champ magnétique. Les ions sont ainsi différenciés en fonction du rapport masse/charge. Leur détection se fait à l'aide d'une photomultiplicateur ou d'une cage de Faraday. La Figure G-1 présente un schéma de principe de ce type d'analyse.

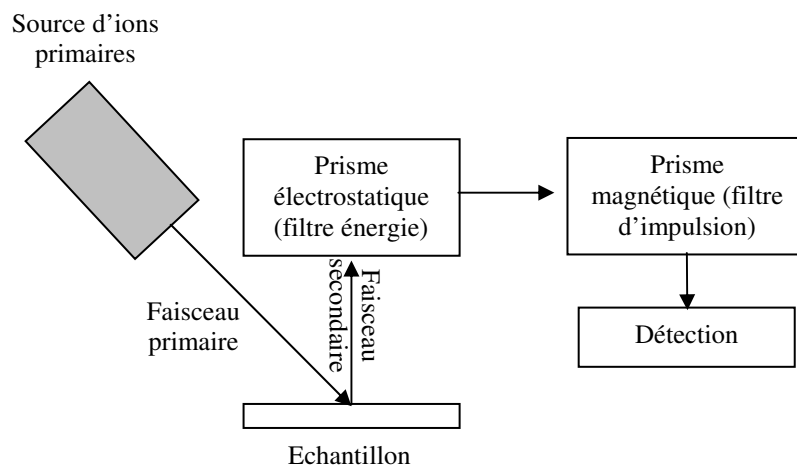


Figure G-1 : Schéma de principe de l'analyse S.I.M.S.

L'intensité du faisceau ionique est mesurée en fonction du temps. Cette intensité est proportionnelle à la concentration d'élément analysé, tandis que la profondeur peut être déduite du temps d'érosion :

$$c_x = SF_x I_x \text{ avec } \begin{array}{l} c_x : \text{concentration de l'élément } x ; \\ I_x : \text{Intensité mesurée ;} \\ SF_x : \text{facteur de sensibilité.} \end{array}$$

Le facteur de sensibilité dépend, entre autres, de l'espèce analysée, de la composition de la matrice et des conditions expérimentales. Afin de s'affranchir de cette dernière contrainte, une normalisation est effectuée par rapport à un signal de référence.

L'échelle de profondeur sera établie soit en mesurant le cratère après abrasion soit en mesurant l'épaisseur de la couche initiale.

Plusieurs types d'analyses peuvent être ainsi réalisées en fonction du mode de détection sélectionné : analyse élémentaire (spectre de masse), profil de répartition en profondeur (évolution d'intensité d'un ion en fonction du temps d'abrasion), linescan (évolution d'intensité d'un ion le long d'une ligne de balayage) et image ionique (cartographie chimique).

Bibliographie

BIBLIOGRAPHIE

- K. Ahmed, K. Foger, *Catal. Today*, 63 (2000) 479.
- H. Arai, T. Yamada, K. Eguchi, T. Seiyama, *Applied Catalysis*, 26 (1986) 265.
- T. R. Armstrong, J. W. Stevenson, L. R. Pederson, P. E. Raney, *J. Electrochem. Soc.*, 140 (1996) 2919.
- S. T. Aruna, M. Muthuraman, K. C. Patil, *Solid State Ionics*, 111 (1998) 45.
- K. Asano, T. Hibino, H. Iwahara, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 3241.
- A. Atrens, A. S. Jins, *Applied Physics A*, 42 (1987) 149.
- A. Atrens, A. S. Lim, *Applied Physics A*, 51 (1990) 411.
- K. Azegami, M. Yoshinaka, K. Hirota, O. Yamaguchi, *Mat. Res. Bull.*, 33 (1998) 341.
- S. P. S. Badwal, *Solid State Ionics*, 52 (1992) 23.
- W. Bao, W. Zhu, G. Zhu, J. Gao, G. Meng, *Solid State Ionics*, 176 (2005) 669.
- E. Bauer, H. Z. Preiss, *Z. Elektrochem*, 43 (1937) 727.
- G. P. van der Beek, U. Gontermann-Gehl, E. Krafczyk, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 15 (1995) 741.
- K. Bellon, "Elaboration de sols et de poudres nanométriques par hydrolyse forcée micro-onde. Applications aux oxydes de fer (III) et de zirconium (IV)", Thèse LRRS Dijon, France, 2000.
- K. Bellon, D. Chaumont, D. Stuerger, *J. Mat. Res.*, 16 (2001) 2619.
- A. Bernache-Assolant, *Chimie Physique du frittage*, ed. Paris Hermès (1993).
- G. Bertrand, "Films minces de manganites de lanthane ($\text{La}_x\text{Mn}_y\text{O}_{3+\delta}$) sur zirconie yttrée ((100)YSZ) comme modèle de demi-pile à combustible à oxydes solides (SOFC) : élaboration par LP-MOCVD et propriétés interfaciales", Thèse LRRS Dijon, France, 2000.
- X. Bokhimi, A. Morales, O. Novaro, T. Lopez, R. Gomez, T. D. Xiao, P. R. Strutt, *NanoStructured Mat.*, 12 (1999) 593.
- S. Bourgeois, P. L. Seigneur, M. Perdureau, *Surface Science*, 328 (1995) 105.
- D. Briggs, P. Seah, *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, J. Wiley & Sons, 1983 p. 511.
- R. J. Brook, N. J. Shaw, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 (1986) 107.
- E. L. Brosha, B. W. Chung, F. H. Garzon, *J. Mater. Res.*, 10 (1995) 2518.
- C. Brugnoni, U. Ducati, M. Scagliotti, *Solid State Ionics*, 76 (1995) 177.
- H.-P. Buchkremer, U. Diekmann, L.-G.-J. de Haart, H. Kabs, U. Stimming, D. Stöver, in : U. Stimming, S.-C. Singahl, H. Tagawa, W. Lenhart (Eds.) *Proc. 5th Int. Symp. SOFC*, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1997, p. 160.
- T. Caillot, "Synthèses micro-onde et caractérisation de nanoparticules associant une phase métallique et un oxyde de structure spinelle", Thèse LRRS Dijon, France, 2002.
- M. A. Camerucci, G. Urretavizcaya, A. L. Cavalieri, *Ceram. Int.*, 29 (2003) 159.
- M. J. Casanove, C. Roucau, P. Baulès, J. Majimel, J.-C. Ousset, D. Magnoux, J. F. Bobo, *Applied Surface*, 188 (2002) 19.
- J. M. Chaix, *Chimie-physique du frittage*, (1996) 251.
- M. Chen, B. Halltedt, L. J. Gauckler, *Solid State Ionics*, 170 (2004) 255.
- D. Chen, X. Jioa, M. Zhang, *Mat. Res. Bull.*, 35 (2000) 2101.
- X. J. Chen, K. A. Khor, S. H. Chan, L. G. Yu, *Mat. Sc. Eng. A*, A335 (2002) 246.
- C.-C. Chen, M.-M. Nasrallah, H.-U. Anderson, *Solid State Ionics*, 70/71 (1994) 101.
- S. Chevalier, M. Kilo, G. Borchardt, J.-P. Larpin, *Applied Surf. Sci.*, 205 (2003) 188.

- G. Chiodelli, M. Scagliotti, *Solid State Ionics*, 73 (1994) 265.
- C. M. Chiu, Y. H. Chang, *Sensors and Actuators B*, 54 (1999) 236.
- W.-F. Chu, *Solid State Ionics*, 52 (1992) 243.
- S. H. Clarke, A. L. Dicks, K. Pointon, T. A. Smith, A. Swann, *Catalysis Today*, 38 (1997) 411.
- C. Clausen, C. Bagger, J. B. Bilde-Sorensen, A. Horsewell, *Solid State Ionics*, 70/7 (1994) 59.
- A. Clearfield, *Inorganic Chem.*, 3 (1964) 146.
- R. L. Coble, *J. Appl. Phys.*, 32 (1961) 787.
- L. Combemale, D. Chaumont, G. Caboche, D. Stuerga, *Cahier de la formulation*, 13 (2005) 133.
- L. Combemale, G. Caboche, D. Stuerga, D. Chaumont, *Mat. Res. Bull.*, 40 (2005) 529.
- D. Daichuan, H. Pinjie, D. Shushan, *Mat. Res. Bull.*, 30 (1995) 531.
- P. Decorse, "Etude comparative des propriétés de surface et de volume d'oxydes de type pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) utilisables dans les piles à combustible haute température", Thèse LRRS Dijon, France, 1997.
- D.-W. Dees, T.-D. Claar, T.-E. Easier, D.-C. Fee, F.-C. Mrazek, *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987) 2141.
- G. Dell'Agli, S. Esposito, G. Masolo, C. Pagliuca, *J. Eur. Ceram. Soc.*, In Press.
- M. Delmotte, Y. Trabelsi, J. P. Petitot, J. P. Michel, *Brevet fr*, 99 03749, 1999.
- Y. Denos, *Rapport IREQ Québec*, 2000.
- A. L. Dicks, *J. Power Sources*, 61 (1996) 113.
- E. Djurado, P. Bouvier, G. Lucazeau, *J. Solid State Chem.*, 149 (2000) 399.
- M. K. Dongare, A. M. Dongare, V. B. Tare, E. Kemnitz, *Solid State Ionics*, 152 (2002) 455.
- F. Doreau, G. Tari, C. Pagnoux, T. Chartier, J. M. Ferreira, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18 (1998) 311.
- G. Dubourdieu, G. Gauthier, J. Y. Henry, F. Sanchette, J. Délépine, F. Lefedvre-Joud, *J. Phys. IV France*, 12 (2002).
- G. Dupuis, *Rapport de Maîtrise Dijon, France*, 2004.
- P. Duran, J. Tartaj, F. Capel, C. Moure, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24 (2004) 2619.
- P. Duran, J. Tartaj, J. F. Fernandez, M. Villegas, C. Moure, *Ceram. Intern.*, 25 (1999) 125.
- C. K. Dyer, *Nature*, 343 (1990) 547.
- K. Eguchi, H. Kojo, T. Takeguchi, R. Kikuchi, K. Sasaki, *Solid State Ionics*, 152-152 (2002) 411.
- T. H. Etsell, S. N. Flengas, *Chem. Rev.*, 70 (1970) 339.
- A. J. McEvoy, *Solid State Ionics*, 132 (2000) 159.
- S. Fabris, A. T. Paxton, M. W. Finnis, *Acta Mat.*, 50 (2002) 5171.
- J. H. Feng, F. Dogan, *Mat. Sc. Eng.*, A283 (2000) 56.
- P. Ferreira-Aparicio, I. Rodriguez-Ramos, J. A. Anderson, A. Guerrero-Ruiz, *Applied Catalysis A*, 202 (2000) 183.
- F. M. Figueiredo, J. R. Frade, F. M. B. Marques, *Solid State Ionics*, 118 (1999) 81.
- M. Filal, "Conductivité ionique de la zircone yttrée : rôle de la microstructure et effet composite", Thèse Amiens, France, 1994.
- C.-M. Finnerty, N.-J. Coe, R.-H. Cunningham, R.-M. Ormerod, *Catalyst Today*, 46 (1998) 137.
- C. M. Finnerty, R. M. Ormerod, *J. Power Sources*, 86 (2000) 390.
- C. Finnerty, G. A. Tompsett, K. Kendall, R. M. Ormerod, *J. Power Sources*, 86 (2000) 459.
- R. Finsky, N. D. Jaeger, *Particle and Particle System. Characterization*, 8 (1991) 187.
- J. Frenkel, *J. Appl. Phys.*, 9 (1945) 385.

- T. Fukui, S. Ohara, H. Okawa, M. Naito, K. Nogi, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23 (2003) 2835.
- P. Gaillard, "Des trajectoires thermiques et du concept de synthèses anisothermes aux oscillations thermochimiques", Thèse LRRS Dijon, France, 1996.
- A. Garin, Rapport IREQ Québec, 2004.
- R. C. Garvie, *J. Phys. Chem.*, 69 (1965) 1238.
- M. Gauthier, Rapport IREQ, Québec, 2000.
- R. M. German, *Sintering theory and practice*, Wiley-interscience publication., ed. Jhon Wiley and sons (1996).
- B. Gildu, H. Fløllvåg, A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.*, 48 (1994) 37.
- A. Godula, Proceedings of 2nd France-Deutschland Fuel Cell Conference, Belfort (France), 29 November – 2 December 2004.
- V. M. Goldschmidt, *V. 1958 Geochemistry*, Oxford University Press.
- J.B. Goodenough, *Les oxydes de métaux de transition*, Ed. Gauthier-Villars, Paris 1973.
- W. V. Gool, *Philips Res. Rep.*, 20 (1965) 81.
- H. C. Graham, H. H. Davis, *J. Am. Soc.*, 54 (1971) 89.
- R. Greenwood, E. Roncari, C. Galassi, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 17 (1997) 1393.
- J. R. Groza, *Int. J. Powder Metall.*, 35 (1999) 59.
- M. Guillodo, P. Vernoux, J. Fouletier, *Solid State Ionics*, 127 (2000) 99.
- J. Guindet, "Contribution à l'étude de matériaux d'anode pour pile à combustible à oxyde électrolyte solide", Thèse Institut National Polytechnique de Grenoble, France, 1991.
- N. Gunasekaran, N. Bakshi, C. B. Alcock, J. J. Carberry, *Solid State Ionics*, 83 (1996) 145.
- N. Gunasekaran, S. Rajadurai, J. J. Carberry, N. Bakshi, C. B. Alcock, *Solid State Ionics*, 81 (1995) 243.
- Z.B. Guo, N. Zhang, W.P. Ding, W. Yang, J.R. Zhang, Y.W. Du, *Solid State Comm.*, 100 (1996) 769.
- T. Hashimoto, N. Tsuzuki, A. Kishi, K. Tagagi, K. Tsuda, M. Tanaka, K. Oikawa, T. Kamiyama, K. Yoshida, H. Tagawa, M. Dokiya, *Solid State Ionics*, 132 (2000) 183.
- H. Hayashi, T. Saitou, N. Maruyama, H. Inaba, K. Kawamura, M. Mori, *Solid State Ionics*, 176 (2005) 613.
- H. Hayashi, M. Watanabe, M. Ohuchida, H. Inaba, Y. Hiei, T. Yamamoto, M. Mori, *Solid State Ionics*, 144 (2001) 301.
- K. Hayashi, O. Yamamoto, Y. Nishigaki, H. Minoura, *Solid State Ionics*, 98 (1997) 49.
- J. L. Henry, G. G. Thompson, *Ceram. Bull.*, 55 (1976) 81.
- T. Hibino, A. Hashimoto, M. Yano, M. Suzuki, M. Sano, *Electrochimica Acta*, 48 (2003) 2531.
- T. Hibino, S. Wang, S. Kakimoto, M. Sano, *Solid State Ionics*, 127 (2000) 89.
- Y. Hiei, T. Ishihara, Y. Takita, *Solid State Ionics*, 86 (1996) 1267.
- M. Hillert, T. Sakuma, *Acta Metall. Mater.*, 39 (1991) 1111.
- K. Hilpert, R. W. Steinbrech, F. Boroomand, E. Wessel, F. Meschke, A. Zuev, O. Teller, H. Nickel, L. Singheiser, *Solid State Ionics*, 23 (2003) 3009.
- B. Hobein, F. Tiez, D. Stöver, M. Cekada, P. Panjan, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21 (2001) 1843.
- J. Hong, L. Gao, S. D. D. L. Torre, H. Miyamoto, K. Miyamoto, *Materials Letters*, 43 (2000) 27.
- B. Hopein, F. Tiez, D. Stöver, M. Cekada, P. Panjan, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21 (2001) 1843.
- D. Hotza, P. Greil, *Mat. Sc. Eng.*, A202 (1995) 206.
- C. J. Howard, R. J. Hill, *Acta Crystallogr.*, B44 (1988) 116.
- M. Hrovat, N. Katsaraki, K. Reichmann, S. Bernik, D. Kuscer, J. Holc, *Solid State Ionics*, 83 (1996) 99.
- H. Inaba, H. Hayashi, M. Suzuki, *Solid State Ionics*, 144 (2001) 199.

- J.-T.-S. Irvine, D.-P. Fagg, J. Labrincha, F.-M.-B. Marques, *Catalysis Today*, 38 (1997) 467.
- T. Ishigaki, S. Yamuchi, K. Kishio, J. Mizusaki, K. Fueki, *J. Solid State Chem.*, 73 (1988) 179.
- K. T. Jacob, N. Dasgupta et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 (1998) 1926.
- P. Jasinky, T. Suzuki, F. Dogan, H. U. Anderson, *Solid State Ionics*, 175 (2004) 35.
- D. A. Jerbtsov, G. G. Mikhailov, S. V. Sverdina, *Ceram. Intern.*, 27 (2001) 247.
- Y. Jiang, S. V. Bhido, et A. V. Virkers, *J. Solid State Chem.*, 157 (2001) 149.
- M. J. Jorgensen, S. Primdahl, M. Mogensen, *Electrochimica Acta*, 44 (1999) 4195.
- H. Jullien, M. Delmotte, D. Stuerger, *Livre Blanc CNRS*, 1992.
- H. Kamata, A. Hosaka, J. Misuzaki, H. Tagawa, *Mat. Res. Bull.*, 30 (1995) 679.
- C. P. Khattak, D. E. Cox, *Mater. Res. Bull.*, 12 (1977) 463.
- Y. B. Kholam, A. S. Deshpande, A. J. Patil, H. S. Potdar, S. B. Deshpande, S. K. Date, *Mat. Chem. Phys.*, 71 (2001) 235.
- Y. B. Kholam, A. S. Deshpande, A. J. Patil, H. S. Potdar, S. K. Date, *Mater. Chem. Phys.*, 71 (2001) 304.
- M. Kilo, G. Borchardt, *Electrochem. Soc.*, 13 (1999) 228.
- L. Kindermann, D. Das, D. Bahadur, R. Weiss, H. Nickel, K. Hilpert, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 (1997) 909.
- W. D. Kingery, M. Berg, *J. Appl. Phys.*, 26 (1955) 1205.
- W. D. Kingery, I. Pappis, *J. Am. Ceram. Soc.*, 42 (1959) 393.
- C. Kittel, "Introduction à la Physique de l'Etat Solide", Ed. Dunod, 1972.
- E. H. Kisi, C. J. Howard, *Key Engineering Mat.*, 1 (1998) 153.
- D. O. Klenov, W. Donner, L. Chen, A. J. Jacobson, S. Stemmer, *J. Mater. Res.*, 18 (2003) 188.
- J. H. Koh, Y. S. Yoo, J. W. Park, H. C. Lim, *Solid State Ionics*, 149 (2002) 157.
- S. Komarneni, Q. H. Li, K. M. Stefansson, *J. Mat. Res.*, 8 (1993) 3176.
- S. Komarneni, R. Pidugu, Q. H. Li, *J. Mater. Res.*, 10 (1995) 1687.
- S. Komarneni, R. K. Rajha, H. Katsuki, *Mat. Chem. Phys.*, 61 (1999) 50.
- S. Komarneni, R. Roy, Q. H. Li, *Mat. Res. Bull.*, 27 (1992), 1393.
- S. Komarneni, R. K. Rajha, H. Katsuki, *Mat. Chem. Phys.*, 61 (1999) 50.
- G. C. Kostoglou, C. Fitkos, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18 (1998) 1707.
- A. Kristofferson, R. Lapasin, C. Galassi, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18 (1998) 2133.
- G. C. Kuczinsky, *Trans. A.I.M.E.*, 185 (1949) 169.
- D. Kumar, S. Upadhyay, O. Parkash, *Materials Letter*, 32 (1997) 151.
- J. H. Kuo, H. U. Anderson, D. M. Sparlin, *J. Solid State Chem.*, 83 (1989) 52.
- A. Kvist, in : *Physics of Electrolytes*, Vol. 1, ed. J. Hladik (Academic Press, London, 1972) p. 319.
- C. Laberty-Robert, F. Ansart, C. Deloget, M. Gaudon, A. Rousset, *Ceram. Intern.*, 29 (2003) 151.
- C. Laberty-Robert, F. Ansart, C. Deloget, M. Gaudon, A. Rousset, *Mater. Res. Bull.*, 36 (2001) 2083.
- J. A. Labrincha, J. R. Frade, F. M. B. Marques, *J. Mat. Sc.*, 28 (1993) 3809.
- D. G. Lamas, R. E. Juarez, A. Caneiro, N. E. Walsøe de Reça, *Nanostructured Mat.*, 7 (1998) 1199.
- D. G. Lamas, G. E. Lascalea, N. E. Walsøe de Reça, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18 (1998) 1217.
- S. M. Lang, *J. Am. Ceram. Soc.*, 47 (1964) 641.
- S. K. Lau, S. C. Singhal, *Proc. Corrosion*, 85 (1985) 79.
- J. -H. Lee, H. Moon, H.-W. Lee, J. Kim, J.-D. Kim, K.-H. Yoon, *Solid State Ionics*, 148 (2002) 15.

- H. Y. Lee, S. M. Oh, *Solid State Ionics*, 90 (1996) 133.
- Y. K. Lee, J. W. Park, *Mater. Chem. Phys.*, 45 (1996) 97.
- E. R. Leite, J. A. Cerri, E. Longo, J. A. Varela, C. A. Paskocima, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21 (2001) 669.
- F. C. D. Lemos, E. Longo, E. R. Leite, D. M. A. Melo, A. O. Silva, *J. Solid State Chem.*, 177 (2004) 1542.
- L. Li, O. V. D. Biest, P. L. Wang, J. Vleugels, W. W. Chen, S. G. Huang, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21 (2001) 2903.
- W. Li, L. Gao, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20 (2000) 2441.
- J. G. Li, T. Ikegami, T. Mori, *Acta Materialia*, 52 (2004) 2221.
- J. Liang, H. Weng, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32 (1989) 893.
- X. Liao, J. Zhu, H. Chen, *Mat. Sci. Eng. B*, 85 (2001) 85.
- A. Loupy, A. Petit, D. Bonnet-Delpon, *J. Fluorine Chem.*, 75 (1995) 215.
- A. Mackor, T. P. M. Koster, J. G. Kraaijkamp, J. Gerresten, in : F. Grosz, P. Zeglers, C. C. Singhal, O. Yamamoto (Eds.), *Proceedings 2nd International Symposium on SOFC*, Athens, 1991, p.463.
- O. A. Marina, N. L. Canfield, J. W. Stevenson, *Solid State Ionics*, 149 (2002) 21.
- A. V. Maslov, G. S. Mezheritsky, J. I. Moskalev, I. N. Prilezhaeva, I. A. Rezvykh, N. L. Khrumushin in : O. Savadogo, R. Roberge (Eds), *Proceedings of the 2nd international symposium on new materials for fuel-cell and modern battery systems*, Montreal, Canada., p. 125.
- F. Mauvy, J. M. Bassat, E. Boehm, J. P. Manaud, P. Dordor, J. C. Grenier, *Solid State Ionics*, 158 (2003) 17.
- D.B. Meadowcroft, *Nature*, 226 (1970) 847.
- A. Methivier, "Etude expérimentale et théorique de l'évolution texturale et structurale de poudres de zircon pure et dopées", Thèse Université de Saint Etienne, France, 1992.
- E. Michel-Gressel, "Thermohydrolyse micro-onde et résonance dimensionnelle. Des concepts aux applications en géométrie cylindrique", Thèse LRRS Dijon, France, 2003.
- N. Q. Minh, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 (1993) 563.
- J. Mizusaki, *Solid State Ionics*, 52 (1992) 79.
- J. Mizusaki, J. A. Kilner, *Solid State Ionics*, 106 (1998) 175.
- J. Mizusaki, H. Tagawa, *Solid State Ionics*, 49 (1991) 111.
- J. Mizusaki, S. Yamauchi, K. Fueki, A. Ishikawa, M. Yoshihiro, *Sougou-Shikenjo-Nenpo*, 42 (1983) 155.
- J. Mizusaki, M. Yoshihiro, S. Yamauchi, K. Fueki, *J. Solid State Chem.*, 83 (1985) 257.
- S. Miyoshi, in : A.J. Mc Evoy (Ed.), *Proceedings of the Forth European Solid Oxid Fuel Cell Forum*, Lucerne, Switzerland, 2000, p. 881.
- S. Miyoshi, S. Onuma, A. Kaimai, H. Matsumoto, K. Yashiro, T. Kawada, J. Mizusaki, H. Yokokawa, *J. Solid State Chem.*, 177 (2004) 4112.
- P. E. D. Morgan, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67 (1984) 204.
- T. Mori, J. Drennan, Y. Wang, G. Auhterlonie, J.-G. Li, A. Yago, *Sc. Tech. Adv. Mat.*, 4 (2003) 213.
- M. Mori, N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa, M. Dokya, *Denki Kagaku*, 58 (1990) 528.
- M. Mori, T. Yamamoto, T. Ichikawa, Y. Takeda, *Solid State Ionics*, 148 (2002) 93.
- M. Mori, T. Yamamoto, H. Itoh, T. Abe, S. Yamamoto, Y. Takeda, O. Yamamoto, in : U. Bossel (Ed.), *First European SOFC forum*, Lucerne, Switzerland, 1994, p. 465.
- M. Mori, T. Yamamoto, H. Itoh, T. Watanabe, *J. Mater. Sci.*, 32 (1997) 2423.
- E. P. Murray, T. Tsai, S. A. Barnett, *Nature*, 400 (1999) 649.
- A. Nagata, H. okayam, *Vacuum* 66, (2002) 523.
- T. Nakamura, G. Petzow, L. J. Gauckler, *Mater. Res. Bull.*, 14 (1979) 649.
- B. L. Newalkar, J. Olanrewaju, S. Komarneni, *Chem. Mat.*, 13 (2001) 552.

- Z. Ogumi, Y. Uchimoto, Y. Tsuji, Z.-I. Takehara, *Solid State Ionics*, 58 (1998) 345.
- K. Oikawa, T. Kamiyama, T. Hashimoto, Y. Shimojo, Y. Morii, *J. Solid State Chem.*, 154 (2000) 524.
- G. Oster, *Techniques Chem.*, 1 (1972) 75.
- M. Park, S. Komarneni, *Microporous and Mesoporous Mat.*, 20 (1998) 39.
- C. Pascual, P. Duran, *J. Am. Ceram. Soc.*, 66 (1984) 23.
- R. R. Piticescu, C. Monty, D. Taloi, A. Motoc, S. Axinte, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21 (2001) 2057.
- D. H. Peck, M. Miller, K. Hilpert, *Solid State Ionics*, 123 (1999) 59.
- M. Petitjean, "Propriétés et réactivité des ferromanganites de lanthane strontium cathodes de piles à combustible SOFC", Thèse LRRS Dijon, France, 2003.
- M. Petitjean, Rapport IREQ, Québec, 2002.
- F. W. Poulsen, *Solid State Ionics*, 129 (2000) 145.
- M. Prica, K. Kendall, M. Painter, in : M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa, S.-C. Singhal (Eds) *Proc. 4th Int. Conf. Solid Oxide Fuel Cells*, 1995, p. 1056.
- P. Rigneau, Thèse LRRS Dijon, France, 1999.
- M. Ristic, M. Ivanda, S. Popovic, S. Music, *J. Non-Crystalline Solids*, 303 (2002) 270.
- L. M. Rodriguez-Lorenzo, M. Vallet-Regi, J. M. F. Ferreira, *Biomaterials*, 22 (2001) 583.
- J. A. M. van Roosmalen, E. H. P. Cordfunke, *Solid State Ionics*, 52 (1992) 303.
- J. A. M. van Roosmalen, P. van Vlaanderen, E. H. P. Cordfunke, *J. Solid State Chem.*, 114 (1995) 516.
- N. M. Sammes, Z. Cai, *Solid State Ionics*, 100 (1997) 39.
- O. Sanseau, Thèse Ecole des Mines de Paris, France, 2002.
- A.-L. Sauvet, J. Fouletier, *J. Power Sources*, 101 (2001) 259.
- A.-L. Sauvet, J. Fouletier, *Electrochimica Acta*, 47 (2001) 987.
- A. L. Sauvet, J. Fouletier, F. Gaillard, M. Primet, *J. Catal.*, 209 (2002) 25.
- T. Schoder, F. Krug, W. Schilling, *Solid State Ionics*, 97 (1997) 369.
- J. H. Scofield, *J. Electron. Relat. Phenom.*, 8 (1976) 129.
- H. G. Scott, *J. Mater. Sci.*, 72 (1977) 311.
- D. P. Serrano, M. A. Uguina, R. Sanz, E. Castillo, A. Rodriguez, P. Sanchez, *Microporous and Mesoporous Mat.*, 69 (2004) 197.
- T. Setoguchi, T. Inoue, H. Takebe, K. Eguchi, K. Mornaga, H. Arai, *Solid State Ionics*, 37 (1990) 217.
- T. Seyama, N. Yamasoe, K. Eguchi, *Ind. Eng. Chem.*, 24 (1985) 19.
- J. Sfeir, *J. Power Sources*, 118 (2003) 276.
- J. Sfeir, P. A. Buffat, P. Möckli, N. Xanthopoulos, R. Vasquez, H. J. Mathieu, J. Van herle, K. R. Thampi, *J. Catal.*, 202 (2001) 229.
- R. D. Shanon, *Acta Cryst.*, A32 (1976) 751.
- N. J. Shaw, *Powder Metall. Int.*, 21 (1989) 16.
- D. A. Shirley, *Physical Review B*, 5 (1972) 4709.
- S.-P. Simner, J.-F. Bonnett, N.-L. Canfield, K.-D. Meinhart, J.-P. Shelton, V.-L. Sprenkle, J.-W. Stevenson, *J. Power Sources*, 113 (2003) 1.
- H. Z. Song, H. B. Wang, S. W. Zha, D. K. Peng, G. Y. Meng, *Solid State Ionics*, 156 (2003) 249.
- R. A. Souza, J. A. Kilner, *Solid State Ionics*, 106 (1998) 175.
- S. Souza, S.-J. Visco, L.-C.-D. Jonghe, *Solid State Ionics*, 98 (1997) 57.

- S. Srilomak, D. P. Schiling, H. U. Anderson, in : S. C. Singhal (Ed.), First Internatl. Symp. Solid Oxid Fuel Cells, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1989, p. 129.
- K. K. Srivastava, R. N. Patil, Trans. J. Br. Ceram. Soc., 73 (1974) 85.
- R. J. Stafford, S. J. Rothman, J. L. Routbort, Solid State Ionics, 37 (1989) 67.
- G. Stochniol, E. Sysakis, A. Naoumidis, J. Am. Ceram. Soc., 78 (1995) 929.
- D. Stolten, R. Späh, R. Schamm, in U. Stimming, S.-C. Singahl, H. Tagawa, W. Lenhert (Eds.) Proc. 5th Int. Symp. SOFC, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1997, p. 88.
- D. Stolten, R. Späh, R. Schamm, in : U. Stimming, S. C. Singahl, H. Tagawa, W. Lenerht (Ed.), Proc. 5th Int. Symp. SOFC, Pennington, NJ, 1996, p.279.
- D. Stuerger, " L'avenir des micro-ondes thermiques", Mémoire d'habilitation à diriger des recherches LRRS Dijon ,France, 1994.
- D. Stuerger, M. Delmotte, Microwaves in Organic synthesis, A. Loupy Editor, Wiley 2003, Chapter 1.
- E. C. Subbrao, in : Zirconia an overview, Science and technologie of zirconia, 1981.
- E. Suda, B. Pacaud, T. Seguelong, Y. Takeda, Solid State Ionics, 151 (2002) 335.
- M. Suzuki, H. Sasaki, S. Ootoshi, M. Ippomatsu, in : F. Grosz, P. Zegers, S. C. Singhal, O. Yamamoto (Eds.), Proceedings 2nd International Symposium on SOFC, Athens, 1991, p.323.
- K. Tabata, I. Matsumoto, S. Kohiki, J. Mat. Sci., 22 (1987) 1882.
- T. Takeguchi, Y. Kani, T. Yano, R. Kikuchi, K. Eguchi, K. Tsujimoto, Y. Uchida, A. Ueno, K. Omoshiki, M. Aizawa, J. Power Sources, 112 (2002) 588.
- T. Takeguchi, R. Kikuchi, T. Yano, K. Eguchi, K. Murata, Catal. Today, 84 (2003) 217.
- G. Taufer, Acta Cryst. 15 (1962) 1187.
- Y. Teraoka, H. Nii, S. Kagawa, K. Jansson, M. Nygren, Appl. Catal. A, 194-195 (2000) 35.
- S. P. Than, F. Gaslain, M. Leblanc, J. Fluorine Chem., 101 (2000) 161.
- H. Y. Tu, Y. Takeda, N. Imanishi, O. Yamamoto, Solid State Ionics, 100 (1997) 283.
- C. Urlacher, Thèse Lyon, France, 1992.
- P. Vernoux, "Reformage interne progressif du méthane dans les piles à combustible à oxyde solide", Thèse INPG Grenoble, France, 1998.
- P. Vernoux, J. Guindet, E. Gehain, M. Kleitz, in : U. Stimming, S. C. Singhal, H. Tagawa, W. Lenhert (Eds.), Proceedings of the 5th International Symposium SOFC Forum, The Electrochemical Proceedings Series, Vol. 97-40, Pennington, 1997, p.219.
- H. B. Wang, J. F. Gao, D. K. Peng, G. Y. Meng, Mat. Chem. Phys., 72 (2001) 297.
- L. S. Wang, E. S. Thiele, S. A. Barnett, Solid State Ionics, 52 (1992) 261.
- G. Wang, G. Whittaker, A. Harrison, Mat. Res. Bull., 33 (1998) 1571.
- E. Wanzenberg, F. Tiez, P. Panjan, D. Stöver, Solid State Ionics, 159 (2003) 1.
- J. Will, A. Mitterdorfer, C. Kleinlogel, D. Perednis, L.-J. Gauckler, Solid State Ionics, 131 (2000) 79.
- A. World, R. J. Arnott, J. Phys. Chem. Solids, 9 (1959) 176.
- A. Wörner, C. Fridrich, R. Tamme, Applied Catal. A, 245 (2003) 1.
- Y. J. Wu, W. Uekawa, K. Kakegawa, 57 (2003) 4088.
- T. Yamada, Y. Hiei, T. Akbay, T. Ishihara, Y. Takita, Solis State Ionics, 113 (1998) 253.
- O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno, T. Kojima, Solid State Ionics, 22 (1987) 217.
- O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno, M. Noda, Solid State Ionics, 22 (1987) 241.
- C. H. Yang, S. G. Yoon, W. Y. Choi, H. G. Kim, Electrochem. Solid State Letters 2, 1 (1999) 39.
- I. Yasuda, M. Hishinuma, J. Solid State Chem., 115 (1995) 152.

- I. Yasuda, M. Hishinuma, in : T. Ramanarayanan, W. L. Worrell, H. L. Tuller (Ed.), Proceedings of the 2nd International Symposium on Ionic and Mixed Conducting Ceramics, Pennington, NJ, 1994, p. 209.
- W. Y. Yong, R. J. Thorn, Chem. Phys. Solids, 71 (1980) 75.
- M. Yoshimura, Ceram. Bull., 67 (1988) 1950.
- J. Zarzycki, Masson, Paris, 1982.
- S. Zha, Y. Zhang, M. Liu, Solid State Ionics, 176 (2005) 25.
- Z. Zhan, S. A. Barnett, Solid State Ionics, 176 (2005) 871.
- L. Z. Zhong, V. Young, J. Electron. Relat. Phenom., 84 (1984) 45.
- Q. Zhu, B. Fan, Solid State Ionics, 176 (2005) 889.
- J. Zhu, M. Zhou, J. Xu, Materials Letter, 47 (2001) 25.
- A. Zuev, L. Singheiser, K. Hilpert, Solid State Ionics, 147 (2002) 1.

Cette étude apporte des données sur l'intérêt des chromites de lanthane strontium dopés au ruthénium $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ (LSCrRu) comme anode de pile à combustible ITSOFC.

La synthèse sous champ micro-onde d'oxydes mixtes a permis la mise en forme de demi-cellules et cellules complètes modèles par pulvérisation cathodique magnétron et par sérigraphie.

Les propriétés de reformage de CH_4 ont pu être étudiées dans un dispositif mono-chambre couplé à un spectromètre de masse en collaboration avec l'Institut de REcherche Hydro-Québec.

La réactivité à l'interface anode/électrolyte a été analysée par SIMS et XRD sur demi-cellules modèles vieilles sous H_2 à 800°C . Elle a permis de préciser la chimie du film après traitement.

Les cellules complètes, testées en condition de fonctionnement, ont mis en évidence, après dissolution sélective de LSCrRu, une modification de la microstructure à l'interface anode/électrolyte. Des analyses XPS et SEM-EDX n'ont pas montré de réactivité chimique.

New data on the interest of ruthenium doped lanthanum strontium chromite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ (LSCrRu) as anode in ITSOFC are presented.

Microwave synthesis of mixed oxides allowed shaping of half-cells and complete cells using sputtering and screen printing methods.

LSCrRu methane reforming property had been studied in a mono-chamber system coupled with a mass spectrometer in collaboration with Institut de REcherche Hydro-Québec.

Anode/electrolyte interfacial reactivity had been analysed using SIMS and XRD on half cells models after ageing under H_2 at 800°C . This experiment gave the chemical composition of the film after treatment.

Complete cells, tested under working conditions, highlighted, after selective dissolution of LSCrRu film, a microstructure modification at anode/electrolyte interface. XPS and SEM-EDX techniques did not show chemical reactivity.

Mots-clés : Chromite de lanthane strontium dopé au ruthénium, piles à combustible ITSOFC, synthèse micro-onde, pulvérisation cathodique, mono-chambre, reformage interne, réactivité, interface anode/électrolyte.