



**HAL**  
open science

# Elaboration de matériaux nanostructurés pour piles à combustible SOFC: application à $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ et $\text{Ce}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_{2-y}$

David Mesguich

► **To cite this version:**

David Mesguich. Elaboration de matériaux nanostructurés pour piles à combustible SOFC: application à  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  et  $\text{Ce}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_{2-y}$ . Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2010. Français. NNT: . tel-00523977

**HAL Id: tel-00523977**

**<https://theses.hal.science/tel-00523977>**

Submitted on 6 Oct 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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

N° d'ordre : 4036

# THÈSE

PRÉSENTÉE A

**L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par David MESGUICH

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Physico-Chimie de la Matière Condensée

**Elaboration de matériaux nanostructurés pour piles à combustible SOFC: application à  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  et  $\text{Ce}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_{2-y}$**

Directeurs de thèse : M. C. AYMONIER et M. J.-M. BASSAT

Soutenue le : 23 Juin 2010

Devant la commission d'examen formée de :

<b>Mme. ANSART, Florence</b>	Professeur, Université Paul Sabatier, Toulouse	Rapporteur
<b>M. ODIER, Philippe</b>	Directeur de Recherche CNRS, Grenoble	Rapporteur
<b>M. DELMAS, Claude</b>	Directeur de Recherche CNRS, Pessac	Président
<b>Mme DJURADO, Elisabeth</b>	Professeur Grenoble INP	Examineur
<b>M. MAUVY, Fabrice</b>	Professeur Université Bordeaux 1	Examineur
<b>M. WATKINS, James J.</b>	Professor University of Massachusetts, Amherst (USA)	Examineur
<b>M. AYMONIER, Cyril</b>	Chargé de Recherche CNRS, Pessac	Examineur
<b>M. BASSAT, Jean-Marc</b>	Directeur de Recherche CNRS, Pessac	Examineur





# THÈSE

PRÉSENTÉE A

**L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par David MESGUICH

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Physico-Chimie de la Matière Condensée

**Elaboration de matériaux nanostructurés pour piles à combustible**

**SOFC: application à  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  et  $\text{Ce}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_{2-y}$**

Directeurs de recherche : M. C. AYMONIER et M. J.-M. BASSAT

Soutenue le : 23 Juin 2010

Devant la commission d'examen formée de :

<b>Mme. ANSART, Florence</b>	Professeur, Université Paul Sabatier, Toulouse	Rapporteur
<b>M. ODIER, Philippe</b>	Directeur de Recherche CNRS, Grenoble	Rapporteur
<b>M. DELMAS, Claude</b>	Directeur de Recherche CNRS, Pessac	Président
<b>Mme DJURADO, Elisabeth</b>	Professeur Grenoble INP	Examineur
<b>M. MAUVY, Fabrice</b>	Professeur Université Bordeaux 1	Examineur
<b>M. WATKINS, James J.</b>	Professor University of Massachusetts, Amherst (USA)	Examineur
<b>M. AYMONIER, Cyril</b>	Chargé de Recherche CNRS, Pessac	Examineur
<b>M. BASSAT, Jean-Marc</b>	Directeur de Recherche CNRS, Pessac	Examineur



Le commencement de toutes les sciences, c'est l'étonnement de ce que les choses sont ce qu'elles sont.

Aristote, *Métaphysique*.

La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi. Si la pratique et la théorie sont réunies, rien ne fonctionne et on ne sait pas pourquoi.

Albert Einstein

Certains hommes parlent pendant leur sommeil. Il n'y a guère que les conférenciers pour parler pendant le sommeil des autres.

Alfred Capus

L'homme de science le sait bien, lui, que seule la science, a pu, au fil des siècles, lui apporter l'horloge pointeuse et le parcimètre automatique sans lesquels il n'est pas de bonheur terrestre possible.

Pierre Desproges, *Vivons heureux en attendant la mort*.



---

## Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) sous la direction de MM. Jean-Marc Bassat, Directeur de recherche CNRS et Cyril Aymonier, Chargé de recherche CNRS, le financement étant assuré par une allocation de recherche ministérielle.

En premier lieu, je tiens à remercier M. Claude Delmas, Directeur de l'ICMCB pour m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire et avoir présidé mon jury de thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à M. Philippe Odier, Directeur de recherche CNRS à l'institut Néel à Grenoble ainsi qu'à Mme Florence Ansart, Professeur de l'Université Paul Sabatier à Toulouse, pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à ce travail en acceptant d'être les rapporteurs.

Je remercie également Mme Elisabeth Djurado, Professeur INP Grenoble, Mr. James J. Watkins, Professeur de l'Université du Massachusetts à Amherst et M. Fabrice Mauvy, Professeur de l'Université Bordeaux 1, pour avoir accepté de faire partie du jury.

Mes remerciements vont bien sûr à mes directeurs de thèse pour m'avoir encadré et conseillé tout au long de ce travail, m'avoir accordé leur confiance et pour la part de liberté qu'ils m'ont laissée pour réaliser ce projet. Je leur suis particulièrement reconnaissant pour leur bonne humeur qui a rendu ces quelques années de travail très agréables...ainsi que pour leur patience.

Mes remerciements vont aux très nombreuses personnes avec qui j'ai eu l'opportunité de travailler au cours de ces travaux de thèse.

Un grand merci aux personnes avec qui j'ai collaboré, Elisabeth Djurado, Renata Ayres Rocha et Daniel Marinha du LEPMI de Grenoble ainsi que James J. Watkins, Nicholas R. Hendricks et Eunyong You de University of Massachusetts à Amherst.

Je remercie toutes les personnes avec qui j'ai travaillé de près ou de loin : Stanislav Pechev et Eric Lebraud pour la DRX, Jacques Darriet pour les discussions sur la structure, Laurence Croguennec pour son avis éclairé, Odile Babot, Jean Louis Bobet et Jonathan Abel pour les mesures BET, Stéphane Toulon pour son aide régulière et sa bonne humeur, Christine Labruguère pour l'AFM, Dominique Denux pour les analyses thermiques, Fabien Palencia pour les déboires informatiques en tous genres, Cécile Zakri (CRPP) pour le SAXS, Sonia Gomez et Mélanie Majimel pour la microscopie électronique, Laetitia Etienne pour l'ICP,



---

Patrick Rosa pour la CHNS, Cédric Feral-Martin et Jérôme Majimel pour les discussions sur la cérine, les membres du groupe Piles à combustible et en particulier Annelise, Cécile, Claire, Laetitia, Fabrice et Sébastien pour leur aide essentielle pour la sérigraphie, la spectroscopie d'impédance et les nombreuses discussions qui m'ont beaucoup aidé, les membres du groupe Chimie en Milieux Fluides Supercritiques notamment mon cher co-bureau Manu, Sabine (ah bon?), Elsa, Cédric (prends bien soin de la manip), Cédric et Antoine, les anciens Cathel, Popo, Sandy, Sam, Alex et Loïc pour les tuyaux en plomberie, Rudyx, Hugues (stage Licence) et Quentin (stage Master) pour leurs contributions très appréciées. Et aussi Roger (pour les discussions vespérales), Etienne, Romain, Iona, Amina, Yohan (opticien ébéniste), Lionel (pour les discussions diurnes), Julien Guyote, Julien La Grousse, Florian, Caro, Guillaume, Franck, Seb et TSK, Orangina, Casey, Jorge et Vale, Tom, Jonny, Ed, Colin et Phil, Léonard, Sheldon, Raj et Howard.

Merci à l'ensemble du personnel administratif et des services techniques de l'ICMCB, qui nous permettent de travailler dans de bonnes conditions.

Je remercie très chaleureusement M. Eric Gautron (Institut des Matériaux de Nantes) pour son aide précieuse et la très grande qualité des clichés de microscopie électronique en transmission sur les poudres de cérine.

J'en profite également pour remercier le CIES et l'ensemble des enseignants avec qui j'ai pu travailler pendant mes 3 années de monitorat à l'Université Bordeaux 1, ce fut une expérience extrêmement enrichissante.

Enfin mes profonds remerciements sont adressés à ceux qui ont été à mes côtés tout au long de la thèse, ma famille (bonne chance Fred, maintenant c'est ton tour !) et mes amis de leur soutien (presque) indéfectible.

## Liste des abréviations utilisées :

**ATD** : Analyse Thermique Différentielle

**ATG** : Analyse ThermoGravimétrique

**ASR** : résistance spécifique d'une électrode ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) (Area Specific Resistance), valeur de la résistance de polarisation normalisée par rapport à la surface de l'électrode

**BET** : méthode de mesure de la surface spécifique par adsorption d'un gaz (méthode Brunauer, Emmett et Teller)

**CET (ou TEC)** : Coefficient d'Expansion Thermique ( $\text{K}^{-1}$ )

**CHNS** : méthode d'analyse élémentaire du carbone, de l'hydrogène, de l'azote et du soufre

**DRX** : Diffraction des Rayons X

**EDX** : analyse dispersive en énergie de rayons X (Energy Dispersive X-ray spectrometry)

**EtOH** : éthanol  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$

**GDC** : cérine dopée gadolinium (Gadolinium Doped Ceria),  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-x/2}$

**ICP** : analyse élémentaire par torche plasma (Inductive Coupled Plasma)

**iPrOH** : isopropanol, propan-2-ol  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$

**IT-SOFC** : pile SOFC à température intermédiaire (Intermediate Temperature SOFC)

**JCPDS** : Joint Committee on Powder Diffraction Standards

**LSC** :  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$

**LSCF** :  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$

**LSM** :  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$

**LT-SOFC** : pile SOFC basse température (Low Temperature SOFC)

**MEB** : Microscopie Electronique à Balayage

**MET** : Microscopie Electronique à Transmission

**MIEC** : matériau à conductivité mixte ionique et électronique (Mixed Ionic and Electronic Conductor)

**NDC** : cérine dopée néodyme (Neodymium Doped Ceria),  $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x/2}$

**R<sub>p</sub>** : résistance de polarisation d'une électrode ( $\Omega$ )

**SDC** : cérine dopée samarium (Samarium Doped Ceria),  $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-x/2}$

**SOFC** : pile à combustible à électrolyte solide (Solid Oxide Fuel Cell)

**STEM** : microscopie électronique à transmission en mode balayage (Scanning Transmission Electron Microscopy)

**THF** : tétrahydrofurane, oxacyclopentane  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$

**TPB** : zone de triple contact air/cathode/électrolyte (Triple Phase Boundary)

**XPS** : spectrométrie photoélectronique X (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

**YDC** : cérine dopée yttrium (Yttrium Doped Ceria),  $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$

**YSZ** : zircone dopée yttrium (Yttria Stabilized Zirconia),  $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$



# Table des matières

<b>Introduction générale.....</b>	<b>3</b>
<b>Chapitre 1 : Elaboration de nanoparticules de <math>\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}</math> en milieux fluides supercritiques et par voie pyrosol.....</b>	<b>6</b>
1.1 Contexte des recherches sur les piles à combustible SOFC et propriétés du matériau de cathode $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ .....	6
1.2 Synthèse de $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ en milieux fluides supercritiques .....	28
1.3 Elaboration de $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ par voie pyrosol.....	72
1.4 Conclusion.....	103
Références .....	I-IX
<b>Chapitre 2 : Cérine en milieux fluides supercritiques, élaboration de nanocristaux et dépôt de couches minces .....</b>	<b>106</b>
2.1 Propriétés de la cérine, intérêt du dopage et application aux piles SOFC.....	106
2.2 Synthèse et fonctionnalisation de nanoparticules de cérine en milieux fluides supercritiques .....	136
2.3 Dépôt de couches minces de $\text{CeO}_2$ en $\text{CO}_2$ supercritique .....	206
2.4 Conclusion.....	239
Références .....	X-XXIII
<b>Chapitre 3 : Propriétés électrochimiques de quelques matériaux élaborés.....</b>	<b>242</b>
3.1 Caractérisations par spectroscopie d'impédance électrochimique.....	242
3.2 Conclusion.....	261
Références .....	XXIV
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>263</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>A I – A XVI</b>



## Introduction générale

De nos jours, les problèmes environnementaux liés au réchauffement climatique et à l'épuisement progressif des ressources en énergies fossiles sont au centre des préoccupations de notre société. Il est désormais crucial de développer de nouveaux moyens pour produire efficacement une énergie propre sans nuire à notre environnement.

À cet effet, les piles à combustible à oxydes solides (Solid Oxide Fuel Cells, SOFC) offrent des avantages certains tels qu'une puissance modulable, un rendement global élevé via la cogénération de chaleur et d'électricité ou la possibilité d'utiliser différents combustibles tels que l'hydrogène, le gaz naturel ou le méthanol par exemple (grâce au reformage interne). L'un des inconvénients pour le développement de cette technologie est la haute température de fonctionnement de ces dispositifs, autour de 900 °C actuellement, impliquant des contraintes mécaniques importantes, des problèmes de dégradation des matériaux qui limitent fortement la durée de vie des divers composants et l'utilisation de matériaux onéreux (notamment au niveau des matériaux d'interconnexion). Afin de dépasser ces limitations et en vue de la commercialisation de piles SOFC viables économiquement, le challenge est de réduire cette température de fonctionnement vers 600-700 °C, pour permettre en particulier l'utilisation de matériaux d'interconnexion à base d'aciers inoxydables ; on parle alors de piles IT-SOFC voir LT-SOFC (Intermediate/Low Temperature-SOFC).

La réponse à ce challenge passe, en particulier, par le développement de nouveaux matériaux d'électrodes, à air (cathode) afin d'atteindre les objectifs en terme de performances électrochimiques de ces dispositifs à température intermédiaire (minimisation des résistances spécifiques et des surtensions aux électrodes pour l'obtention de puissances élevées lorsque les matériaux sont utilisés en pile complète). Récemment, l'utilisation et le développement de nouveaux matériaux à conductivité mixte (c'est-à-dire qui présentent à la fois une conductivité ionique et électronique), a permis d'améliorer la cinétique de la réaction pour des températures modérées (600 °C) en raison d'une délocalisation de la réaction de réduction de l'oxygène sur toute la surface de l'électrode. En particulier, les propriétés de conduction de l'oxyde  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ainsi que sa bonne compatibilité chimique et mécanique vis à vis de différents électrolytes courants en font actuellement un candidat de choix pour ces températures d'utilisation.

Un autre moyen d'améliorer de manière significative la performance du côté de la cathode est d'ajouter une couche intermédiaire de cériine dopée  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ,  $M=Gd, Y, Nd...$ ) à l'interface entre la cathode et l'électrolyte (zircone yttrée, YSZ). Le mécanisme mis en jeu est complexe ; il est toujours l'objet de nombreuses études. Cependant, l'amélioration des propriétés électrochimiques d'une pile ou demi-pile par l'addition d'une couche interfaciale de cériine dopée a été observée expérimentalement et étudiée à de nombreuses reprises. Il a par exemple été mis en évidence que le frittage de l'ensemble électrolyte/cathode était amélioré ; par ailleurs, l'addition d'une couche de cériine permet de limiter fortement la réactivité chimique entre la zircone et le matériau de cathode.

Les propriétés électrochimiques d'un matériau conducteur dépendent non seulement des propriétés physico-chimiques intrinsèques du matériau sélectionné mais également de nombreux paramètres microstructuraux tels que la taille de particules, leur morphologie, leur cristallinité... Ainsi la conductivité d'un matériau donné peut varier selon les méthodes de synthèse et de mise en forme employées. Un intérêt particulier est porté aux phénomènes de conductivité à l'échelle nanométrique. Dans ce contexte, les objectifs de ces travaux de thèse ont été l'élaboration de matériaux pour piles SOFC par des techniques originales (inédites pour ces matériaux et l'application SOFC) dans le but d'obtenir des matériaux nanostructurés aux propriétés électrochimiques améliorées par un contrôle précis des propriétés de la poudre de départ ou du film. Les techniques mises en jeu sont variées : synthèse par voie pyrosol, synthèse de poudres en continu en milieux supercritiques et dépôt de couches minces en  $CO_2$  supercritique. Les travaux présentés ici portent sur deux matériaux conducteurs,  $Nd_2NiO_{4+\delta}$ , matériau de cathode conducteur mixte et la cériine  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ) comme couche interfaciale.

La première partie de cette étude est consacrée au matériau de cathode  $Nd_2NiO_{4+\delta}$ . Après un bref rappel sur les piles SOFC, les propriétés physico-chimiques de ce matériau sont détaillées. La synthèse de ce matériau de cathode a été effectuée par deux voies caractérisées par des temps de réaction très courts : une méthode moyenne température pour la voie supercritique (1-2 min) et une méthode haute température pour la voie pyrosol (8-16 s). Tout d'abord les résultats obtenus en milieux fluides supercritiques sont présentés, avec une attention toute particulière sur la compréhension des mécanismes réactionnels mis en jeu pour le milieu eau /alcool choisi. Ensuite, les résultats obtenus pour la synthèse de  $Nd_2NiO_{4+\delta}$  par

voie pyrosol, qui permet un contrôle fin de la cristallinité et de la taille des particules, sont exposés.

La deuxième partie de ce manuscrit est dédiée à la cériine. Une étude bibliographique présente les propriétés de ce matériau en insistant sur les améliorations potentielles de sa conductivité consécutives à l'utilisation de nanomatériaux (que ce soit sous la forme de nanoparticules ou de couches minces), en regard notamment des phénomènes de variation de la conductivité (ionique et aussi électronique) de l'échelle micrométrique à l'échelle nanométrique. Deux axes de recherche ont été développés autour de l'élaboration du matériau  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$  : 1) tout d'abord la synthèse et la fonctionnalisation de nanoparticules en milieux fluides supercritiques afin de contrôler la taille, la morphologie et l'orientation cristalline des nanocristaux produits et 2) ensuite, le dépôt en  $CO_2$  supercritique de films denses de cériine (non dopée) sur électrolytes YSZ.

Finalement, la troisième partie de ce manuscrit expose les caractérisations électrochimiques de quelques objets précédemment élaborés. Le bénéfice lié au développement de ces voies pour ces deux matériaux pourra ainsi être évalué à travers l'optimisation éventuelle des propriétés électrochimiques en vue de l'application.

Ces travaux ont fait l'objet de collaborations nationales et internationales. La synthèse de  $Nd_2NiO_{4+\delta}$  par voie pyrosol a été effectuée lors de deux séjours de trois semaines (mai 2007 et juin 2008) au Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI-INPG, Grenoble, France) en collaboration avec le Pr. Elisabeth Djurado. Les dépôts de couches minces de cériine en  $CO_2$  supercritique ont été effectués lors d'un séjour de 3 mois (janvier-mars 2009) au Center for Hierarchical Manufacturing (CHM, University of Massachusetts, Amherst, USA) en collaboration avec le Pr. James J. Watkins.





---

# Chapitre 1 :

**Elaboration de nanoparticules de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  en milieux fluides supercritiques et par voie pyrosol**

---



## Sommaire

### Chapitre 1

<b>1.1 Contexte des recherches sur les piles SOFC et propriétés du matériau de cathode <math>\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}</math></b> .....	<b>6</b>
I. Les piles à combustible .....	7
II. Les piles de type SOFC .....	10
III. Choix du matériau de cathode $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ .....	15
IV. Propriétés du matériau de cathode $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ .....	20
V. Effet de la microstructure .....	23
VI. Conclusion .....	27
<b>1.2 Synthèse de <math>\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}</math> en milieux fluides supercritiques</b> .....	<b>28</b>
I. Introduction à la chimie en milieux fluides supercritiques .....	29
II. Intérêt des milieux eau/alcool pour la synthèse de nanomatériaux en milieux fluides supercritiques .....	31
III. Mode opératoire .....	34
IV. Résultats .....	37
V. Traitements thermiques des poudres .....	51
VI. Discussion .....	57
VI. Conclusion.....	68
<b>1.3 Elaboration de <math>\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}</math> par voie pyrosol</b> .....	<b>70</b>
I. Introduction.....	71
II. Résultats.....	76
III. Conclusion.....	99
<b>1.4 Conclusion</b> .....	<b>100</b>
<b>Références</b> .....	<b>I-IX</b>

## Sommaire

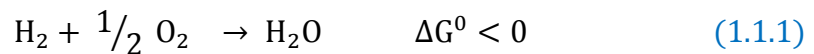
### 1.1 Contexte des recherches sur les piles à combustible SOFC et propriétés du matériau de cathode $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$

<b>I. Les piles à combustible .....</b>	<b>7</b>
<b>II. Les piles de type SOFC .....</b>	<b>10</b>
1. Electrolyte .....	12
2. Anode .....	13
3. Cathode.....	14
<b>III. Choix du matériau de cathode : <math>\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}</math> .....</b>	<b>15</b>
1. Intérêt des matériaux à conductivité mixte (ionique et électronique) .....	16
2. Cathodes composites .....	17
3. Conducteurs mixtes (MIEC) intrinsèques .....	17
3.1 LSC et LSCF.....	18
3.2 $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ .....	18
<b>IV. Propriétés du matériau de cathode <math>\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}</math>.....</b>	<b>20</b>
<b>V. Effet de la microstructure.....</b>	<b>23</b>
<b>VI. Conclusion.....</b>	<b>27</b>

## 1.1 Contexte des recherches sur les piles à combustible SOFC et propriétés du matériau de cathode $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$

### I. Les piles à combustible

La pile à combustible est un convertisseur électrochimique : elle permet la conversion directe en énergie électrique et en chaleur de l'énergie libre de la réaction (1.1.1), qui est l'inverse de la réaction d'électrolyse de l'eau.



Le principe de fonctionnement des piles à combustible a été découvert en 1839 par Sir William Grove. Cette réaction est exothermique (à 25°C,  $\Delta G^0 = -229 \text{ kJ.mol}^{-1}$  ou  $-237 \text{ kJ.mol}^{-1}$  selon que l'eau est formée à l'état gazeux ou liquide), les tensions théoriques correspondantes étant respectivement de 1,23 V et 1,18 V. L'énergie peut donc être récupérée simultanément sous forme d'électricité et de chaleur, on parle dans ce cas de cogénération. Cette technique est restée longtemps dans l'oubli alors que se développaient dans le même temps les machines thermiques, les accumulateurs et piles électriques qui présentaient l'avantage d'être plus faciles à mettre en œuvre à l'époque. Ce n'est que dans la seconde moitié du XX<sup>ème</sup> siècle, en 1953, lorsque Francis T. Bacon construisit une pile hydrogène/oxygène à électrolyte alcalin, que les piles à combustible connurent un regain d'intérêt. En effet cette pile fut utilisée par exemple par la NASA pour l'alimentation en électricité des véhicules spatiaux habités Gemini (1963) et Apollo (1968). Ce type de pile est d'ailleurs toujours utilisé dans les navettes américaines. En 1973, avec le premier choc pétrolier, apparaît la nécessité pour de nombreux pays d'être indépendants sur le plan énergétique. Les recherches se sont intensifiées durant cette période et portent principalement sur l'amélioration des différents composants des piles (anode, cathode, électrolyte). Cependant, l'ampleur des difficultés technologiques rencontrées (notamment les problèmes de cinétique aux interfaces) ne permet pas d'envisager à court terme le développement industriel de cette technologie et les travaux de recherche vont alors se ralentir, surtout en Europe. Dans les années 90, la prise de conscience de l'épuisement progressif des ressources énergétiques de la planète (combustibles fossiles), l'aggravation des problèmes environnementaux (pollution, effet de serre), ainsi que l'augmentation des besoins énergétiques à l'échelle mondiale donnent un nouvel essor à la technologie des piles à combustible. Les récents progrès technologiques ont conduit à l'apparition de nombreux prototypes mettant en

évidence les perspectives d'un développement industriel de cette technologie à court et moyen terme. De nos jours, certains types de piles sont déjà commercialisés alors que d'autres sont encore au stade du prototype.

On distingue généralement 5 types de piles à combustible qui se différencient par la nature de leur électrolyte, leur température de fonctionnement, les puissances générées et leurs domaines d'application. Les piles SOFC font partie des piles dites « haute température ».

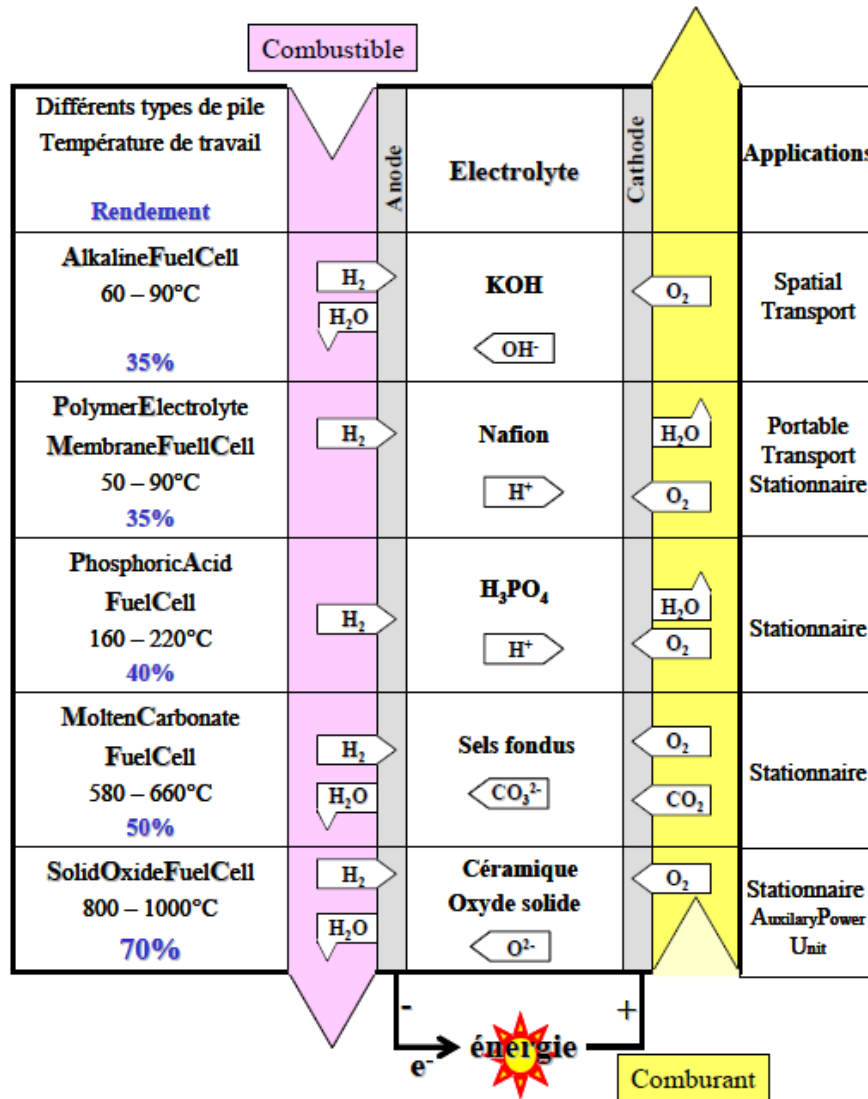


Figure 1.1.1 : Présentation des différents types de piles à combustible : température de fonctionnement, rendement énergétique, nature de l'électrolyte et applications visées [1].

Le rendement des piles à combustible n'est pas limité par la seconde loi de Carnot car, contrairement aux moteurs thermiques dont le rendement est limité théoriquement à environ 60% (le rendement « du puit à la roue » varie de 21 à 24%), la génération d'énergie (électricité) se fait sans combustion thermique. Des rendements importants, de l'ordre de 70%

pour le rendement électrique net, inimaginables avec des moteurs thermiques, sont un avantage indéniable en faveur des piles à combustible, en particulier celles fonctionnant à haute température.

Nous allons maintenant détailler le fonctionnement d'une pile à combustible à travers l'exemple d'une pile SOFC, type de pile qui nous intéressera au cours de ce travail (Figure 1.1.2). Le cœur de pile (ou cellule élémentaire) est constitué de trois éléments : la cathode (électrode à oxygène) et l'anode (électrode à combustible), électrodes poreuses séparées par un électrolyte dense (isolant électronique, conducteur des ions  $\text{O}^{2-}$  dans le cas des piles SOFC). Une pile à combustible est constituée de l'empilement de plusieurs cellules élémentaires formant un « stack », ce qui permet de moduler la puissance délivrée par la pile. L'empilement nécessite l'ajout de matériaux d'interconnexion (conducteurs électroniques) qui jouent le rôle de séparateur/distributeur de gaz mais aussi de collecteur des électrons.

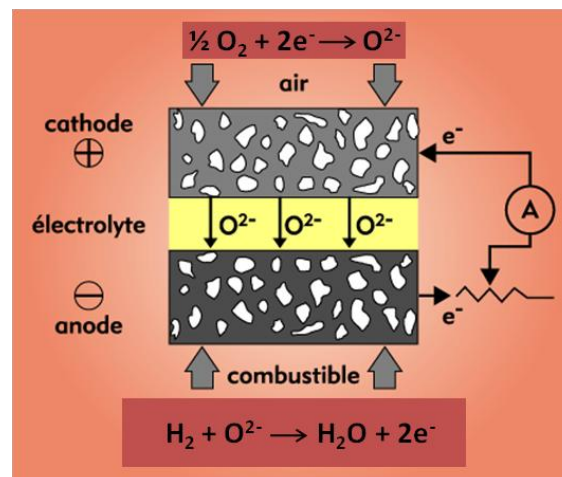


Figure 1.1.2 : Schéma de fonctionnement d'une pile à combustible de type SOFC.

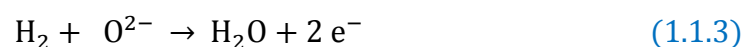
Les deux demi-réactions mises en jeu sont :

- la réduction de  $\text{O}_2$  à la cathode :



Les ions  $\text{O}^{2-}$  diffusent alors à travers l'électrolyte de la cathode jusqu'à l'anode.

- l'oxydation de  $\text{H}_2$  à l'anode :



Les 2 électrons libérés circulent dans le circuit électrique extérieur reliant les deux électrodes.



Le bilan de cette réaction est :



Cette réaction est exothermique.

La relation de Nernst permet de calculer la force électromotrice thermodynamique (f.e.m.) de la cellule :

$$E_{i=0} = \frac{1}{4F} \left( \mu_{\text{O}_2}(a) - \mu_{\text{O}_2}(c) \right) = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_c}{P_a} \quad (1.1.5)$$

avec  $\mu_{\text{O}_2}(a)$  le potentiel chimique de l'oxygène à l'anode,  $\mu_{\text{O}_2}(c)$  le potentiel chimique de l'oxygène à la cathode,  $P_a$  la pression partielle d'oxygène dans le compartiment anodique et  $P_c$  la pression partielle d'oxygène dans le compartiment cathodique

Cette relation montre que la f.e.m. de la pile ( $E$ ) est directement liée au gradient de pression partielle d'oxygène entre les deux électrodes ( $\Delta P_{\text{O}_2}$ ). Lors du fonctionnement, c'est cette différence de pression partielle d'oxygène qui est à l'origine de la création d'un courant électrique, l'alimentation continue en gaz des deux compartiments permet de maintenir la différence de pression partielle et donc le courant électrique.

Aux bornes de la pile, la f.e.m. de la pile est donnée par :

$$E = E_{i=0} - rI + (\eta_c - \eta_a) \cdot I \quad (1.1.6)$$

avec  $r$  la résistance interne de la pile, addition des résistances de la cathode, de l'anode et de l'électrolyte (la résistance des interconnecteurs est négligeable),  $I$  l'intensité du courant,  $\eta_c$  la surtension cathodique ( $<0$ ) et  $\eta_a$  la surtension anodique ( $>0$ )

L'amélioration des performances électrochimiques passe donc par la diminution de la chute ohmique (terme  $rI$ , essentiellement dû à l'électrolyte) et surtout par la diminution des surtensions aux électrodes, en particulier du côté de la cathode (terme  $\eta_c$ ).

## II. Les piles de type SOFC

En raison des contraintes importantes imposées au cours du fonctionnement d'une pile SOFC, la compatibilité du matériau d'électrolyte et des matériaux d'électrodes est essentielle, en particulier au niveau des propriétés mécaniques (coefficients d'expansion thermique proches) et de la réactivité chimique à haute température (pour éviter la détérioration des interfaces, la migration de certains éléments et la formation de nouvelles phases isolantes à l'interface). De nombreux articles de revue présentent en détail les matériaux pour SOFC couramment utilisés ainsi que leurs limitations et les différentes voies pouvant mener à

l'amélioration des performances de la pile [2, 3, 4]. Les matériaux de cathode, anode et électrolyte actuellement utilisés dans les prototypes de démonstration de SOFC sont essentiellement ceux qui ont été sélectionnés il y a maintenant plus de 30 ans [5] ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (noté LSM, avec généralement  $x=0,2$ ) à la cathode, YSZ (Yttria stabilized zirconia,  $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$ ) comme électrolyte et un cermet Ni/YSZ à l'anode). Même si de nouvelles méthodes d'élaboration ont permis d'améliorer leurs performances, ce n'est qu'à partir du milieu des années 90 que les problèmes liés à l'intégration et la commercialisation des piles SOFC ont souligné les inconvénients de ces matériaux. C'est donc directement en rapport avec ces objectifs que le développement de nouveaux matériaux pour SOFC s'est amorcé (essentiellement du côté de la cathode et de l'électrolyte). La diminution de la température de fonctionnement des piles SOFC est un objectif primordial de ces dernières années ; en effet ces piles haute température fonctionnent classiquement vers 900-1000 °C, rendant en particulier possible le reformage interne, c'est-à-dire l'utilisation directe de divers combustibles tels que le gaz naturel, une unité interne de reformage utilisant ensuite la chaleur élevée et auto-entretenu de la pile pour dégrader l'hydrocarbure et en extraire l'hydrogène nécessaire au fonctionnement de la pile. Cependant cette haute température entraîne aussi d'importantes contraintes mécaniques (dilatation thermique) et chimiques (diffusion aux interfaces...) pour les matériaux utilisés. La diminution de la température de fonctionnement vers 700 °C (voire 600 °C) permettrait d'abaisser les contraintes sur les matériaux (et donc d'augmenter leur durée de vie) et ouvrirait également la voie à un choix plus large de matériaux ce qui contribuerait à la diminution des coûts (par exemple des interconnecteurs en acier pourraient être utilisés, pour un coût très largement inférieur à celui des matériaux céramiques utilisés à 900-1000 °C). On parle alors de piles ITSOFC (IT pour « intermediate temperature ») dont le développement est par exemple l'objectif du projet européen SOFC600 [6] auquel le groupe de recherche de l'ICMCB a participé entre 2006 et 2010. Cet abaissement de la température implique le développement de nouveaux matériaux lorsque ceux classiquement utilisés ne s'avèrent plus assez performants à ces températures modérées. Notre groupe s'intéresse aussi à un deuxième type de piles SOFC, noté SOFC- $\text{H}^+$  ou « Proton Conducting Fuel Cell » (PCFC) qui utilise les mêmes matériaux d'électrodes associés à un électrolyte cette fois-ci conducteur protonique. La température de fonctionnement de ces piles est légèrement inférieure, de l'ordre de 400 à 600 °C. Nous allons maintenant décrire succinctement les principaux matériaux employés en tant qu'électrolyte, anode et cathode pour piles SOFC et IT-SOFC.

## 1. Electrolyte

L'électrolyte doit être un conducteur purement ionique pour permettre la migration des ions  $\text{O}^{2-}$  de la cathode à l'anode et ne doit pas conduire les électrons afin de ne pas provoquer de court-circuit. Il doit être dense afin d'éviter la diffusion des gaz entre les compartiments anodiques et cathodiques et présenter une importante stabilité chimique sous une large gamme de pression partielle d'oxygène ( $10^{-25} \text{ atm} \leq p_{\text{O}_2} \leq 1 \text{ atm}$ ) ainsi que de bonnes propriétés mécaniques.

Le matériau de référence pour les piles SOFC haute température est YSZ de formule  $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$  avec généralement  $x = 0,08$  (noté 8YSZ) soit  $\text{Zr}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{1,93}$  (parfois  $x=0,03$ ). La structure de la zircone pure est monoclinique de la température ambiante jusqu'à  $1170 \text{ }^\circ\text{C}$ , puis quadratique jusqu'à  $2370 \text{ }^\circ\text{C}$  et enfin cubique (type fluorine) jusqu'à sa température de fusion ( $2680 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Ces transitions allotropiques sont associées à de notables variations de volume qui nuisent à la stabilité thermo-mécanique du matériau ; de plus la conductivité ionique de la zircone pure est faible. La substitution de l'ion  $\text{Zr}^{4+}$  par un ion de valence inférieure tel que  $\text{Y}^{3+}$  par exemple permet d'augmenter fortement la conductivité ionique de la zircone grâce à la création de lacunes en oxygène et de stabiliser la zircone dans sa forme allotropique désirée : grâce à la substitution, la structure cubique type fluorine est stable de la température ambiante jusqu'à la température de fusion. Ce matériau possède également de bonnes propriétés mécaniques et thermiques ainsi qu'une importante stabilité chimique (sa réactivité en milieu oxydant ou réducteur est faible, il réagit peu en milieu acide ou basique). Sa conductivité ionique est due à l'importante mobilité des lacunes d'oxygène générées par la substitution ; cependant, alors qu'elle est assez élevée à  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $\approx 0,1 \text{ S.cm}^{-1}$  [4]), la conductivité ionique de YSZ devient clairement insuffisante pour un usage à  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $< 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ ).

Deux voies sont alors développées pour pallier ce problème : diminuer l'épaisseur de l'électrolyte (actuellement jusqu'à  $5\text{-}10 \text{ }\mu\text{m}$  et dans ce cas l'électrolyte doit être supporté (par l'anode en général)) afin de limiter la chute ohmique ou bien envisager de nouveaux matériaux d'électrolytes. Les matériaux d'électrolyte alternatifs les plus prometteurs pour les piles IT-SOFC sont constitués de cériine substituée où le cérium tétravalent  $\text{Ce}^{4+}$  est partiellement substitué par un ion trivalent  $\text{M}^{3+}$  tel que  $\text{Gd}^{3+}$  (notée GDC pour Gadolinia Doped Ceria),  $\text{Y}^{3+}$  (YDC) ou  $\text{Sm}^{3+}$  (SDC) de formule  $\text{Ce}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_{2-\delta}$  avec généralement  $0,05 \leq x \leq 0,2$ . Les propriétés de ces matériaux ont été étudiées de manière intensive depuis de

nombreuses années [7, 8, 9]. Une conductivité ionique de l'ordre de  $0,1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  est atteinte à  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , néanmoins, dans des conditions réductrices ( $p_{\text{O}_2} \approx 10^{-20} \text{ atm}$ ) la réduction partielle de  $\text{Ce}^{4+}$  en  $\text{Ce}^{3+}$  introduit une conductivité électronique agissant comme un court-circuit et réduisant la performance de la pile. Toutefois le domaine de pressions partielles d'oxygène pour lesquelles la conductivité de ces matériaux est purement ionique s'étend lorsque la température diminue [3]. Ainsi, en dessous de  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  la conductivité électronique devient suffisamment négligeable dans les conditions de fonctionnement d'une pile SOFC.

On peut également citer le gallate de lanthane dopé ( $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$ , noté LSGM), de structure perovskite, dont la conductivité est supérieure à celle de YSZ mais légèrement inférieure à celle de la cérine dopée au gadolinium à  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Le coût du gallium, les faibles propriétés mécaniques de LSGM ainsi que l'apparition de phases non désirées ( $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$  et  $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ ) aux interfaces et joints de grains sont aussi des inconvénients non négligeables [3, 4, 10]. Les oxy-apatites (de formule générale  $\text{Ln}_{1-x}\text{Si}_6\text{O}_{26\pm z}$  avec Ln=terre rare), en particulier les compositions  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  et  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  [11] ont une structure hexagonale laissant apparaître des tunnels de conductivité ionique permettant d'atteindre des valeurs de conductivité ionique identiques à celle de YSZ. Cependant leur synthèse demeure difficile, notamment en raison de températures de synthèse et de frittage extrêmement élevées ( $>1500 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

## 2. Anode

L'anode est composée d'un métal fortement réducteur catalyseur de la réaction d'oxydation de l'hydrogène. Les températures impliquées réduisent le choix au cobalt, au nickel, au cuivre et aux métaux nobles. Pour des raisons de coût, la grande majorité des anodes SOFC est constituée de nickel. Le métal est mélangé à l'électrolyte pour former un cermet (céramique métallique), le plus courant est Ni/YSZ (en rapport massique 1/1), le nickel étant un catalyseur de la réaction d'oxydation de  $\text{H}_2$ ; l'ajout d'YSZ permet entre autres d'avoir un matériau d'anode avec un coefficient de dilatation thermique proche de celui de l'électrolyte. Le matériau d'anode doit être un conducteur mixte (ionique et électronique) poreux afin de faciliter la circulation du gaz. L'utilisation d'un cermet Ni/ $\text{CeO}_2$  associé à un électrolyte de cérine dopée mène également à des performances satisfaisantes. Les principaux problèmes associés au cermet Ni/YSZ restent la contamination au soufre contenu dans le gaz naturel [3] et sa compatibilité avec l'utilisation de  $\text{CH}_4$  en tant que combustible (dépôt de carbone). D'autres cermets ( $\text{Cu}/\text{CeO}_2$  par exemple) ainsi que, dans une approche similaire aux

matériaux de cathode, des oxydes de structure perovskite à conductivité mixte (notamment  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  avec  $0 \leq x \leq 0,4$  [12]) ont été développés sans succès marquant jusqu'à présent.

### 3. Cathode

Le matériau de cathode pour pile SOFC doit aussi répondre à un cahier des charges très précis. La cathode étant le siège de la réduction de l'oxygène gazeux, ce matériau doit être un bon catalyseur de la réaction et permettre également la diffusion des ions oxygène de l'électrode à l'électrolyte. En plus de bonnes propriétés catalytiques (caractérisées par exemple par le coefficient d'échange de surface  $k$  ( $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ )) permettant une réduction aisée de l'oxygène et de propriétés de diffusion des ions  $\text{O}^{2-}$  (caractérisées par le coefficient de diffusion du traceur (tel que  $^{18}\text{O}$ ) dans le solide  $D^*$  (en  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) correspondant à une conductivité ionique d'environ  $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) jusqu'à l'électrolyte, le matériau de cathode doit présenter une conductivité électronique élevée à la température de fonctionnement déterminée ( $\approx 100 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) afin d'assurer une bonne collecte et diffusion des électrons nécessaires à la réaction de réduction. Il est également essentiel que ce matériau soit compatible avec l'électrolyte choisi, d'un point de vue chimique (pour éviter la formation de phases isolantes pénalisantes à l'interface cathode/électrolyte à haute température sous atmosphère oxydante) mais aussi mécanique (les coefficients de dilatation thermique des différents composants doivent être suffisamment proches afin d'éviter tout problème de délamination à l'interface au cours des cycles de fonctionnement de la pile).

Le matériau perovskite  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (noté LSM) est depuis plus de 30 ans le matériau de cathode de référence pour une utilisation à 900-1000 °C. Il présente une forte activité électrocatalytique vis-à-vis de la réduction de  $\text{O}_2$ , une conductivité électronique élevée ( $300 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  à 900 °C [13]) ainsi qu'une très grande stabilité mécanique (coefficient d'expansion thermique CET proche de celui de YSZ) et chimique avec YSZ (jusqu'à 1200 °C). Cependant sa faible conductivité ionique ( $10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  correspondant à un coefficient  $D^* \approx 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à 900 °C [13]) associée à un faible coefficient d'échange de surface et de diffusion dans le solide pour l'oxygène ( $k \approx 10^{-7} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$  à 900 °C [13]) mènent à de très faibles performances pour des températures inférieures à 800 °C ; il ne s'avère pas assez performant pour une température de fonctionnement intermédiaire (600 °C).

L'abaissement de la température de fonctionnement des piles SOFC a mené au développement de nouveaux matériaux de cathode à conductivité mixte (MIEC = Mixed Ionic and Electronic Conductivity) qui permettent *a priori* de délocaliser la réaction de réduction de

l'oxygène sur toute la surface de la cathode et ainsi d'augmenter sa cinétique, notamment pour des températures modérées. Trois approches sont alors possibles pour améliorer les propriétés électrochimiques de la cathode :

- induire une part de conductivité ionique à la cathode 1) par des substitutions cationiques en sites A et B à partir d'un matériau de structure perovskite pour créer une concentration élevée en lacunes d'oxygène (par exemple  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ , noté LSCF) ou 2) à travers l'étude de nouvelles familles de matériaux présentant au contraire un excès d'oxygène dont on peut supposer qu'il sera mobile ( $\text{A}_2\text{MO}_{4+\delta}$ ),
- contrôler la microstructure des matériaux existants et développer de nouveaux procédés d'élaboration afin d'améliorer la cinétique de réduction de l'oxygène, notamment par des modifications de surface (dépôts de métaux nobles (Pd, Ag, Pt), interfaces...),
- élaborer des cathodes composites par addition d'une phase conductrice ionique (essentiellement YSZ) à un matériau conducteur électronique.

Nous avons choisi ici de combiner deux des approches précédentes en développant deux nouvelles voies de synthèse pour le matériau  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (dont l'intérêt en tant que matériau de cathode pour SOFC a récemment été démontré, à l'ICMCB en particulier) dans le but d'obtenir un contrôle accru des propriétés de la poudre (pureté, cristallinité, taille de particule). Nous proposons maintenant de justifier le choix de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  comme matériau de cathode dans cette étude.

### III. Choix du matériau de cathode : $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$

La réaction à la cathode étant l'étape limitant les performances des piles SOFC, de nombreux matériaux ont été développés au cours des 20 dernières années. Les développements portent à la fois sur la nature du matériau (composition, conductivité mixte) mais également sur sa mise en forme (voie de synthèse, microstructure, taille de grains). Un des critères retenus pour comparer les performances des différents matériaux est la résistance surfacique notée ASR (« area specific resistance », exprimée en  $\Omega.\text{cm}^2$ ), qui est calculée à partir de la résistance de polarisation cathodique (mesurée directement par spectroscopie d'impédance), normalisée par rapport à la surface de la cathode.

## 1. Intérêt des matériaux à conductivité mixte (ionique et électronique)

Lorsque le matériau de cathode est un conducteur électronique pur (tel que LSM), la réaction de réduction de l'oxygène est limitée au point de triple contact gaz/cathode/électrolyte également appelé TPB (« Triple Phase Boundary »). De ce fait la surface où se déroule la réduction de l'oxygène est réduite (Figure 1.1.3, à gauche), même si le plus souvent des électrodes poreuses sont mises en œuvre, limitant ce handicap.

Afin d'améliorer la cinétique de réduction de l'oxygène, les recherches se sont portées sur le développement de matériaux présentant à la fois une conductivité ionique et une conductivité électronique. Au sein de tels matériaux la réaction de réduction de l'oxygène n'est plus limitée au point de triple contact mais délocalisée sur toute la surface de l'électrode. La réduction de  $\text{O}_2$  s'effectue à l'interface oxygène/cathode, les ions  $\text{O}^{2-}$  diffusent ensuite à travers la cathode jusqu'à l'interface cathode/électrolyte (Figure 1.1.3, à droite).

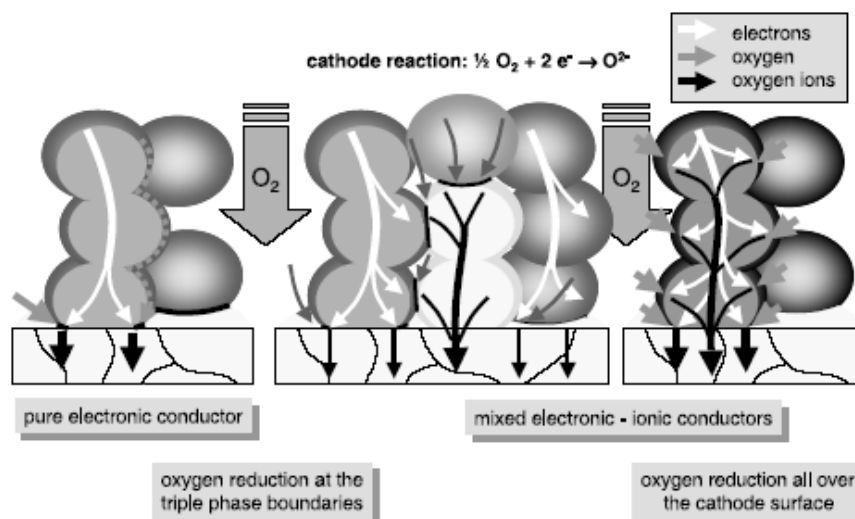


Figure 1.1.3 : Réduction de l'oxygène au sein d'un matériau de cathode pur conducteur électronique, composite et conducteur mixte [10].

Cette situation conduit à un accroissement considérable de la cinétique de la réaction et corrélativement à la diminution de la résistance de polarisation cathodique. La forte corrélation entre le niveau de conductivité ionique des matériaux et l'augmentation des performances de la pile à température intermédiaire explique que dans ce contexte le choix d'un oxyde conducteur mixte s'est naturellement imposé [10]. De même, la mise en œuvre de cathodes composites, reportée depuis 1992 [14], permet de combiner des matériaux aux propriétés complémentaires, l'association du matériau de cathode (d'abord conducteur électronique (LSM) puis aussi conducteur mixte comme  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ou LSCF avec un

matériau d'électrolyte (bon conducteur ionique) tel que YSZ, GDC ou SDC permet également d'étendre la surface de la réaction (Figure 1.1.3, au milieu).

## 2. Cathodes composites

Quand l'évidence de l'avantage procuré par un matériau de cathode conducteur mixte s'est imposée, des cathodes composites ont tout d'abord été mises en œuvre. On peut ainsi citer les travaux sur les cathodes composites LSM/YSZ [15, 16, 17, 18], LSM/GDC [15, 19], LSM/SDC [20], LSCF/GDC [21], LSCF/SDC [22] ou  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ /SDC [23]. L'élaboration de cathodes composites conduit à une amélioration très significative des performances, y compris dans le cas d'un matériau de cathode conducteur mixte (LSCF [21, 22] ou  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  [23]). Les propriétés de transport d'une cathode composite sont influencées principalement par le pourcentage respectif de chaque phase et par leur distribution. Une valeur minimum de l'ASR est obtenue lorsque le seuil de percolation de la phase conductrice ionique est atteint [21]. Dans le cas de LSCF en particulier, l'ajout d'une proportion importante de particules d'électrolyte permet de minimiser les différences de propriétés thermomécaniques entre la cathode et l'électrolyte. L'inconvénient principal de cette approche « composite » par rapport à l'usage d'un matériau de cathode MIEC unique est sa complexité, à travers l'ajout d'étapes supplémentaires dans le procédé (mélange/broyage/imprégnation/co-frittage) et l'introduction de microstructures souvent complexes (gradients de porosité et de composition, dépôts successifs de plusieurs couches). Les coûts associés à de telles techniques limitent actuellement cette approche essentiellement à l'échelle du laboratoire. De plus se pose la question de la stabilité de telles cathodes composites après plusieurs heures de fonctionnement à haute température (stabilité des microstructures, migration d'éléments...).

## 3. Conducteurs mixtes (MIEC) intrinsèques

L'objectif est donc d'induire une sur- ou sous-stœchiométrie dans un réseau oxygéné en espérant que la mobilité de l'ion  $\text{O}^{2-}$  soit importante au sein de celui-ci (par migration des atomes d'oxygène interstitiels ou des lacunes d'oxygène, respectivement). La littérature conduit principalement à deux familles de matériaux particulièrement prometteurs, les cobaltites de structure perovskite, sous-stœchiométriques en oxygène, tels que LSC ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ) et LSCF, et les nickelates de structure  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ , sur-stœchiométriques en oxygène ( $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  avec  $\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}$  ou  $\text{Pr}$ ).



### 3.1 LSC et LSCF

De nombreux composés de structure perovskite ont été développés sur la base de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  [24]; les cations en site A sont souvent La et Sr, les cations en site B peuvent être Mn, Fe, Co, Ni ou une combinaison de ces éléments. Les composés contenant Fe et Co en site B présentent une importante conductivité ionique associée à leur sous-stœchiométrie en oxygène ainsi que de bonnes propriétés électrocatalytiques vis-à-vis de la réduction de l'oxygène. LSCF est un matériau dérivé de LSC, 20 à 80% du cobalt étant substitué par du fer dans le but de diminuer la réactivité interfaciale élevée due au cobalt, mais également de minimiser le coefficient d'expansion thermique. Une des compositions les plus prometteuses en terme de résistance de polarisation s'avère être  $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  [25] cependant les compositions avec un taux plus important de fer, telle que  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ , présentent une meilleure stabilité chimique (à 900 °C, la conductivité électronique est de  $230 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  et la conductivité ionique de  $0,2 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  [13, 26]). La réactivité avec YSZ (notamment en raison de la présence de strontium, la formation de la phase  $\text{SrZrO}_3$  à l'interface avec YSZ est reportée autour de 800 [13] - 900 °C [27]), ainsi que le coefficient d'expansion thermique demeurent élevés, d'autant plus que le taux de cobalt est important, ce qui rend nécessaire l'ajout d'une couche interfaciale de céline dopée servant de barrière de diffusion entre la cathode et l'électrolyte. Ce procédé augmente la complexité de la structure de la cellule et son coût de fabrication, ces matériaux paraissent donc plus adaptés combinés à l'utilisation d'un électrolyte à base de céline.

### 3.2 $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$

Le matériau  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  présente une structure cristallographique en feuillets. Certains feuillets sont en tension mécanique, d'autres en compression. Pour relâcher ces contraintes, l'oxyde insère naturellement, sous air, de l'oxygène en sur-stœchiométrie. Les propriétés de conductivité (ionique et électronique) sont anisotropes [28, 29, 30]. De plus, on peut noter que, contrairement à la majorité des matériaux de cathode, celui-ci ne comporte ni strontium ni cobalt et présente par conséquent une stabilité plus importante vis-à-vis de YSZ (la diffusion de cations Sr et Co à l'interface avec la phase YSZ est responsable de la formation de phases isolantes pour de nombreux matériaux, de plus la présence de Sr entraîne des problèmes de compatibilité chimique avec tous les matériaux d'interconnecteurs contenant du Cr). Les propriétés de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  sont détaillées dans la partie suivante (IV).

Le [Tableau 1.1.1](#) permet de comparer les propriétés d'un matériau de cathode conducteur électronique (LSM) avec celles de deux matériaux conducteurs mixtes, LSCF et  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . Il met en évidence les différences fondamentales entre ces différents matériaux. Ainsi, si tous les trois présentent une bonne conductivité électronique, les valeurs de la conductivité ionique (de cœur et d'échange de surface) sont 1 à 5 ordres de grandeur supérieurs pour LSCF et  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  par rapport à LSM. Ce tableau met aussi en lumière la très bonne compatibilité de LSM et  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  avec YSZ au niveau des coefficients d'expansion thermique, au contraire de LSCF qui présente une valeur deux fois plus élevée. Si l'on garde à l'esprit les problèmes de compatibilité chimique de LSCF avec YSZ,  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ressort de cette comparaison comme le candidat idéal en tant que matériau de cathode conducteur mixte compatible avec YSZ à des températures intermédiaires.

Tableau 1.1.1 : Comparaison de quelques propriétés de différents matériaux de cathode, LSM (conducteur électronique), LSCF et  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (conducteurs mixtes).

Propriétés	LSM $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3-\delta}$	LSCF $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$
Conductivité électronique $\sigma_e$ ( $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	300 (900 °C [13])	230 (900 °C [13, 31]) 400 (700 °C [31])	80* (900 °C [32]) 100* (700 °C [32]) * : valeur pour $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$
Conductivité ionique $\sigma_i$ ( $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	$6\cdot 10^{-7}$ (900 °C, [13, 15])	0,2 (900 °C [13, 33]) 0,03 (700 °C [33])	0,02 (900 °C [34]) 0,01 (700 °C [34])
Coefficient d'échange de surface de l'oxygène k ( $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ )	$10^{-7}$ (900 °C [15]) $10^{-9}$ (700 °C [2])	$4\cdot 10^{-5}$ (900 °C [13]) $1,1\cdot 10^{-6}$ (700 °C [35])	$>10^{-6}$ (900 °C [32]) $3\cdot 10^{-7}$ (700 °C [32])
Coefficient d'auto-diffusion de l'oxygène D ( $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )	$10^{-12}$ (900 °C [13]) $4\cdot 10^{-14}$ (900 °C, [36]) $10^{-16}$ (700 °C [2])	$5\cdot 10^{-7}$ (900 °C [13]) $10^{-8}$ (700 °C [15]) $2,5\cdot 10^{-9}$ (700 °C [35])	$>10^{-7}$ (900 °C [32]) $2\cdot 10^{-8}$ (700 °C [32])
Coefficient d'expansion thermique TEC ( $10^{-6}\text{K}^{-1}$ ) ( $\text{TEC}_{\text{YSZ}}=10,5\cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$ )	11,7 [37]	15,3 [38] – 24,5 [39]	11,9 – 12,7 [32]

Les coefficients d'échange et de diffusion de l'oxygène sont généralement déterminés à partir de la caractérisation dite IEDP (Isotope Exchange Depth Profile). Les céramiques densifiées et polies sont recuites sous 0,21 atm d'oxygène  $^{16}\text{O}$  puis sous  $^{18}\text{O}$ . La spectroscopie de masse SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) permet de déterminer le profil de pénétration de  $^{18}\text{O}$ . Les concentrations normalisées en  $^{18}\text{O}$  en fonction de la profondeur sont alors paramétrées à partir de la relation de Crank [40], solution de la 2<sup>ème</sup> loi de Fick sur la diffusion des gaz dans un solide, ce qui permet de calculer les valeurs de  $D^*$  et k (pour plus de détails voir [41, 42]). Les valeurs reportées pour le paramètre k peuvent varier légèrement d'une étude à l'autre, celui-ci étant influencé par la morphologie de la poudre (taille de particule, forme, état de surface).

Nous allons maintenant décrire plus précisément la structure et les propriétés physico-chimiques du matériau que nous avons choisi.

#### IV. Propriétés du matériau de cathode $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$

Les oxydes  $\text{A}_2\text{MO}_4$  peuvent adopter différents types structuraux selon les tailles respectives des cations A et M. L'oxyde  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  adopte la structure de type  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  que nous allons maintenant décrire. Celle-ci est formée d'une succession de plans d'octaèdres  $\text{MO}_6$  de type perovskite décalés les uns par rapport aux autres de  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , de telle sorte qu'ils apparaissent liés entre eux par un feuillet AO de type NaCl qui contient l'oxygène dit additionnel (Figure 1.1.4).

La stabilité de cette structure peut être évaluée à l'aide du facteur de tolérance de Goldschmidt ( $t$ ), défini à l'origine pour les composés de type perovskite :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_M + r_O)} = \frac{\langle A - O \rangle}{\sqrt{2} \langle M - O \rangle} \quad (1.1.7)$$

avec  $r_A$  le rayon ionique du cation A en coordinence 9,  $r_M$  le rayon ionique du cation M en coordinence 6 et  $r_O$  le rayon ionique de l'oxygène en coordinence 6 (1,40 Å)

Ce facteur traduit l'écart à la symétrie idéale quadratique :

- $t \approx 1$  : la structure est de symétrie quadratique  $I4/mmm$  (type T)
- $0,87 \leq t < 1$  : structure orthorhombique (type T/O)
- $t < 0,87$  : structure type T' où les ions  $\text{O}^{2-}$  apicaux des octaèdres  $\text{MO}_6$  sont déplacés vers le centre des tétraèdres formés par les ions  $\text{A}^{3+}$  au sein des couches AO. Le cation M est alors en coordinence plan carré et les couches  $\text{A}_2\text{O}_2$  sont de type antiferro et non plus NaCl.

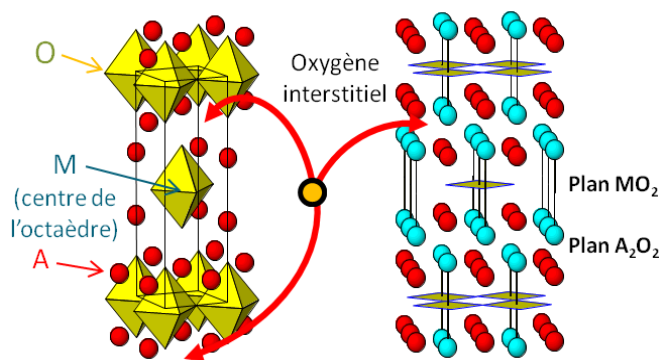


Figure 1.1.4 : Structure de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (type  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ ).

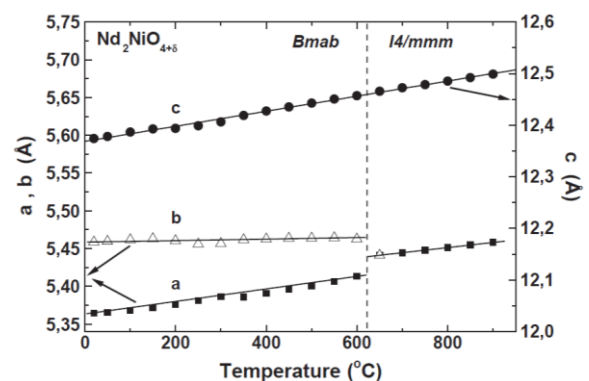


Figure 1.1.5 : Evolution des paramètres de maille de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  en fonction de la température [32].

Ce calcul appliqué aux nickelates stœchiométriques en oxygène prédit une structure type T/O pour  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  ( $t=0,87$ ) et de type T' pour  $\text{Pr}_2\text{NiO}_4$  ( $t=0,86$ ) et  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  ( $t=0,84$ ). Cependant l'insertion naturelle d'atomes d'oxygène supplémentaires dans les plans  $\text{A}_2\text{O}_2$  va

relâcher les contraintes structurales et favoriser l'adoption de la structure orthorhombique de type T/O. En effet l'insertion d'oxygène allonge les distances  $\langle\text{A-O}\rangle$  et provoque une oxydation partielle de  $\text{M}^{2+}$  en  $\text{M}^{3+}$  dans les plans  $\text{MO}_2$  (contraction des distances  $\langle\text{M-O}\rangle$ ), les deux effets conduisant à l'augmentation du facteur de Goldschmidt. Il est à noter que le taux d'oxygène additionnel dépend de la nature de l'ion terre rare en site A. Ainsi, plus le rayon ionique de celui-ci est faible, plus l'oxyde insère un taux d'oxygène interstitiel élevé pour conduire dans tous les cas à un même niveau de relâchement des contraintes. Ainsi  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  présente une plus grande sur-stœchiométrie que  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\delta=0,19-0,22$  et  $\delta=0,14-0,16$  respectivement). La sur-stœchiométrie en oxygène de ces composés résulte donc de contraintes structurales associées à la nature des liaisons A-O et M-O, les nickelates  $\text{Ln}_2\text{NiO}_4$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) préparés à l'air sont ainsi naturellement sur-stœchiométriques en oxygène et donc formulés  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  [34, 43].

Le matériau  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique Bmab (à température ambiante) avec les paramètres de maille  $a=5,3642(2)$  Å,  $b=5,4586(2)$  Å,  $c=12,3739(6)$  Å puis adopte une symétrie quadratique (groupe d'espace  $\text{I}4/\text{mmm}$ ) à partir de 600-620 °C (voir Figure 1.1.5). Cette transition structurale entraîne une variation de volume de la maille négligeable traduisant de faibles déplacements atomiques ; on peut donc considérer que cette transition ne perturbe pas de manière significative les propriétés volumiques du matériau [44, 45], comme confirmé expérimentalement.

Il faut souligner que le mécanisme de conductivité ionique est différent dans ces matériaux sur-stœchiométriques en oxygène de celui observé dans les matériaux de structure perovskite (sous-stœchiométriques en oxygène). Ici la conductivité est due à la mobilité d'oxygènes interstitiels et non à celle de lacunes d'oxygène. La sur-stœchiométrie en oxygène du matériau  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  est d'environ 0,20 à température ambiante ( $\delta=0,19$  [44],  $\delta=0,22$  [32, 45]), cependant cette valeur diminue lorsque la température augmente (Figure 1.1.6). Cette perte d'oxygènes interstitiels à haute température est associée en partie à la transition structurale décrite précédemment (voir Figure 1.1.5). Cette transition est progressive (on note par exemple la continuité de l'évolution du paramètre de maille  $c$  d'une symétrie vers l'autre), soulignant l'importante stabilité thermique de ces composés [41]. Cette dernière est également supérieure, en température et sous différentes  $p_{\text{O}_2}$ , pour les matériaux de structure  $\text{A}_2\text{MO}_{4+\delta}$  comparativement aux matériaux de structure perovskite contenant les mêmes cations [46]. La compatibilité des nickelates avec l'électrolyte GDC a aussi été démontrée [23, 47].

La conductivité totale maximale est observée autour de 500 °C, elle décroît ensuite quand la température augmente en raison de l'appauvrissement en oxygène sur-stœchiométrique et de la concentration en porteurs de charges électroniques qui lui est associée [29] (Figure 1.1.7). Dans la structure anisotrope des composés  $\text{A}_2\text{MO}_{4+\delta}$ , la conductivité ionique est favorisée, comme attendu, dans les plans  $\text{A}_2\text{O}_2$  (de type NaCl) ; il a été montré expérimentalement (pour  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ) que la diffusion de l'oxygène ( $D^*$ ) est 1 à 2 ordres de grandeur plus importante dans le plan (a, b) que selon l'axe cristallographique c, le coefficient d'échange de surface ( $k$ ) présente également une anisotropie mais plus faible [30]. Les coefficients  $D^*$  et  $k$  sont bien plus élevés que ceux de LSM et un peu plus élevés que ceux de LSCF. Ces caractéristiques font des nickelates des candidats de choix (voir Tableau 1.1.1 et références [32, 41]) comme matériaux de cathode pour ITSOFC. Une étude récente par simulation numérique est consacrée au mécanisme de mobilité de l'oxygène au sein de la maille  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  mais, en particulier, les résultats ne sont pas en accord avec les faibles énergies d'activation mesurées expérimentalement [48], ce qui montre la complexité et la richesse de ces matériaux dont il reste encore beaucoup à découvrir.

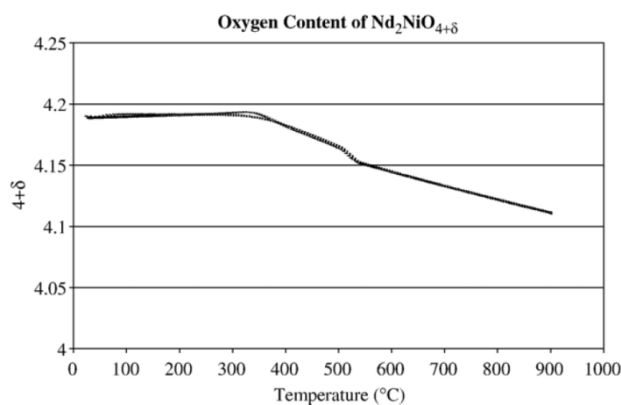


Figure 1.1.6 : Evolution de la sur-stœchiométrie en oxygène de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  sous air entre 25 °C et 900 °C [44].

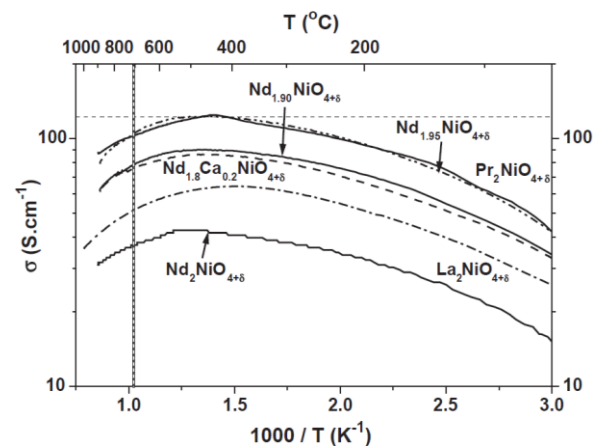


Figure 1.1.7 : Evolution de la conductivité électronique de différents nickelates en fonction de la température [32].

Dans la série des nickelates de terre rare, les plus grandes valeurs des coefficients d'échange et de diffusion de l'oxygène sont obtenues pour le praséodyme ( $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ) [34]. Diverses substitutions sur les sites A et M ont été reportées dans le but d'augmenter la sur-stœchiométrie et la mobilité de l'ion oxygène mais sans résultats très marquants [43, 47, 49, 50]. Une amélioration de la conductivité ionique est observée dans certains cas, en particulier à basse température. Une légère sous-stœchiométrie en néodyme ( $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$ ) améliore cependant de manière assez significative les valeurs des coefficients  $D^*$  et  $k$  (par rapport à

$\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ) et conduit à des performances électrochimiques optimisées [51, 52]. L'importante mobilité de l'oxygène au sein de ces composés a aussi été mise en évidence par les résultats encourageants obtenus sur la catalyse d'oxydation du propane malgré de faibles surfaces spécifiques [53]. Le mécanisme de diffusion de l'oxygène a également été étudié par mesures de perméabilité à l'oxygène [54].

La conductivité électronique est majoritairement de type p, l'activation thermique de la mobilité ainsi que la dépendance de la conductivité et du coefficient de Seebeck par rapport à la pression partielle d'oxygène indiquent un mécanisme de conductivité par sauts de petits polarons [49, 55, 56].

En raison des propriétés exposées ci-dessus,  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  est étudié pour son application en tant que cathode pour SOFC depuis une dizaine d'années. Plusieurs études ont confirmé que ce matériau présente effectivement des propriétés électrochimiques très intéressantes [57, 58, 59, 60]. Les études par spectroscopie d'impédance sur des demi-cellules  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}/8\text{YSZ}/\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ont montré que l'étape limitante est le transfert de charge à l'interface cathode/électrolyte ; la microstructure à l'interface apparaît donc essentielle pour l'optimisation des performances de ce matériau de cathode. Une étude comparative des matériaux LSM et  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  a également été effectuée par spectroscopie d'impédance [61]. Les propriétés de ce matériau ont également été testées en configuration de pile complète (cathode/électrolyte/anode) [51, 52]. Une étude récente a démontré l'intérêt des nickelates en raison de leurs propriétés intrinsèques (coefficients  $D$  et  $k$  élevés) cependant leurs performances sont limitées par de faibles cinétiques [62]. Une optimisation de la préparation de ces matériaux pourrait permettre l'amélioration des cinétiques de la réaction de réduction de l'oxygène comme le suggèrent les relations entre la microstructure et les propriétés électrochimiques des matériaux de cathode décrites dans la partie suivante.

## V. Effet de la microstructure

Les propriétés électrochimiques d'une électrode ne dépendent pas seulement de sa composition chimique mais également de sa micro et macrostructure. De nombreuses études ont démontré l'influence prépondérante de paramètres physico-chimiques tels que la morphologie et la taille des particules, ainsi que de la microstructure de l'interface cathode/électrolyte. De ce fait, les méthodes de synthèse du matériau et de dépôt sur

l'électrolyte ont une influence majeure sur les performances électrochimiques de l'électrode. Les efforts de recherche se sont donc concentrés non seulement sur le développement de nouveaux matériaux de cathode aux propriétés intrinsèques intéressantes (conductivité mixte, coefficient d'expansion thermique adapté, stabilité chimique comme décrit en III) mais également sur l'optimisation de la microstructure des électrodes. L'étape généralement considérée limitante pour la réaction de réduction de l'oxygène est le transfert de charge à l'interface cathode/électrolyte pour les conducteurs mixtes et le transfert de charge aux points de triple contact (TPB) pour les conducteurs essentiellement électroniques. La microstructure aux interfaces au sens large est donc déterminante. Par exemple, l'introduction d'une couche interfaciale de cérine dopée a-t'elle un effet très bénéfique sur les performances électrochimiques même si le mécanisme impliqué est encore mal compris. De même, de nombreux concepts (cathodes composites, gradient de composition ou de porosité) impliquant des microstructures complexes mènent souvent à des résultats très intéressants.

Cette influence déterminante de la microstructure du matériau permet d'expliquer certaines variations parfois observées dans les valeurs reportées pour un même matériau. Tietz et al. ont décrit une approche « holistique », des propriétés de la poudre aux performances de la pile [63]. Les auteurs présentent une approche globale qui, en plus des propriétés intrinsèques du matériau, prend en compte l'optimisation de la microstructure de la cathode (méthode de synthèse, taille de particule, morphologie, frittabilité), l'optimisation des performances électrochimiques (méthode de dépôt, épaisseur de la couche cathodique, porosité) ainsi que la stabilité des performances dans le temps. Le nombre élevé de paramètres à prendre en compte rend extrêmement difficile la comparaison directe de différents matériaux d'électrode. Pour peu que les paramètres microstructuraux ou de mise en forme soient différents il est hasardeux de conclure que les différences observées proviennent uniquement des propriétés intrinsèques du matériau.

L'importance des propriétés de la poudre de départ (taille de particule, morphologie) ou des protocoles de synthèse et mise en forme mis en jeu (température de frittage, porosité et épaisseur de la couche cathodique) a été démontrée depuis de nombreuses années [17, 18, 26, 36, 64, 65, 66]. Il est difficile de dégager des règles absolues mais on observe de manière empirique certaines tendances. En général, les performances optimales sont atteintes pour des particules sphériques de faible taille présentant une étroite distribution en taille (cependant certaines études reportent l'amélioration de performances pour une poudre présentant une

distribution multimodale [16]). L'homogénéité de la poudre (fine dispersion en taille et absence d'agrégats) ainsi que la bonne connexion des grains entre eux (atteinte par une température de frittage optimisée) permettent de réduire la polarisation cathodique en améliorant le contact et l'adhérence entre la cathode et l'électrolyte. En effet, un contact irrégulier à l'interface entraîne la répartition inhomogène (aux niveaux micro- et macroscopique) de la densité de courant dans l'électrolyte et donc l'augmentation de la polarisation cathodique. De même, la présence d'agglomérats au sein de la poudre de départ peut conduire à une microstructure inhomogène après frittage, les cristallites fins frittant à plus basse température que les agglomérats [64]. La diminution de la taille des particules améliore aussi les propriétés catalytiques du matériau, notamment grâce à l'augmentation de la surface spécifique. Cependant, elle provoque également une diminution de la porosité en raison de la frittabilité exacerbée des particules de faible taille ; dans certains cas, une taille de particules plus importante peut s'avérer plus efficace, permettant de conserver une microstructure stable au cours du temps. Ainsi l'effet d'augmentation de la porosité (due à l'importante taille de grain) peut être prédominant vis-à-vis de la perte de conductivité électronique induite, la porosité étant essentielle pour favoriser la diffusion de l'oxygène au sein de la cathode (particulièrement pour un mauvais conducteur ionique) [18]. Enfin, l'utilisation de particules sphériques garantit le caractère isotrope de la microstructure, ce qui est essentiel (une structure anisotrope conduit à de faibles performances en raison d'une sensibilité accrue aux contraintes mécaniques engendrées par pression, ainsi qu'à une faible reproductibilité des performances) [66].

Au-delà des propriétés physico-chimiques de la poudre de départ (taille de particules, morphologie...), l'étape de mise en forme de la couche cathodique sur l'électrolyte s'avère déterminante, en particulier pour le contrôle de la porosité et de l'épaisseur de la couche déposée. Diverses méthodes de dépôt peuvent être mises en œuvre mais pour la discussion présente nous nous limiterons au cas de la sérigraphie qui est l'une des techniques les plus couramment utilisées. Le rôle de la porosité de la cathode est ambigu : d'un côté une importante porosité ouverte permet de maximiser la diffusion des gaz et donc de minimiser la résistance de polarisation et l'ASR, conduisant ainsi à l'augmentation de la densité de courant. D'un autre côté, une cathode dense va permettre de tirer profit d'une bonne conductivité électronique intrinsèque. Par exemple, la conductivité de LSM à 800 °C augmente de 45  $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  à 148  $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  lorsque la porosité diminue de 41 à 10% [67]. On remarque que les cathodes poreuses présentent des performances plus difficilement reproductibles que les



cathodes denses, notamment à cause d'une sensibilité accrue aux contraintes mécaniques. Un compromis doit être trouvé entre une porosité trop faible qui va limiter la diffusion des gaz et une porosité trop importante qui va conduire à une dégradation des propriétés mécaniques. Il faut souligner que si la porosité est essentielle dans le cas des conducteurs électroniques purs où l'oxygène doit absolument entrer en contact avec l'interface cathode/électrolyte pour que la réduction de l'oxygène puisse avoir lieu, ce paramètre pourrait être moins déterminant dans le cas des MIEC, les ions  $\text{O}^{2-}$  étant diffusés à travers la couche cathodique jusqu'à l'électrolyte. Une performance optimale a été démontrée pour LSCF pour une poudre présentant une plus faible taille de particules et une faible température de frittage, les différences observées en fonction de ces deux paramètres étant exacerbées à basse température [26]. Enfin, la température de frittage choisie doit être suffisamment élevée pour permettre de créer un réseau de percolation des grains (indispensable pour les propriétés de transport) mais également suffisamment faible pour limiter la croissance des grains (ce qui affecterait le contact à l'interface cathode/électrolyte et réduirait la surface spécifique et la porosité) et l'apparition de phases isolantes à l'interface [19, 26].

Il est également nécessaire de prendre en compte la stabilité de la microstructure, en termes de cyclage thermique et de durée de vie à haute température ; il est ainsi courant d'observer une modification des propriétés des électrodes lors des premiers cycles de fonctionnement en température et sous courant. La microstructure de la cathode (notamment sa porosité) et les propriétés d'interface ne sont pas statiques ni figées (en fonction d'une certaine méthode de synthèse ou de mise en forme, par exemple) mais changent de manière dynamique en conditions de fonctionnement (ou sous polarisation), il est donc essentiel de prendre également en compte ces évolutions [66]. Il faut se poser la question de la stabilité des différentes microstructures proposées.

Enfin il faut ici souligner que le contrôle des paramètres micro et macrostructuraux de la cathode est d'autant plus essentiel que la température de fonctionnement de ces dispositifs diminue. En effet à 900-1000 °C, le bénéfice offert par une amélioration de l'activité électrocatalytique de la cathode est négligeable. A l'inverse, pour des températures proches de 600 °C, les améliorations apportées par les procédés précédemment décrits deviennent réellement significatives [19, 26, 64, 65]. Notons également qu'il est quasiment impossible de faire varier un seul paramètre microstructural à la fois, ce qui peut rendre difficiles les comparaisons des différents travaux reportés.

## VI. Conclusion

Le principe de fonctionnement d'une pile SOFC, les matériaux classiquement utilisés et les propriétés du matériau  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  sur lequel une partie de nos études portera ont été présentés. La discussion portant sur les relations microstructure/propriétés montrent l'intérêt d'un contrôle précis des propriétés de la poudre en raison de leur influence sur les propriétés électrochimiques.

Quels que soient les matériaux étudiés, la réaction de réduction de l'oxygène à la cathode est complexe, les différentes étapes et mécanismes impliqués (selon les propriétés du matériau de cathode) sont toujours controversés malgré les nombreux travaux et modèles développés : comparaison mécanismes de réduction de l'oxygène pour LSM et LSCF [13], importance des paramètres d'échange de surface ( $k$ ) et de diffusion de l'oxygène ( $D^*$ ) [2, 68], rôle du point de triple contact gaz/cathode/électrolyte (« Triple Phase Boundary ») [36], modélisation des cathodes composites [69, 70, 71]).

Dans l'optique d'une approche globale, le matériau de cathode ici choisi a fait auparavant l'objet de recherches afin de déterminer ses propriétés intrinsèques [1]. Les travaux présentés par la suite sont consacrés à la synthèse de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  par deux méthodes originales et innovantes (chimie en milieux fluides supercritiques et voie pyrosol) qui permettent un contrôle poussé des propriétés de la poudre dans le but d'obtenir de nouvelles microstructures et d'étudier ensuite leur influence sur les propriétés électrochimiques du matériau de cathode.

## Sommaire

### 1.2 Synthèse de $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ en milieux fluides supercritiques

<b>I. Introduction à la chimie en milieux fluides supercritiques .....</b>	<b>29</b>
<b>II. Intérêt des milieux eau/alcool pour la synthèse de nanomatériaux en milieux fluides supercritiques .....</b>	<b>31</b>
<b>III. Mode opératoire .....</b>	<b>34</b>
<b>IV. Résultats .....</b>	<b>37</b>
1. Synthèse dans l'eau .....	38
2. Etude des réactions en milieu alcool/eau .....	41
2.1. Influence du rapport molaire éthanol/eau .....	41
2.2. Influence de la nature de l'alcool .....	44
2.3. Conclusions .....	45
3. Synthèse en milieu éthanol/eau 90/10 supercritique .....	45
4. Conclusions .....	50
<b>V. Traitements thermiques des poudres .....</b>	<b>51</b>
1. Traitement thermique du mélange d'hydroxydes synthétisé dans l'eau .....	52
2. Traitement thermique du précurseur Nd-Ni synthétisé en milieu éthanol/eau 90/10... 53	
3. Conclusions .....	56
<b>VI. Discussion .....</b>	<b>57</b>
1. Décomposition thermique des précurseurs acétates .....	57
2. Synthèse à partir de précurseurs nitrates .....	61
3. Réflexions sur la structure de la phase quadratique de néodyme synthétisée en milieu supercritique éthanol/eau 90/10 à 290 °C .....	65
<b>VII. Conclusion .....</b>	<b>68</b>

## 1.2 Synthèse de $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ en milieux fluides supercritiques

### I. Introduction à la chimie en milieux fluides supercritiques

Un fluide supercritique est un solvant considéré dans des conditions particulières de pression et température, c'est-à-dire au dessus de  $p_c$  et  $T_c$  (Figure 1.2.1). Les milieux fluides supercritiques présentent des propriétés uniques et ajustables continuellement des propriétés du liquide vers celles du gaz par de simples variations de pression et de température. Un fluide supercritique est un milieu homogène et monophasique associant une diffusivité et viscosité proches de celles du gaz à une masse volumique (et pouvoir solvant) proche du liquide (Tableau 1.2.1) ; de plus la tension de surface est nulle.

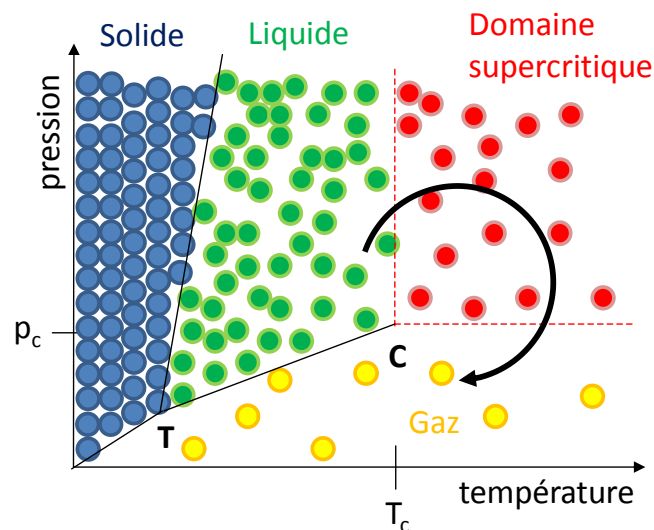


Figure 1.2.1 : Représentation schématique du diagramme de phase pression-température d'un corps pur.

Tableau 1.2.1 : Propriétés physico-chimiques des milieux fluides supercritiques.

	Liquide	Fluide supercritique	Gaz
Masse volumique $\rho$ ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	1	0,1 - 1	$10^{-3}$
Viscosité dynamique $\eta$ (Pa.s)	$10^{-3}$	$10^{-5}$ - $10^{-4}$	$10^{-5}$
Diffusivité $D$ ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )	$10^{-5}$	$10^{-4}$ - $10^{-3}$	$10^{-1}$

Depuis une quinzaine d'années, les milieux fluides supercritiques sont utilisés pour l'élaboration de matériaux. Les fluides les plus couramment utilisés pour élaborer des

matériaux ainsi que leurs coordonnées critiques sont présentés dans le [Tableau 1.2.2](#). Les propriétés du solvant sont contrôlées par la pression et la température ; ces propriétés uniques en font un milieu de choix pour effectuer des réactions chimiques. L'élaboration de matériaux en milieux fluides supercritiques repose principalement sur 2 étapes : une réaction chimique (ou une transformation physique) induisant une sursaturation dans le milieu à l'origine des processus de germination et croissance de particules (ou précipitation). Nous nous intéresserons ici uniquement à l'élaboration de matériaux à partir d'une réaction chimique.

Tableau 1.2.2 : Coordonnées critiques des fluides les plus utilisés pour la synthèse de matériaux.

Fluides	$T_c$ (°C)	$p_c$ (MPa)	$\rho_c$ (g.cm <sup>-3</sup> )
H <sub>2</sub> O	374,1	22,10	0,317
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	243,1	6,39	0,280
CH <sub>3</sub> OH	240	7,95	0,275
CO <sub>2</sub>	31,0	7,29	0,468
NH <sub>3</sub>	132,4	11,29	0,235
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	234,7	3,03	0,233

La synthèse de matériaux inorganiques en milieux fluides supercritiques permet, à travers l'ajustement des propriétés thermodynamiques du milieu et des cinétiques des réactions mises en jeu, le contrôle de la taille, de la morphologie, de la structure et de la composition du matériau [72, 73]. Quatre types de réactions chimiques, inspirées de la chimie en solution, sont principalement utilisés :

- réaction solvothermale : le fluide utilisé joue le rôle de solvant et de réactif (lorsque le solvant est l'eau, on parle de synthèse hydrothermale). La réaction se déroule en deux étapes : hydrolyse du précurseur suivie d'une déshydratation.
- réaction de thermolyse : décomposition thermique de précurseurs métalliques.
- réaction d'oxydo-réduction : l'hydrogène est un agent réducteur essentiellement utilisé pour la synthèse de métaux, l'oxygène (peroxyde d'hydrogène) est utilisé pour contrôler le degré d'oxydation des éléments étudiés.
- réaction sol-gel : elle se déroule en 2 étapes : hydrolyse des précurseurs suivie d'une réaction de condensation.

Les précurseurs utilisés sont généralement des précurseurs métalliques et des sels. D'une manière générale, quel que soit le type de réaction mis en œuvre, la sursaturation dans le

milieu en conditions supercritiques est très importante. De ce fait, la cinétique de germination est extrêmement élevée ce qui rend ces milieux performants pour l'élaboration de nanostructures. A ce jour, l'élaboration de matériaux en milieux fluides supercritiques présente un certain nombre d'avantages bien reconnus [73] :

- voie de synthèse flexible (métaux, semi-conducteurs, oxydes, nitrures),
- poudres généralement bien cristallisées,
- nanopoudres avec une importante surface spécifique,
- possibilité d'élaborer des matériaux hybrides organiques/inorganiques,
- nanostructuration des matériaux en surface et en volume.

## II. Intérêt des milieux eau/alcool pour la synthèse de nanomatériaux en milieux fluides supercritiques

Au cours des 15 dernières années, un effort de recherche considérable s'est porté sur la synthèse de matériaux (et en particulier d'oxydes) en milieux fluides supercritiques. La majorité de ces travaux concerne la synthèse d'oxydes en eau supercritique à partir de sels métalliques (principalement des nitrates) [74] ou d'acétates [75]. La réaction mise en jeu est une réaction hydrothermale. Cependant, peu d'études ont été consacrées à la synthèse de nanomatériaux en alcool ou mélange alcool/eau supercritique. Nous proposons une étude bibliographique focalisée sur l'intérêt des milieux eau/alcool pour la synthèse de nanomatériaux en milieux fluides supercritiques. Nous avons choisi d'utiliser ce mélange réactionnel en raison des potentialités offertes sur la base de récents travaux menés à l'ICMCB et des faibles connaissances de la réactivité chimique dans ces milieux.

Parmi les quelques travaux poursuivis, on peut citer ceux de l'ICMCB sur la synthèse en mode continu du matériau de structure perovskite  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  (BST,  $0 \leq x \leq 1$ ) en milieu éthanol/eau supercritique à 380 °C et 26 MPa [76, 77], basée notamment sur les travaux de Bocquet et al. en isopropanol supercritique [78]. Les isopropoxydes de barium et de titane sont dissous dans l'éthanol absolu puis injectés dans le réacteur et mélangés avec de l'eau préchauffée. Dans l'éthanol pur, la phase majoritaire est  $\text{BaCO}_3$ . L'ajout d'eau favorise progressivement la cristallisation de la phase  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  pour les rapports molaires éthanol/eau 95/5, 70/30 et 28/72 (Figure 1.2.2). Un contrôle fin de la stœchiométrie cationique a permis de synthétiser toute la solution solide BST, de  $\text{BaTiO}_3$  ( $x=0$ ) à  $\text{SrTiO}_3$  ( $x=1$ ). Les meilleurs résultats (taille de particule de 20-40 nm, matériau hautement cristallisé (>90%)) ont

été obtenus pour le mélange 28/72. Le rôle de l'éthanol en tant que solvant est essentiel car les alkoxydes utilisés réagissent dès leur contact avec l'eau (la réaction d'hydrolyse est instantanée), cependant l'ajout d'eau se montre indispensable à la cristallisation de l'oxyde  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ . Ces résultats sur l'étude de l'élaboration de BST sont en partie à l'origine de ces travaux de thèse du fait de la similarité des structures de type perovskite et  $\text{A}_2\text{MO}_4$ . Le mélange éthanol/eau 28/72 a également été utilisé, par exemple, pour la synthèse (à 250 °C, 10 MPa) de la boémite  $\text{AlOOH}$  à partir de l'acétylacétonate d'aluminium ( $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ ) [79].

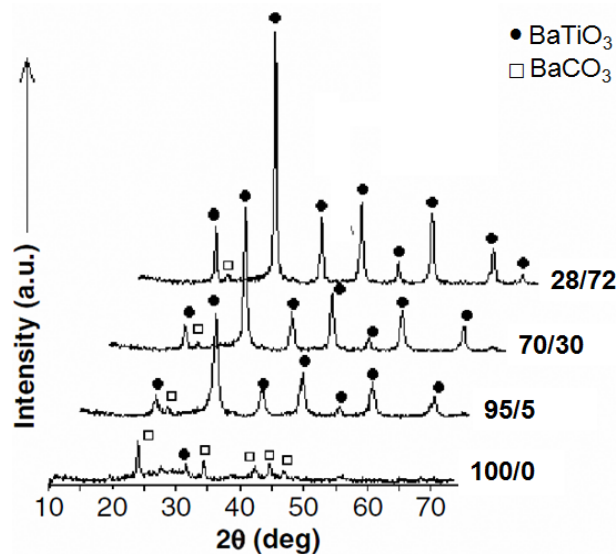


Figure 1.2.2 : Diffractogrammes RX montrant l'influence du rapport molaire éthanol/eau pour la synthèse de  $\text{BaTiO}_3$ . Les diffractogrammes sont décalés en  $2\theta$  pour plus de clarté (adapté de [77]).

Cabañas et al. ont synthétisé en mode continu le matériau YAG (yttrium aluminium garnet,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) en milieu éthanol/eau (385 °C, 24 MPa, rapport molaire EtOH/ $\text{H}_2\text{O}$  8/92 à 13/87) à partir de l'acétylacétonate d'aluminium et de l'acétate d'yttrium ou des nitrates correspondants précipités par ajout de  $\text{NH}_4\text{OH}$  et redissous dans l'acide acétique pour former les acétates. La synthèse en mode continu en milieu alcool/eau associe des temps de réaction extrêmement courts à des températures de réaction modérées : par exemple YAG, oxyde très réfractaire (obtenu généralement à haute température (1600 °C) pour des temps de synthèse longs (10 h)) cristallise dans le milieu éthanol/eau à partir de 260 °C. Le taux d'alcool n'influence pas la nature de la phase cristallisée, dans tous les cas, YAG est la phase majoritaire. Cependant, la taille de grains (DRX) et la taille de particules (MET) sont plus importantes pour un taux d'alcool élevé, la morphologie est également plus régulière [80]. Des travaux précédents reportent la synthèse de ce matériau en mode fermé en milieu éthanol/eau (290 °C, 10 MPa, 1,5 h) [81], ou dans le 1,4 butanediol (300 °C, 5 MPa) [82] ; la synthèse hydrothermale en continu en eau supercritique à partir d'un mélange de nitrates et

d'hydroxyde de potassium requiert des temps de réaction bien plus courts (quelques secondes) mais des conditions expérimentales plus drastiques (400 °C, 30 MPa) [83].

Iversen et al. ont reporté la synthèse en mode continu de nanoparticules d'oxydes simples  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$  en isopropanol supercritique. Des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  de 10-20 nm, cristallisées sous la forme anatase, ont été obtenues de 230 °C à 430 °C (pression d'environ 30 MPa). L'ajout d'une faible quantité d'eau est nécessaire à l'hydrolyse du précurseur choisi, l'isopropoxyde de titane [84]. Des nanoparticules de  $\text{ZrO}_2$  de 4-7 nm ont été synthétisées à partir de l'acétate de zirconium dans l'eau ou de l'éthoxyde de zirconium dans l'isopropanol. La cristallisation est observée à partir de 300 °C en eau et 400 °C en isopropanol (pression 10-45 MPa) ; cette différence est certainement liée à la nature des précurseurs utilisés qu'à l'influence du solvant et de ses coordonnées critiques. L'effet du solvant est primordial sur l'agglomération des particules, qui sont bien dispersées pour les synthèses en eau et regroupées en agrégats jusqu'à 500 nm en isopropanol [85].

Le milieu éthanol/eau a également été utilisé pour la synthèse de nanoparticules métalliques telles que Pt ou Rh, en mode continu entre 200 °C et 260 °C à 25 MPa en eau, éthanol et mélange éthanol/eau 24/76 en présence d'un polymère (poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone), PVP). Une plus fine distribution en taille de particule est obtenue dans l'éthanol pur [86].

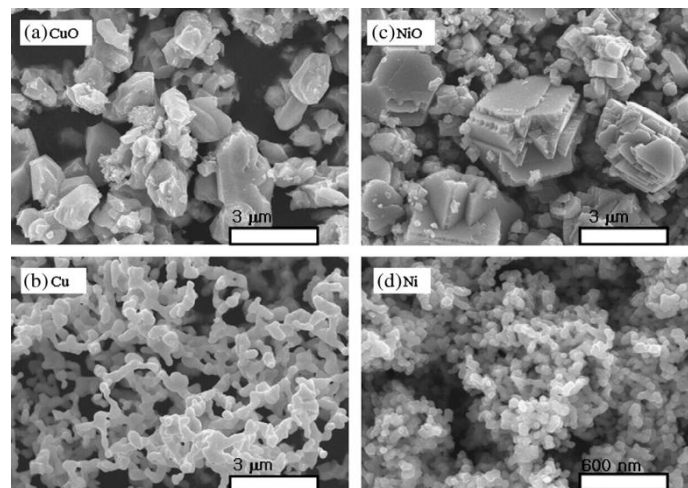


Figure 1.2.3 : Clichés MEB de particules synthétisées à 400 °C et 30 MPa à partir de précurseurs nitrates en eau supercritique (a. et c.) et en méthanol supercritique (b. et d.) [87].

Kim et al. ont reporté la synthèse en mode fermé de particules métalliques de Cu, Ni et Ag en éthanol et méthanol supercritiques à 400 °C et 30 MPa à partir des nitrates correspondants [87]. La taille et morphologie des particules métalliques diffèrent suivant leur nature chimique ; la morphologie est également influencée par la nature de l'alcool mis en jeu. Des



synthèses identiques en eau supercritique conduisent à la formation des oxydes, ce qui démontre que les alcools utilisés jouent à la fois le rôle de solvant et de réducteur (Figure 1.2.3).

En résumé, l'intérêt du mélange eau/alcool est d'abaisser les coordonnées critiques du mélange par rapport à l'eau ( $T_{c \text{ EtOH}} = 243,1 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p_{c \text{ EtOH}} = 6,39 \text{ MPa}$ ,  $T_{c \text{ H}_2\text{O}} = 374,1 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p_{c \text{ H}_2\text{O}} = 22,10 \text{ MPa}$ ), rendant possible la synthèse de nanoparticules d'oxydes cristallisés à des températures modérées [76, 77, 80, 84]. L'utilisation de ces milieux permet également la réalisation de réactions de type sol-gel en milieu supercritique à partir de précurseurs alkoxydes [76, 77, 84, 85]. De plus il faut souligner que l'introduction d'alcool dans le milieu peut également modifier les propriétés physico-chimiques du matériau élaboré, comme la morphologie [80, 85], la taille et la dispersion en taille des particules [80, 85, 86]. Enfin l'éthanol peut servir d'agent réducteur pour la formation de particules métalliques et d'agent fonctionnalisant afin de limiter l'aggrégation des nanoparticules produites [86, 87].

L'exploration des propriétés thermophysiques des mélanges supercritiques alcool/eau est encore réduite. La détermination expérimentale précise et complète des coordonnées critiques des mélanges éthanol/eau a été reportée il y a seulement 2 ans (Figure 1.2.4).

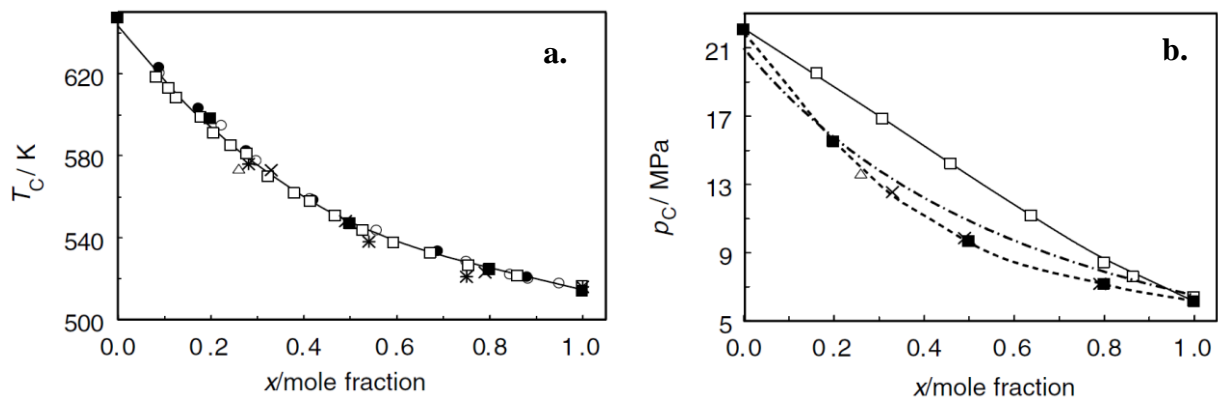


Figure 1.2.4 : Evolution de la température critique (a) et de la pression critique (b) de mélanges EtOH/H<sub>2</sub>O en fonction de la fraction molaire x en EtOH [88]. Les symboles reportent à différentes publications, voir référence [88].

Nous allons maintenant présenter notre étude en mélange éthanol/eau, appliquée au matériau de cathode pour SOFC  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ .

### III. Mode opératoire

La synthèse est effectuée en mode continu permettant un contrôle optimal des paramètres expérimentaux. Un schéma du montage expérimental est proposé en Figure 1.2.5. La solution

de précurseurs est injectée en continu dans le réacteur tubulaire via une pompe haute pression. Le débit de la solution, contrôlé par la pompe haute pression, est compris entre  $50 \text{ ml.h}^{-1}$  et  $200 \text{ ml.h}^{-1}$ . La solution de précurseur est injectée, sans préchauffage, dans le réacteur. Le réacteur est chauffé grâce à un élément chauffant céramique (pour  $T \leq 300 \text{ }^\circ\text{C}$  la température est relevée grâce à un thermocouple de type K en contact avec le fluide à la sortie du réacteur, pour  $T \geq 300 \text{ }^\circ\text{C}$ , la température est relevée grâce à un thermocouple de type K en contact avec l'extérieur du tube inconel en sortie de réacteur). En sortie du réacteur, le fluide passe à travers un filtre afin de récupérer la poudre produite. Le filtre est plongé dans un bain de glace afin de stopper la croissance des particules collectées et de minimiser leur agrégation. La pression est régulée, indépendamment de la température, par une vanne micrométrique située en fin de montage ; dans les conditions expérimentales choisies la pression est réglée à  $\pm 0,5 \text{ MPa}$ .

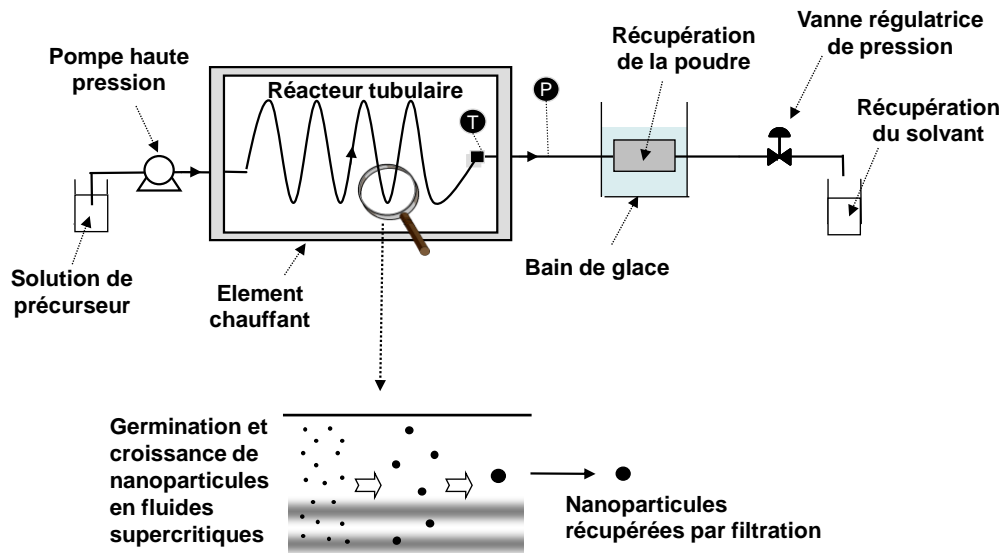


Figure 1.2.5 : Représentation schématique du montage expérimental utilisé pour la synthèse de nanoparticules d'oxydes en mélange supercritique éthanol/eau (adapté de [89]).

Les tubes et éléments de connexion sont en acier inoxydable 316 SS 1/8" (diamètre interne 1,32 mm). La longueur du réacteur est de 6 m pour un volume de 8,2 ml. Lorsque la température de réaction est supérieure à  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , le réacteur utilisé est en inconel 625 (alliage à base de Ni), l'acier inox 316SS perdant ses propriétés mécaniques au-delà de  $420 \text{ }^\circ\text{C}$  (les dimensions du réacteur sont identiques).

Le temps de séjour est le temps durant lequel le fluide se trouve dans le réacteur en conditions supercritiques. En mode continu, il dépend du volume du réacteur ainsi que du débit d'injection mais aussi de la masse volumique du fluide (donc de la pression et

température). Il est typiquement de l'ordre de la minute. Il peut être calculé par la formule suivante :

$$t_s = V_{\text{réac}} \cdot \rho_{\text{fluide}} / d_{\text{mass}} \quad (1.2.1)$$

où  $t_s$  est le temps de séjour (en s),  $V_{\text{réac}}$  le volume du réacteur tubulaire (en  $\text{cm}^3$ ),  $\rho_{\text{fluide}}$  la masse volumique du fluide dans les conditions de pression et température de la réaction (en  $\text{g.cm}^{-3}$ ) et  $d_{\text{mass}}$  le débit massique de la solution de précurseur (en  $\text{g.s}^{-1}$ ).

Le contrôle des paramètres expérimentaux décrits ci-dessus permet de jouer sur les caractéristiques du matériau synthétisé (taille, morphologie, structure et composition).

Le premier paramètre important est le choix conjoint de la nature des précurseurs métalliques et du solvant. Les solvants les plus utilisés sont l'eau, le dioxyde de carbone, l'éthanol, le méthanol, l'isopropanol ou un mélange de ces derniers. Leur choix repose principalement sur : 1) la réaction chimique envisagée en rapport avec le matériau désiré et 2) la solubilité des précurseurs dans le solvant. Les précurseurs sélectionnés sont les acétates de néodyme ( $\text{Nd}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 99,9%, Sigma-Aldrich) et de nickel ( $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 99%, Alfa Aesar) ainsi que les nitrates correspondants ( $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99,9%, Sigma-Aldrich et  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 95%, Sigma Aldrich). La concentration des réactifs influence essentiellement la taille et la morphologie des particules obtenues, une faible concentration conduisant généralement à de plus faibles tailles de particules. Les concentrations finales dans la solution injectée sont comprises entre  $5 \cdot 10^{-4}$  M et  $10^{-2}$  M (typiquement  $[\text{Nd}] = 5 \cdot 10^{-3}$  M et  $[\text{Ni}] = 2,5 \cdot 10^{-3}$  M). Les précurseurs métalliques ont été dissous en proportions stœchiométriques (Nd:Ni=2:1) dans un minimum d'eau puis le volume de la solution de précurseurs est ajusté pour atteindre la concentration désirée. Le cas échéant l'éthanol est ajouté quelques minutes avant le début de la réaction. Cette précaution permet d'éviter la précipitation des précurseurs, les acétates de Nd et Ni étant très solubles dans l'eau mais peu solubles dans l'éthanol. De part les résultats antérieurs obtenus au laboratoire et pour améliorer la compréhension de la réactivité chimique et de la germination-croissance, nous avons choisi d'étudier la transformation de ces précurseurs dans les mélanges éthanol/eau à différents ratios.

La pression permet de faire varier la masse volumique du milieu supercritique dont dépendent directement la solubilité des précurseurs et la sursaturation du milieu. Elle a été fixée à 23 MPa pour les synthèses en eau afin d'être au-dessus de la pression critique

( $p_c=22,1$  MPa) et 20 MPa pour les synthèses en éthanol et mélanges éthanol/eau (pression supérieure à la pression critique des mélanges concernés).

La température influe sur la solubilité mais aussi sur la cinétique des réactions chimiques mises en œuvre et le processus de germination-croissance. La température de la réaction a été ajustée entre 290 °C et 500 °C (température maximale permise par le système de chauffage et les matériaux utilisés).

Enfin le temps de séjour est un paramètre expérimental dépendant en partie des précédents. D'une manière générale, la taille des particules ainsi que leur cristallinité augmentent avec le temps de séjour. Pour la majorité des synthèses effectuées, le temps de séjour est compris entre 1 min et 2 min.

#### IV. Résultats

Tableau 1.2.3 : Conditions expérimentales des synthèses de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  à partir de précurseurs acétates en milieux fluides supercritiques.

Solvant	Rapport molaire	Température pression	Phases cristallisées	Type de morphologie
Eau	-	290 °C 20 MPa	$\text{Nd}(\text{OH})_3 + \text{Ni}(\text{OH})_2$	Bâtonnets / aiguilles
		500 °C 23 MPa	$\text{Nd}(\text{OH})_3 + \text{NdOHCO}_3$	
Ethanol/eau	25/75	290 °C 20 MPa	$\text{Nd}(\text{OH})_3 + \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{NdOHCO}_3$	Bâtonnets + plaquettes
	50/50	290 °C 20 MPa	$\text{Nd}(\text{OH})_3 + \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{NdOHCO}_3$	
	75/25	290 °C 20 MPa	précurseur mixte + $\text{Nd}(\text{OH})_3 + \text{NdOHCO}_3$	Plaquettes + nanoparticules
	90/10	290 °C 20 MPa	précurseur mixte	
		500 °C 20 MPa	$\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (hexagonal + monoclinique) + précurseur mixte	
Isopropanol/eau	15/85	290 °C 20 MPa	$\text{Nd}(\text{OH})_3 + \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{NdOHCO}_3$	Bâtonnets / aiguilles
	25/75	290 °C 20 MPa	$\text{Nd}(\text{OH})_3 + \text{Ni}(\text{OH})_2$	
	50/50	290 °C 20 MPa	$\text{Nd}(\text{OH})_3 + \text{Ni}(\text{OH})_2$	
	80/20	290 °C 20 MPa	précurseur mixte + $\text{Nd}(\text{OH})_3$	Plaquettes + nanoparticules
	90/10	290 °C 20 MPa	précurseur mixte + $\text{Nd}(\text{OH})_3$	

Les résultats présentés ci-après sont classés en fonction de la nature du solvant et de la température de réaction. Les conditions expérimentales des synthèses effectuées sont présentées dans le [Tableau 1.2.3](#).

### 1. Synthèse dans l'eau

Des synthèses de référence dans l'eau ont été conduites à 290 °C et 20 MPa en eau sous-critique ( $T_c=374$  °C,  $p_c=22,1$  MPa). Dans ces conditions, la réaction est de type hydrothermale, l'hydrolyse des précurseurs acétates conduit à la formation des hydroxydes  $\text{Nd}(\text{OH})_3$  (JCPDS 83-2035) et  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  (JCPDS 14-0117). La deuxième étape de la réaction hydrothermale (déshydratation des hydroxydes pour former les oxydes) n'a pas été observée probablement en raison de la température modérée de la synthèse par rapport à la température de décomposition des hydroxydes considérés. En effet, la déshydratation de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  synthétisé par voie hydrothermale n'est complète qu'au-delà de 340 °C, un recuit à 400 °C assurant la conversion totale de l'hydroxyde en oxyde [90], alors que la formation de l'oxyde  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  à partir de la décomposition de l'hydroxyde  $\text{Nd}(\text{OH})_3$  n'est observée qu'à partir de 600 °C [91]. On note par DRX un affinement des pics ainsi qu'une très importante augmentation de leur intensité lorsque la température de synthèse augmente de 150 °C à 290 °C. La température de la réaction contrôle son rendement ainsi que la cristallinité des hydroxydes.

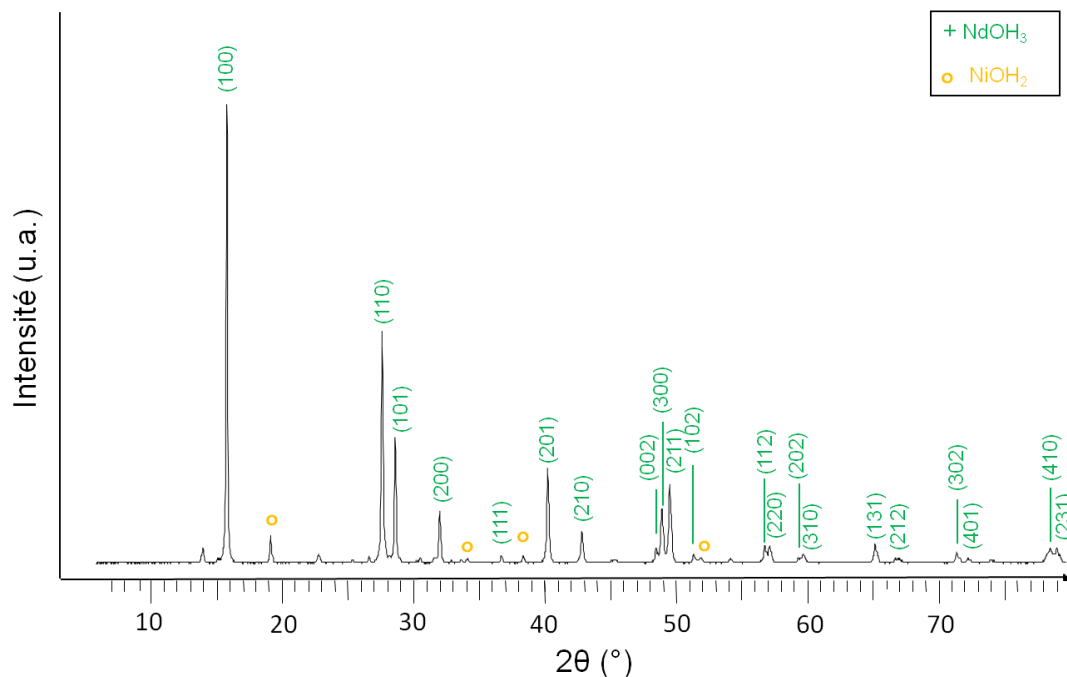


Figure 1.2.6 : Diffractogramme RX de la poudre synthétisée dans l'eau à 290 °C, 20 MPa.

La taille de cristallites de  $\text{Nd}(\text{OH})_3$ , estimée par application de la formule de Debye-Scherrer sur les pics (100), (110) et (101) est de 53 nm. L'intensité des pics de diffraction de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  est moindre par rapport à celle des pics de la phase  $\text{Nd}(\text{OH})_3$  en raison d'un faible rapport d'intensité de référence ( $I/I_c \text{Nd}(\text{OH})_3 = 7,3$  et  $I/I_c \text{Ni}(\text{OH})_2 = 1,6$ ) mais aussi d'un défaut de Ni. En effet l'analyse élémentaire des poudres par ICP (« Inductive Coupled Plasma ») montre, pour un rapport initial Nd:Ni=2, un large excès de Nd dans les poudres obtenues (Nd:Ni=5) ; à 300 °C dans l'eau, la décomposition de l'acétate de néodyme est plus complète que celle de son homologue de nickel.

La caractérisation par MEB a été effectuée au CREMEM avec Sonia Gomez. L'analyse des poudres obtenues montre des tailles variées, allant de quelques nanomètres à plusieurs microns. Les plus grands bâtonnets semblent formés par l'agglomération de plus petites aiguilles (Figure 1.2.7). La surface spécifique est évaluée par mesure BET (Brunauer-Emmett-Teller) à  $10 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . Cette surface spécifique importante pour des objets de taille micrométrique confirme la nanostructuration des objets. Les analyses élémentaires des poudres par ICP (réalisées par Laetitia Etienne) et CHNS (analyse des éléments carbone, hydrogène, azote et soufre, réalisées par Patrick Rosa) sont cohérentes avec la formation des hydroxydes de Nd et Ni associée à un fort déficit en Ni. La quantité de carbone résiduel est inférieure à 1% massique.

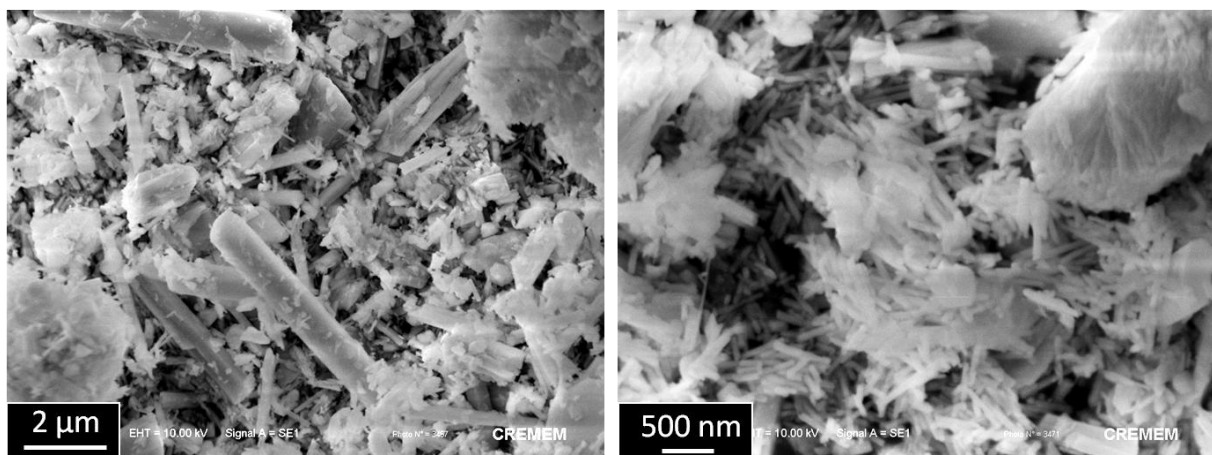


Figure 1.2.7 : Clichés MEB du mélange d'hydroxydes obtenu en eau sous-critique à 290 °C et 23 MPa.

La décomposition dans l'eau (sous-critique) à 290 °C et 20 MPa des acétates de Nd et Ni mène donc à l'obtention d'aiguilles nanométriques des hydroxydes correspondants selon la première étape du mécanisme attendu d'une réaction hydrothermale. La stœchiométrie initiale de la solution de précurseurs n'est pas conservée, les poudres synthétisées présentent un large excès en Nd.

La température de synthèse modérée (290 °C) ainsi qu'un faible temps de séjour (de l'ordre de la minute) ne permettent pas de synthétiser directement le matériau de cathode  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . Le montage expérimental a donc été adapté afin de permettre la synthèse de matériaux à plus haute température (i.e. 500 °C). Un élément chauffant céramique a été conçu afin d'assurer un chauffage uniforme et efficace du fluide circulant dans le réacteur tubulaire.

La température de la réaction a une influence importante sur la masse volumique du milieu réactionnel et par conséquent sur le temps de séjour qui en est directement proportionnel. La masse volumique de l'eau diminue grandement (de  $0,7577 \text{ g.cm}^{-3}$  à  $0,0805 \text{ g.cm}^{-3}$ ) quand la température augmente de 290 °C (domaine liquide) à 500 °C (domaine supercritique) pour une pression de 23 MPa (Figure 1.2.8).

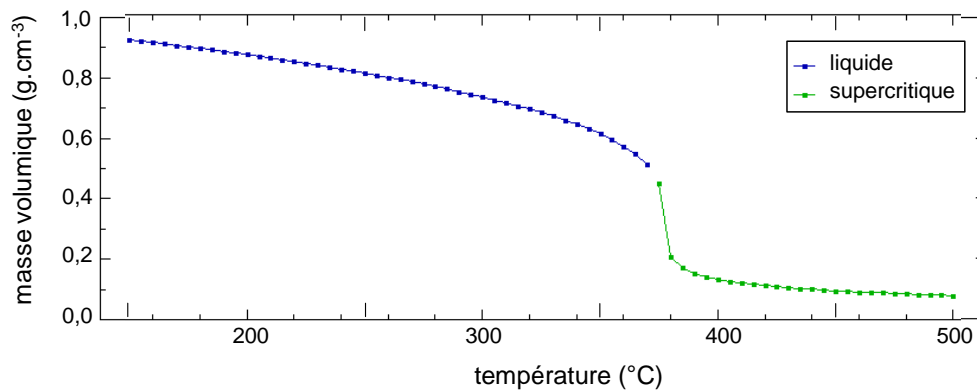


Figure 1.2.8 : Evolution de la masse volumique de l'eau entre 150 °C et 500 °C pour une pression de 23 MPa [92].

La diminution de la masse volumique de l'eau d'un ordre de grandeur entraîne la diminution du temps de séjour. Le temps de séjour diminue de 112 s à 290 °C à 10 s à 500 °C. L'augmentation de la température de la réaction associée à la chute drastique du temps de séjour des poudres entraîne relativement peu de changements du point de vue des phases formées ; on retrouve la phase  $\text{Nd}(\text{OH})_3$  mais aussi la phase minoritaire  $\text{Nd}(\text{OH})\text{CO}_3$  (ainsi que quelques pics mineurs non identifiés).

L'observation de cette poudre par MEB (Figure 1.2.9) met en évidence une similitude avec la morphologie observée pour une température de réaction de 290 °C (voir Figure 1.2.7). Elle est constituée d'aiguilles dont la taille varie de quelques dizaines de nanomètres à environ  $1 \mu\text{m}$  ; dans l'ensemble les aiguilles apparaissent plus homogènes en taille que pour la synthèse à température modérée.

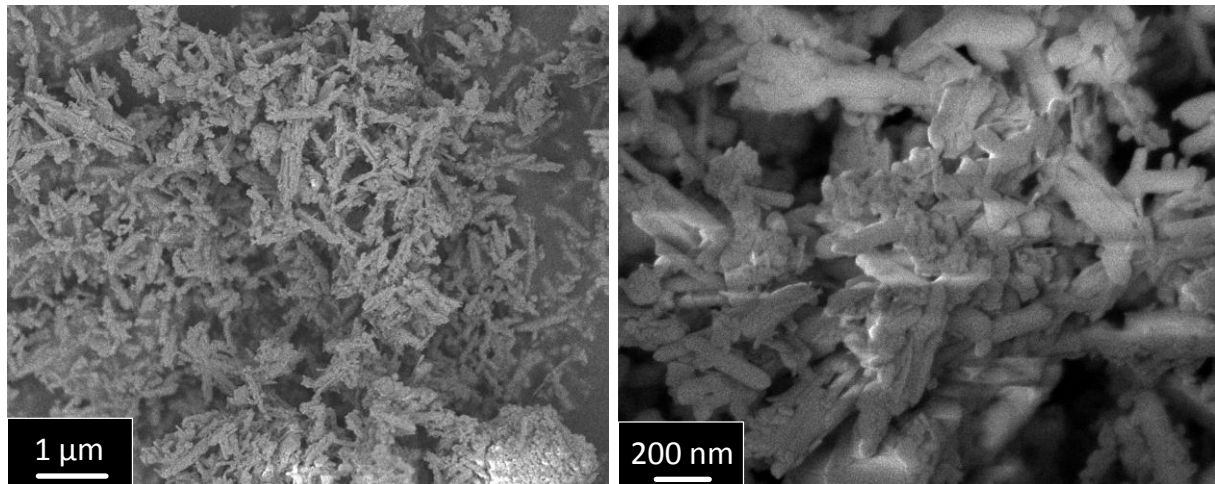


Figure 1.2.9 : Clichés MEB de la poudre synthétisée en eau supercritique à 500 °C (23 MPa).

La synthèse en eau, que ce soit à 290 °C, 20 MPa (sous-critique) ou 500 °C, 23 MPa (supercritique) mène ainsi à la formation d'aiguilles d'hydroxydes de néodyme et nickel. L'augmentation de la température a pour conséquence directe la diminution du temps de réaction, à 500 °C la cristallisation des hydroxydes est effectuée pendant un temps de séjour très court de l'ordre de 10 secondes. Le même type de morphologie (formation d'aiguilles) est observé à 290 °C et 500 °C mais l'augmentation de la température semble favoriser l'uniformisation de la taille des aiguilles ; la diminution d'un ordre de grandeur du temps de séjour permet de limiter la croissance et l'agrégation des aiguilles formées.

## 2. Etude des réactions en milieu alcool/eau

Les synthèses menées dans l'eau ont servi de référence pour étudier les effets de l'ajout d'alcool dans le milieu sur la cristallographie et la morphologie des poudres synthétisées. Les résultats obtenus en milieux alcool/eau sont maintenant présentés.

### 2.1. Influence du rapport molaire éthanol/eau

Afin de préciser le rôle de l'éthanol, les synthèses ont été menées à 290 °C et 20 MPa avec différents rapports molaires éthanol/eau : 25/75 ( $T_c=307$  °C,  $p_c=14,4$  MPa), 50/50 ( $T_c=274$  °C,  $p_c=9,7$  MPa), 75/25 ( $T_c=253$  °C,  $p_c=7,6$  MPa) et 90/10 ( $T_c=248$  °C,  $p_c=6,6$  MPa). Les coordonnées critiques des différents mélanges sont extraites de la référence [88]. Les synthèses à partir des acétates de néodyme et nickel ne peuvent pas être effectuées sans ajout d'une quantité minimale d'eau en raison de leur très faible solubilité dans l'alcool. Il est important de souligner que l'éthanol commence à se décomposer dans l'eau pour des températures supérieures à 350 °C [93] ; par conséquent le mélange réactionnel est stable dans nos conditions opératoires.



La Figure 1.2.10 présente les DRX sur poudres synthétisées à 290 °C et 20 MPa pour différents rapports molaires éthanol/eau.

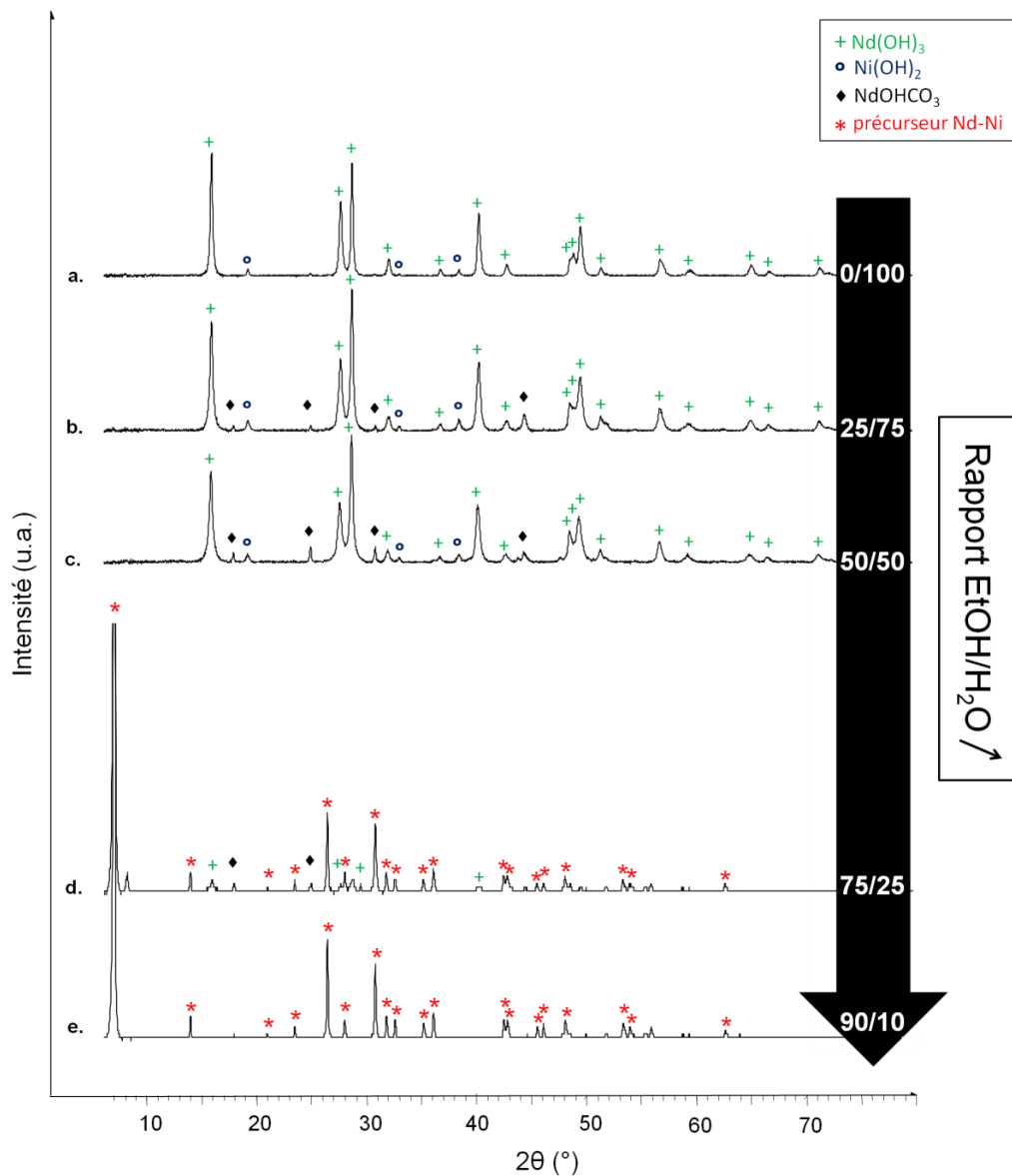


Figure 1.2.10 : DRX sur poudres synthétisées à 290 °C et 20 MPa dans l'eau pure (a.) et différents mélanges éthanol/eau : 25/75 (b.), 50/50 (c.), 75/25 (d.) et 90/10 (e.) (par souci de clarté le pic à 7,0 ° a été tronqué).

Pour les synthèses menées dans des mélanges éthanol/eau avec un taux modéré d'alcool (25/75 et 50/50), la DRX indique que les phases formées, les hydroxydes de néodyme et de nickel sont les mêmes que dans le cas de la synthèse dans l'eau, avec en plus la présence de traces de  $\text{NdOHCO}_3$  (JCPDS 70-1526) (Figure 1.2.10 a, b et c).

Au contraire, dans des mélanges éthanol/eau riches en éthanol (75/25 et 90/10), les diffractogrammes obtenus sont tout à fait différents (Figure 1.2.10d et e). Ils sont caractérisés par un série de pics de diffraction fins dont le premier est extrêmement intense et centré autour de la valeur  $2\theta=7,0^\circ$  ( $d=12,7 \text{ \AA}$ ). De toute évidence l'absence de pics de diffractions

correspondants aux hydroxydes de Nd ou Ni indique un mécanisme réactionnel différent de celui se déroulant dans l'eau (le mécanisme réactionnel en milieu supercritique riche en éthanol étant généralement la décomposition thermique des précurseurs). Pour le mélange 90/10 aucun pic de diffraction n'est identifiable, ils ne correspondent ni aux précurseurs acétates utilisés ni aux divers produits de décomposition attendus. Nous interprétons ce résultat par la formation d'une nouvelle phase issue de la décomposition des précurseurs en mélange éthanol-eau supercritique riche en éthanol. Le diffractogramme est similaire pour le mélange 75/25 à l'exception de l'addition notable des phases  $\text{Nd}(\text{OH})_3$  et  $\text{NdOHCO}_3$ .

La nature du milieu réactionnel (eau ou mélange alcool/eau) influence donc la nature des phases formées (Figure 1.2.10) mais également la morphologie des poudres obtenues. La Figure 1.2.11 présente les différentes morphologies obtenues en fonction du rapport molaire éthanol/eau de la solution de départ, de l'eau pure (0/100) au mélange éthanol/eau 90/10.

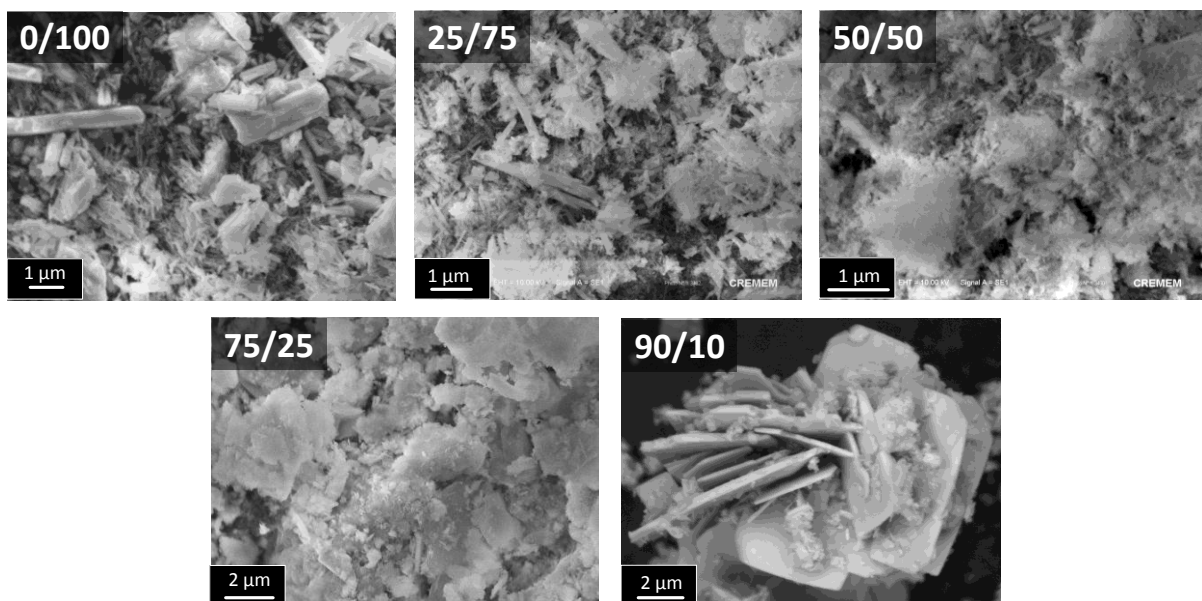


Figure 1.2.11 : Clichés MEB présentant l'évolution de la morphologie des poudres en fonction du ratio molaire éthanol/eau du milieu réactionnel.

A partir des solutions riches en eau (0/100 et 25/75), les poudres synthétisées sont constituées d'aiguilles micrométriques et nanométriques des hydroxydes de néodyme et de nickel. L'ajout d'éthanol provoque un changement de morphologie. Les aiguilles micrométriques disparaissent progressivement et sont remplacées par des plaquettes micrométriques tandis que des objets de taille nanométrique et de forme irrégulière sont toujours observés (50/50). Lorsque le mélange réactionnel est riche en éthanol (75/25 et 90/10), des plaquettes rectangulaires micrométriques et des nanoparticules dispersées à leur surface sont observées.

## 2.2. Influence de la nature de l'alcool

Dans le but de mieux comprendre le rôle joué par l'alcool, les synthèses ont ensuite été menées dans les mêmes conditions expérimentales (précurseurs acétates, 290 °C, 20 MPa) avec un autre alcool, l'isopropanol (iPrOH). Les DRX correspondants sont présentés en Figure 1.2.12.

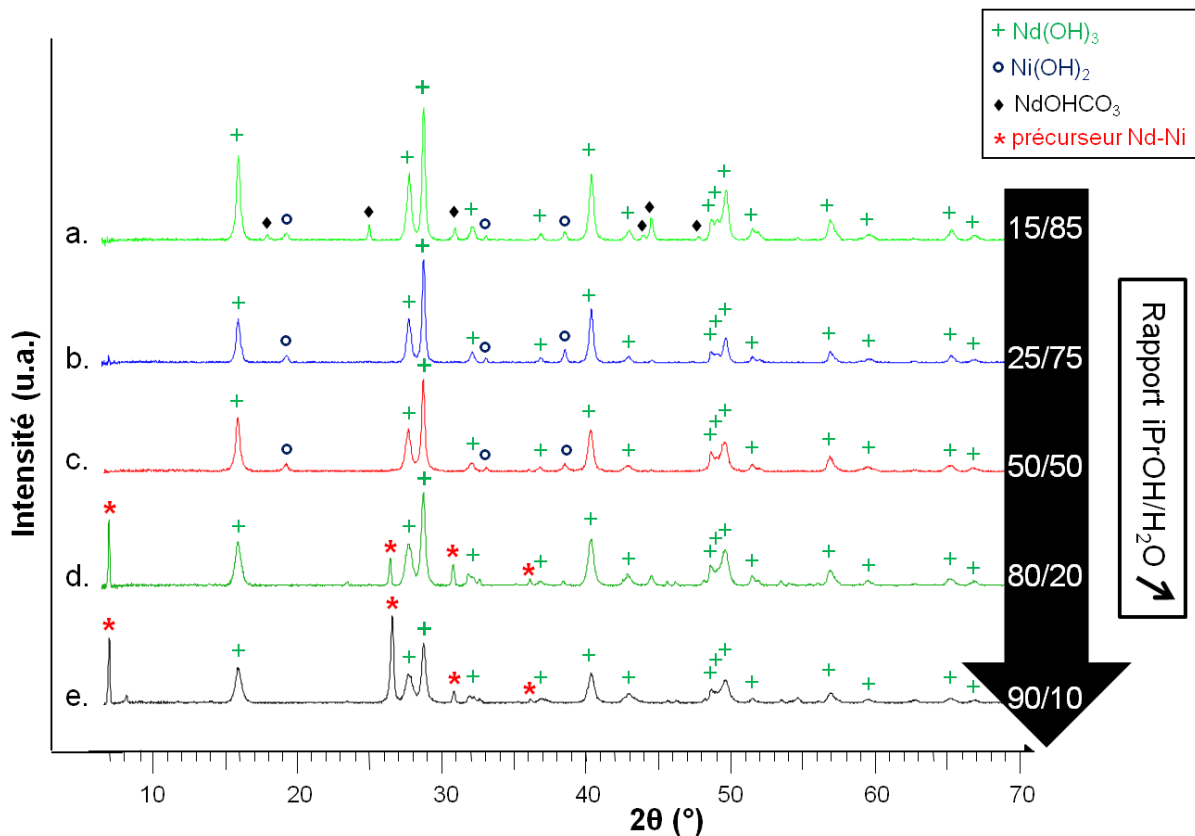


Figure 1.2.12 : DRX sur poudres synthétisées à 290 °C et 20 MPa dans différents mélanges isopropanol/eau : 15/85 (a.), 25/75 (b.), 50/50 (c.), 80/20 (d.) et 90/10 (e.).

L'hydroxyde  $\text{Nd}(\text{OH})_3$  reste la phase majoritaire pour tous les rapports molaires iPrOH/ $\text{H}_2\text{O}$  étudiés (de 15/85 à 90/10). L'hydroxyde  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  n'est observé que pour de faibles rapports iPrOH/eau (15/85-50/50), l'impureté  $\text{NdOHCO}_3$  est éventuellement présente. De même que dans le cas de l'éthanol, les diffractogrammes sont différents lorsque la proportion d'alcool devient importante (i.e. 80/20 et 90/10) ; on note l'apparition de la phase précédemment observée en milieu éthanol/eau 90/10 caractérisée par un pic très intense autour de  $2\theta=7,0^\circ$ . Cependant, contrairement au cas de l'éthanol, cette phase reste minoritaire par rapport à la formation de l'hydroxyde dans le cas de l'isopropanol. Ce résultat indique que la nature de l'alcool pourrait jouer un rôle déterminant dans la formation de la phase.

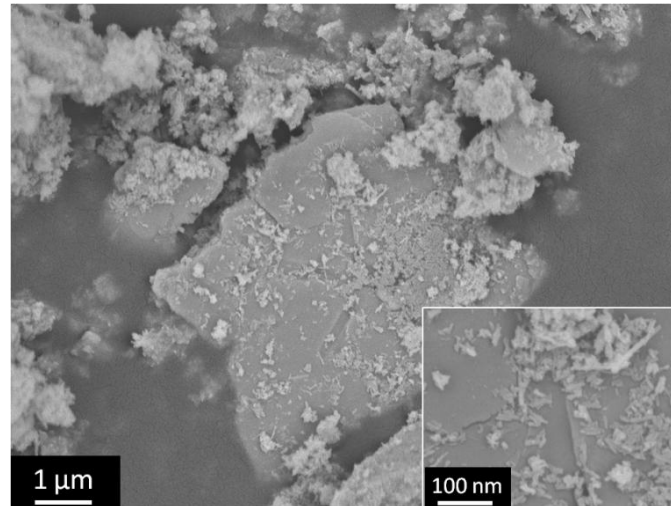


Figure 1.2.13 : Clichés MEB présentant la morphologie de la poudre synthétisée en mélange iPrOH/eau 90/10 à 290 °C et 20 MPa.

La morphologie reste cependant similaire à celle observée en milieu éthanol/eau riche en éthanol (Figure 1.2.13).

### 2.3. Conclusions

La nature du milieu réactionnel détermine le mécanisme réactionnel initié entraînant la modification de la nature cristalline des phases formées (Figure 1.2.10) mais également de la morphologie des poudres (Figure 1.2.11). De plus la nature même de l'alcool joue un rôle important au vu de la différence de résultats obtenus pour les synthèses en milieux supercritiques éthanol/eau et isopropanol/eau. Par la suite nous avons concentré nos travaux sur le milieu éthanol/eau 90/10 dans le but de mieux comprendre les mécanismes réactionnels mis en jeu dans les mélanges supercritiques éthanol/eau pouvant mener à l'obtention de matériaux originaux, distincts de ceux obtenus par voie hydrothermale.

### 3. Synthèse en milieu éthanol/eau 90/10 supercritique

Au vu des résultats obtenus pour différents rapports molaire alcool/eau, nous avons choisi d'étudier plus précisément la synthèse en milieu éthanol/eau 90/10 conduisant à la formation d'une nouvelle phase. Comme on vient de le voir, la synthèse en milieu 90/10 à 290 °C (20 MPa) conduit à la formation d'une nouvelle phase (Figure 1.2.10), les poudres adoptant une morphologie distincte de celle des matériaux obtenus dans l'eau (Figure 1.2.11).

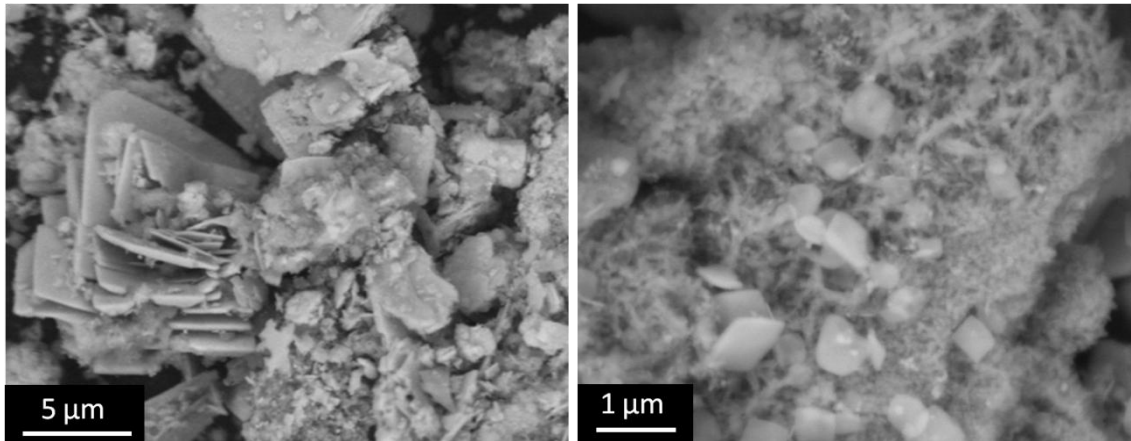


Figure 1.2.14 : Clichés MEB du matériau de Nd-Ni synthétisé en mélange éthanol/eau 90/10 à 290 °C et 20 MPa.

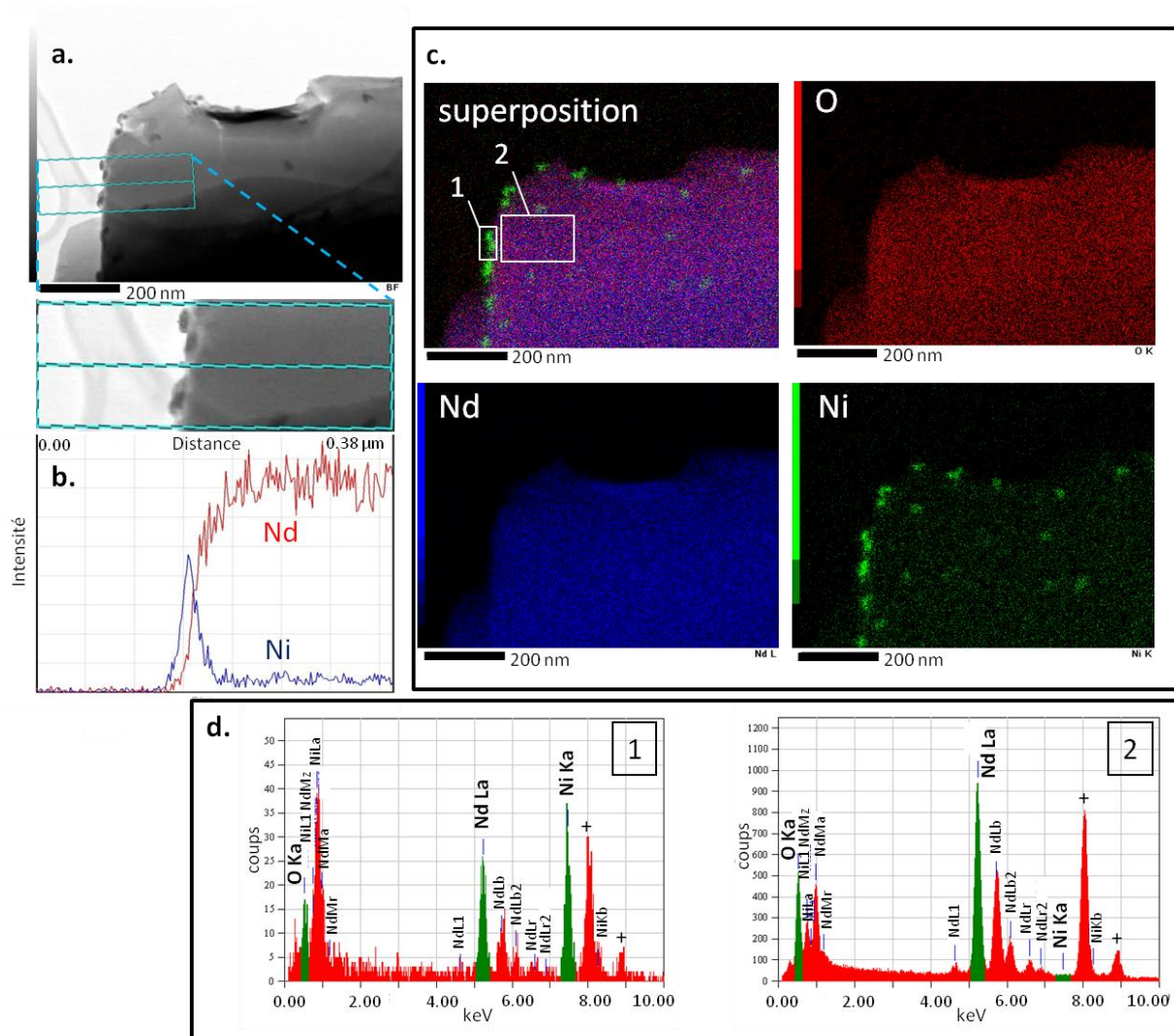


Figure 1.2.15 : Analyse par EDX-STEM du matériau synthétisé à 290 °C et 20 MPa en mélange éthanol/eau 90/10 **a.** Micrographie STEM en champ clair **b.** profil semi-quantitatif par EDX, **c.** cartographie chimique RVB (rouge=oxygène, vert=nickel, bleu=néodyme) et **d.** spectre EDX correspondant aux zones 1 et 2.

La poudre est composée de plaquettes rectangulaires micrométriques ainsi que de nanoparticules (Figure 1.2.14). Nous avons complété les analyses par microscopie du

matériau obtenu par réaction dans le mélange éthanol/eau 90/10 par une analyse chimique (EDX, analyse dispersive en énergie des rayons X) en microscopie électronique à transmission en mode balayage (STEM Scanning Transmission Electron Microscopy), microscopie électronique à transmission en mode balayage permettant d'établir la cartographie de la composition d'un échantillon (Figure 1.2.15).

L'analyse par EDX-STEM, réalisée par Mélanie Majimel, montre que ces plaquettes rectangulaires sont riches en néodyme alors que les nanoparticules à leur surface sont composées de nickel. Ces résultats de microscopie sont cohérents avec les résultats obtenus par DRX (Figure 1.2.10). Le matériau de néodyme-nickel élaboré en milieu éthanol/eau 90/10 est bien composé de deux phases, une phase cristallisée riche en néodyme et une autre riche en nickel (possiblement métallique en raison du milieu réducteur du à l'éthanol) qui sont intimement mélangées. La surface spécifique de ces poudres est estimée par BET à  $32 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  ce qui est relativement élevé, notamment par rapport à la valeur de  $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour le mélange d'hydroxydes de néodyme et nickel synthétisé en eau.

Le diffractogramme RX du produit synthétisé en milieu éthanol/eau 90/10 ne correspondant à aucune des phases répertoriées dans les bases de données JCPDS et Cambridge, nous avons utilisé le logiciel Dicvol pour déterminer les paramètres de la maille qui ont ensuite été affinés par la méthode de Le Bail grâce au logiciel Fullprof. L'affinement indique un excellent accord avec une structure quadratique de paramètres de maille  $a=b=3,9778(1) \text{ \AA}$  et  $c=12,7436(6) \text{ \AA}$  (paramètres de l'affinement  $\chi^2=2,39$ ,  $R_{\text{wp}}=15,7$ , Figure 1.2.16). L'importante valeur du paramètre  $c$  (proche de celle du matériau  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  par exemple, de structure orthorhombique avec  $a=5,374 \text{ \AA}$ ,  $b=5,457 \text{ \AA}$  et  $c=12,38 \text{ \AA}$ ) suggère une structure de type lamellaire. Les données de diffraction sur poudre (taille de cristallite d'environ 50 nm) sont insuffisantes pour déduire des hypothèses sur les positions atomiques au sein de la maille et les différents essais de recristallisation menés (augmentation du temps de réaction ou précipitation des précurseurs dans le but afin d'atteindre une taille de cristallite supérieure permettant la diffraction sur cristal) se sont avérés infructueux ; un affinement de type Rietveld n'a pu être mené. Malgré l'aide apportée par Stanislas Pechev et Jacques Darriet, nous n'avons donc pas pu aller plus loin dans la détermination de cette structure.

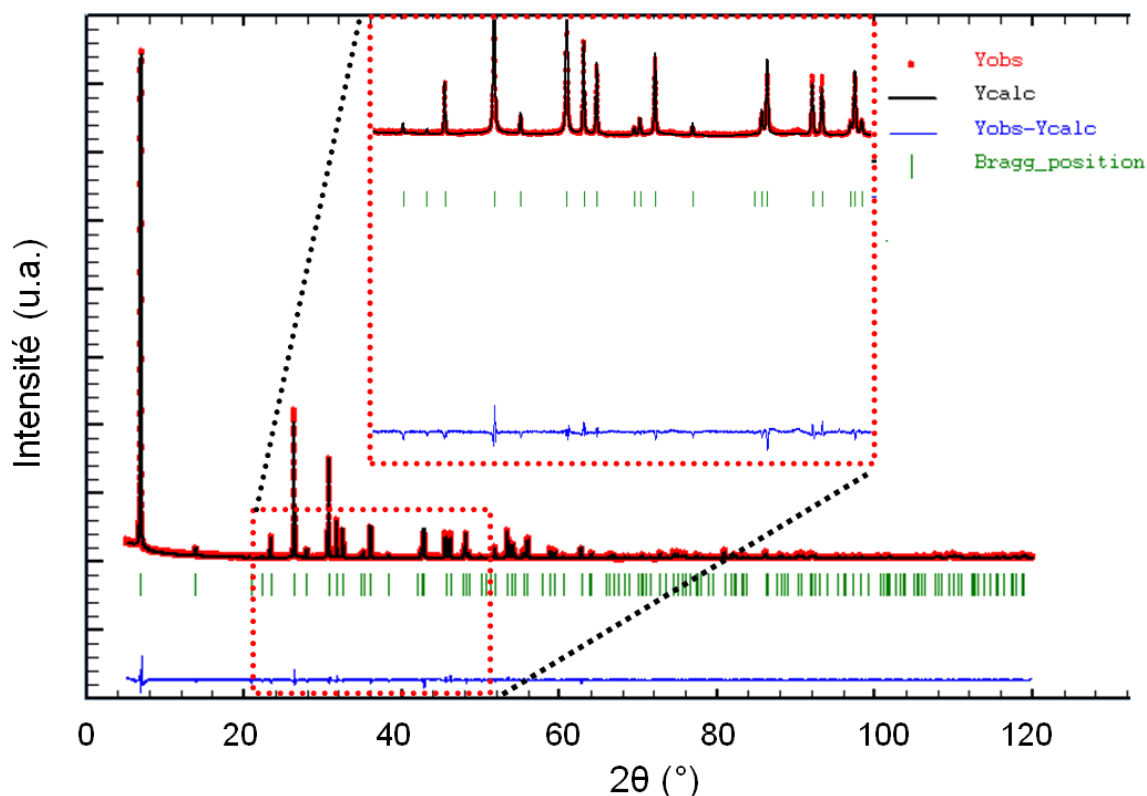


Figure 1.2.16 : Affinement du profil du diffractogramme du matériau Nd-Ni (ethanol/eau 90/10, 290 °C, 20 MPa) effectué avec le logiciel Fullprof (rouge : DRX expérimental, noir : DRX calculé, bleu : différence expérimental-calculé, vert : positions de Bragg, 129 positions indexées).

Le comportement thermique du matériau obtenu en milieu 90/10 a été étudié par analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à une analyse thermique différentielle (ATD), de la température ambiante jusqu'à 1000 °C (rampe 4 °C.min<sup>-1</sup> sous un flux d'air de 60 ml.min<sup>-1</sup>) avec l'aide de Sébastien Fourcade.

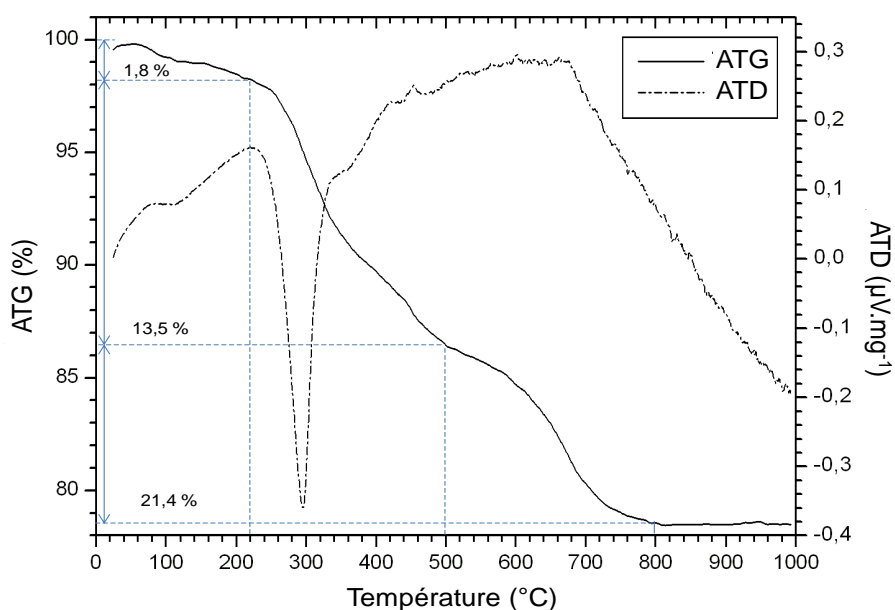


Figure 1.2.17 : Analyses couplées ATG (trait plein) et ATD (tirets) de 30 °C à 1000 °C du matériau Nd-Ni synthétisé en milieu éthanol/eau 90/10 à 290 °C et 20 MPa.

L'ATG montre 3 pertes difficiles à distinguer les unes des autres (une première perte de 1,8% entre 30 °C et 220 °C (attribuée à l'eau adsorbée), une seconde perte de 11,7% entre 220 °C et 500 °C et une perte finale de 7,9% entre 500 °C et 800 °C), l'ATD montre un pic endothermique important centré autour de 300 °C (Figure 1.2.17).

Les analyses élémentaires par ICP et CHNS ont permis de déterminer la composition du matériau qui est, en pourcentage massique : Nd: 54%, Ni: 10%, O: 28%, C: 7%, H: 1% ce qui correspond aux rapports molaires Nd: 2,0, Ni: 1,0, O: 9,4, C: 3,1, H: 5,3. La stœchiométrie cationique est donc bien contrôlée par la stœchiométrie de la solution de précurseurs acétates de rapport molaire initial Nd :Ni égal à 2. De plus la perte de masse totale observée par ATG (21,4%) est en accord avec le taux d'organiques (C, H et O en excès par rapport au matériau  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4,2}$ ) détecté par analyse élémentaire (23,5%).

La synthèse à 290 °C, 20 MPa en milieu éthanol/eau 90/10 supercritique conduit à la formation d'une phase inédite de néodyme, le matériau étant composé de Nd et Ni en proportions 2:1, le néodyme étant présent sous forme de plaquettes micrométriques sur lesquelles on trouve des nanoparticules de nickel (phase amorphe).

La température de la réaction en milieu 90/10 a ensuite été augmentée de 290 °C à 500 °C dans le but de former directement la phase  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . La masse volumique du mélange éthanol/eau 90/10 (estimée à l'aide des équations de Peng-Robinson grâce à un programme développé par Arnaud Erriguible), passe de  $0,3633 \text{ g.cm}^{-3}$  à 290 °C (20 MPa) à  $0,1435 \text{ g.cm}^{-3}$  à 500 °C (20 MPa), le temps de séjour diminuerait donc (à débit massique constant de  $0,2 \text{ g.h}^{-1}$ ) de 54 s à 21 s pour une telle augmentation de la température de réaction. Cependant le débit massique beaucoup plus faible observé pour la réaction à 500 °C porte finalement le temps de séjour à 80 s. La synthèse en milieu éthanol/eau 90/10 à 500 °C et 20 MPa conduit très majoritairement à la formation de la phase hexagonale de l'oxycarbonate  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  (JCPDS 37-8006) (Figure 1.2.18).

On note l'intensité particulièrement élevée des pics de diffraction (002), (004) et (006), nettement plus intenses que pic le plus intense de la fiche de référence (103) ce qui indique une orientation préférentielle le long de l'axe cristallographique c. On retrouve également un pic de diffraction de faible intensité à  $7^\circ$  attribué à la phase formée en milieu éthanol/eau 90/10 à 290 °C ainsi que 2 pics mineurs correspondant à la phase  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  monoclinique (JCPDS 23-0421). La phase  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  est le dernier produit intermédiaire issu de la décomposition thermique sous air de l'acétate de néodyme  $\text{Nd}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ , généralement



formé vers 350-400 °C puis converti en l'oxyde  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  à 670 °C [94]. Ce résultat indique le mécanisme initié en milieu éthanol/eau 90/10 à 500 °C est bien la décomposition thermique des précurseurs acétates.

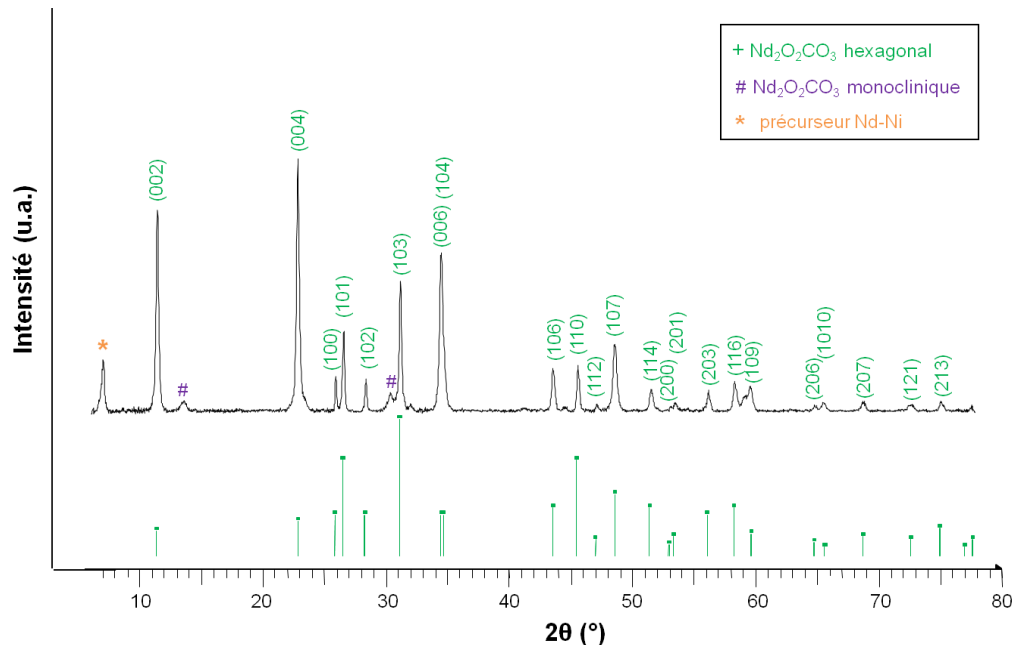


Figure 1.2.18 : DRX des poudres obtenues après synthèse en milieu éthanol/eau 90/10 à 500 °C (20 MPa) à partir des acétates de Nd et Ni.

L'observation de cette poudre par MEB montre une morphologie proche de celle observée pour les poudres élaborées en milieu 90/10 à 290 °C (voir Figure 1.2.14). Elle est constituée de plaquettes micrométriques de forme irrégulière (bien que plutôt arrondies par rapport aux plaquettes observées à 290 °C) et de nanoparticules aléatoirement dispersées sur leur surface en faibles agrégats.

#### 4. Conclusions

Le choix du solvant s'avère déterminant vis-à-vis des caractéristiques des poudres synthétisées, notamment en termes de phases cristallines formées et de morphologie de la poudre. Dans l'eau, que ce soit en domaine sous-critique à 290 °C ou dans le domaine supercritique à 500 °C (23 MPa), on obtient un mélange d'hydroxydes de néodyme et nickel (éventuellement  $\text{NdOHCO}_3$ ) sous forme d'aiguilles micrométriques.

L'ajout d'éthanol en faibles proportions (mélanges éthanol/eau 25/75 et 50/50) ne modifie ni les phases formées ni la morphologie des poudres. Toutefois, la synthèse en mélanges éthanol/eau 75/25 et 90/10 conduit à la formation d'une nouvelle phase, la morphologie des poudres (plaquettes et nanoparticules) étant nettement distincte de celle des poudres obtenues

dans l'eau. De plus la nature de l'alcool joue un rôle sur la formation de cette phase. La synthèse en mélange isopropanol/eau 90/10 entraîne également un changement de morphologie des poudres ; cependant cette nouvelle phase reste minoritaire par rapport à l'hydroxyde de néodyme.

Les caractérisations du matériau synthétisé en mélange éthanol/eau 90/10 à 290 °C ont montré que cette nouvelle phase est en fait une phase de néodyme, les plaquettes formées étant riches en néodyme, le nickel étant réparti à leur surface sous forme de nanoparticules.

L'augmentation de la température de réaction à 500 °C n'a pas d'incidence sur la nature des phases formées dans l'eau. Toutefois, le passage d'une réaction en eau sous-critique (domaine liquide) à une réaction en eau supercritique, associée à un temps de séjour beaucoup plus court, influence la morphologie des poudres (les aiguilles obtenues à haute température sont plus courtes et moins agrégées). D'autre part, la synthèse en milieu 90/10 à 500 °C conduit à la formation de l'oxycarbonate de néodyme  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  sans que la morphologie soit significativement modifiée. La formation de la phase  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  (dernier composé intermédiaire issu de la décomposition thermique de l'acétate de néodyme avant la formation de l'oxyde simple  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) indique logiquement une décomposition des précurseurs plus poussée à 500 °C.

Les résultats présentés démontrent que l'on peut, en fonction de la nature du solvant, initier deux mécanismes réactionnels différents : 1) dans l'eau, l'hydrolyse des précurseurs acétates provoquant la formation des hydroxydes et 2) dans le mélange éthanol/eau 90/10, la décomposition thermique des précurseurs acétates menant à la formation d'une nouvelle phase intermédiaire à 290 °C (ou de l'oxycarbonate à 500 °C).

Que ce soit dans l'eau ou le mélange éthanol/eau 90/10 à 290 °C ou 500 °C, le matériau  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  n'a pas été directement obtenu, différents traitements thermiques ont donc été effectués.

## V. Traitements thermiques des poudres

Le court temps de séjour des poudres associé à des températures modérées (290-500 °C) ne permet pas d'obtenir l'oxyde  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  en sortie de synthèse. Il faut rappeler que cet oxyde réfractaire est obtenu par voie solide à des températures supérieures à 1000 °C. Le comportement des poudres après différents traitements thermiques sous air a été étudié (les

recuits ont systématiquement été effectués sur les poudres obtenues en fin de synthèse, il ne s'agit pas de recuits successifs).

### 1. Traitement thermique du mélange d'hydroxydes synthétisé dans l'eau

Les résultats obtenus par DRX après traitement thermique du mélange d'hydroxydes obtenu dans l'eau à 290 °C, 23 MPa sont présentés en Figure 1.2.19.

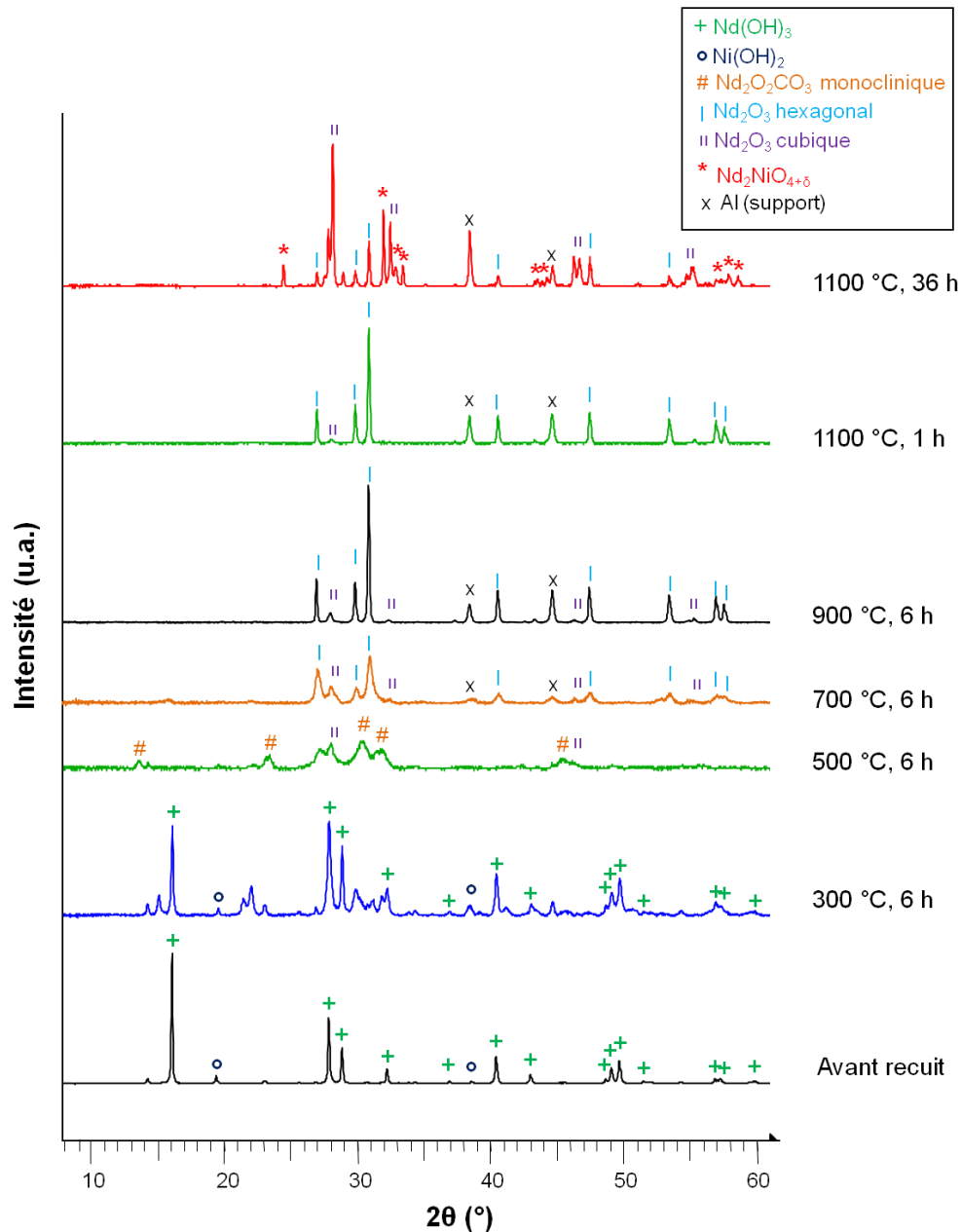


Figure 1.2.19 : DRX sur poudres synthétisées en eau (290 °C, 20 MPa) avant et après traitements thermiques.

L'hydroxyde de néodyme reste la phase majoritaire après un recuit de 6 h à 500 °C. Un recuit à plus haute température provoque la décomposition de l'hydroxyde en oxyde  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (phase hexagonale) à partir de 900 °C. Après 1 h à 1100 °C seule la formation de l'oxyde

$\text{Nd}_2\text{O}_3$  est observée (très majoritairement la phase hexagonale, un seul pic de faible intensité étant attribuable à la phase cubique). Prolonger le recuit à 1100 °C jusqu'à 36 h provoque la cristallisation de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ; cependant l'oxyde  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  est toujours largement présent (confirmant l'excès en Nd détecté par ICP), à la fois sous les formes hexagonales et cubiques. La formation de la phase cubique de l'oxyde  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  à si haute température est inattendue. En effet, l'oxyde  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  peut adopter 2 structures, notées A pour la phase hexagonale (haute température) et C pour la phase cubique (basse température) [95], mais seule la formation de la phase haute température est observée par les voies de synthèse habituelles (voie solide, voie gel).

Des études ont montré l'importance de la nature du précurseur de départ et du milieu réactionnel pour l'obtention de l'une ou l'autre phase [96]. Différents mécanismes d'hydratation/déshydratation peuvent également être responsables de la formation des phases A ou C de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , la formation de la phase C impliquant l'espèce intermédiaire  $\text{NdOOH}$  [91].

Les traitements thermiques des poudres élaborées à haute température révèlent un comportement différent. La phase cubique de l'oxyde  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  est cristallisée à partir de 900 °C et reste largement présente à 1100 °C, température à laquelle la phase majoritaire est cependant  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ; la synthèse à haute température semble plus favorable à la formation de l'oxyde mixte.

Quelle que soit la température de réaction dans l'eau, l'étape de recuit à 1100 °C conduit à la formation de la phase  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  avec une forte proportion de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Afin d'obtenir la phase pure  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  il faudrait donc ajuster la stœchiométrie cationique de la solution de précurseurs en introduisant un excès de nickel ; cependant la formation de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  par cette voie hydrothermale implique de toute manière une étape de recuit de plusieurs heures à 1100 °C.

## **2. Traitement thermique du précurseur Nd-Ni synthétisé en milieu éthanol/eau 90/10**

La Figure 1.2.20 présente l'évolution du diffractogramme d'une poudre synthétisée en milieu EtOH/H<sub>2</sub>O 90/10 à 290 °C et 20 MPa en fonction de la température du recuit sous air. Jusqu'à 300 °C, les pics de diffraction de la nouvelle phase de néodyme sont toujours présents bien que leur intensité ait diminué. La composition des poudres est différente à partir de 400 °C puisque l'on note l'apparition de la phase monoclinique  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ , systématiquement observée pour des températures de recuit comprises entre 400 °C et 600 °C. Les oxydes de

néodyme ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$  phase cubique) et de nickel ( $\text{NiO}$ ) sont formés à partir de 600 °C. A 700 °C l'oxyde  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  est cristallisé à la fois sous la forme cubique et hexagonale. La cristallisation de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  se produit à partir de 900 °C, la phase majoritaire étant cependant l'oxyde  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (phase hexagonale). L'augmentation de la température et de la durée du recuit favorise progressivement la cristallisation de l'oxyde mixte de Nd et Ni par rapport à la phase  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .

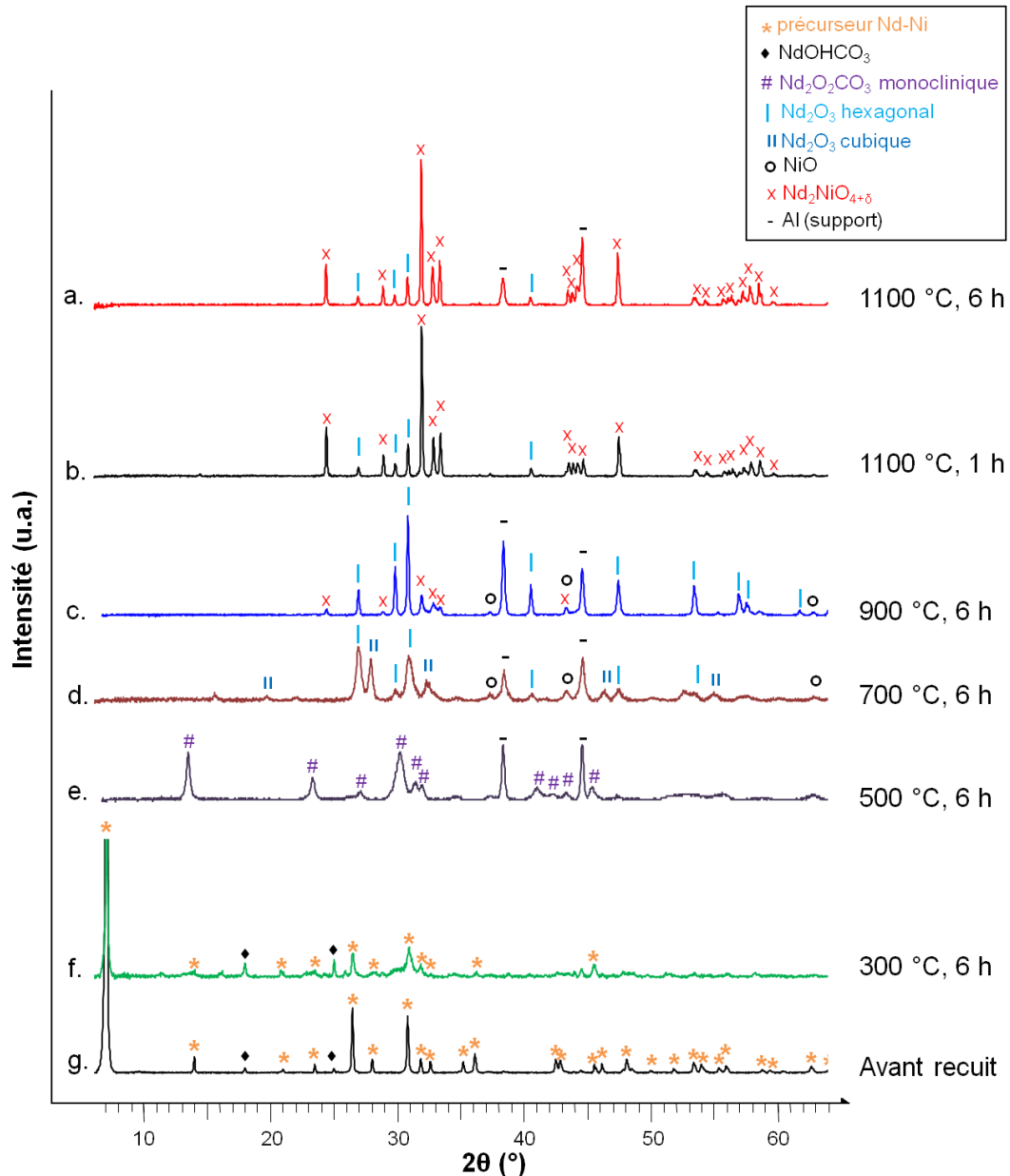


Figure 1.2.20 : DRX de poudres synthétisées en milieu éthanol/eau 90/10 (290 °C, 20 MPa) avant et après traitements thermiques.

Les analyses élémentaires ainsi que la formation de la phase  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  après recuit confirment la présence de nickel en proportions  $\text{Nd}:\text{Ni}=2$  cependant aucune phase de nickel n'est détectée par DRX avant un recuit de 600 °C en raison de la faible intensité de diffraction des phases Ni et NiO et possiblement de leur faible taux de cristallisation.

Le matériau élaboré en milieu éthanol/eau 90/10 à 290 °C est en fait un précurseur à la formation de l'oxyde  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  obtenu en phase majoritaire et cristallisé après un recuit de seulement 1h à 1100 °C. Il est remarquable d'observer la formation de cette phase réfractaire après un recuit si court, cependant des recuits plus longs sont nécessaires afin d'éliminer  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . La transformation de ce matériau en  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  implique les formations successives de  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  et  $\text{NiO}$  en tant que phases intermédiaires.

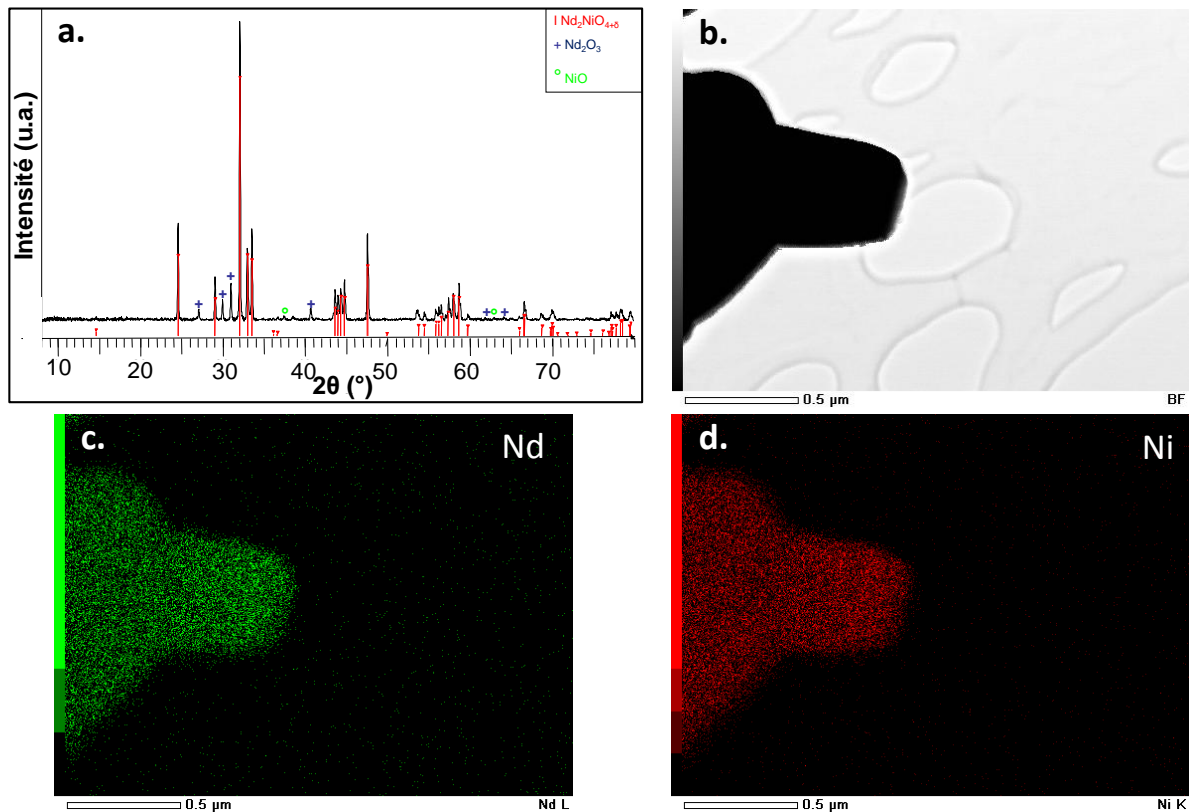


Figure 1.2.21 : **a.** DRX et **b.** Micrographie STEM champ clair du matériau synthétisé en milieu 90/10 à 290 °C, 20 MPa après 6 h de recuit sous air à 1100 °C avec cartographie chimique des éléments **c.** Nd et **d.** Ni.

L'homogénéité de la répartition des cations Nd et Ni après recuit (6 h à 1100 °C) a été vérifiée par analyse STEM (Figure 1.2.21). L'excellente répartition observée ainsi que la formation de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  après un court temps de recuit soulignent l'importante réactivité du matériau synthétisé en mélange supercritique éthanol/eau 90/10 en comparaison avec les approches plus conventionnelles (réaction à l'état solide, co-précipitation, voie nitrate-citrate et voies gel dérivées du procédé Pechini) ainsi que la synthèse développée dans l'eau qui impliquent des étapes de recuit à haute température (1000-1200 °C) plus longues (12-24 h) [44, 59].

Pour les poudres synthétisées à 500 °C, le traitement thermique à 500 °C et 700 °C conduit à la diminution globale de l'intensité des pics de diffraction de l'oxycarbonate  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$

(hexagonal) formé. On observe également la disparition du pic de diffraction à  $7^\circ$  (caractéristique de la nouvelle phase de néodyme) au-delà de  $500^\circ\text{C}$ . La cristallisation des oxydes  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  et  $\text{NiO}$  (en tant que phases minoritaires) débute à partir de  $700^\circ\text{C}$ . La cristallisation de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  débute à  $900^\circ\text{C}$ , température à laquelle  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  disparaît et l'oxyde  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (phase hexagonale) devient la phase majoritaire. L'étape de recuit à  $1100^\circ\text{C}$  provoque la disparition de la phase  $\text{NiO}$ , la phase  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  est très bien cristallisée mais  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  est toujours la phase majoritaire. L'augmentation de la température de synthèse à  $500^\circ\text{C}$  n'est donc pas favorable à l'obtention de l'oxyde  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ .

### 3. Conclusions

Les différences entre les poudres élaborées en eau et en milieu éthanol/eau sont également observées lors de leur traitement thermique.

La décomposition thermique du mélange d'hydroxydes obtenu pour la réaction dans l'eau à  $290^\circ\text{C}$  est assez simple, les hydroxydes se déshydratent entre  $500^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$  pour former les oxydes simples correspondants. Un long recuit à  $1100^\circ\text{C}$  (pendant plus de 6 h) est nécessaire à la cristallisation de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , qui demeure une phase minoritaire par rapport à  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (Figure 1.2.19). La proportion de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  par rapport à  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  après recuit à  $1100^\circ\text{C}$  est plus importante lorsque la température de synthèse est de  $500^\circ\text{C}$ .

La décomposition thermique du matériau élaboré en milieu éthanol/eau 90/10 à  $290^\circ\text{C}$  est plus complexe. Le précurseur mixte de Nd-Ni disparaît autour de  $400^\circ\text{C}$ , température à laquelle apparaît la phase  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ . Les oxydes simples  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  et  $\text{NiO}$  sont cristallisés à partir de  $600^\circ\text{C}$ . L'oxyde mixte  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  cristallise à partir de  $900^\circ\text{C}$ , et devient la phase très majoritaire après recuit à  $1100^\circ\text{C}$  pendant 1 h (Figure 1.2.20). Concernant la synthèse à  $500^\circ\text{C}$ , la phase  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  obtenue est progressivement décomposée en  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  entre  $700^\circ\text{C}$  et  $900^\circ\text{C}$ , domaine de température dans lequel la cristallisation de  $\text{NiO}$  est également détectée. La cristallisation de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  débute à  $900^\circ\text{C}$ , cependant, même après recuit à  $1100^\circ\text{C}$ , la phase  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  reste largement présente aux côtés de l'oxyde  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ .

Les résultats obtenus sont très différents suivant la nature du solvant et la température de réaction ; concernant la synthèse de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  nos travaux montrent que le mécanisme réactionnel initié en milieu supercritique éthanol/eau 90/10, distinct du mécanisme hydrothermal observé dans l'eau, est clairement favorable à la formation de l'oxyde mixte désiré. La synthèse basse température ( $290^\circ\text{C}$ ) est à cet effet la plus efficace, entraînant la formation d'une phase originale de néodyme intimement mélangée au nickel dont

l'importante réactivité conduit à la formation majoritaire de l'oxyde  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  après un court recuit d'1 h à 1100 °C.

## VI. Discussion

Au vu des résultats intéressants obtenus pour la synthèse en milieu éthanol/eau 90/10, nous avons cherché à déterminer plus précisément le mécanisme réactionnel impliqué, au travers notamment de l'étude de la décomposition thermique des précurseurs acétates employés mais aussi de l'étude de l'influence de la nature du précurseur. A cet effet quelques résultats concernant les synthèses en eau et en éthanol à partir des précurseurs nitrates sont présentés.

### 1. Décomposition thermique des précurseurs acétates

Face à un relatif manque de données expérimentales concernant la décomposition thermique des précurseurs utilisés (en particulier pour l'acétate de néodyme [94, 97]), celle-ci a été étudiée à l'ICMCB par ATG avec l'aide de Dominique Denux; différents recuits sous air (6 h) ont été effectués afin d'identifier par DRX les phases issues de la décomposition des précurseurs.

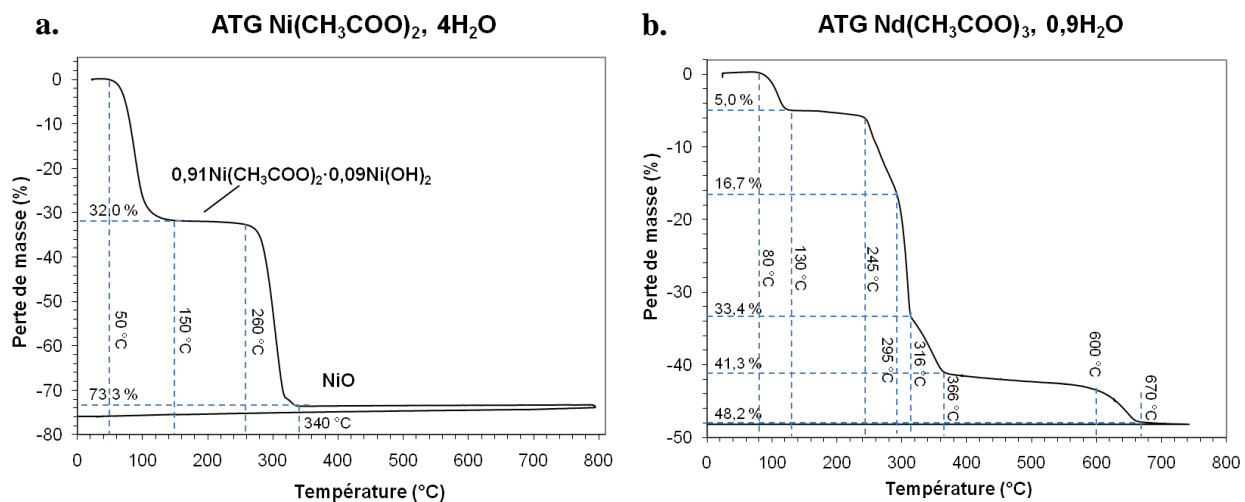


Figure 1.2.22 : ATG de l'acétate de nickel hydraté (a.) et de l'acétate de néodyme hydraté (b.) (sous argon, rampe 2 °C.min<sup>-1</sup>).

La décomposition de l'acétate de nickel est simple, elle s'effectue en deux étapes (Figure 1.2.22a). Une perte de masse de 32,0 % est d'abord observée entre 50 °C et 150 °C, suivie d'une seconde perte de masse de 73,3 % entre 260 °C et 340 °C. Les pertes de masse observées sont très proches de celles reportées par De Jesus et al. (33,7 % à 120 °C puis 72,0 % à 340 °C) [98] et Elmasry et al. (30,7 % de 65 °C à 125 °C puis 70 % de 260 °C à 375 °C) [99]. Ces auteurs ont montré que le produit de décomposition intermédiaire



correspond à la déshydratation de l'acétate conduisant à la formation d'une espèce basique intermédiaire de type  $(1-x)\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{Ni}(\text{OH})_2$  avec  $x=0,05-0,14$  en raison d'une hydrolyse de surface des groupements acétates (l'acide acétique formé est détecté en phase gaz). L'ATG effectuée à l'ICMCB indique la formation du composé  $(1-x)\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{Ni}(\text{OH})_2$  avec  $x=0,09$ , ce qui est en accord avec la littérature. Les produits de décomposition  $((1-x)(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{Ni}(\text{OH})_2)$  sont amorphes [100]. La décomposition de l'acétate de nickel est simultanée avec sa fusion autour de  $310\text{ °C}$  et la formation de l'oxyde NiO est observée par DRX dès  $300\text{ °C}$ . La décomposition thermique de l'acétate de nickel s'effectue donc en 2 étapes, elle passe par la formation d'une espèce intermédiaire amorphe  $(1-x)\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{Ni}(\text{OH})_2$  entre  $150\text{ °C}$  et  $260\text{ °C}$  qui est ensuite décomposée en NiO vers  $300-340\text{ °C}$ .

La décomposition thermique de l'acétate de néodyme a été peu étudiée, les quelques travaux menés sont incomplets et fournissent très peu de données du point de vue de la cristallographie ; l'ATG effectuée à l'ICMCB est présentée à la Figure 1.2.22b. Les résultats de deux études [94, 97] sont présentés et comparés à nos données expérimentales dans le Tableau 1.2.4.

Tableau 1.2.4 : Nature des produits et températures de formation des phases lors de la décomposition thermique de l'acétate de néodyme hydrate  $\text{Nd}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

Produits formés et pertes de masse théoriques (dihydrate-monohydrate)	Hussein et al. , 1994 [94]	Shaplygin et al. , 1979 [97]	cette étude
$\text{Nd}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ (10,1 % / - 5,4 %)	80 – 175 °C (10,0 %)	120 – 190 °C (5,4 %)	80 – 130 °C (5,0 %)
$\text{Nd}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (21,8 % - 17,7 %)	260 – 310 °C (21,1 %)	-	245 – 295 °C (13,7 %)
$\text{NdO}(\text{CH}_3\text{COO})$ (38,6 % - 35,4)	310 – 320 °C (37,6 %)	-	
$\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$ (34,4 % - 31,0 %)	320 – 350 °C	-	
$\text{Nd}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$ (40,6 % - 37,5 %)	350 – 385 °C	275 – 360 °C (37,3 %)	295 – 316 °C (33,4%)
$\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (46,7 % - 44,0 %)	385 – 410 °C (46,1 %)	385 – 445 °C (43,6 %)	316 – 366 °C (41,3 %)
$\text{Nd}_2\text{O}_3$ (52,9 % - 50,4 %)	640 – 670 °C (52,6 %)	650 – 720 °C (53,7 %)	600 – 670 °C (48,2 %)

Toutefois l'étude par DRX proposée par Hussein et al. est limitée et n'est pas cohérente avec les résultats d'ATG présentés dans le même article ; aucune donnée DRX ne vient soutenir l'hypothèse de la formation des phases  $\text{Nd}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{NdO}(\text{CH}_3\text{COO})$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$  et  $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$  (les deux premières étant absentes des bases de données JCPDS et Cambridge). Ces auteurs reportent, par DRX, la formation à 200 °C de la phase anhydre  $\text{Nd}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ , puis de la phase hexagonale de  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  dès 350 °C adoptant sa forme quadratique à 600 °C et finalement de l'oxyde  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (phase hexagonale) à 700 °C. Il faut souligner ici qu'aucune de ces phases ne présente le pic caractéristique situé aux bas angles ( $2\theta \approx 7^\circ$ ,  $d \approx 12 \text{ \AA}$ ) observé pour la synthèse en mélange éthanol/eau 90/10.

La première perte de masse de 5,0 % entre 80 °C et 130 °C correspond à la déshydratation de l'acétate de néodyme, qui contient 0,9 mole d'eau. Il est difficile de conclure de manière définitive sur les pertes successives observées entre 245 °C et 366 °C. La perte de masse de 41,3 % à 366 °C correspond à la formation de la phase  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  qui est ensuite décomposée entre 600 °C et 670 °C en  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . La perte de masse totale observée à 750 °C est de 48,2 % (perte de masse théorique de 50,3 %).

Les DRX de l'acétate de néodyme avant et après recuits (6 h sous air) sont présentés en [Figure 1.2.23](#). Le diffractogramme de l'acétate de néodyme est caractérisé par un pic fin et extrêmement intense à  $2\theta = 10,6^\circ$  ( $d = 8,3 \text{ \AA}$ ). Après un recuit à 300 °C le diffractogramme obtenu présente les mêmes pics de diffraction que le matériau synthétisé en milieu éthanol/eau 90/10 à 290 °C et 20 MPa. A 500 °C le produit formé est  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  sous la forme monoclinique (JCPDS 23-0421), enfin, la phase hexagonale de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  est majoritaire après un recuit à 700 °C, une faible proportion de l'oxyde cristallisant sous la forme cubique.

La [Figure 1.2.24](#) compare les DRX de l'acétate de néodyme recuit à 300 °C et du produit synthétisé en milieu éthanol/eau 90/10 à 290 °C. Dans ces deux cas, la phase formée est identique, le mécanisme de décomposition thermique initié en milieu éthanol/eau 90/10 à 290 °C est donc identique au mécanisme de décomposition thermique observé sous air. La réaction à 290 °C en milieu 90/10 conduit à la formation d'une phase intermédiaire de la décomposition de l'acétate de néodyme (un DRX identique est obtenu lorsque la réaction est effectuée sans nickel, confirmant qu'il s'agit uniquement d'une phase de néodyme). Rappelons que cette phase n'est formée que pour un rapport éthanol/eau élevé (90/10 – 75/25) et n'est obtenue qu'en tant que phase minoritaire en milieu isopropanol/eau, ce qui souligne le

rôle de l'alcool dans la stabilisation de cette phase en milieu supercritique. Enfin, l'intensité très faible et la largeur à mi-hauteur importante des pics de diffraction lorsque cette phase est obtenue après recuit de l'acétate de néodyme indiquent que cette phase de néodyme est nettement mieux cristallisée après 1 minute de réaction en mélange supercritique 90/10 qu'après 6 h de recuit de l'acétate sous air à 300 °C.

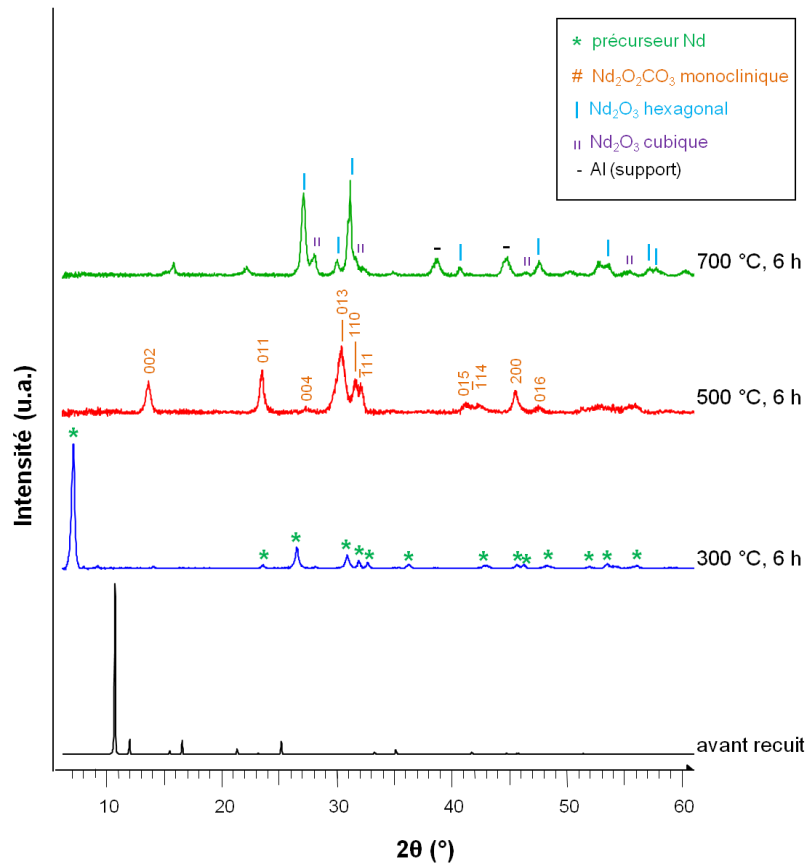


Figure 1.2.23 : DRX de  $\text{Nd}(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{H}_2\text{O}$  et de ses produits de décomposition à différentes températures (par souci de clarté les intensités des DRX ont été ajustées, le diffractogramme de l'acétate étant très intense, notamment par rapport au DRX obtenu après recuit à 500 °C).

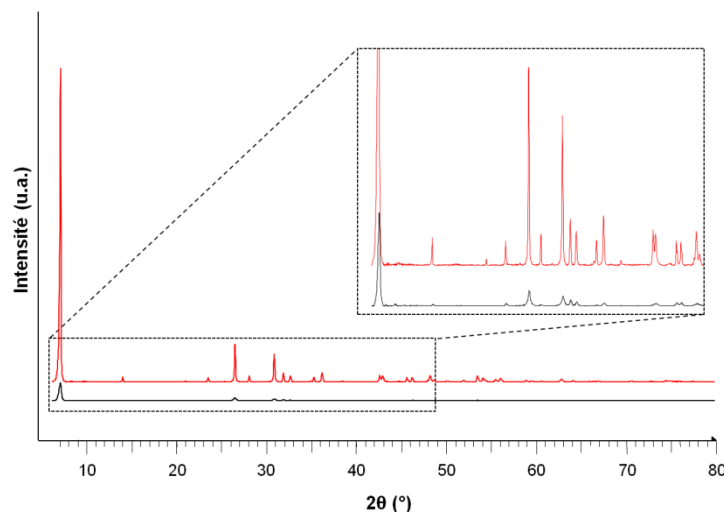


Figure 1.2.24 : Comparaison des DRX du produit synthétisé en milieu 90/10 (290 °C, 20 MPa) (en rouge) et de l'acétate de néodyme après un recuit sous air de 6 h à 300 °C (en noir).

On remarque également que les recuits sous air dans les mêmes conditions (500 °C, 6 h) des poudres synthétisées en milieu éthanol/eau 90/10 à 290 °C et 20 MPa (Figure 1.2.20) et de l'acétate de néodyme (Figure 1.2.23) conduisent tous deux à la formation de la phase  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  sous sa forme monoclinique, ce qui confirme que la phase synthétisée à 290 °C est un produit de décomposition intermédiaire, non identifié, de l'acétate de néodyme.

En conclusion, l'étude de la décomposition thermique des précurseurs acétates montre que la phase quadratique ( $a=b=3,9778(1)$  Å et  $c=12,7436(6)$  Å, Figure 1.2.16) obtenue lors de la synthèse en milieu éthanol/eau 90/10 est bien une phase riche en néodyme, probablement un composé intermédiaire issu de la décomposition de l'acétate de néodyme tel qu'un oxy- ou hydroxy-acétate de néodyme. Ce résultat confirme également que le mécanisme mis en jeu dans les milieux supercritiques éthanol/eau est la décomposition thermique des précurseurs, pouvant toutefois mener à des résultats inédits (morphologie, phases formées, surface spécifique) par rapport à la décomposition thermique classique sous air. Si seule la phase de néodyme est détecté par DRX, on rappelle que la présence d'une phase de nickel intimement mêlée au néodyme a été mise en évidence par STEM (Figure 1.2.15). Ce précurseur Nd-Ni est très réactif et conduit à la formation de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  après traitement thermique à 1100 °C, 1 h.

## 2. Synthèse à partir de précurseurs nitrates

Des synthèses ont également été menées à partir des nitrates de Nd et de Ni afin d'évaluer l'influence de la nature du précurseur. Les nitrates et les acétates sont des précurseurs très utilisés pour la synthèse d'oxydes en eau supercritique, de plus les précurseurs nitrates sont couramment utilisés pour la synthèse par voie pyrosol, ce qui permet de comparer les résultats obtenus par ces deux voies. La décomposition des nitrates en eau supercritique mène à un environnement plus oxydant que pour les acétates, favorisant ainsi l'obtention d'oxydes requérant un haut degré d'oxydation (dans le cas de métaux à valence mixte) [101].

Le nitrate de néodyme hydraté se déshydrate vers 360 °C puis se décompose entre 380 °C et 430 °C en  $\text{NdONO}_3$  [102]. Toutefois des controverses subsistent (notamment sur une étape de décomposition intermédiaire en  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  [103]) et la formation de l'oxyde est reportée entre 560 °C [103] et 800 °C [104]. Les nitrates métalliques ne se décomposent pas en nitrates anhydres (à l'exception du nitrate de cobalt) après chauffage car la déshydratation provoque la décomposition partielle des groupements nitrates [105].

La décomposition thermique du nitrate de nickel passe par la formation d'une espèce intermédiaire basique de type  $\text{NiNO}_3\text{OH}_{1,5}\text{O}_{0,25}\cdot\text{H}_2\text{O}$  formée par hydrolyse et oxydation entre

145 °C et 190 °C après 2 étapes de déshydratation successives. Cet intermédiaire est ensuite décomposé en oxyde  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  à 250 °C puis  $\text{NiO}$  vers 300 °C. En milieu réducteur ( $\text{H}_2/\text{N}_2$ ) le nickel métallique est formé vers 260 °C. Cependant les espèces intermédiaires n'ont pas été mises en évidence par DRX. Leur existence est sujet à controverse, la décomposition du nitrate de nickel pouvant également provoquer après fusion de l'hydrate sa décomposition en espèces volatiles [106].

La décomposition des nitrates dans l'eau à 290 °C et 23 MPa entraîne la formation de l'hydroxyde de néodyme ainsi que d'une ou plusieurs autres phases non identifiées. Après recuit à 500 °C la phase cubique de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  est la phase majoritaire. On note aussi la cristallisation de l'oxyde de nickel  $\text{NiO}$ . Le recuit à 700 °C ne provoque pas de modification notable. Les phases cubique et hexagonale de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  coexistent avec  $\text{NiO}$  à 900 °C. Après un recuit de 6 h à 1100 °C, on observe 2 pics de diffraction de faible intensité correspondants à la phase  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , les deux phases de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  restant très largement majoritaires.

Ces résultats soulignent l'influence de la nature chimique du précurseur. En effet, la synthèse à partir des acétates dans les mêmes conditions expérimentales (290 °C, 23 MPa) conduit à la formation des hydroxydes de néodyme et de nickel, qui sont conservés après recuit à 500 °C puis convertis en oxydes à 700 °C (Figure 1.2.19). A partir des précurseurs nitrates, la formation de la phase cubique de l'oxyde  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  est observée dès 500 °C et est stabilisée au-delà de 700 °C, température à laquelle la phase hexagonale de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  est la phase majoritaire dans le cas de la synthèse à partir des acétates.

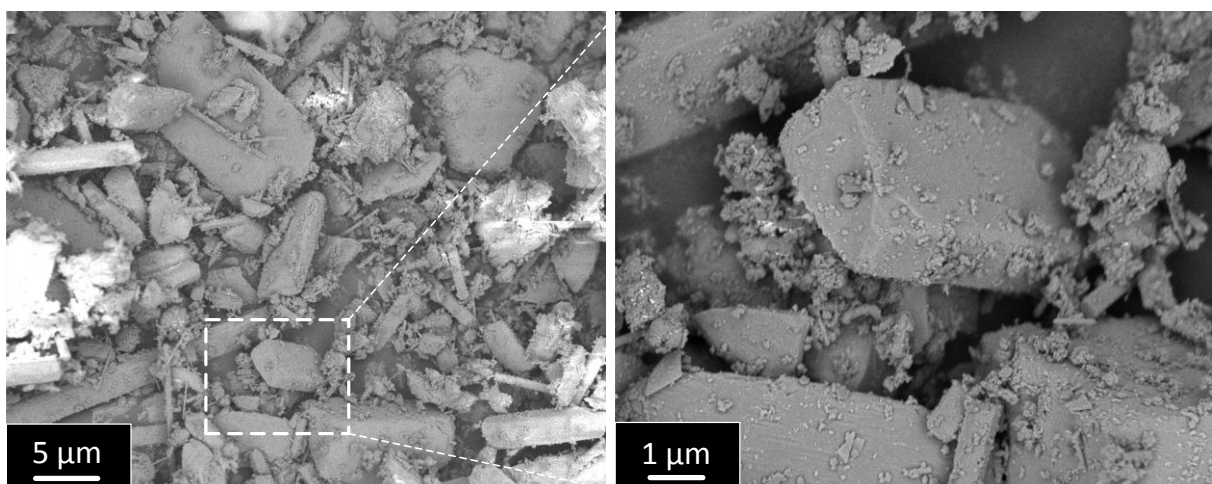


Figure 1.2.25 : Clichés MEB de la poudre synthétisée dans l'eau à 290 °C et 23 MPa à partir des nitrates de néodyme et de nickel.

Les clichés MEB présentés en Figure 1.2.25 montrent des objets de taille et formes variées : cette poudre est constituée de blocs et d'aiguilles dont les dimensions varient de quelques

centaines de nanomètres à plusieurs micromètres ; la surface de ces objets est recouverte de nanoparticules. Comme dans le cas de la synthèse à partir d'acétates, on retrouve une phase cristallisée de néodyme, correspondant à des particules micrométriques, et des nanoparticules de nickel dispersées aléatoirement. La morphologie est clairement différente de celle obtenue dans l'eau à partir des acétates, essentiellement constituée d'aiguilles (Figure 1.2.7).

Les nitrates de Nd et de Ni sont solubles dans l'éthanol, contrairement aux précurseurs acétates, ce qui permet de comparer pour ce type de précurseur les résultats obtenus en milieu éthanol/eau 90/10 et dans l'éthanol pur. Les résultats obtenus en milieu 90/10 ou dans l'éthanol pur sont similaires du point de vue de la DRX, les diffractogrammes sont caractérisés par un pic très intense autour de  $7^\circ$  (Figure 1.2.26) rappelant les résultats obtenus pour la synthèse en milieu éthanol/eau 90/10 à  $290^\circ\text{C}$  à partir des acétates (Figure 1.2.20).

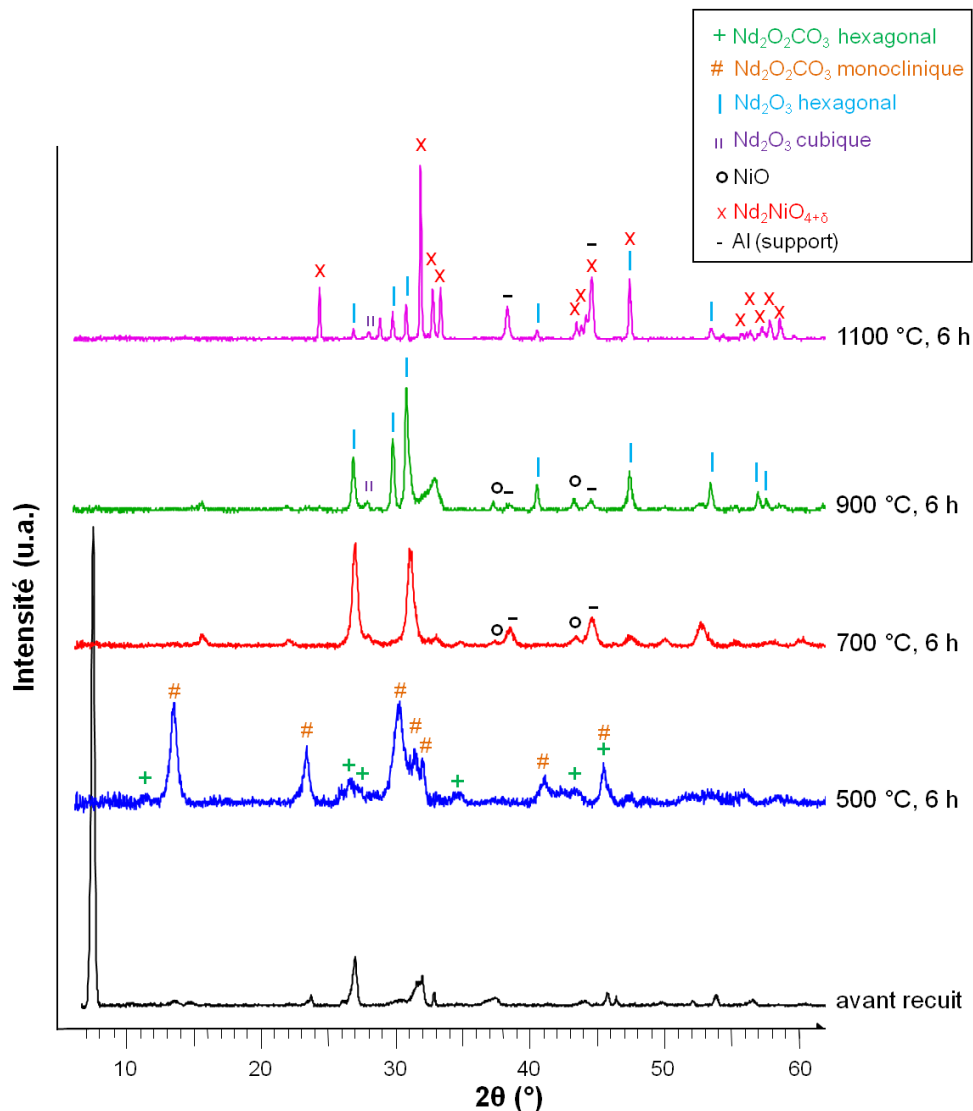


Figure 1.2.26 : DRX de la poudre synthétisée dans l'éthanol à  $290^\circ\text{C}$  et 20 MPa à partir des nitrates de néodyme et de nickel.

Après recuit à 500 °C, l'oxycarbonate  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  (monoclinique) est la phase majoritaire, comme dans le cas de la synthèse à partir des acétates. Les oxydes simples  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (hexagonal) et  $\text{NiO}$  sont bien cristallisés à 900 °C et le recuit à 1100 °C provoque la formation de la phase  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , l'oxyde  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  restant présent en tant que phase minoritaire.

La morphologie des poudres, observée par MEB, est assez similaire à celle des poudres élaborées en milieu 90/10 à partir des acétates ; on observe des plaquettes micrométriques de forme irrégulière à la surface desquelles se trouvent des nanoparticules (Figure 1.2.27).

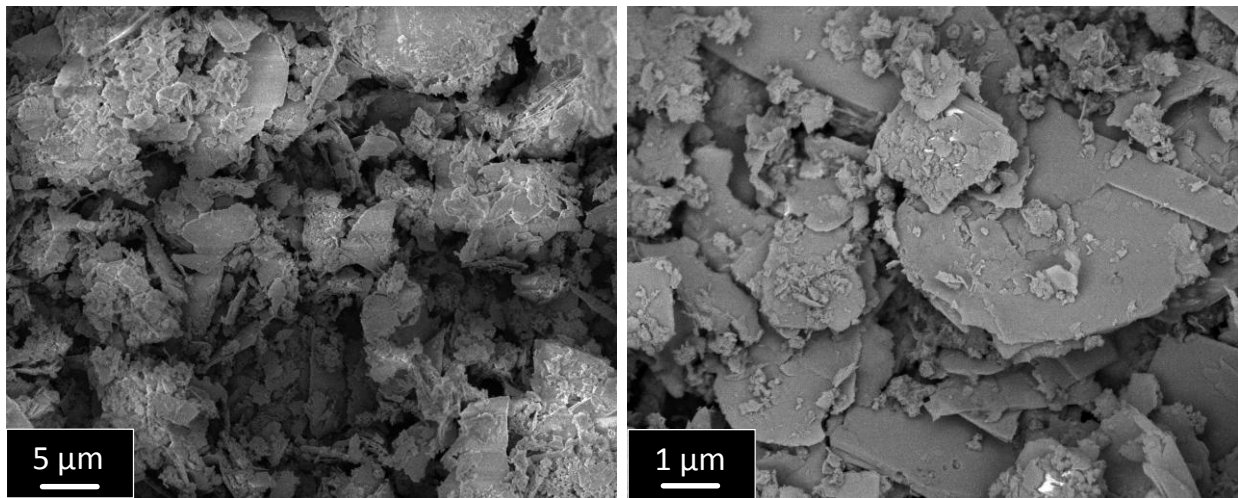


Figure 1.2.27 : Clichés MEB de la poudre synthétisée dans l'éthanol à 290 °C et 20 MPa à partir des nitrates de néodyme et de nickel.

En conclusion, la comparaison des résultats obtenus à partir des acétates et des nitrates montre que la nature chimique du précurseur influence les propriétés des matériaux synthétisés, en particulier leur morphologie mais aussi la cristallinité des poudres et notamment la séquence de phases formées lors des traitements thermiques. Pour la synthèse en eau à 290 °C à partir des précurseurs nitrates, la phase cubique de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  est stabilisée à haute température avec la phase hexagonale du même oxyde simple au détriment de la formation de l'oxyde mixte  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . La morphologie observée par MEB est nettement différente des aiguilles obtenues dans les mêmes conditions expérimentales à partir des précurseurs acétates. Comme pour la synthèse en eau à partir des acétates, le recuit à 1100 °C pendant 6 h ne permet pas d'obtenir  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  en tant que phase majoritaire.

La synthèse en éthanol à partir des nitrates mène à la synthèse d'un produit intermédiaire de néodyme dont le diffractogramme est caractérisé par un pic très intense vers 7 °, comme dans le cas de la synthèse en milieu éthanol/eau 90/10 à partir des acétates. Ce résultat suggère que la décomposition thermique en éthanol (ou milieu éthanol/eau 90/10) supercritique à 290 °C de l'acétate de néodyme et du nitrate de néodyme entraîne la formation d'une même phase.

Pendant les traitements thermiques, on forme successivement les phases  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  (500 °C),  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  hexagonal (900 °C) ainsi que  $\text{NiO}$  (700 °C).  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  est la phase majoritaire après un recuit de 6 h à 1100 °C (la phase  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  est également présente).

### 3. Réflexions sur la structure de la phase quadratique de néodyme synthétisée en milieu supercritique éthanol/eau 90/10 à 290 °C

La structure n'ayant pu être résolue à partir des données sur poudre, nous pouvons tout de même avancer quelques hypothèses issues de recherches bibliographiques. Tout d'abord, la structure est anisotrope et la grande valeur du paramètre  $c$  suggère une structure lamellaire, comme pour le matériau  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  lui-même (structure orthorhombique,  $a=5,374 \text{ \AA}$ ,  $b=5,457 \text{ \AA}$  et  $c=12,38 \text{ \AA}$ ).

La littérature contient quelques exemples de composés lamellaires obtenus par voie hydrothermale à partir de précurseurs acétates. Nous n'avons pas trouvé de données dans la littérature à propos de l'acétate de néodyme ; le raisonnement suivant n'est pas basé sur la nature des cations mais plutôt sur le mécanisme de décomposition des précurseurs acétates en milieu hydro/solvothermal.

Plus précisément, la décomposition de l'acétate de nickel  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  en milieu hydrothermal conduit à la formation d'hydroxydes de nickel de structure lamellaire formant, par intercalation, un empilement désordonné le long de l'axe  $c$  [107]. Dès 160 °C, la cristallisation de la phase lamellaire  $\alpha\text{-Ni}_2(\text{OH})_3(\text{OCOCH}_3)1,4\text{H}_2\text{O}$  contenant des ions acétates entre chaque feuillet de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  est observée. Une espèce intermédiaire possédant un groupement acétate tous les deux feuillets est observée à 180 °C puis transformée à 210 °C en phase  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  légèrement désordonnée par l'intercalation de quelques groupements acétates. La phase hexagonale ordonnée  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  est obtenue à 320 °C puis décomposée en  $\text{NiO}$  à 340 °C. La séquence de transformation de la phase  $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$  en phase  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  est illustrée à la Figure 1.2.28. La phase  $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$  est instable et sa cristallisation n'est observée que dans un domaine de température limité (160-210 °C) ; l'intercalation des groupements acétates modifie la distance inter-feuillets et en conséquence la position du pic le plus intense observé à 9,44 Å puis à 14,15 Å. Différentes espèces anioniques peuvent être intercalées entre les feuillets, tels les groupes sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) dans le cas d'une synthèse par précipitation d'une solution de  $\text{Ni}(\text{SO}_4)$  par exemple ; le nombre d'espèces intercalées et la distance inter-feuillets dépendent de la température [108].

D'autre part, la décomposition des acétates de nickel et de zinc en milieu hydrothermal (120 °C, 24 h) conduit à la formation des doubles hydroxyacétates de Ni/Zn, composés



lamellaires possédant une structure stable jusqu'à 250 °C. Leur structure lamellaire est caractérisée par un pic de diffraction extrêmement intense autour de  $d=13 \text{ \AA}$  puis des répliques moins intenses [109]. La structure de ce type de matériau est présentée en Figure 1.2.29.

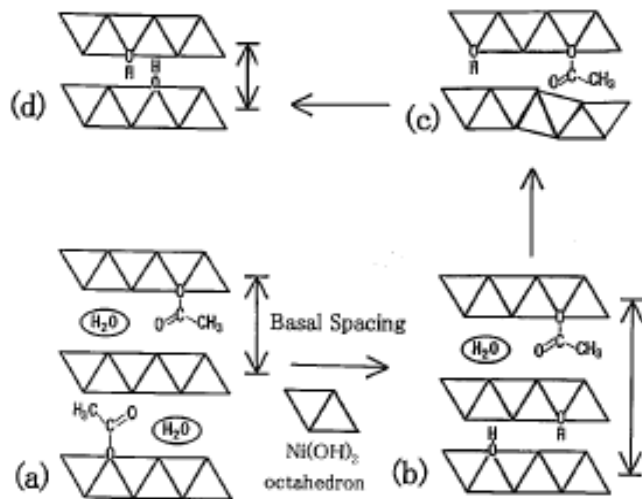


Figure 1.2.28 : Schéma représentant la cristallisation de a.  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ , b. composé intermédiaire, c.  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  désordonné et d.  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  [107].

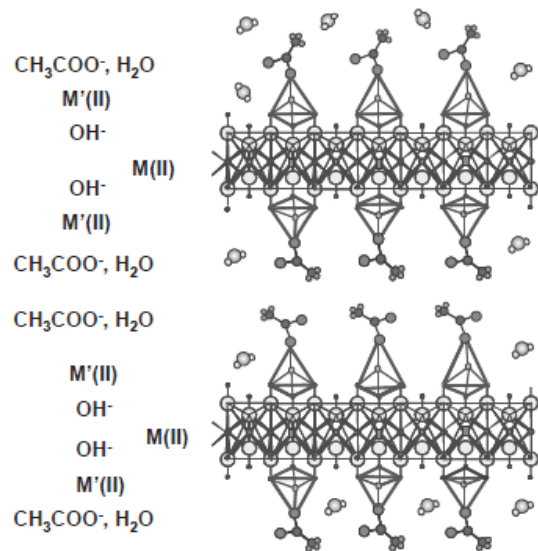


Figure 1.2.29 : structure du double hydroxyacétate lamellaire de Ni/Zn [109].

Nous avons observé, au cours de nos travaux, une influence importante de la température de la réaction sur les phases formées en milieu supercritique éthanol/eau 90/10. Ainsi, on remarque à 290 °C la formation d'une phase quadratique de néodyme due à la décomposition partielle de l'acétate de néodyme (avec une possible intercalation de groupements acétates), cette phase étant caractérisée par un pic de diffraction extrêmement intense pour  $2\theta=7,0^\circ$  ( $d=12,7 \text{ \AA}$ ). Une nouvelle phase apparaît progressivement, au détriment de la phase quadratique précédente, lorsque la température diminue (Figure 1.2.30). Cette nouvelle phase est caractérisée par plusieurs pics de diffraction apparaissant à des distances multiples les unes des autres. Le premier pic de diffraction ( $d_1=10,80 \text{ \AA}$ ) est fin et extrêmement plus intense que les répliques suivantes ( $d_2=5,42 \text{ \AA} \approx d_1/2$ ,  $d_3=3,62 \text{ \AA} \approx d_1/3$  et  $d_4=2,71 \text{ \AA} \approx d_1/4$ ). Ceci suggère la formation d'un nouveau composé de structure lamellaire dont la distance inter-feuillets serait de  $10,80 \text{ \AA}$ . L'apparition de cette phase est observée entre 225 °C et 250 °C, ce qui correspond au passage de la réaction en milieu 90/10 supercritique (250 °C) à sous-critique (225 °C), la température supercritique du mélange étant estimée à 248 °C [88].

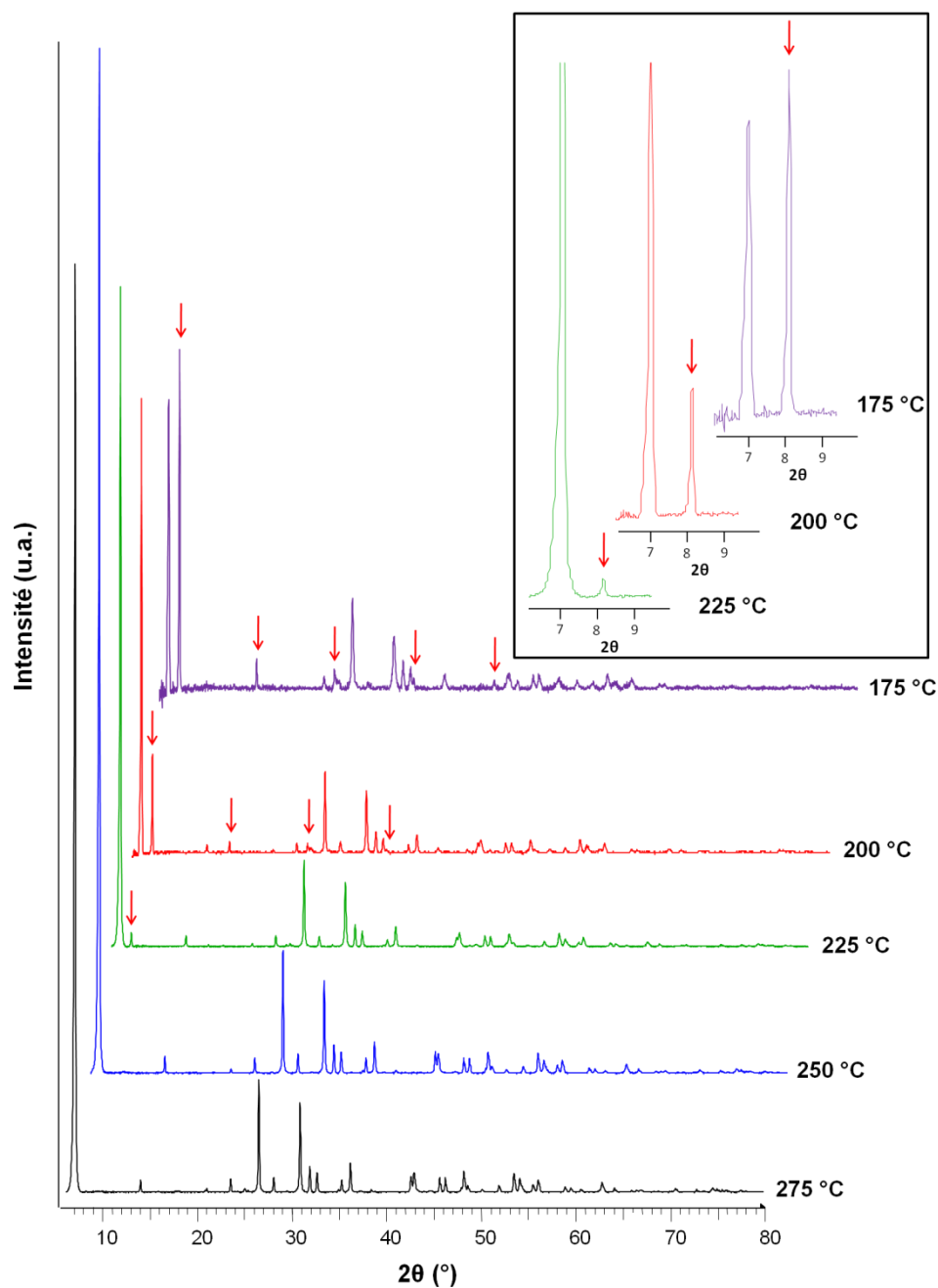


Figure 1.2.30 : DRX des poudres synthétisées en milieu éthanol/eau 90/10 à 20 MPa avec un rapport Nd:Ni=2 à différentes températures (l'apparition de la nouvelle phase lamellaire est indiquée par les flèches rouges).

En nous basant sur la littérature, nous avons alors décidé d'effectuer la réaction pour un rapport molaire Nd/Ni égal à 1 (au lieu de 2 précédemment) : cette nouvelle phase est alors obtenue quasiment pure en milieu 90/10 à 200 °C et 20 MPa. Le diffractogramme correspondant est présenté en Figure 1.2.31, ce résultat rappelle très fortement les doubles hydroxyacétates de Ni/Zn (Zn/Ni=1) précédemment évoqués (Figure 1.2.29). L'affinement du profil par la méthode de Le Bail à l'aide du logiciel Fullprof indique une maille quadratique ( $a=b=10,835(3)$  Å,  $c=10,882(2)$  Å).

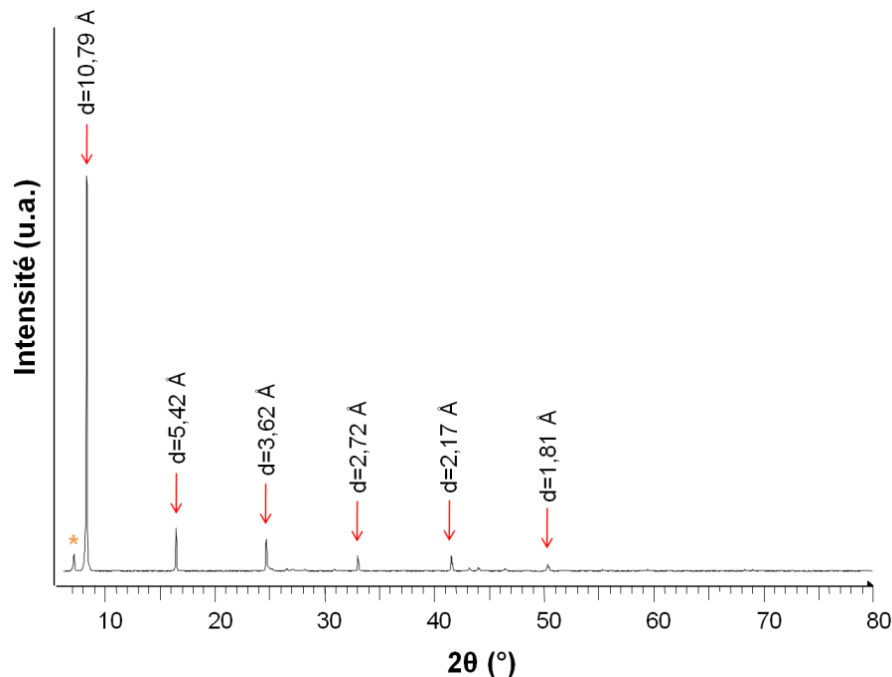


Figure 1.2.31 : DRX du produit synthétisé en milieu éthanol/eau 90/10 à 290 °C et 20 MPa avec un rapport Nd:Ni=1 (\* indique le pic principal de la phase synthétisée pour Nd:Ni=2).

En conclusion, si la structure de la phase quadratique de néodyme n'a pu être résolue, la littérature montre que la décomposition d'acétates en milieu supercritique peut mener à l'obtention de composés lamellaires dont les DRX sont, comme dans notre cas, caractérisés par la présence d'un pic très intense pour un faible angle  $2\theta$  (correspondant à des valeurs de  $d$  élevées comprises entre 9 et 14 Å). De plus, en travaillant à une température plus modérée dans le domaine sous-critique du mélange éthanol/eau 90/10 (i.e. 200 °C) et en ajustant à 1 le ratio Nd:Ni, nous avons mis en évidence une nouvelle phase, probablement de structure lamellaire par analogie avec les travaux sur le double hydroxyacétate de Ni/Zn [109]. A ce jour la structure de la phase obtenue en milieu 90/10 à 290 °C reste inconnue, cependant des études par spectroscopie Raman ou infrarouge pourraient nous aider à la déterminer.

## VII. Conclusion

L'étude consacrée à l'élaboration du matériau  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  en milieu supercritique a abouti à la synthèse d'un précurseur inédit de néodyme-nickel en milieu éthanol/eau 90/10 à 290 °C et 20 MPa menant à la formation de l'oxyde désiré après un court temps de recuit d'1 h à 1100 °C.

Ces travaux ont également soulevé beaucoup de questions fondamentales sur les mécanismes réactionnels initiés en milieu supercritique, en particulier dans les milieux riches en alcool. Ces milieux, relativement peu utilisés, mènent à des résultats originaux distincts de

ceux obtenus par la voie hydrothermale plus classique. En particulier, nous avons étudié l'influence de la présence d'alcool dans le milieu réactionnel en conditions supercritiques en termes de morphologie et de structure cristallographique.

Nos travaux montrent que le rapport éthanol/eau contrôle le type de réaction chimique initiée. Dans l'eau pure et les mélanges éthanol/eau 25/75 et 50/50, la réaction est une hydrolyse des précurseurs acétates conduisant à la formation des hydroxydes  $\text{Nd}(\text{OH})_3$  et  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Les poudres sont majoritairement composées d'aiguilles de différentes tailles. Dans les mélanges 75/25 et 90/10, riches en éthanol, la décomposition thermique des précurseurs conduit à la formation d'une nouvelle phase quadratique de néodyme ( $a=b=3,9778(1)$  Å et  $c=12,7436(6)$  Å) et d'une phase de nickel probablement amorphe (aucune phase de nickel n'étant détecté par DRX et les produits de décomposition intermédiaires de l'acétate de nickel étant amorphes). La morphologie de ces poudres est constituée de plaquettes rectangulaires de néodyme et de nanoparticules de nickel. L'importante valeur du paramètre de maille  $c$  suggère une possible structure lamellaire pour cette phase. Des synthèses menées en milieu éthanol/eau 90/10 pour un rapport cationique Nd:Ni égal à 1 mènent également à la formation d'une nouvelle phase lamellaire.

Les différences observées pour la synthèse de poudres dans les mélanges isopropanol/eau montrent que la nature de l'alcool joue un rôle primordial dans la formation des matériaux.

L'influence de la température de réaction (de 290 °C à 500 °C) et de la nature des précurseurs (acétates et nitrates) ont aussi été étudiées. La température de réaction a une influence majeure sur la densité du milieu réactionnel et par conséquent sur le temps de séjour des poudres mais aussi sur la réactivité chimique. De même, la nature chimique des précurseurs détermine les propriétés de la poudre synthétisée, en particulier au niveau de la morphologie.

A notre connaissance, il s'agit de la première fois qu'est reporté le rôle essentiel de l'alcool sur la structure cristalline d'un matériau préparé en mélange supercritique alcool/eau. Le contrôle de la nature de la réaction chimique dépend du ratio initial alcool/eau permettant alors de varier les propriétés des matériaux telles que leur structure cristallographique, morphologie ou surface spécifique en comparaison avec les réactions en eau supercritique.

Ces travaux montrent que la chimie en milieux fluides supercritiques autorise un contrôle accru de la réactivité chimique et par la même des propriétés des matériaux élaborés, notamment en fonction du milieu réactionnel sélectionné.

Finalement, malgré tous nos efforts, l'oxyde  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  n'a pu être obtenu parfaitement pur en milieux fluides supercritiques. Le matériau le plus pur a été obtenu après recuit des poudres obtenues par synthèse à 290 °C en milieu éthanol/eau 90/10 à partir des précurseurs acétates. Les résultats obtenus par spectroscopie d'impédance pour les cathodes formées à partir des poudres élaborées en milieux fluides supercritiques ne seront pas extensivement présentés dans le [Chapitre 3](#). Précisons ici que le meilleur résultat a été obtenu pour une encre préparée à partir des poudres supercritiques synthétisées en milieu éthanol/eau 90/10 à 290 °C préalablement recuites à 1100 °C pendant 1 h. La valeur d'ASR correspondante à 600 °C est de 3,0  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ , à comparer avec la valeur de 2,0  $\Omega\cdot\text{cm}^2$  obtenue pour une demi-cellule symétrique préparée à partir d'une poudre commerciale de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ .

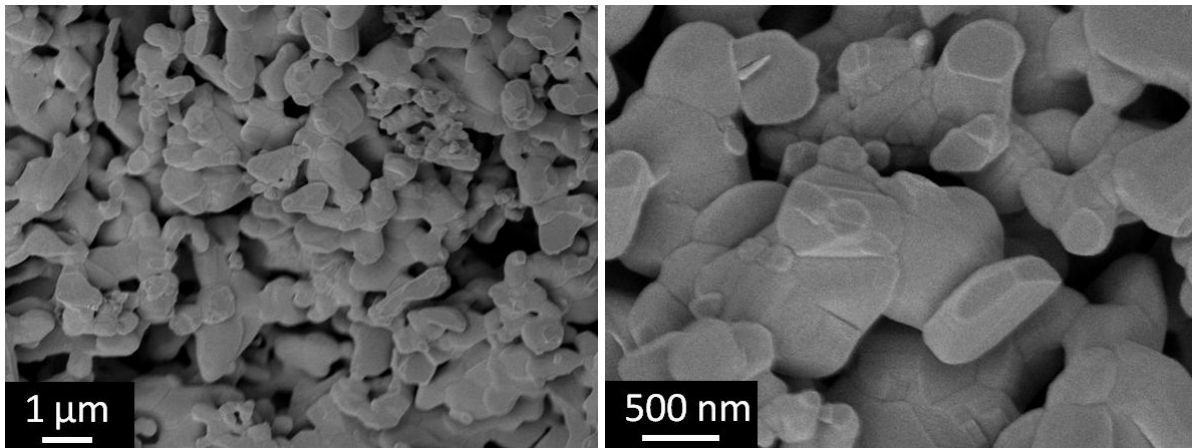


Figure 1.2.32 : Clichés MEB d'une couche cathodique de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  élaborée à partir d'une poudre supercritique (éthanol/eau 90/10, 290 °C, 20 MPa) déposée sur électrolyte 8YSZ.

La [Figure 1.2.32](#) présente la microstructure d'une électrode de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  préparée à partir des poudres synthétisées en milieux fluides supercritiques, déposée et frittée sur un électrolyte 8YSZ. On remarque que la taille des grains de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ainsi que leur forme sont variées. Des études complémentaires sont requises en vue d'améliorer les propriétés électrochimiques de ces poudres.



## Sommaire

### 1.3 Elaboration de $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ par voie pyrosol

<b>I. Introduction .....</b>	<b>73</b>
1. Principe et montage expérimental .....	74
2. Paramètres expérimentaux .....	76
3. Caractérisations physico-chimiques des poudres .....	77
<b>II. Résultats .....</b>	<b>78</b>
1. Contrôle de la cristallinité, taille de cristallites et composition chimique des poudres	79
1.1. Température de pyrolyse.....	79
1.1.1. Synthèse à 700 °C et influence des traitements thermiques .....	81
1.1.2. Synthèses à 900°C et à 1100 °C .....	83
1.2. Temps de séjour .....	85
1.3. Composition et pureté des poudres .....	85
1.3.1. Stœchiométrie cationique .....	85
1.3.2. Quantification de la part organique .....	88
2. Contrôle de la taille des particules .....	90
2.1. Calcul de la taille théorique des particules.....	90
2.2. Influence de la concentration de la solution des précurseurs.....	91
2.3. Influence de la fréquence ultrasonore d'atomisation .....	92
2.4. Influence du temps de séjour .....	93
2.5. Influence de la température de pyrolyse .....	94
3. Contrôle de la morphologie.....	95
3.1. Nature et concentration des précurseurs .....	96
3.2. Température de pyrolyse.....	99
3.3. Fréquence ultrasonore .....	100
<b>III. Conclusion.....</b>	<b>101</b>

## 1.3 Elaboration de $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ par voie pyrosol

### I. Introduction

Avec le même objectif qu'au paragraphe précédent, dans le but d'obtenir une microstructure originale, nous avons mené une étude sur la synthèse de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  par voie pyrosol en collaboration avec le Pr. Elisabeth Djurado du Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI-Grenoble INP, France). Les synthèses ont été effectuées au LEPMI lors de deux séjours de trois semaines chacun en mai 2007 et juin 2008.

La voie pyrosol (« spray pyrolysis » en anglais) consiste, comme son nom l'indique, en la pyrolyse d'un aérosol. Le procédé utilisé ici est la voie pyrosol assistée par ultrasons ; les ultrasons sont utilisés pour produire un brouillard de fines gouttelettes ensuite dirigé par un gaz porteur à travers un four tubulaire. Une poudre composée de particules sphériques est obtenue après évaporation, séchage et décomposition des précurseurs durant l'étape de pyrolyse. Ce procédé permet la synthèse d'oxydes complexes à des températures modérées. Les poudres sont pyrolysées en un temps très court : 1-10 s et les oxydes produits sont composés de particules nanocristallisées, sans nécessiter de traitements thermiques ultérieurs. Le contrôle du diamètre des particules primaires par les conditions expérimentales est un avantage essentiel de cette méthode permettant le contrôle de la taille des particules et de leur morphologie. En fait, les réactions conduisant à la formation de la poudre sont confinées dans les gouttelettes micrométriques agissant comme autant de micro-réacteurs. Si la concentration de gouttelettes est trop élevée, celles-ci peuvent entrer en collision en raison du mouvement brownien, d'effets d'inertie, d'interactions électrostatiques ou de la combinaison de ces effets [110] et former des agglomérats. Ceux-ci peuvent devenir des agglomérats de particules contenant les grains primaires.

De plus, les gouttelettes sphériques de l'aérosol sont pyrolysées individuellement en un temps très court pour former des particules solides, ce qui induit une distribution en taille modérée. La voie pyrosol assistée par ultrasons est basée sur le procédé breveté en 1972 par Spitz et Viguié [111] ; elle a été appliquée à la synthèse de matériaux depuis plus de 20 ans [112] et a été adoptée ces dernières années pour la synthèse de poudres de différents matériaux pour SOFC, notamment l'électrolyte YSZ [113, 114], des zircons cériés [115], des molybdates de lanthane dopés [116], les oxydes non dopés  $\text{CeO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$  [113, 117, 118],



les anodes du type  $\text{LaCrO}_3$  [119], les anodes composites  $\text{NiO}/\text{SDC}$  [120, 121] et  $\text{NiO}/\text{YSZ}$  [122] et les cathodes composites  $\text{LSM}/\text{YSZ}$  [123] et  $\text{LSM}/\text{ScSZ}$  [124, 125].

Nous nous sommes intéressés à la synthèse de poudres nanostructurées de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  par voie pyrosol car c'est une voie qui présente l'avantage d'être relativement simple (pas besoin de vide ni d'atmosphère contrôlée), rapide et à haut rendement (typiquement la masse de poudre récupérée est supérieure à 95% de la masse théorique) pour synthétiser des nanoparticules cristallines d'oxydes de taille et morphologie contrôlées [112, 113, 114, 117, 121, 126]. De plus, la pureté des poudres obtenues est bonne et la composition des poudres facilement contrôlée. Les poudres synthétisées sont généralement composées de particules sphériques cristallisées.

Enfin il faut souligner que le procédé pyrosol peut également être utilisé en tant que méthode de dépôt ; le substrat est alors placé en zone chaude où les gouttes sont déposées et séchées immédiatement après leur étalement. L'un des procédés les plus utilisés parmi les dépôts par voie pyrosol est la pyrolyse par flamme (« aerosol flame spray pyrolysis ») mise en œuvre notamment pour le dépôt des électrolytes  $\text{YSZ}$  [127, 128],  $\text{GDC}$  [129],  $\text{YDC}$  [127], l'anode composite  $\text{NiO}/\text{YSZ}$  [130, 131] et la cathode  $\text{LSM}$  [132].

## 1. Principe et montage expérimental

Le montage expérimental utilisé au LEPMI est schématisé en Figure 1.3.1.

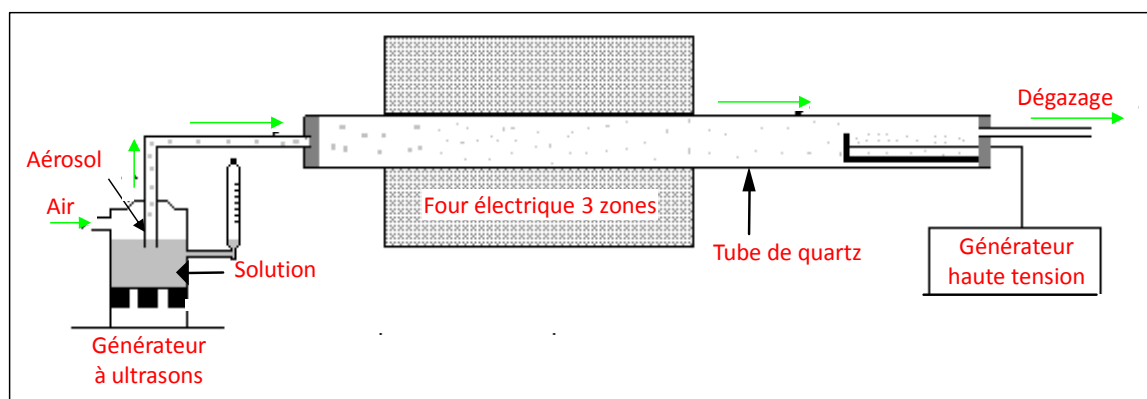


Figure 1.3.1 : Schéma du montage expérimental du procédé pyrosol.

Le procédé pyrosol peut être décrit selon 4 étapes comme illustré en Figure 1.3.2:

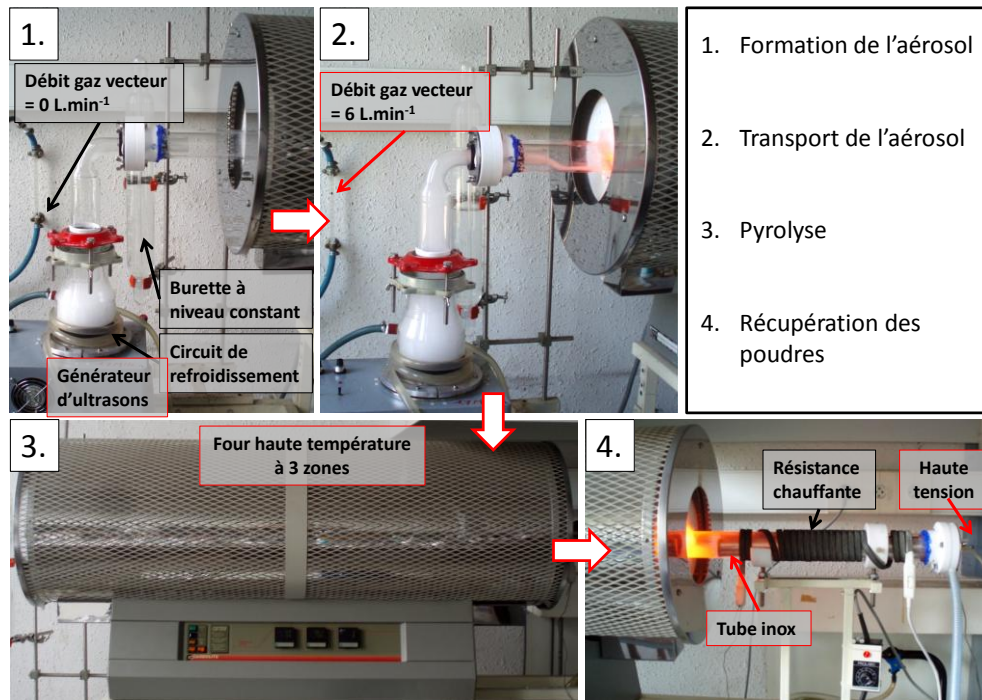


Figure 1.3.2 : Les différentes étapes du procédé pyrosol (photos du montage expérimental du LEPMI).

- 1 Formation de l'aérosol** par pulvérisation ultrasonore d'une solution aqueuse de précurseurs. Le pot de pulvérisation contenant la solution de précurseurs est alimenté par une burette à niveau constant permettant de maintenir le niveau de la solution constant dans le pot durant toute l'expérience. Un système de refroidissement par circulation d'eau stabilise la température de la solution. En effet, la vibration des céramiques piézo-électriques générant l'aérosol provoque un échauffement local qui pourrait entraîner une évaporation partielle du solvant et ainsi modifier la viscosité de la solution.
- 2 Transport de l'aérosol** à travers un tube de quartz dans le four haute température à 3 zones via un gaz vecteur (air synthétique, 80% azote, 20% oxygène). Le débit du gaz vecteur contrôle le temps de séjour des gouttelettes dans le four.
- 3 Pyrolyse dans un four tubulaire** induisant l'évaporation du solvant puis la précipitation des espèces solubilisées ensuite décomposées pour former des oxydes. Une précipitation en volume est indispensable pour l'obtention de particules denses, sphériques et homogènes en composition. La séquence des transformations physico-chimiques induites lors du procédé pyrosol est illustrée en [Figure 1.3.3](#).
- 4 Récupération des poudres** sèches à l'aide d'un filtre électrostatique. Les poudres chargées électrostatiquement sont collectées dans un filtre constitué d'un fil de molybdène porté sous haute tension (10 kV), placé dans un tube en acier inox (longueur

50 cm / diamètre intérieur 5 cm) situé en sortie du four. Un ruban chauffant enroulé autour du tube de quartz permet de limiter la condensation des gaz lors de cette étape. Les gaz résiduels sont évacués sous la hotte à l'aide d'un flexible situé en sortie de montage.

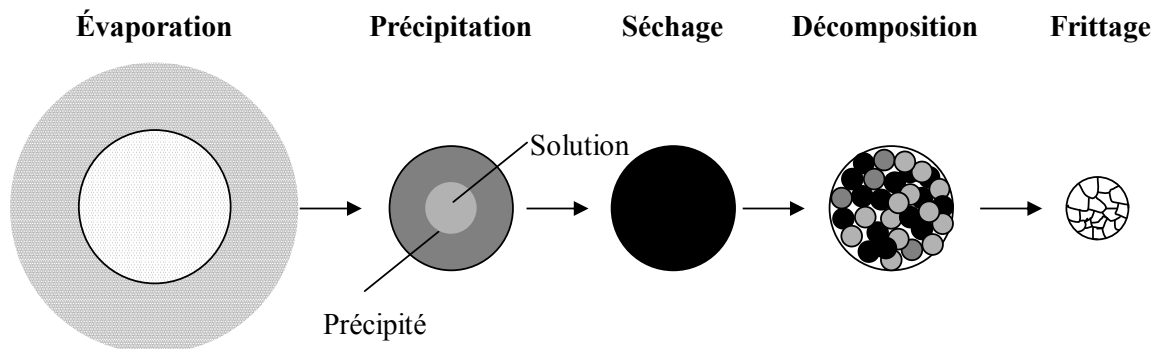


Figure 1.3.3 : Séquence des transformations physico-chimiques lors du procédé pyrosol [112].

## 2. Paramètres expérimentaux

Les quatre principaux paramètres expérimentaux sont :

- la concentration de la solution des précurseurs ( $C$  en  $\text{mol.l}^{-1}$ )
- la fréquence de pulvérisation ultrasonore ( $f$  en MHz)
- la température du four ( $T$  en  $^{\circ}\text{C}$ )
- le débit de gaz vecteur ( $d$  en  $\text{l.min}^{-1}$ ).

Nous allons maintenant exposer comment l'ajustement de ces paramètres permet de contrôler les propriétés physico-chimiques (cristallinité, taille de particules et morphologie) de la poudre élaborée.

Deux types de précurseurs inorganiques ont été utilisés dans le cadre de cette étude afin de modifier la chimie mise en jeu et d'évaluer l'influence de la nature du précurseur sur les propriétés de la poudre.

1. Les nitrates sont très utilisés pour les synthèses par voie pyrosol. Nous avons donc commencé par préparer un nitrate de néodyme par attaque chimique à partir de l'oxyde de néodyme ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , 99.9%, Alfa Aesar), dissous dans un léger excès d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ , 68 % en masse dans l'eau, Prolabo) et utilisé le nitrate de nickel hexahydraté commercial ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich). La solution de nitrate de néodyme obtenue est tout d'abord diluée à la concentration désirée avec de l'eau distillée, puis, le nitrate de nickel étant aisément dissous dans l'eau distillée, les deux solutions de nitrates sont finalement mélangées en proportions stœchiométriques ( $\text{Nd:Ni} = 2$ ).

2. L'acétate de néodyme ( $\text{Nd}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ , 99.9%, Sigma-Aldrich) et l'acétate de nickel ( $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ , 99+%, Alfa Aesar) ont également été employés. Un avantage sera alors de pouvoir comparer les résultats obtenus en milieux fluides supercritiques et par voie pyrosol à partir des mêmes solutions de départ. Ces précurseurs ont été facilement dissous dans l'eau distillée puis mélangés en proportions stœchiométriques à température ambiante.

Les solutions de concentration variant entre  $5 \cdot 10^{-4}$  à  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  ont ensuite été introduites dans le pot de pulvérisation à température ambiante.

Deux pots de pulvérisation, utilisant des céramiques piézoélectriques de fréquences de résonance 1,7 MHz et 2,5 MHz, ont été employés.

Différents débits de gaz vecteur (80%  $\text{N}_2$ , 20%  $\text{O}_2$ ) de  $3 \text{ l.min}^{-1}$  et  $6 \text{ l.min}^{-1}$  correspondants à des temps de séjour de respectivement 16 s et 8 s ont été choisis pour le transport de l'aérosol à travers le four haute température à 3 zones.

La température des deux dernières zones du four a été fixée à 700 °C, 900 °C ou 1100 °C, celle de la première zone étant toujours réglée à une température inférieure de 50 °C afin d'éviter une évaporation trop rapide du solvant qui provoquerait une précipitation hétérogène des espèces solubilisées.

### 3. Caractérisations physico-chimiques des poudres

La cristallinité des poudres ainsi que l'identification des différentes phases cristallines ont été étudiées à température ambiante par Diffraction des Rayons X sur poudre (DRX, PANalytical X'Pert MPD, diffractomètre en configuration  $\theta$ - $\theta$  utilisant la radiation  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ )) sur un domaine angulaire  $2\theta$  de 5 à 80 ° en mode scan continu à  $0,036^\circ \cdot \text{s}^{-1}$ . La morphologie des particules a été observée par microscopie à balayage électronique à haute résolution (HR-SEM, JEOL 6700) sous une tension d'accélération de 5,0 kV et par microscopie électronique à transmission (MET JEOL 2000) avec l'aide de Sonia Gomez. La taille des particules a été estimée à partir des clichés MEB par comptage manuel sur 500 particules à l'aide du logiciel Image Tool [133]. La pureté des poudres a été contrôlée à l'aide de deux types d'analyses élémentaires complémentaires : 1) l'ICP-OES (inductively coupled plasma-optical emission spectrometry, Varian 720-ES, analyse conduite par Laetitia Etienne) pour la partie inorganique et 2) un microanalyseur CHNS (ThermoFisher FlashEA 1112, analyse conduite par Patrick Rosa) pour la partie organique. Les analyses thermogravimétriques ont été effectuées par Sébastien Fourcade avec un équipement Netzsch

STA 409 C/CD sous débit d'air (ou  $\text{Ar}/\text{H}_2$ ) de  $100 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  (rampe de chauffe  $4 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  de la température ambiante jusqu'à  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

## II. Résultats

Les différentes conditions expérimentales choisies sont rassemblées dans le [Tableau 1.3.1](#) et les échantillons sont notés NdN x avec x le numéro d'expérience.

Tableau 1.3.1 : Conditions expérimentales des synthèses par voie pyrosol, comparaison de la taille théorique des particules mesurées expérimentalement.

	Température ( $^\circ\text{C}$ )	Concentration de la solution des précurseurs ( $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Débit d'air ( $\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ )	Fréquence d'atomisation (MHz)	Taille théorique des particules (nm)	Taille expérimentale des particules (nm)			
						$d_{0,1}$	$d_{0,5}$	$d_{0,9}$	
NdN 1	1100	0,5	6	1,7	81				
NdN 2	700					65	108	215	
NdN 3	1100	5			175	160	224	450	
NdN 4	900								
NdN 5	700					105	190	335	
NdN 6	1100	10			221				
NdN 7	700								
NdN 8	1100	50			378	250	474	1050	
NdN 9	700					310	542	1250	
NdN 10	1100	0.5			2,5	63			
NdN 11	700						44	67	96
NdN 12	1100	50				291	270	423	830
NdN 13	700								
NdN 14	1100	5	3	175					
NdN 15	700					80	187	340	
NdN 16 * (acétates)	1100	10	6	1,7	221	140	206	320	
NdN 17 * (acétates)	700								
NdN 18 (Nd/Ni=1,33)	1100	30			317				
NdN 19 (Nd/Ni=1,33)	700								
NdN 20 (Nd/Ni=1,50)	1000	20			277				

\* les autres synthèses ont toutes été menées à partir des précurseurs de nitrates.

$\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  est un matériau conducteur mixte (ionique et électronique), son application comme cathode de pile IT-SOFC requiert *a priori* une cristallinité élevée afin d'optimiser ses propriétés de transport. Par ailleurs, une faible taille de particules permet d'exacerber les propriétés de surface du matériau et donc d'améliorer ses propriétés électrocatalytiques.

Le but de ce projet étant d'obtenir des particules nanostructurées cristallines de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , nos efforts se sont donc concentrés sur le choix d'un compromis entre les différents paramètres expérimentaux précédemment présentés permettant de minimiser la taille des particules tout en conservant un degré de cristallinité suffisant.

## 1. Contrôle de la cristallinité, taille de cristallites et composition chimique des poudres

### 1.1. Température de pyrolyse

Trois échantillons (NdN 3, NdN 4 et NdN 5) ont été synthétisés, respectivement à 1100, 900 et 700 °C à partir d'une solution de précurseurs nitrates pour une concentration de  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ , sous un débit d'air de  $6 \text{ l.min}^{-1}$  et pour une fréquence d'atomisation de 1,7 MHz. La température des réactions physico-chimiques qui se déroulent dans le four de pyrolyse est le paramètre clé contrôlant la pureté des poudres. En effet, d'après la diffraction des rayons X, (Figure 1.3.4) lorsque la température est modérée (700 °C), les poudres sont majoritairement amorphes (pas de pics de diffraction définis).

L'augmentation de la température jusqu'à 900 °C mène à la cristallisation de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  avec une taille moyenne des cristallites d'environ 10-20 nm (estimée par la formule de Debye-Scherrer appliquée sur le pic de diffraction le plus intense (113)). L'oxyde de néodyme  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  est également présent de façon minoritaire. On peut remarquer qu'en dépit d'un temps de réaction très court (moins de 10 secondes), l'oxyde réfractaire  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  commence à cristalliser à partir de 900 °C, soit une température modérée en comparaison avec les autres méthodes de synthèse telles que les voies gel ou la réaction à l'état solide (température de cristallisation entre 1000 et 1200 °C [32, 44, 50, 51, 52]). Des poudres très bien cristallisées (taille des cristallites 30-40 nm) sont obtenues lorsque la température de pyrolyse a été portée à 1100 °C, avec la présence éventuelle de l'oxyde  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  largement minoritaire en comparaison avec les poudres synthétisées à 900 °C.

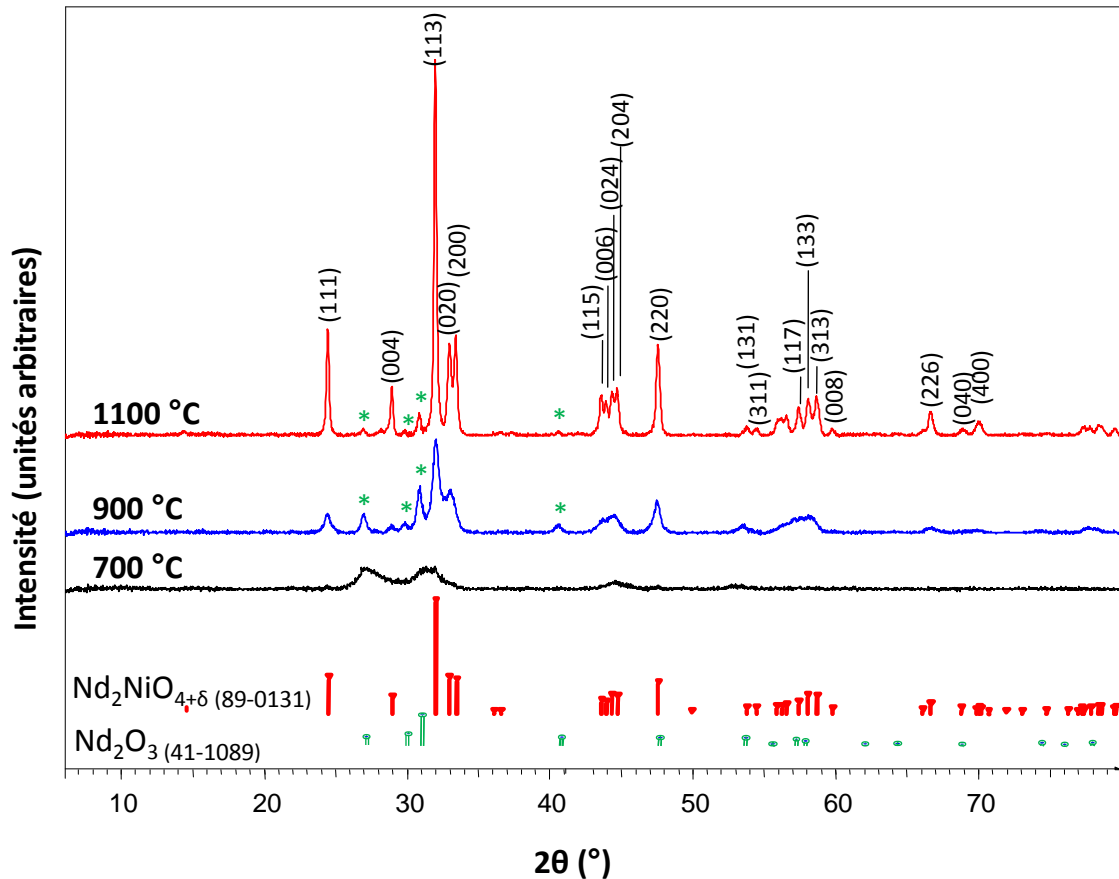


Figure 1.3.4 : DRX sur les poudres NdN 3, NdN 4 et NdN 5 synthétisées à différentes températures (les plans de diffraction de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  sont indexés, \* correspond à l'impureté  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , les fiches de référence de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (JCPDS 89-0131) et  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (JCPDS 41-1089) sont insérées.

La Figure 1.3.5 montre les diffractogrammes des échantillons NdN 3, NdN 6 et NdN 8, tous préparés à  $1100^\circ\text{C}$  à partir d'une solution de précurseurs nitrates pour une concentration variant respectivement de  $5 \cdot 10^{-3}$  à  $10^{-2}$  puis à  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ , sous un débit d'air de  $6 \text{ l.min}^{-1}$  et pour une fréquence d'atomisation de  $1,7 \text{ MHz}$ . L'oxyde  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  est d'autant plus présent que la concentration de la solution de précurseurs est élevée ( $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ , NdN 8). Les analyses élémentaires effectuées indiquent que la présence de cette phase n'est pas due à une sur-stœchiométrie initiale en néodyme mais probablement à une réaction incomplète. Plus la concentration de la solution de départ est élevée, plus la densité de matière à l'intérieur d'une gouttelette de même taille est élevée. Par conséquent, la réaction complète nécessite plus de temps et la décomposition en oxydes simples est favorisée par rapport à la formation de l'oxyde mixte. Comme la stœchiométrie  $\text{Nd/Ni}=2$  est respectée, la formation de l'oxyde de nickel  $\text{NiO}$  devrait également être mise en évidence. Les pics de diffraction correspondants ne sont pas nettement observés, ce qui peut s'expliquer par un faible rapport d'intensité de référence  $I/I_{\text{cor}}$  ( $\text{NiO } I/I_{\text{cor}}=2,1$  (JCPDS 44-1159),  $\text{Nd}_2\text{O}_3 I/I_{\text{cor}}=5,8$  (JCPDS 41-1089), l'intensité de chaque phase étant évaluée par rapport à l'intensité de la phase corindon  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

ainsi que par la superposition du pic de diffraction principal de NiO (200) avec le pic (115) de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ .

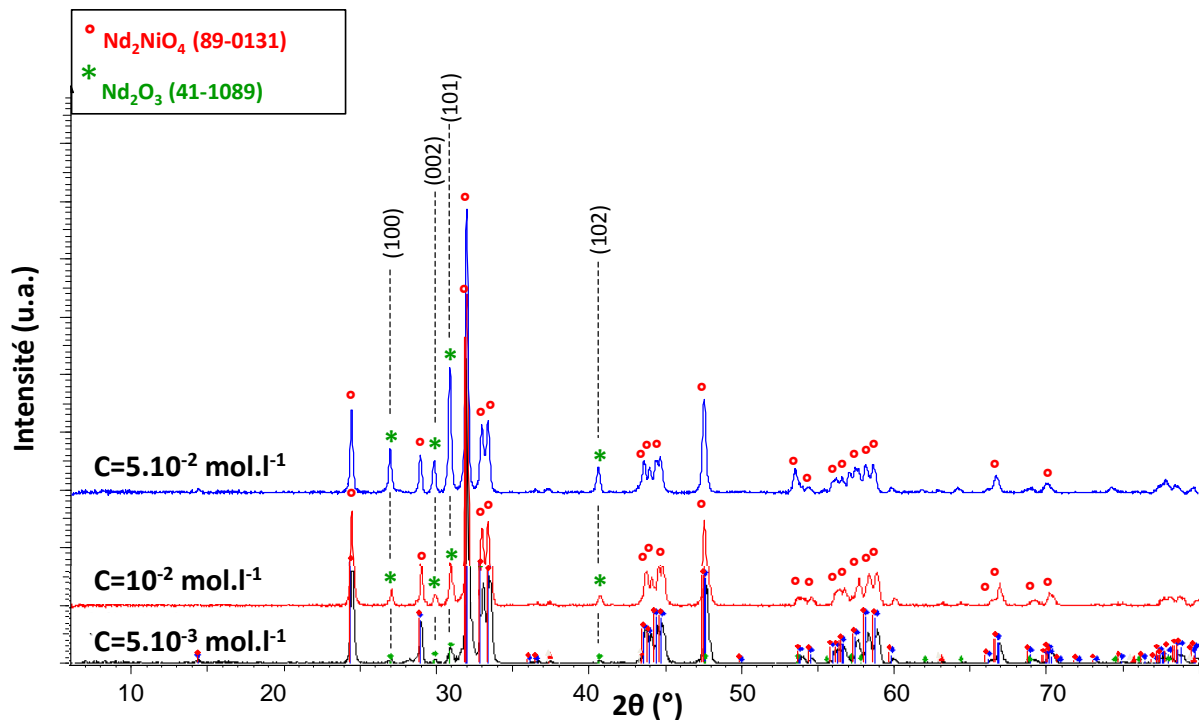


Figure 1.3.5 : DRX sur les poudres NdN 3, NdN 6 et NdN 8 synthétisées à 1100 °C à partir de solution de différentes concentrations (les plans de diffraction de la phase  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  sont indexés).

### 1.1.1. Synthèse à 700 °C et influence des traitements thermiques

La Figure 1.3.6 présente la superposition des diffractogrammes correspondant à la poudre NdN 5 synthétisée à 700 °C (à partir d'une solution de précurseurs nitrates pour une concentration de  $5.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ , sous un débit d'air de  $6 \text{ l.min}^{-1}$  et pour une fréquence d'atomisation de 1,7 MHz) ayant ensuite subi des recuits à différentes températures : 700 °C/6 h, 800 °C/6 h, 900 °C/ 6 h et 1100 °C/36 h. Le premier recuit de 6 h sous air est effectué à la température de pyrolyse de 700 °C. Le temps de réaction lors de la synthèse étant extrêmement court on peut s'attendre à voir des modifications à la suite de ce long recuit et en effet, alors qu'avant recuit le matériau est amorphe (identification des phases difficile), dès un recuit d'1 h à 700 °C on observe l'apparition d'enveloppes de pics correspondant aux positions des pics de diffraction de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . Ces pics très larges sont accompagnés de pics de diffraction plus fins attribués à deux phases de l'oxyde  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , la phase hexagonale ainsi que la phase cubique. En effet, l'oxyde  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  peut adopter deux structures, notées A pour la phase hexagonale (haute température) et C pour la phase cubique (basse température) [91, 95, 96]. Ici, l'observation de la phase cubique après des recuits à 700 °C et à 800 °C semble indiquer que le faible temps de réaction stabilise une faible proportion de la phase cubique



basse température et une plus grande proportion de la phase hexagonale haute température qui devrait apparaître au-delà de la température de transition de C vers A (soit 600 °C ainsi que reporté dans la littérature).

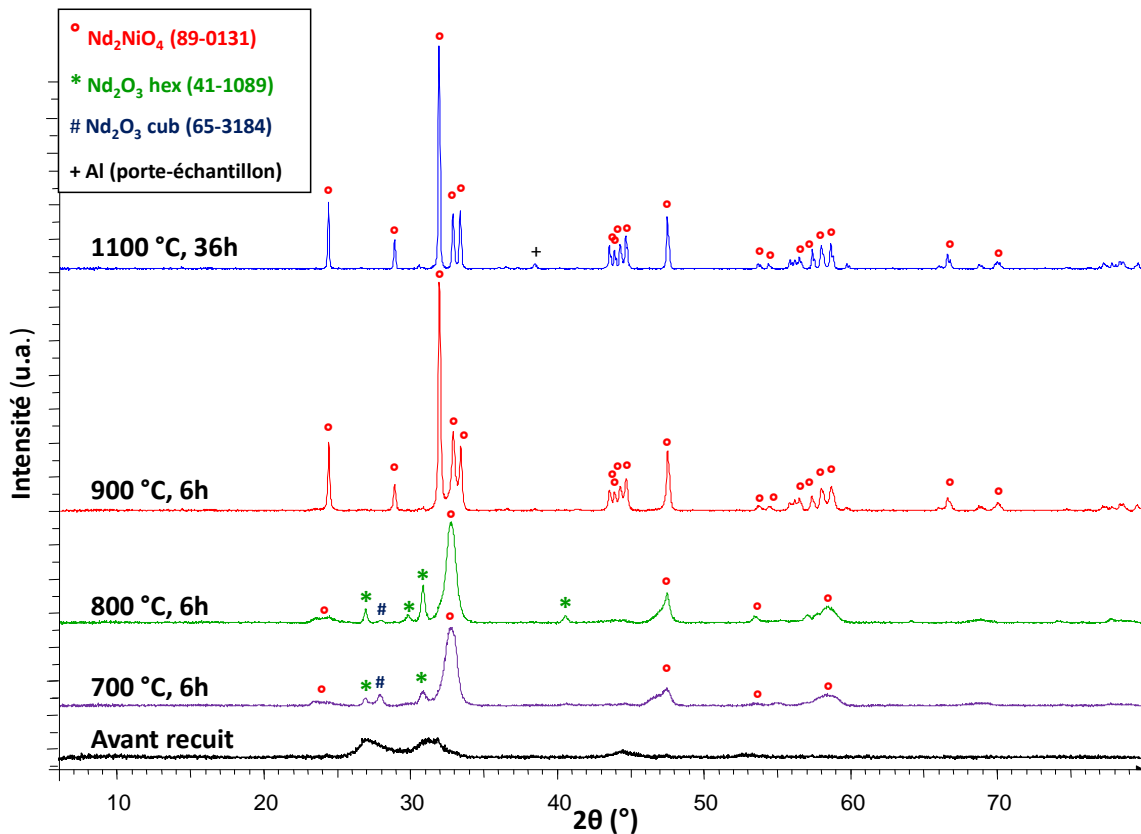


Figure 1.3.6 : DRX sur la poudre NdN 5 (synthèse à 700 °C) avant et après différents traitements thermiques.

A 800 °C, les pics s'affinent légèrement et on note que la phase A de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  est favorisée par rapport à la phase C. Au-delà de 800 °C, l'oxyde  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  éventuellement présent est sous la forme A uniquement. C'est entre 800 °C et 900 °C que se produit la cristallisation de la phase  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . La phase est obtenue pure même lorsque la durée du traitement thermique est réduite à 1 h. Le nitrate de nickel est décomposé à environ 300 °C [106] alors que la formation de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  à partir de la décomposition thermique du nitrate de néodyme est reportée autour de 550-800 °C [103, 104]. Toutefois, la cristallisation de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  est observée après recuit des poudres à 700 °C indiquant la décomposition du nitrate de néodyme à cette température.

L'abaissement de la température de cristallisation de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  est probablement lié aux caractéristiques physico-chimiques des poudres synthétisées par voie pyrosol ; l'association d'une très faible taille de cristallites avec une faible taille de particules ainsi que la grande homogénéité des poudres peuvent entraîner une plus grande réactivité des poudres. Après un

recuit d'1 h à 900 °C, la taille des cristallites est estimée à 42 nm (température de pyrolyse de 700 °C, concentration en nitrates  $5.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$  et fréquence d'atomisation 1,7 MHz). Pour des températures de recuit plus élevées (900 °C à 1100 °C) et des durées de 1 à 36 h, seule une augmentation modérée de la taille des grains est observée (estimée à 47 nm après un recuit de 6 h à 1000 °C et à 52 nm après 36 h à 1100 °C).

La synthèse à 700 °C permet donc d'obtenir une poudre « précurseur » amorphe de néodyme-nickel très réactive cristallisant sous la forme  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  à température modérée entre 800 et 900 °C dont la taille des cristallites est limitée à 52 nm après recuits à haute température.

### 1.1.2. Synthèses à 900°C et à 1100 °C

Un traitement thermique sous air à 900 °C pendant 6 h de la poudre NdN 6 synthétisée à 1100°C ( $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $6 \text{ l.min}^{-1}$ , 1,7 MHz) est suffisant pour poursuivre la cristallisation de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  et éliminer l'impureté  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (hexagonal) (Figure 1.3.7).

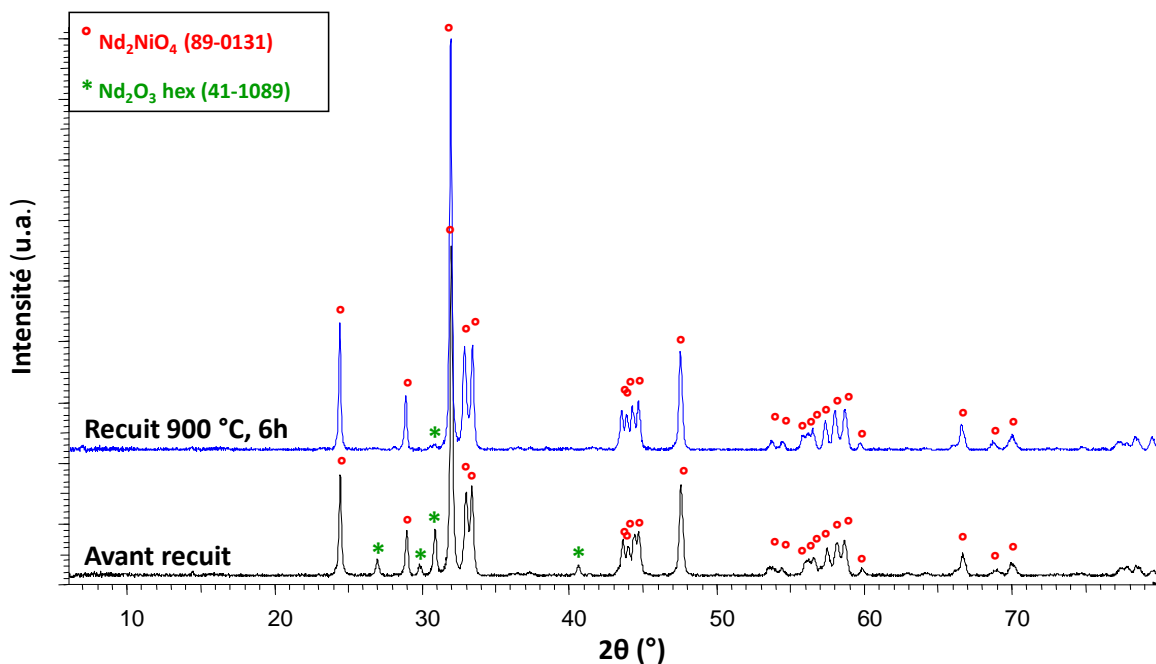


Figure 1.3.7 : DRX sur la poudre NdN 6 (synthèse à 1100 °C) avant et après traitement thermique.

Après le recuit à 900 °C pendant 6 h, la taille des cristallites est d'environ 35-45 nm, la croissance cristalline restant limitée ( $\approx 10\%$ ) pour les échantillons élaborés à 1100 °C, mais deux fois plus importante pour les échantillons élaborés à 900 °C. Cette différence met en évidence le rôle de la température de pyrolyse sur la cristallinité des poudres synthétisées. Ceci est illustré par la Figure 1.3.7 où, dans le cas d'une synthèse à 1100 °C, l'étape de

traitement thermique à 900 °C pendant 6h permet de réduire de manière significative la présence de la phase  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (hexagonale) sans provoquer d'augmentation nette de la taille des grains de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  qui passe de 36 nm à 38 nm après un recuit de 6 h à 900 °C. Un traitement thermique plus poussé à 1100 °C pendant 36 h provoque une augmentation de la taille des grains jusqu'à 45-50 nm quelle que soit la température de réaction initiale. Cette croissance cristalline limitée après un recuit de 36 h pour les poudres synthétisées à haute température (1100 °C) montre que celles-ci sont très bien cristallisées dès la fin de la synthèse.

L'évolution de la taille de grains de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  en fonction de la température de pyrolyse et des traitements thermiques sous air est présentée au [Tableau 1.3.2](#). La taille de cristallites des poudres dépend avant tout de la température de pyrolyse. A 700 °C les poudres sont amorphes mais la phase  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  est cristallisée après la synthèse à 900 °C et 1100 °C ; la taille de cristallite est doublée pour la plus haute température de pyrolyse ( $15\pm 2$  nm et  $35\pm 3$  nm respectivement). Cependant ces différences disparaissent rapidement après traitement thermique sous air ; par exemple la taille de cristallite est comprise entre  $38\pm 2$  et  $42\pm 2$  nm après 6 h à 900 °C et entre  $48\pm 3$  et  $52\pm 2$  après 36 h à 1100 °C, quelle que soit la température de pyrolyse. A partir d'une température de recuit de 900 °C, les poudres présentent des tailles de cristallites similaires quelle que soit la température de pyrolyse.

Tableau 1.3.2 : Evolution de la taille de grains de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  en fonction de la température de pyrolyse et des traitements thermiques sous air.

Température de pyrolyse (°C)	Température et durée du traitement thermique (°C / h)	Taille de grains de $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ estimée par la formule de Debye-Scherrer (nm)
700	-	(amorphe)
	900 / 6	$42\pm 2$
	1000 / 6	$47\pm 1$
	1100 / 6	$47\pm 1$
	1100 / 36	$52\pm 2$
900	-	$15\pm 2$
	900 / 6	$38\pm 2$
	1000 / 6	$46\pm 2$
	1100 / 36	$49\pm 2$
1100	-	$35\pm 3$
	900 / 6	$38\pm 2$
	1100 / 36	$48\pm 3$

La température de la réaction est donc un paramètre essentiel pour contrôler la cristallinité des poudres, qui peuvent être majoritairement amorphes (700 °C) jusqu'à très bien cristallisées (1100 °C). Les poudres obtenues avant recuit (synthèse à 900-1100 °C) ou après recuit (quelle que soit la température) sont nanocristallisées, la taille des grains ne dépassant pas une cinquantaine de nanomètres, y compris après de longs recuits (36 h).

## 1.2. Temps de séjour

L'influence du temps de séjour sur la cristallinité a également été étudiée. Les diffractogrammes pour les échantillons élaborés avec un temps de séjour de 8 s (débit de gaz vecteur de 6 l.min<sup>-1</sup>, NdN 3 à 1100°C et NdN 5 à 700°C) et de 16 s (débit de gaz vecteur de 3 l.min<sup>-1</sup>, NdN 14 à 1100°C et NdN 15 à 700°C) sont proches quelle que soit la température de pyrolyse. Pour une température de synthèse de 700 °C aucune différence notable n'est remarquée (notamment en raison de la nature amorphe des poudres); lorsque la température est plus élevée (*i.e.* 1100 °C) le temps de réaction plus long mène à une réaction plus complète. Par conséquent, la formation de l'oxyde mixte est favorisée et la seule différence constatée est la minimisation de l'impureté  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . L'augmentation du temps de réaction de 8 à 16 s a une influence minime sur la taille des grains de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  estimée respectivement à 34 nm et 36 nm pour les poudres NdN 3 (6 l.min<sup>-1</sup>) et NdN 14 (3 l.min<sup>-1</sup>).

## 1.3. Composition et pureté des poudres

La composition des poudres a été évaluée par analyses élémentaires ICP et CHNS ainsi que par analyse thermogravimétrique pour différents précurseurs (acétates et nitrates) et différents ratios molaires Nd:Ni.

### 1.3.1. Stœchiométrie cationique

L'analyse élémentaire par ICP permet de mesurer avec précision le rapport molaire Nd:Ni.

**Précurseurs acétates en proportions stœchiométriques Nd:Ni=2 (NdN 16\* et NdN 17\*, 1100 °C et 700 °C respectivement, 10<sup>-2</sup> mol.l<sup>-1</sup>, 1,7 MHz, 6 l.min<sup>-1</sup>):** un important déficit en néodyme a été mis en évidence : Nd:Ni= 1,18-1,20 lorsque la solution d'acétates initiale est stœchiométrique en cations 2:1. Ceci pourrait être dû à d'importantes différences de cinétique de décomposition entre les acétates de néodyme et de nickel dans les conditions expérimentales choisies.

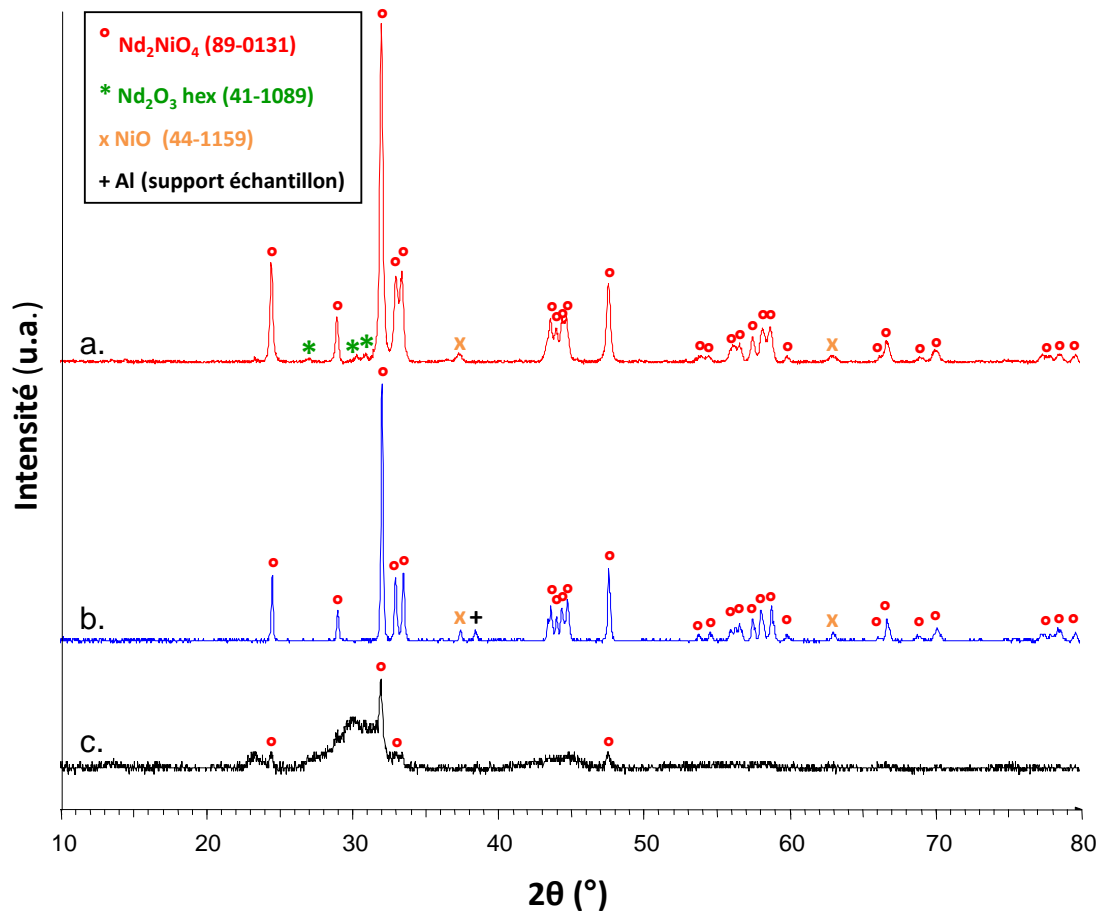


Figure 1.3.8 : DRX des poudres synthétisées à partir des précurseurs acétates : a. NdN 16 (synthèse à 1100 °C), b. NdN 17 recuit 1100 °C 6h, c. Nd N 17 (synthèse à 700 °C).

Cependant les diffractogrammes obtenus (Figure 1.3.8) ne montrent pas de déficit notable de néodyme puisque, si NiO apparaît comme attendu, c'est en faible proportion. La phase  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  est majoritaire. On remarque l'apparition des pics de diffraction de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  pour une température de pyrolyse aussi faible que 700 °C, contrairement aux synthèses menées à partir de nitrates. Les poudres issues des synthèses à partir de précurseurs acétates présentant un important écart par rapport à la stœchiométrie initiale, nous avons par la suite choisi d'utiliser seulement les précurseurs nitrates.

**Précurseurs nitrates :** le rapport molaire Nd:Ni analysé par ICP est compris entre 1,95 et 2,00 lorsque le rapport Nd:Ni dans la solution des précurseurs nitrates est égal à 2, ce quelles que soient la concentration de la solution des précurseurs ou la température de pyrolyse. La diffraction des rayons X (Figure 1.3.4, Figure 1.3.6 et Figure 1.3.7) confirme l'obtention de la phase  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  pure.

Les expériences NdN 18, NdN 19 (Nd:Ni=1,33, respectivement 1100 °C et 700 °C,  $3.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ , 1,7 MHz, 6  $\text{l.min}^{-1}$ ) et NdN 20 (Nd:Ni=1,50, 1000 °C,  $2.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ , 1,7 MHz,

$6 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ ) ont été mises en œuvre dans le but d'obtenir les phases de la série de Ruddlesden-Popper  $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$  ( $n=3$ ) et  $\text{Nd}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $n=2$ ) respectivement, potentiellement plus intéressantes que la phase  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $n=1$ ) en tant que matériau de cathode [50]. Ces phases sont moins étudiées que la phase  $n=1$  en raison notamment de la difficulté inhérente à leur synthèse [134]. La formation de la phase  $n=1$  est thermodynamiquement favorisée par rapport aux phases  $n=2,3$ . Mais l'importance de la méthode de synthèse pour la formation des phases  $n=2,3$  a été démontrée précédemment, c'est pourquoi la méthode pyrosol décrite ici a été appliquée à la synthèse de ces phases. L'analyse des diffractogrammes des RX correspondants (Figure 1.3.9, NdN 18, Nd:Ni=1,33) révèle des résultats très proches de ceux obtenus pour la phase  $n=1$  avec la présence de la phase  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  et des oxydes simples  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  et NiO. L'apparition des pics de diffraction de la phase NiO est prévisible en raison du déficit initial en Nd de la solution de précurseurs. La phase finalement obtenue après des traitements thermiques sous air à  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  ou  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  est toujours  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (y compris après 36 h de recuit), on note la disparition de la phase  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  alors que la phase NiO est conservée. Ce résultat suggère que même si la stœchiométrie correspond bien aux phases  $n=2$  ou  $n=3$ , il est nécessaire d'étudier de nouveaux traitements thermiques (température plus élevée ou recuit sous oxygène par exemple) afin de permettre la formation des phases  $n=2,3$ , la phase correspondant au terme  $n=1$  étant la plus stable dans les conditions utilisées.

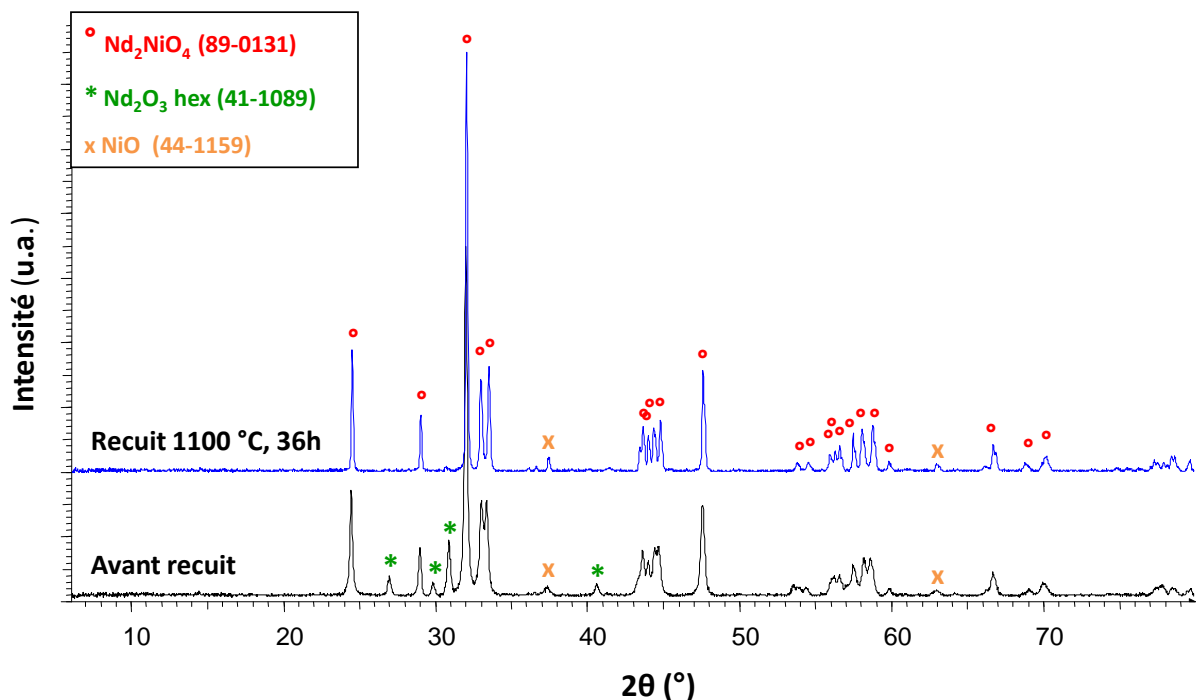


Figure 1.3.9 : DRX sur la poudre NdN 18 synthétisée avec un rapport Nd:Ni = 1,33.

D'une manière générale, ce travail sur les nitrates a permis de mettre en évidence un contrôle précis de la stœchiométrie cationique des poudres reflétant précisément la stœchiométrie initiale de la solution des précurseurs nitrates ( $\text{Nd:Ni}=1,95\text{-}2,00$  pour un rapport initial de 2,  $\text{Nd:Ni}=1,48\text{-}1,50$  pour un rapport initial de 1,50 et  $\text{Nd:Ni}=1,32\text{-}1,33$  pour un rapport initial de 1,33).

Au contraire, la décomposition des acétates de Nd et Ni est plus complexe et nécessiterait un ajustement du rapport  $\text{Nd:Ni}$  initial pour compenser le défaut en Nd observé.

### 1.3.2. Quantification de la part organique

L'analyse élémentaire par CHNS a permis de quantifier les résidus organiques dans les poudres synthétisées à partir des précurseurs nitrates pour un rapport  $\text{Nd:Ni}=2$ . Un faible taux d'azote a ainsi été détecté, compris entre 0,5 et 1,3 % massique. L'influence de la température de réaction sur ce taux paraît plus importante lorsque la concentration est la plus élevée ( $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ ). En effet, une faible concentration en précurseurs et/ou une température de réaction élevée favorisent la décomposition des nitrates induisant un taux d'azote résiduel plus faible. Le taux d'hydrogène est compris entre 0,5 et 0,7 % massique, il est dû essentiellement à une faible condensation d'eau présente en fin de montage dans la zone de collectage des poudres. La composition exacte de quelques échantillons a pu être déterminée en combinant les analyses ICP et CHNS, par exemple la composition de la poudre NdN 3 (température de pyrolyse de  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ ) est, en pourcentage molaire Nd: 19,2, Ni: 9,8, O: 45,8, N: 2,5, H: 22,7, (ou en pourcentage massique Nd: 66,9, Ni: 13,9, O: 17,7, N:0,9, H: 0,6).

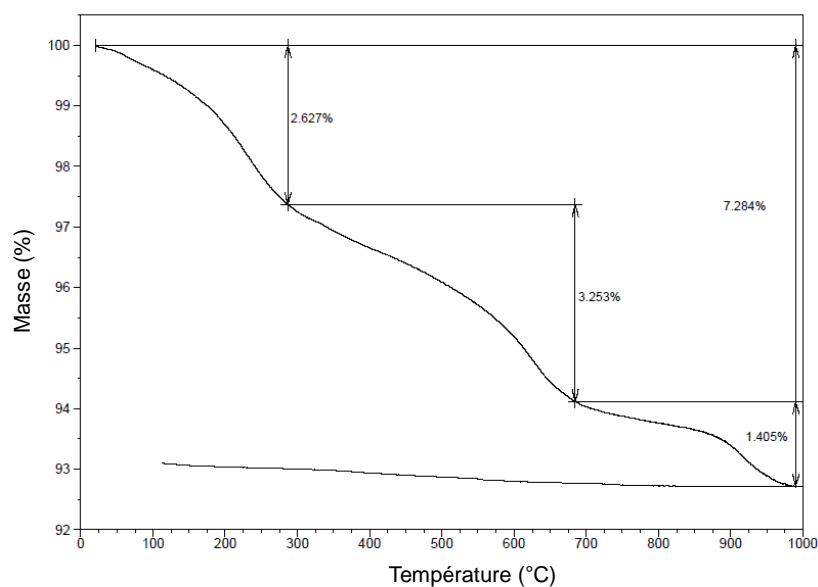


Figure 1.3.10 : Analyse thermogravimétrique sous air (rampe de  $2 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ ) de NdN 5 ( $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $1,7 \text{ MHz}$ ,  $6 \text{ l.min}^{-1}$ ).

Les analyses thermogravimétriques semblent en bon accord avec les analyses élémentaires. La perte de masse totale sous air à 1000 °C est de  $8\pm 2$  % pour les synthèses avec une faible température de pyrolyse (700 °C, voir [Figure 1.3.10](#)) et inférieure à 4 % pour une haute température de pyrolyse (1100 °C). Ces pertes correspondent à la perte d'eau (déduite du pourcentage massique d'hydrogène) et d'oxydes d'azote (déduite du pourcentage massique d'azote) résiduels détectés par analyse CHNS. Les différentes étapes de la décomposition thermique ne sont pas nettement marquées mais on peut généralement distinguer 3 pertes de masse successives ([Figure 1.3.10](#)).

Comme expliqué en introduction de ce chapitre (partie [1.1](#)), la possibilité d'accommoder au sein de sa structure des atomes d'oxygène interstitiels confère au matériau  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ses propriétés de conductivité ionique essentielles pour son usage en tant que matériau de cathode pour SOFC. Le taux d'oxygène additionnel peut varier en fonction de la méthode de synthèse ainsi que des propriétés physico-chimiques des poudres (rapport cationique et taille de cristallites en particulier) comme l'ont montré de précédentes études sur le nickelate de lanthane [[135](#)]. Le titrage iodométrique de  $\text{Ni}^{3+}$  nous a permis de calculer la valeur de la sur-stœchiométrie en oxygène de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  notée  $\delta$ . Cette caractérisation a été menée sur les poudres NdN 8 et NdN 12 pyrolysées à 1100 °C (fréquence d'atomisation de 1,7 MHz et 2,5 MHz respectivement). Les valeurs de  $\delta$  mesurées sur les poudres « brutes » (sans traitement thermique ultérieur) sont de 0,14-0,15 et donc légèrement inférieures à celles habituellement reportées pour  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (comprises entre 0,19 [[44](#)] et 0,22 [[32](#), [45](#)]). En fait, ces valeurs sont plutôt élevées si l'on considère que l'étape de pyrolyse est très courte (8 s) ; ce résultat souligne l'importante réactivité des poudres pyrosol qui peuvent accommoder un taux raisonnable d'oxygène sur-stœchiométrique en un temps très court. Une étape de traitement thermique des poudres sous air à 900 °C pendant 10 h permet de déterminer la valeur de  $\delta$  à l'équilibre ; après recuit la valeur de  $\delta$  augmente jusqu'à 0,22-0,24 en accord avec les résultats de la littérature.

En conclusion, la température joue un rôle essentiel sur la cristallinité des poudres de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (amorphes à 700 °C, bien cristallisées à 1100 °C), une faible concentration de la solution des précurseurs ainsi qu'un faible débit de gaz favorisant la formation de la phase désirée. Cette méthode offre un contrôle précis de la stœchiométrie cationique des poudres qui reflète la stœchiométrie de la solution des précurseurs. Le taux d'azote résiduel est au maximum de l'ordre d'1 % indiquant la très bonne décomposition des précurseurs nitrates et



la grande pureté des poudres synthétisées. En gardant à l'esprit que la mise en forme de la poudre de cathode sur un électrolyte implique généralement deux étapes (élaboration d'une encre, dépôt par sérigraphie et frittage à haute température), l'importante réactivité des poudres nanostructurées élaborées pourrait permettre une cristallisation directe du matériau de cathode sur l'électrolyte durant l'étape d'accrochage thermique de l'encre.

## 2. Contrôle de la taille des particules

### 2.1. Calcul de la taille théorique des particules

Plusieurs études ont précédemment montré expérimentalement une importante corrélation entre la taille des particules obtenues, la concentration de la solution des précurseurs et la fréquence d'atomisation [113, 114, 117]. Cette corrélation est théorisée par l'équation de Lang (équation 1.3.1) qui lie le diamètre des gouttelettes de l'aérosol ( $D$  en  $\mu\text{m}$ ) à la tension de surface de la solution ( $\sigma$  en  $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ ), sa masse volumique ( $\rho$  en  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) et la fréquence ultrasonore de pulvérisation ( $f$  en  $\text{Hz}$ ) [136].

$$D = 0,34 \times 10^6 \left( \frac{8\pi\sigma}{\rho f^2} \right)^{1/3} \quad (1.3.1)$$

Selon cette équation, la taille des gouttelettes dépend de la fréquence à la puissance  $-2/3$ . En assimilant les valeurs  $\sigma$  et  $\rho$  des solutions aqueuses de précurseurs de faible concentration à celles de l'eau pure ( $\sigma=72,9\cdot 10^{-3} \text{ Nm}^{-1}$ ,  $\rho=1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  à  $20^\circ\text{C}$ ,  $1 \text{ atm}$ ), la taille des gouttelettes ainsi calculée devrait varier entre  $2,08 \mu\text{m}$  ( $f=2,5 \text{ MHz}$ ) et  $2,70 \mu\text{m}$  ( $f=1,7 \text{ MHz}$ ).

La taille moyenne théorique des particules dépend directement de celle des gouttelettes selon l'équation 1.3.2 qui relie le diamètre moyen des particules denses ( $d_0$  en  $\text{nm}$ ) à la concentration équivalente en  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  de la solution des précurseurs ( $C$  en  $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ), la masse molaire de l'oxyde  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $M$  en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), le diamètre moyen des gouttelettes de l'aérosol ( $D$  en  $\mu\text{m}$  calculé par l'équation 1.3.1) et la masse volumique théorique de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\rho_{ox}$  en  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ).

$$d_0 = 10^3 \left( \frac{10^{-3} \times C \cdot M \cdot D^3}{\rho_{ox}} \right)^{1/3} \quad (1.3.2)$$

Ces deux équations mettent en évidence la dépendance de la taille théorique des particules en fonction de la concentration à la puissance  $1/3$  et de la fréquence ultrasonore à la puissance  $-2/3$  (via le terme  $D$ ). Le calcul indique que pour les expériences présentées ici la taille théorique des particules  $d_0$  varie de  $63 \text{ nm}$  ( $C=5\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $f=2,5 \text{ MHz}$ ) à  $378 \text{ nm}$

( $C=5.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $f=1,7 \text{ MHz}$ ). Il faut cependant noter que les équations de Lang ne prennent en compte que les propriétés physico-chimiques de la solution des précurseurs et non les paramètres expérimentaux du procédé pyrosol tels que le débit de gaz vecteur (contrôlant le temps de réaction) ou la température de pyrolyse.

Le [Tableau 1.3.1](#) permet de comparer les tailles de particules théoriques et expérimentales. L'évolution de la taille des particules en fonction des paramètres expérimentaux est bien en accord avec les prédictions expérimentales, toutefois la taille expérimentale médiane ( $d_{0,5}$ , 50% des particules ont une taille inférieure à cette valeur) est supérieure à la taille théorique, particulièrement pour les concentrations et températures élevées. Nous avons choisi de nous focaliser sur la taille médiane plutôt que sur la taille moyenne, cette dernière étant moins représentative car toujours 15-20% plus élevée que la première en raison de la présence de très grosses particules en très faible quantité.

Nous avons ici étudié l'influence de quatre paramètres expérimentaux sur la taille des particules : la concentration de la solution des précurseurs et la fréquence d'atomisation, liées à la taille des particules théorique par les [équations 1.3.1 et 1.3.2](#) ainsi que le débit de gaz vecteur contrôlant le temps de séjour des poudres dans le four et la température de pyrolyse.

## 2.2. Influence de la concentration de la solution des précurseurs

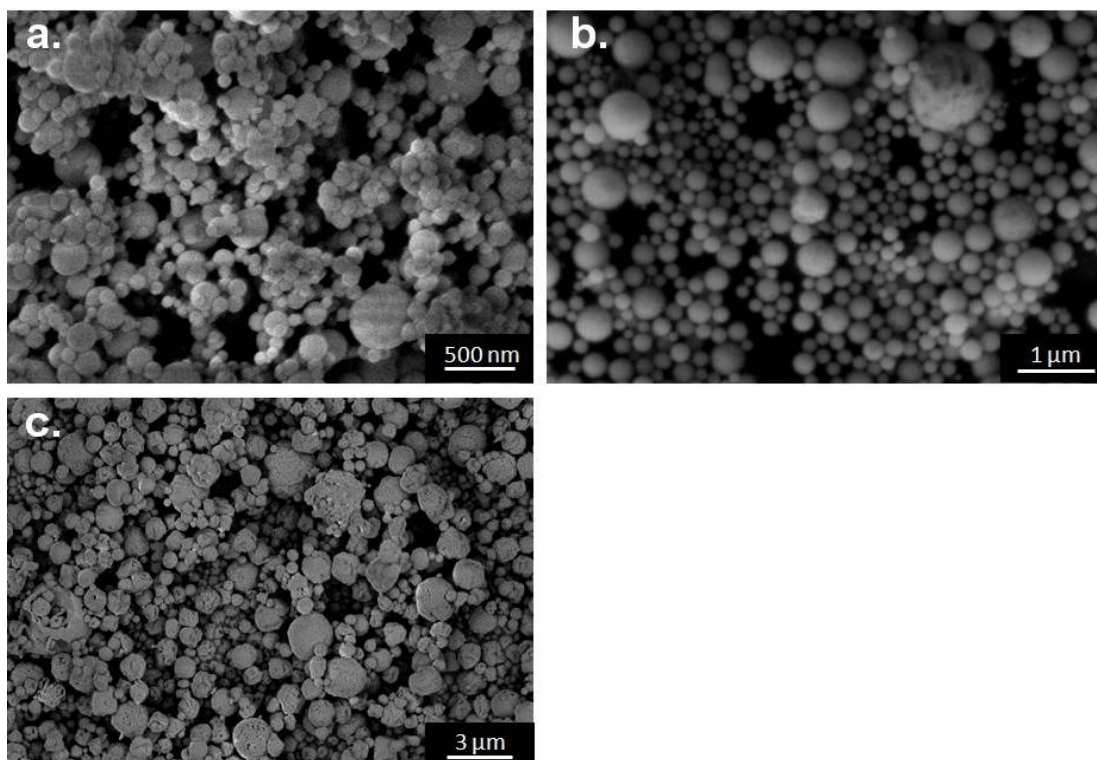


Figure 1.3.11 : Clichés MEB à haute résolution d'échantillons synthétisés à partir des solutions de précurseurs nitrates de différentes concentrations: a. NdN 2 ( $C= 5.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ ), b. NdN 5 ( $C=5.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ ) et c. NdN 9 ( $C= 5.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ ).

La Figure 1.3.11 présente les clichés MEB à haute résolution réalisés sur des échantillons synthétisés à partir de solutions de précurseurs nitrates de différentes concentrations: a. NdN 2 ( $C=5.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ ), b. NdN 5 ( $C=5.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ ) and c. NdN 9 ( $C= 5.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ ) tout en gardant constants la température de pyrolyse à  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , le débit de gaz vecteur à  $6 \text{ l.min}^{-1}$  et la fréquence d'atomisation à  $1,7 \text{ MHz}$ .

La concentration de la solution de précurseurs nitrates s'avère être un paramètre primordial permettant de contrôler la taille des particules. En effet, lorsque la concentration passe de  $5.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$  à  $5.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$  puis à  $5.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  la taille de particules augmente de  $108 \text{ nm}$  (Figure 1.3.11a) à  $190 \text{ nm}$  (Figure 1.3.11b) puis à  $542 \text{ nm}$  (Figure 1.3.11c) respectivement. L'augmentation de la concentration d'un facteur 100 conduit à une augmentation de la taille d'un facteur 5, ce qui est en accord avec la dépendance théorique de la taille par rapport à la concentration à la puissance  $1/3$  décrite par l'équation de Lang.

### 2.3. Influence de la fréquence ultrasonore d'atomisation

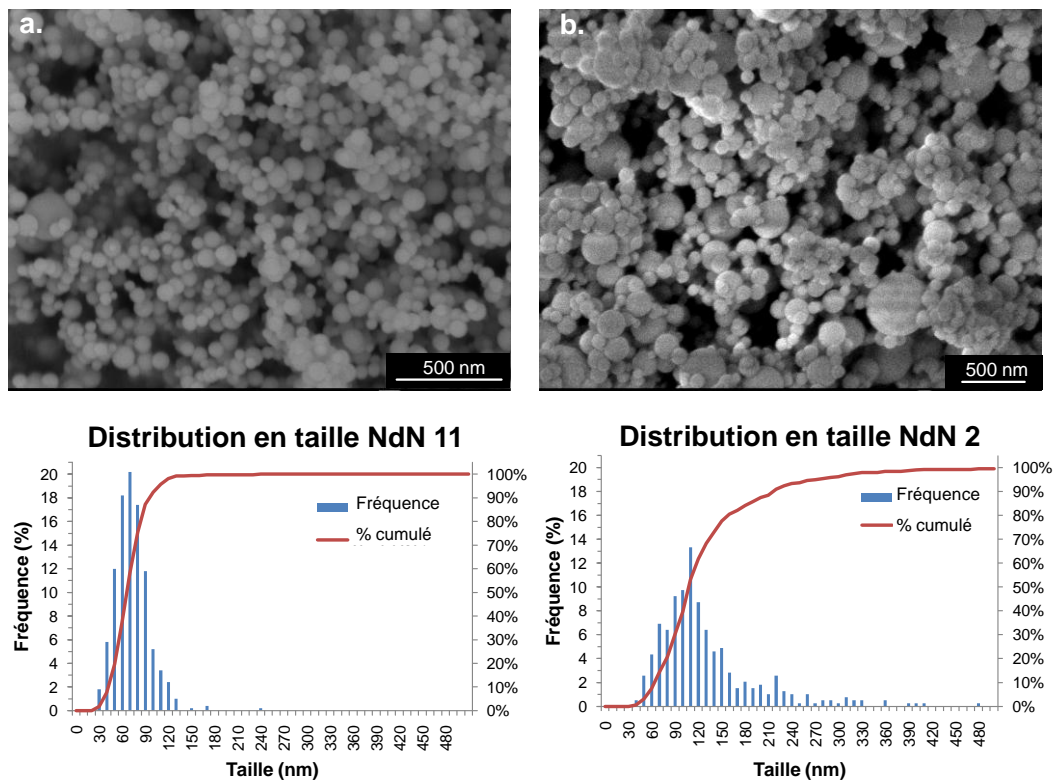


Figure 1.3.12 : Clichés MEB à haute résolution et distribution en taille correspondantes pour les échantillons a. NdN 11 ( $f=2,5 \text{ MHz}$ ) et b. NdN 2 ( $f=1,7 \text{ MHz}$ ).

La Figure 1.3.12 montre l'influence de la fréquence d'atomisation sur la taille et la distribution en taille des particules. La fréquence est fixée à  $1,7 \text{ MHz}$  ou  $2,5 \text{ MHz}$  tout en

conservant constants les autres paramètres expérimentaux (concentration des précurseurs nitrates  $5.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ , température de pyrolyse  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , débit de gaz vecteur  $6 \text{ l.min}^{-1}$ ).

Dans ces conditions, la taille des particules est estimée à  $67 \text{ nm}$  et  $108 \text{ nm}$  pour des fréquences de  $2,5 \text{ MHz}$  et  $1,7 \text{ MHz}$  respectivement . En accord avec l'équation de Lang (équation 1.3.1 où la taille des gouttes dépend de la fréquence d'atomisation à la puissance  $-2/3$ ), l'augmentation de la fréquence d'atomisation dans ces conditions expérimentales (de  $1,7$  à  $2,5 \text{ MHz}$ ) doit conduire à la diminution de la tailles de gouttes (de  $2,7$  à  $2,1 \text{ }\mu\text{m}$ ) réduisant la taille des particules sèches. La deuxième conséquence d'une augmentation de la fréquence d'atomisation est une diminution significative de la proportion des plus grosses particules, ce qui affine la distribution en taille, et ce surtout pour les faibles concentrations de solutions de précurseurs. La Figure 1.3.13 présente les distributions en taille pour des échantillons de différentes concentrations ( $5.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$  pour Nd 2 et Nd 11 et  $5.10^{-2} \text{ M}$  pour Nd 8 et Nd 12).

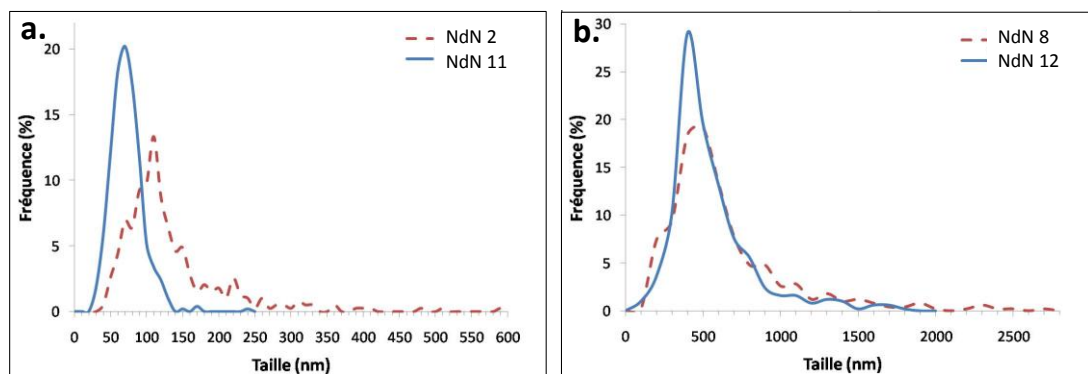


Figure 1.3.13 : Distribution en taille des particules pour les échantillons a. NdN 2 et NdN 11 ( $5.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ ) et b. NdN 8 et NdN 12 ( $5.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ ). Trait plein  $f=2,5 \text{ MHz}$ , trait discontinu  $f=1,7 \text{ MHz}$ .

En conclusion, quelle que soit la concentration de la solution des précurseurs, nous observons une convergence vers la réduction de la distribution en tailles des particules lorsque la fréquence d'atomisation est augmentée.

## 2.4. Influence du temps de séjour

L'influence du temps de séjour lors de la pyrolyse sur la taille des particules a été étudiée en faisant varier le débit du gaz vecteur de  $6 \text{ l.min}^{-1}$  à  $3 \text{ l.min}^{-1}$  tout en conservant la concentration en précurseurs nitrates à  $5.10^{-3} \text{ M}$ , la température de pyrolyse à  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  et la fréquence d'atomisation à  $1,7 \text{ MHz}$  (Nd 5 et Nd 15 respectivement). La réduction du débit de gaz vecteur de  $6$  à  $3 \text{ l.min}^{-1}$  permet d'augmenter le temps de séjour de  $8$  à  $16 \text{ s}$  ; le résultat attendu est une augmentation de la taille des cristallites et des particules. En effet, un débit de gaz vecteur plus faible augmente le temps de séjour de chaque gouttelette dans le four

tubulaire, augmentant les phénomènes de diffusion. En même temps, un plus faible débit conduit à une diminution de la densité (en nombre) des gouttelettes. Par conséquent, les collisions et le phénomène de coalescence sont limités, contribuant à la diminution de la taille des gouttes (et donc des particules). Le débit de gaz peut donc avoir une influence modérée sur la taille des particules en raison de ces deux phénomènes antagonistes. De fait, les tailles des particules de NdN 5 (débit de  $6 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ ) et NdN 15 (débit de  $3 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ ) sont très similaires, 190 et 187 nm, respectivement. Ce résultat suggère que la formation et la croissance des particules pourrait être extrêmement rapide et ensuite atteindre un « plateau » pour des conditions expérimentales données (*i.e.* température, concentration, fréquence d'atomisation). La taille des gouttelettes de l'aérosol n'est vraisemblablement pas influencée par le débit du gaz vecteur. Une fois le solvant évaporé de la gouttelette et tout son contenu inorganique précipité, la particule inorganique nouvellement formée aurait alors une taille définie et sa croissance serait uniquement la conséquence de l'agrégation avec d'autres particules inorganiques. La taille similaire obtenue pour ces deux expériences suggère que la croissance serait complète après 8 s de réaction, cependant, il faut souligner que c'est le temps de séjour minimal que nous avons essayé.

## 2.5. Influence de la température de pyrolyse

La température de pyrolyse a été fixée à 700 °C, 900 °C ou 1100 °C (échantillons NdN 3, NdN 4 et NdN 5, respectivement) tout en conservant constants les autres paramètres (concentration en nitrates  $5.10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ , fréquence d'atomisation 1,7 MHz et débit de gaz vecteur de  $6 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ ). La différence de température provoque une faible variation de la taille des particules, soit une augmentation de 190 nm à 224 nm lorsque la température augmente de 700 à 1100 °C. En revanche, les diffractogrammes des RX (Figure 1.3.4) montrent un affinement des pics de diffraction de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  traduisant la croissance des domaines monocristallisés (appelés aussi cristallites ou grains) lorsque la température de pyrolyse augmente. La taille moyenne des grains a été estimée à 13 nm et 34 nm pour 900 °C et 1100 °C, respectivement. Ces travaux confirment donc, comme rapporté précédemment [113, 114], que la température de pyrolyse est le facteur principal contrôlant la croissance cristalline en raison du phénomène de diffusion. Cependant, une croissance cristalline limitée a déjà été observée par ailleurs [137], probablement pour deux raisons : 1) les cristallites nanostructurées sont agglomérées dans une enveloppe cristalline et 2) la grande pureté des matériaux synthétisés. En effet, la présence d'impuretés dans un cristal peut augmenter la

vitesse de croissance des grains lorsqu'ils sont incorporés dans certains plans cristallins, et donc modifier la cinétique de croissance cristalline.

Il faut noter que la distribution en taille des particules est toujours relativement large et asymétrique avec une plus grande proportion de particules de taille plus importante que la moyenne. Cette distribution inégale, qui est plutôt réduite dans le cadre de ce travail, est typique du procédé pyrosol. Elle peut s'expliquer par la collision aléatoire des gouttelettes formant l'aérosol, induisant une large distribution en taille des gouttelettes et donc une large distribution en taille des particules après pyrolyse. Typiquement, la différence de taille entre les plus petites et les plus grandes particules formées est d'un ordre de grandeur. Diminuer la concentration en précurseurs, de même qu'augmenter la fréquence d'atomisation contribue au resserrement de la distribution en taille des particules ; cet effet est directement lié à la diminution de la taille des gouttelettes de l'aérosol (et donc de la taille des particules) déjà mentionné pour ces deux paramètres. Comme les gouttelettes sont plus petites, leur tendance à la collision est diminuée ce qui conduit à une taille de gouttelette plus uniforme et donc finalement une distribution en taille de particules plus étroite.

De plus, les équations de Lang réfèrent implicitement à un mécanisme réactionnel unique (« one-particle-per-drop », une particule formée par gouttelette d'aérosol) alors que durant le procédé pyrosol, les particules sont formées après une succession d'étapes, la pyrolyse provoquant l'évaporation du solvant, elle-même suivie de la précipitation du soluté avant l'étape de séchage menant à la conversion de l'oxyde. Les particules obtenues consistent typiquement en agrégats de grains primaires représentatifs des cristallites.

En conclusion, des particules de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  d'une large gamme de taille (de 50 nm à 1  $\mu\text{m}$ ) ont été produites par voie pyrosol. La taille de particules est principalement contrôlée par la concentration de la solution de précurseurs, une faible concentration menant à la plus petite taille de particules, en accord avec les prédictions théoriques. La fréquence ultrasonore d'atomisation influe également sur la taille de particules mais essentiellement sur la distribution de tailles. L'influence du temps de séjour des poudres sur la taille des particules ne s'est pas révélée significative dans le cadre de cette étude.

### 3. Contrôle de la morphologie

Les poudres obtenues par voie pyrosol sont caractérisées par une microstructure contrôlée en fonction de l'optimisation des paramètres du procédé. Par exemple, des particules lisses et

sphériques ou distordues ont été élaborées précédemment [113, 114, 117]. Nous avons étudié l'influence de la nature et de la concentration des précurseurs ainsi que de la température de pyrolyse et de la fréquence d'atomisation sur la morphologie des particules synthétisées.

### 3.1. Nature et concentration des précurseurs

La Figure 1.3.14 présente les clichés MEB des échantillons NdN 11 et NdN 13 synthétisés à 700 °C à partir de solutions de précurseurs nitrates de différentes concentrations,  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$  et  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  respectivement, tout en conservant la température de pyrolyse à 700 °C, la fréquence d'atomisation à 2,5 MHz et un débit de gaz vecteur de  $6 \text{ l.min}^{-1}$ . On remarque, de même que sur la Figure 1.3.11 présentée plus haut, que la forme des particules est moins régulière pour de fortes concentrations. En fait, la concentration initiale de la solution des précurseurs est un facteur déterminant pour la morphologie des particules. Des études suggèrent que le taux de saturation initial de la solution de précurseurs (noté  $C_o/C_s$  qui représente le rapport de la concentration en précurseurs de la solution  $C_o$  sur la concentration à saturation  $C_s$ ) est un facteur crucial pour le contrôle de la morphologie des particules obtenues par voie pyrosol [112, 117, 138, 139]. D'après ces travaux, le rapport  $C_o/C_s$  doit être inférieur ou égal à 0,01 pour obtenir des particules sphériques. Les valeurs de la limite de la solubilité dans l'eau à 20 °C données par les fournisseurs permettent de déterminer la valeur de  $C_s$  pour les différents précurseurs utilisés (pour l'acétate de néodyme  $C_s=260 \text{ g.l}^{-1}$ , pour l'acétate de nickel  $C_s=270 \text{ g.l}^{-1}$ , pour le nitrate de néodyme  $C_s=1529 \text{ g.l}^{-1}$  et pour le nitrate de nickel  $C_s=2380 \text{ g.l}^{-1}$ ).

Dans le cadre des expériences menées à partir des précurseurs nitrates, ce rapport est toujours inférieur à la limite de 0,01, sauf lorsque la concentration de la solution des précurseurs est de  $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  : dans ce cas,  $C_o/C_s=0,006$  pour le nitrate de nickel et  $C_o/C_s=0,03$  pour le nitrate de néodyme.

Les clichés MEB présentés en Figure 1.3.14 ainsi que les clichés MET présentés en Figure 1.3.15 (échantillons NdN 11 et NdN 13) mettent en évidence que pour de faibles concentrations de nitrate (*i.e.*  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ ), les particules sont sphériques et parfaitement lisses. Toutefois, comme attendu, la forme devient plus irrégulière et la surface moins lisse lorsque la concentration est élevée (*i.e.*  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ ) et que le ratio  $C_o/C_s$  dépasse la valeur limite de 0,01.

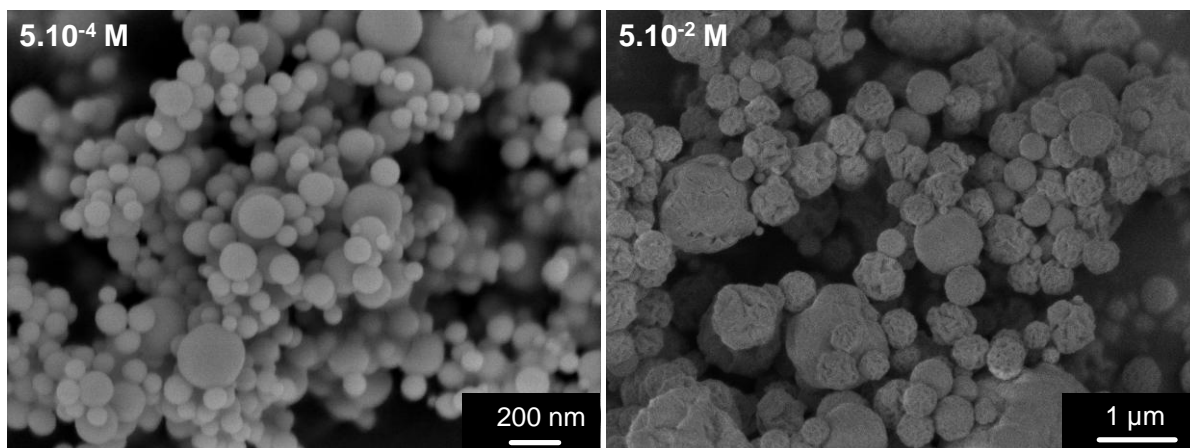


Figure 1.3.14 : Clichés MEB des échantillons synthétisés à 700 °C, NdN 11 (gauche) et NdN 13 (droite).

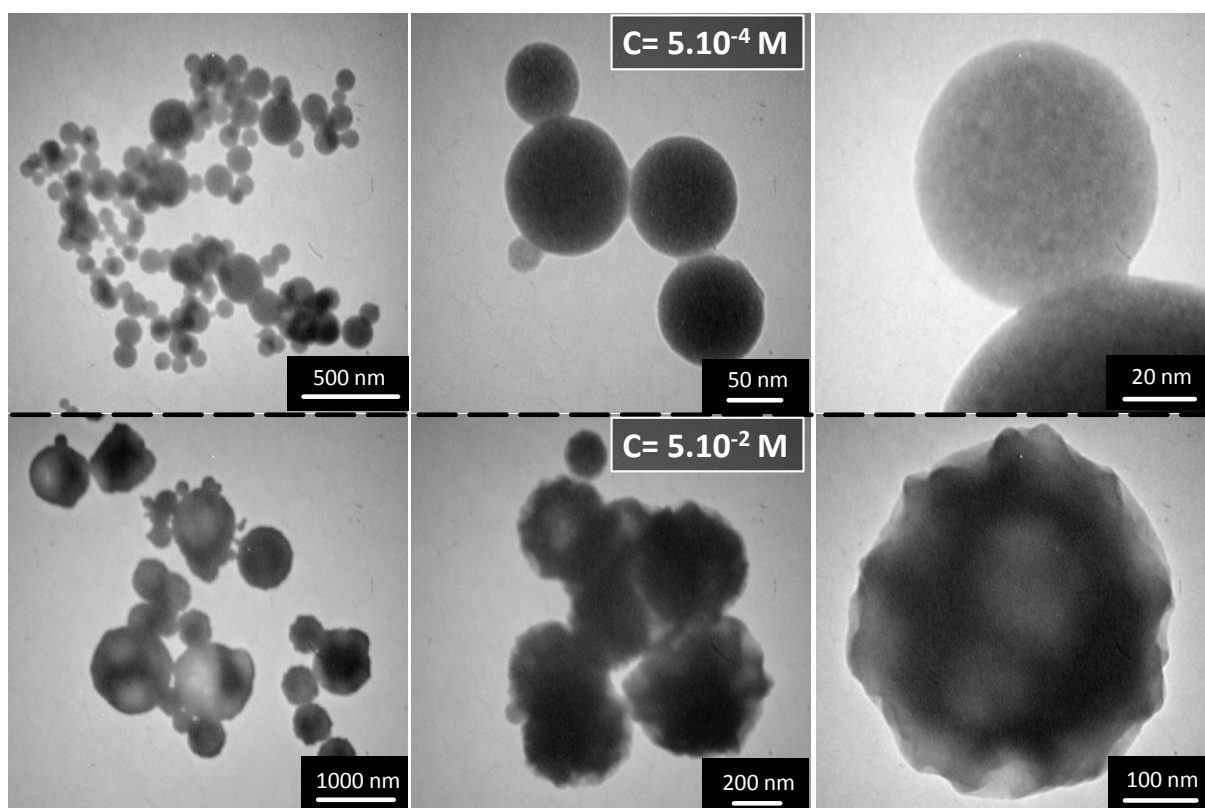


Figure 1.3.15 : Clichés MET des échantillons NdN 11 (haut) et NdN 13 (bas).

La nature des précurseurs joue également un rôle déterminant. La morphologie des particules est significativement modifiée lorsqu'on passe des précurseurs nitrates aux précurseurs acétates. Le cliché MEB en Figure 1.3.16 montre des particules déformées et partiellement creuses obtenues à partir des acétates. Cette différence de morphologie s'explique par la différence drastique de solubilité entre les précurseurs acétates et nitrates, les acétates étant moins solubles dans l'eau d'un ordre de grandeur.



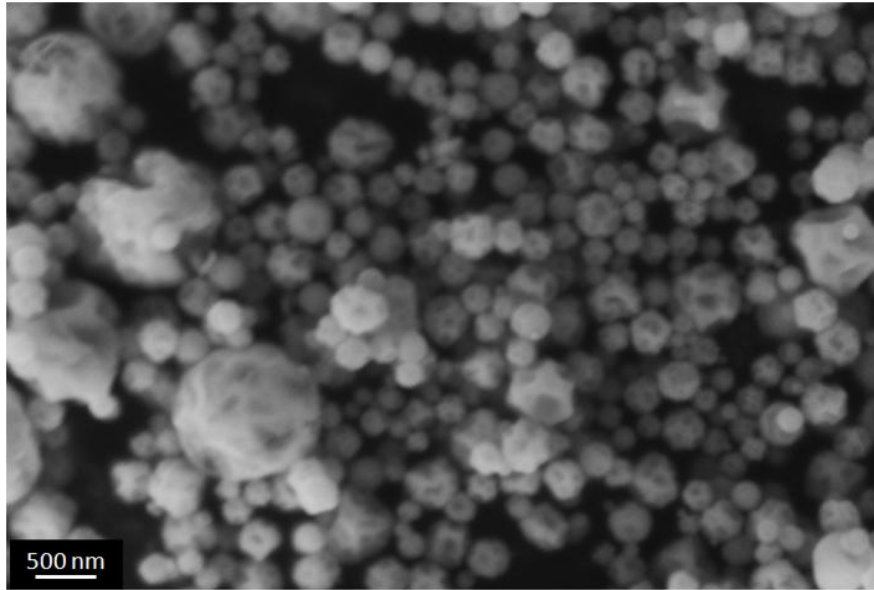


Figure 1.3.16 : Cliché MEB de l'échantillon NdN 17 synthétisé à partir de précurseurs à base d'acétates.

Pour les poudres préparées à partir d'une solution d'acétates, la concentration de  $10^{-2}$  M correspond aux valeurs  $C_o/C_s=0,026$  pour l'acétate de néodyme et  $C_o/C_s=0,01$  pour l'acétate de nickel.

Afin de comprendre pourquoi la saturation initiale de la solution est si importante durant l'étape d'évaporation de la pyrolyse, nous devons porter notre attention sur la concentration en solutés. La concentration des sels dissous dans une gouttelette dépend de la concentration initiale de la solution de précurseurs ainsi que de la taille des gouttelettes. Elle augmente donc lors du rétrécissement des gouttelettes (associé à l'évaporation), entraînant finalement la précipitation des précurseurs inorganiques à l'intérieur de la gouttelette. Cependant, la concentration en soluté n'est pas uniforme lors de l'étape d'évaporation car la cinétique d'évaporation en surface de la goutte est plus importante que celle de diffusion du soluté, ce qui aboutit à une concentration plus élevée en surface de la goutte qu'en son centre [112]. Lors de la précipitation, le taux d'évaporation et le transfert de masse sont nettement diminués. La précipitation en surface devient significative pour d'importantes concentrations en précurseurs, en particulier au-delà d'une saturation initiale de 0,01 [117, 138]. La précipitation se produit alors rapidement lors des premiers instants du procédé allant jusqu'à former une croûte en surface de la gouttelette ; une grande quantité d'eau est ainsi piégée à l'intérieur. L'eau est évaporée lorsque la température augmente, laissant un vide à l'intérieur de la particule, causant finalement une déformation plastique et un retrait plus marqué durant les dernières étapes de la pyrolyse. Les particules obtenues sont alors creuses, facettées et

possèdent des formes de polyèdres irréguliers comme pour l'échantillon NdN 17 ( $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1,7 \text{ MHz}$ ,  $6 \text{ l.min}^{-1}$ , [Figure 1.3.16](#)).

Ces mêmes raisons expliquent que lorsque la concentration en nitrates est élevée, les plus grosses particules ont une forme irrégulière, une surface rugueuse et apparaissent poreuses ([Figure 1.3.17](#)).

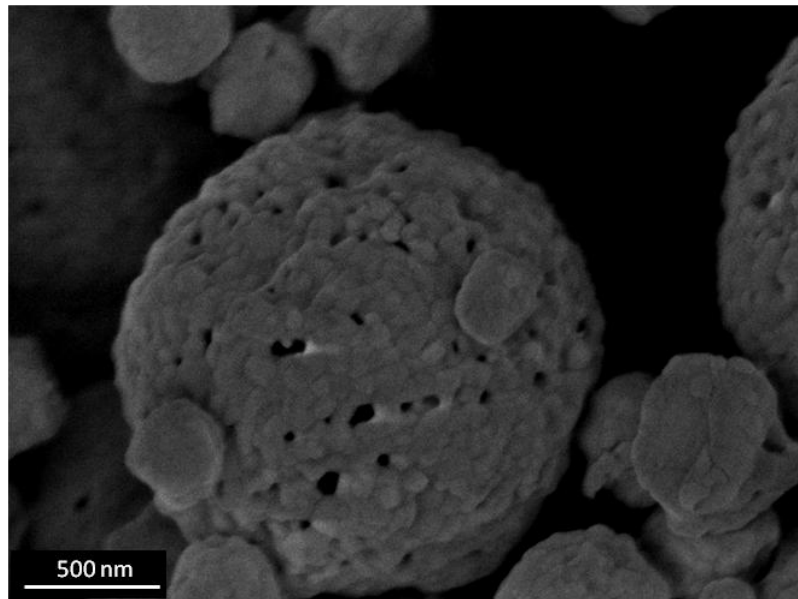


Figure 1.3.17 : Cliché MEB d'une particule poreuse dans l'échantillon NdN 8 ( $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $[\text{nitrates}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ ).

En fait la proportion de particules poreuses et déformées (parmi les plus grosses) augmente avec la concentration. Ceci suggère à nouveau que la précipitation se fait en surface et non dans le volume de la gouttelette d'aérosol en raison de la saturation initiale de la solution (rapport  $C_o/C_s > 0,01$ ). De plus, une forte concentration augmente la densité de matière à l'intérieur de la goutte et augmente les contraintes internes lors de la formation de la particule ; ceci pourrait aussi expliquer l'état de surface distordu [113, 114]. Certains auteurs suggèrent également que le départ du gaz des grosses particules à travers de petits pores ou fissures serait moins aisé que pour des particules de plus faible taille ; en conséquence le gaz pourrait rester présent à l'intérieur des particules de taille plus importante, celles-ci étant alors poreuses et présentant une faible densité [117, 121].

### 3.2. Température de pyrolyse

L'influence de la température de pyrolyse sur la morphologie des particules est d'autant plus importante que la concentration de la solution des précurseurs est élevée. Ainsi nous remarquons que pour une concentration de  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  une déformation de la forme

sphérique des particules est observée dès 700 °C et les particules présentent de nombreuses aspérités et une surface très irrégulière.

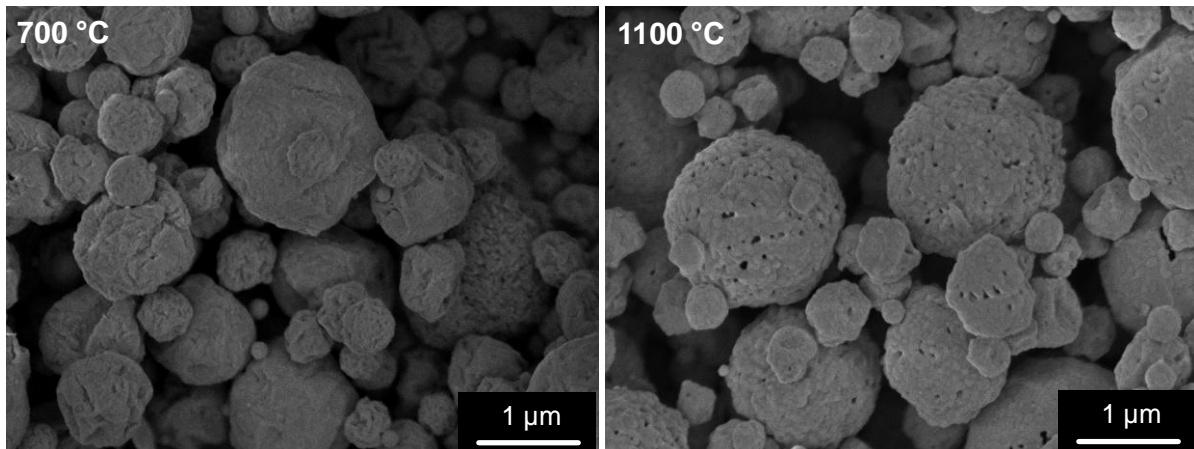


Figure 1.3.18 : Clichés MEB des échantillons NdN 9 (gauche) et NdN 8 (droite) ( $[\text{nitrate}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ ).

Une porosité plus marquée a été ensuite observée pour une température de pyrolyse de 1100 °C tout en maintenant des surfaces perturbées avec un début de densification des particules agglomérées (NdN 8 et NdN 9, 1100 °C et 700 °C respectivement,  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ , 1,7 MHz,  $6 \text{ l.min}^{-1}$ , [Figure 1.3.18](#)).

### 3.3. Fréquence ultrasonore

La fréquence d'atomisation a une légère influence sur la morphologie des particules. Le taux d'évaporation des gouttelettes ainsi que les processus de transport de chaleur et de diffusion au sein des gouttes dépendent de la taille de gouttes. Une faible fréquence d'atomisation (1,7 MHz en comparaison avec 2,5 MHz) induit des gouttes de plus grosse taille (2,70 µm et 2,08 µm respectivement, voir [équation 1.3.1](#)). Durant l'étape d'évaporation, la pression à l'intérieur des plus grandes gouttelettes/particules est réduite ce qui conduit à un taux d'évaporation plus faible. Ceci entraîne une certaine rugosité à la surface des particules et augmente la probabilité de cristallisation en surface des particules alors qu'une fréquence plus élevée mène à des particules de plus grande densité et possédant une surface plus lisse.

En conclusion, la morphologie des particules est contrôlée principalement par la nature et la concentration des précurseurs, basées sur leur solubilité et le rapport  $C_0/C_s$  indiquant le degré de saturation de la solution des précurseurs de départ. Pour des concentrations élevées, les déformations des particules sont plus marquées et l'influence de la température de pyrolyse sur la morphologie des poudres devient alors évidente. La fréquence d'atomisation influence

principalement la rugosité de surface des particules, une fréquence élevée favorisant la production de particules lisses et denses.

### III. Conclusion

La voie pyrosol a été appliquée avec succès pour la première fois à l'élaboration de poudres submicroniques de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . Ce travail démontre la pertinence du procédé pour l'obtention de poudres nanostructurées de matériaux de cathode. La cristallinité, la taille et la morphologie des particules ont été ajustées en optimisant les paramètres expérimentaux tels que la température de pyrolyse, la concentration de la solution des précurseurs et la fréquence d'atomisation de la solution. Le taux de cristallinité de la poudre peut être contrôlé en ajustant la température de la pyrolyse. La poudre résultante peut être amorphe ou au contraire très bien cristallisée. Il est remarquable d'obtenir des poudres cristallines de cet oxyde mixte avec des temps de réaction aussi courts que 8 s. De plus, lorsque la poudre obtenue est amorphe (synthèse à 700 °C), la réactivité importante des poudres mène à l'obtention de poudres hautement cristallines de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  après un traitement thermique minimal (900 °C, 1 h) alors que d'autres voies nécessitent des recuits nettement plus conséquents (1000-1200 °C, 12-24 h [44, 52]). Des particules sphériques sont obtenues dans une large gamme de taille, de quelques dizaines de nanomètres jusqu'à l'échelle micronique.

Par ailleurs, la large distribution en taille généralement observée en utilisant ce procédé a été singulièrement réduite par l'optimisation des paramètres opératoires (faible concentration de précurseurs et haute fréquence d'atomisation). La morphologie ainsi que la porosité interne des particules ont été contrôlées par la nature et la concentration de la solution des précurseurs par rapport à la concentration à saturation. Les particules synthétisées peuvent être lisses et parfaitement sphériques (faible concentration des précurseurs) ou au contraire déformées, avec une surface accidentée, voire poreuses en volume (forte concentration des précurseurs).

Ce travail a permis d'étendre l'utilisation de la voie pyrosol à de nouveaux matériaux. Cette méthode s'est révélée particulièrement efficace pour obtenir des nanoparticules de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  de taille et morphologie contrôlées. La suite de ce travail est bien sûr la caractérisation des propriétés électrochimiques des ces poudres en vue d'évaluer leur performance en tant que matériau de cathode par rapport à des poudres commerciales. Cette étude est abordée dans le [Chapitre 3](#). La possibilité de synthétiser des poudres de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  amorphes ou cristallisées va nous permettre d'étudier l'effet de la cristallisation *in-situ* de la cathode sur les performances électrochimiques.



## 1.4 Conclusion

Les travaux présentés dans ce chapitre portent sur la synthèse du matériau de cathode  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  par deux méthodes innovantes, en vue d'obtenir des matériaux nanostructurés aux propriétés physico-chimiques contrôlées. Dans un premier temps, les résultats de la synthèse en milieux fluides supercritiques ont été exposés (290-500 °C, 20-23 MPa), avec une attention particulière portée à l'étude du mécanisme réactionnel impliqué en milieu supercritique éthanol/eau. Dans un second temps, les travaux menés en collaboration avec le Pr. Elisabeth Djurado sur la voie pyrosol ont été présentés (700-1100 °C).

La Figure 1.4.1 met en évidence quelques points communs entre ces approches expérimentales, toutes deux basées sur l'injection en continu d'une solution de précurseurs (étape 1) ensuite soumise à d'importantes contraintes (pression et température modérée en milieux supercritiques, température modérée à haute pour la voie pyrosol) initiant rapidement une réaction chimique (étape 2) aboutissant en quelques secondes à la formation de poudres nanostructurées (étape 3).

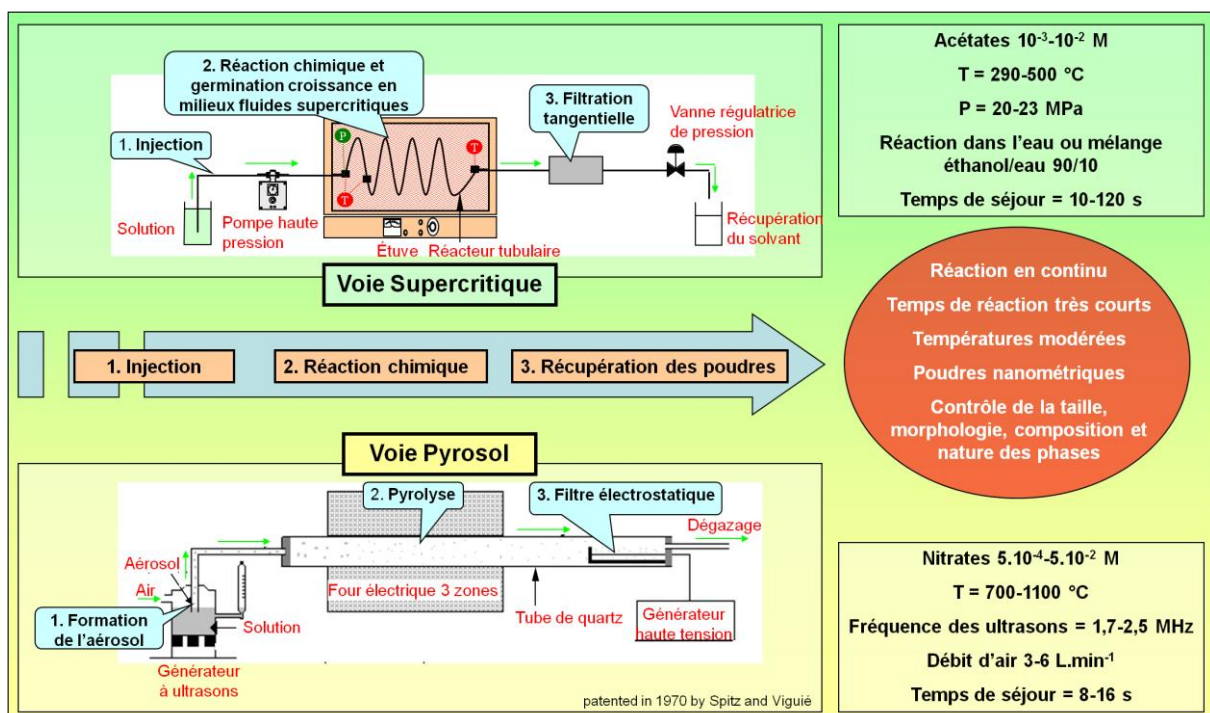


Figure 1.4.1 : Comparaison des voies de synthèse supercritique et pyrosol développées pour  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ .

La chimie développée en milieux fluides supercritiques éthanol/eau au cours de ces travaux confirme la possibilité de modifier les mécanismes réactionnels classiquement mis en jeu en milieu hydrothermal en ajustant la quantité d'éthanol. En particulier, pour les milieux riches

en éthanol (i.e. 90/10), un nouveau matériau, composé d'une phase quadratique de néodyme et d'une phase amorphe de nickel, est obtenu ; l'oxyde  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  est alors seulement formé après un recuit à 1100 °C à l'air pendant 1 h. La formation de l'oxyde mixte après ce temps court de recuit souligne l'importante réactivité du matériau, favorisée par une dispersion homogène du nickel et une importante surface spécifique ( $30 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ).

A basse température (700 °C), la voie pyrosol peut également mener à la formation d'un matériau (amorphe) qui conduit après un court recuit (900 °C, 1 h) à l'obtention de la phase  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . A haute température (1100 °C) le matériau désiré est obtenu cristallisé directement après un temps de réaction d'environ 8 s, sans nécessiter de recuit ultérieur. Les poudres obtenues (à basse et haute température) sont généralement sphériques et présentent une dispersion en taille modérée ; les paramètres expérimentaux (principalement la concentration de la solution de précurseurs et la fréquence d'atomisation) permettent d'ajuster la taille moyenne des particules entre 50 et 500 nm. Enfin, la nature du précurseur joue un rôle essentiel sur la morphologie comme l'ont montré les synthèses à partir de précurseurs acétates.

Nos travaux témoignent du contrôle poussé offert par ces deux voies de synthèse sur les propriétés physico-chimiques des poudres élaborées, en particulier pour la voie pyrosol qui permet de synthétiser des nanoparticules de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  de taille et morphologie contrôlées. Les études menées soulignent l'importance de la nature du milieu réactionnel (nature de l'alcool et rapport molaire éthanol/eau) pour la chimie en milieux fluides supercritiques ainsi que de la nature du précurseur (et en particulier de sa solubilité) pour la voie pyrosol. Une température de synthèse élevée s'avère toutefois nécessaire à la cristallisation de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (seule des hautes températures avec la voie pyrosol permettent de l'obtenir directement en fin de synthèse à 1100 °C). En particulier seule la voie pyrosol permet d'obtenir une poudre de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  de grande pureté. La comparaison des valeurs d'ASR obtenues par les voies supercritique et pyrosol (plus faibles ASR à 600 °C de 3,0 et 1,8  $\Omega.\text{cm}^2$  respectivement) montre un avantage certain pour la méthode pyrosol.

Les propriétés électrochimiques des poudres de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  synthétisées par voie pyrosol seront présentées dans le [Chapitre 3](#) de ce manuscrit. La mise en forme des poudres élaborées en milieux fluides supercritiques devra être optimisée en perspectives à ces travaux de thèse.

## Références

- [1] C. Lalanne, *Synthèse et mise en forme de nouveaux matériaux de cathode pour piles ITSOFC: réalisation et tests de cellules*, th. doct. Université Sciences et Technologies Bordeaux 1, **2005**.
- [2] B. C. H. Steele. Survey of materials selection for ceramic fuel cells II. Cathodes and anodes. *Solid State Ionics* **1996**, 86-88, 1223–1234.
- [3] J. M. Ralph, A. C. Schoeler, M. Krumpelt. Materials for lower temperature solid oxide fuel cells. *J. Mater. Sci.* **2001**, 36, 1161–1172.
- [4] R. M. Ormerod. Solid oxide fuel cells. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, 32, 17–28.
- [5] B. C. H. Steele, A. Heinzl. Materials for fuel-cell technologies. *Nature* **2001**, 414, 345–352.
- [6] Projet européen SOFC600. <http://www.sofc600.eu> **2006-2010**.
- [7] H. L. Tuller, A. S. Nowick. Doped Ceria as a Solid Oxide Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.* **1975**, 122, 255–259.
- [8] M. Mogensen, N. M. Sammes, G. A. Tompsett. Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria. *Solid State Ionics* **2000**, 129, 63–94.
- [9] V. V. Kharton, F. M. Figueiredo, L. Navarro, E. N. Naumovich, A. V. Kovalevsky, A. A. Yaremchenko, A. P. Viskup, A. Carneiro, F. M. B. Marques, J. R. Frade. Ceria-based materials for solid oxide fuel cells. *J. Mater. Sci.* **2001**, 36, 1105–1117.
- [10] A. Weber, E. Ivers-Tiffée. Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications. *J. Power Sources* **2004**, 127, 273–283.
- [11] S. Celerier, C. Laberty-Robert, F. Ansart, C. Calmet, P. Stevens. Synthesis by sol-gel route of oxyapatite powders for dense ceramics: Applications as electrolytes for solid oxide fuel cells. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2005**, 25, 2665–2668.
- [12] O. A. Marina, N. L. Canfield, J. W. Stevenson. Thermal, electrical, and electrocatalytic properties of lanthanum-doped strontium titanate. *Solid State Ionics* **2002**, 149, 21–28.
- [13] S. P. Jiang. A comparison of  $\text{O}_2$  reduction reactions on porous  $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$  and  $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_3$  electrodes. *Solid State Ionics* **2002**, 146, 1–22.
- [14] T. Kenjo, M. Nishiya.  $\text{LaMnO}_3$  air cathodes containing  $\text{ZrO}_2$  electrolyte for high temperature solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* **1992**, 57, 295–302.
- [15] S. Jiang, W. Wang. Novel structured mixed ionic and electronic conducting cathodes of solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* **2005**, 176, 1351–1357.
- [16] M. J. L. Østergård, C. Clausen, C. Bagger, M. Mogensen. Manganite-zirconia composite cathodes for SOFC: Influence of structure and composition. *Electrochim. Acta* **1995**, 40, 1971–1981.
- [17] V. Haanappel, J. Mertens, D. Rutenbeck, C. Tropea, W. Herzhof, D. Sebold, F. Tietz. Optimisation of processing and microstructural parameters of LSM cathodes to improve the electrochemical performance of anode-supported SOFCs. *J. Power Sources* **2005**, 141, 216–226.



- [18] H. S. Song, W. H. Kim, S. H. Hyun, J. Moon, J. Kim, H.-W. Lee. Effect of starting particulate materials on microstructure and cathodic performance of nanoporous LSM-YSZ composite cathodes. *J. Power Sources* **2007**, *167*, 258–264.
- [19] N. T. Hart, N. P. Brandon, M. J. Day, N. Lapeña-Rey. Functionally graded composite cathodes for solid oxide fuel cells. *J. Power Sources* **2002**, *106*, 42–50.
- [20] L. Zhang, F. Zhao, R. Peng, C. Xia. Effect of firing temperature on the performance of LSM-SDC cathodes prepared with an ion-impregnation method. *Solid State Ionics* **2008**, *179*, 1553–1556.
- [21] V. Dusastre, J. A. Kilner. Optimisation of composite cathodes for intermediate temperature SOFC applications. *Solid State Ionics* **1999**, *126*, 163–174.
- [22] C. Fu, K. Sun, N. Zhang, X. Chen, D. Zhou. Electrochemical characteristics of LSCF-SDC composite cathode for intermediate temperature SOFC. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 4589–4594.
- [23] D. Pérez-Coll, A. Aguadero, M. Escudero, P. Núñez, L. Daza. Optimization of the interface polarization of the  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ -based cathode working with the  $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$  electrolyte system. *J. Power Sources* **2008**, *178*, 151–162.
- [24] V. V. Kharton, A. A. Yaremchenko, E. N. Naumovich. Research on the electrochemistry of oxygen ion conductors in the former Soviet Union. II. Perovskite-related oxides. *J. Solid State Electrochem.* **1999**, *3*, 303–326.
- [25] L. Baqué, A. Caneiro, M. S. Moreno, A. Serquis. High performance nanostructured IT-SOFC cathodes prepared by novel chemical method. *Electrochem. Commun.* **2008**, *10*, 1905–1908.
- [26] K. Murata, T. Fukui, H. Abe, M. Naito, K. Nogi. Morphology control of  $\text{La}(\text{Sr})\text{Fe}(\text{Co})\text{O}_3$ -a cathodes for IT-SOFCs. *J. Power Sources* **2005**, *145*, 257–261.
- [27] N. I. H. Y. Tu, Y. Takeda, O. Yamamoto.  $\text{Ln}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) for the electrode in solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* **1999**, *117*, 277–281.
- [28] J.-M. Bassat, F. Gervais, P. Odier, J.-P. Loup. Anisotropic transport properties of  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  single crystals. *Materials science & engineering. B, Solid-state materials for advanced technology* **1989**, *B3*, 507–514.
- [29] J.-M. Bassat, P. Odier, J.-P. Loup. The Semiconductor-to-Metal Transition in Question in  $\text{La}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\delta > 0$  or  $\delta < 0$ ). *J. Solid State Chem.* **1994**, *110*, 124–135.
- [30] J.-M. Bassat, P. Odier, A. Villesuzanne, C. Marin, M. Pouchard. Anisotropic ionic transport properties in  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  single crystals. *Solid State Ionics* **2004**, *167*, 341–347.
- [31] G. C. Kostogloudis, C. Ftikos. Properties of A-site-deficient  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ -based perovskite oxides. *Solid State Ionics* **1999**, *126*, 143–151.
- [32] E. Boehm, J.-M. Bassat, P. Dordor, F. Mauvy, J.-C. Grenier, P. Stevens. Oxygen diffusion and transport properties in non-stoichiometric  $\text{Ln}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$  oxides. *Solid State Ionics* **2005**, *176*, 2717–2725.
- [33] Y. Teraoka, T. Nobunaga, K. Okamoto, N. Miura, N. Yamazoe. Influence of constituent metal cations in substituted  $\text{LaCoO}_3$  on mixed conductivity and oxygen permeability. *Solid State Ionics* **1991**, *48*, 207–212.

- [34] E. Boehm, *Les nickelates  $\text{A}_2\text{MO}_{4+\delta}$ , nouveaux matériaux de cathode pour piles à combustible SOFC moyenne température*, th. doct. Université Sciences et Technologies Bordeaux 1, **2002**.
- [35] M. Sahibzada, S. J. Benson, R. A. Rudkin, J. A. Kilner. Pd-promoted  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  cathodes. *Solid State Ionics* **1998**, 113-115, 285–290.
- [36] M. Mogensen, S. Skaarup. Kinetic and geometric aspects of solid oxide fuel cell electrodes. *Solid State Ionics* **1996**, 86-88, 1151–1160.
- [37] V. V. Kharton, A. V. Kovalevsky, A. P. Viskup, A. L. Shaula, F. M. Figueiredo, E. N. Naumovich, F. M. B. Marques. Oxygen transport in  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_2$ -[ $\delta$ ]-based composite membranes. *Solid State Ionics* **2003**, 160, 247–258.
- [38] E. Tsipis, V. Kharton. Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review 2. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2008**, 12, 1367–1391.
- [39] G. Corbel, S. Mestiri, P. Lacorre. Physicochemical compatibility of CGO fluorite, LSM and LSCF perovskite electrode materials with  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  fast oxide-ion conductor. *Solid State Sci.* **2005**, 7, 1216–1224.
- [40] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, 2nd ed., O. U. Press (), Oxford, **1975**.
- [41] E. Boehm, J.-M. Bassat, M.-C. Steil, P. Dordor, F. Mauvy, J.-C. Grenier. Oxygen transport properties of  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$  mixed conducting oxides. *Solid State Sci.* **2003**, 5, 973–981.
- [42] J.-M. Bassat, M. Petitjean, J. Fouletier, C. Lalanne, G. Caboche, F. Mauvy, J.-C. Grenier. Oxygen isotopic exchange: A useful tool for characterizing oxygen conducting oxides. *Appl. Catal., A* **2005**, 289, 84–89.
- [43] C. Allançon, P. Odier, J. Bassat, J. Loup. La and Sr Substituted  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ : Oxygenation and Electrical Properties. *J. Solid State Chem.* **1997**, 131, 167–172.
- [44] J. Wan, J. Goodenough, J. Zhu.  $\text{Nd}_{2-x}\text{La}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ , a mixed ionic/electronic conductor with interstitial oxygen, as a cathode material. *Solid State Ionics* **2007**, 178, 281–286.
- [45] Y. Toyosumi, H. Ishikawa, K. Ishikawa. Structural phase transition of  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4 + \delta$  ( $0.106 \leq \delta \leq 0.224$ ). *J. Alloys Compd.* **2006**, 408-412, 1200–1204.
- [46] M. Al Daroukh, V. V. Vashook, H. Ullmann, F. Tietz, I. Arual Raj. Oxides of the  $\text{AMO}_3$  and  $\text{A}_2\text{MO}_4$ -type: structural stability, electrical conductivity and thermal expansion. *Solid State Ionics* **2003**, 158, 141–150.
- [47] L.-P. Sun, Q. Li, H. Zhao, L.-H. Huo, J.-C. Grenier. Preparation and electrochemical properties of Sr-doped  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *J. Power Sources* **2008**, 183, 43–48.
- [48] A. Cleave, J. Kilner, S. Skinner, S. Murphy, R. Grimes. Atomistic computer simulation of oxygen ion conduction mechanisms in  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ . *Solid State Ionics* **2008**, 179, 823–826.
- [49] V. V. Kharton, A. A. Yaremchenko, A. L. Shaula, M. V. Patrakeev, E. N. Naumovich, D. I. Logvinovich, J. R. Frade, F. M. B. Marques. Transport properties and stability of Ni-containing mixed conductors with perovskite- and  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -type structure. *J. Solid State Chem.* **2004**, 177, 26–37.
- [50] G. Amow, S. Skinner. Recent developments in Ruddlesden-Popper nickelate systems for solid oxide fuel cell cathodes. *J. Solid State Electrochem.* **2006**, 10, 538–546.

- [51] C. Lalanne, G. Prosperi, J.-M. Bassat, F. Mauvy, S. Fourcade, P. Stevens, M. Zahid, S. Diethelm, J. Van herle, J.-C. Grenier. Neodymium-deficient nickelate oxide  $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$  as cathode material for anode-supported intermediate temperature solid oxide fuel cells. *J. Power Sources* **2008**, *185*, 1218–1224.
- [52] C. Lalanne, F. Mauvy, E. Siebert, M.-L. Fontaine, J.-M. Bassat, F. Ansart, P. Stevens, J.-C. Grenier. Intermediate temperature SOFC single cell test using  $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$  as cathode. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2007**, *27*, 4195–4198.
- [53] A. Boreave, H. Tan, V. Roche, P. Vernoux, J.-P. Deloume. Oxygen mobility in lanthanum nickelate catalysts for deep oxidation of propane. *Solid State Ionics* **2008**, *179*, 1071–1075.
- [54] V. Kharton, A. Viskup, E. Naumovkh, F. Marques. Oxygen ion transport in  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ -based ceramics. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2623–2629.
- [55] Z. Tan, S. M. Heald, S.-W. Cheong, A. S. Cooper, A. R. Moodenbaugh. Nature of hole doping in  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  and  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ : Comparison with  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 12365–.
- [56] J.-M. Bassat, J.-P. Loup, P. Odier. Progressive change with T from hopping to random phase propagation in  $\text{La}_{2-x}\text{NiO}_{4-\delta}$  ( $\delta \geq 0$ ). *Journal of Physics: Condensed Matter* **1994**, *6*, 8285–8293.
- [57] F. Mauvy, J.-M. Bassat, E. Boehm, J.-P. Manaud, P. Dordor, J.-C. Grenier. Oxygen electrode reaction on  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  cathode materials: Impedance spectroscopy study. *Solid State Ionics* **2003**, *158*, 17–28.
- [58] F. Mauvy, C. Lalanne, J.-M. Bassat, J.-C. Grenier, H. Zhao, P. Dordor, P. Stevens. Oxygen reduction on porous  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  electrodes. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2005**, *25*, 2669–2672.
- [59] F. Mauvy, C. Lalanne, J.-M. Bassat, J.-C. Grenier, H. Zhao, L. Huo, P. Stevens. Electrode properties of  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln}=\text{La, Nd, Pr}$ ): AC impedance and DC polarization studies. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A1547–A1553.
- [60] A. Egger, E. Bucher, W. Sitte, C. Lalanne, J.-M. Bassat. Oxygen Exchange Kinetics and Chemical Stability of the IT-SOFC Cathode Material  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . *ECS Trans.* **2009**, *25*, 2547–2556.
- [61] F. Mauvy, C. Lalanne, S. Fourcade, J.-M. Bassat, J.-C. Grenier. Impedance spectroscopy study of  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , LSM and platinum electrodes by micro-contact technique. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2007**, *27*, 3731–3734.
- [62] C. Laberty, F. Zhao, K. E. Swider-Lyons, A. V. Virkar. High-Performance Solid Oxide Fuel Cell Cathodes with Lanthanum-Nickelate-Based Composites. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2007**, *10*, B170–B174.
- [63] F. Tietz, A. Mai, D. Stöver. From powder properties to fuel cell performance - A holistic approach for SOFC cathode development. *Solid State Ionics* **2008**, *179*, 1509–1515.
- [64] K. Sasaki, J.-P. Wurth, R. Gschwend, M. Godickemeier, L. J. Gauckler. Microstructure-Property Relations of Solid Oxide Fuel Cell Cathodes and Current Collectors. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 530–543.
- [65] M. Juhl, S. Primdahl, C. Manon, M. Mogensen. Performance/structure correlation for composite SOFC cathodes. *J. Power Sources* **1996**, *61*, 173–181.
- [66] S. P. Jiang. Issues on development of  $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$  cathode for solid oxide fuel cells. *J. Power Sources* **2003**, *124*, 390–402.

- [67] S. Ootoshi, H. Sasaki, H. Ohnishi, M. Hase, K. Ishimaru, M. Ippommatsu, T. Higuchi, M. Miyayama, H. Yanagida. Changes in the Phases and Electrical Conduction Properties of  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-y}\text{MnO}_{3-\delta}$ . *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, 1519–1523.
- [68] B. C. H. Steele, K. M. Hori, S. Uchino. Kinetic parameters influencing the performance of IT-SOFC composite electrodes. *Solid State Ionics* **2000**, *135*, 445–450.
- [69] J. Deseure, L. Dessemond, Y. Bultel, E. Siebert. Modelling of a SOFC graded cathode. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2005**, *25*, 2673–2676.
- [70] J. Deseure, Y. Bultel, L. Dessemond, E. Siebert. Theoretical optimisation of a SOFC composite cathode. *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 2037–2046.
- [71] J. Deseure, Y. Bultel, L. Dessemond, E. Siebert, P. Ozil. Modelling the porous cathode of a SOFC: oxygen reduction mechanism effect. *J. Appl. Electrochem.* **2007**, *37*, 129–136.
- [72] C. Aymonier, A. Loppinet-Serani, H. Reveron, Y. Garrabos, F. Cansell. Review of supercritical fluids in inorganic materials science. *J. Supercrit. Fluids* **2006**, *38*, 242–251.
- [73] F. Cansell, C. Aymonier. Design of functional nanostructured materials using supercritical fluids. *J. Supercrit. Fluids* **2009**, *47*, 508–516.
- [74] T. Adschiri, K. Kanazawa, K. Arai. Rapid and Continuous Hydrothermal Crystallization of Metal Oxide Particles in Supercritical Water. *J. Am. Ceram. Soc.* **1992**, *75*, 1019–1022.
- [75] A. A. Galkin, B. G. Kostyuk, V. V. Lunin, M. Poliakov. Continuous Reactions in Supercritical Water: A New Route to  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  with a High Surface Area and Enhanced Oxygen Mobility. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2738–2740.
- [76] H. Reveron, C. Elissalde, C. Aymonier, C. Bousquet, M. Maglione, F. Cansell. Continuous supercritical synthesis and dielectric behaviour of the whole BST solid solution. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 3527–3532.
- [77] H. Reveron, C. Aymonier, A. Loppinet-Serani, C. Elissalde, M. Maglione, F. Cansell. Single-step synthesis of well-crystallized and pure barium titanate nanoparticles in supercritical fluids. *Nanotechnology* **2005**, *16*, 1137–1143.
- [78] J. F. Bocquet, K. Chhor, C. Pommier. Barium titanate powders synthesis from solvothermal reaction and supercritical treatment. *Mater. Chem. Phys.* **1999**, *57*, 273–280.
- [79] C. Bousquet, C. Elissalde, C. Aymonier, M. Maglione, F. Cansell, J. Heintz. Tuning  $\text{Al}_2\text{O}_3$  crystallinity under supercritical fluid conditions: Effect on sintering. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2008**, *28*, 223–228.
- [80] P. B. T. C. W. L. M. P. Albertina Cabañas, Jun Li, E. Lester. Synthesis of nanoparticulate yttrium aluminum garnet in supercritical water–ethanol mixtures. *J. Supercrit. Fluids* **2007**, *40*, 284–292.
- [81] X. Li, H. Liu, J. Wang, H. Cui, F. Han, R. I. Boughton. Production of Nanosized YAG Powders with Spherical Morphology and Nonaggregation via a Solvothermal Method. *J. Am. Ceram. Soc.* **2004**, *87*, 2288–2290.
- [82] M. Inoue, H. Otsu, H. Kominami, T. Inui. Synthesis of Yttrium Aluminum Garnet by the Glycolthermal Method. *J. Am. Ceram. Soc.* **1991**, *74*, 1452–1454.

- [83] Y. Hakuta, T. Haganuma, K. Sue, T. Adschiri, K. Arai. Continuous production of phosphor YAG:Tb nanoparticles by hydrothermal synthesis in supercritical water. *Mater. Res. Bull.* **2003**, 38, 1257–1265.
- [84] P. Hald, J. Becker, M. Bremholm, J. Pedersen, J. Chevallier, S. Iversen, B. Iversen. Supercritical Propanol-Water Synthesis and Comprehensive Size Characterisation of Highly Crystalline anatase TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. *J. Solid State Chem.* **2006**, 179, 2674–2680.
- [85] J. Becker, P. Hald, M. Bremholm, J. Pedersen, J. Chevallier, S. Iversen, B. Iversen. Critical size of crystalline ZrO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized in near- and supercritical water and supercritical isopropyl alcohol. *ACS Nano* **2008**, 2, 1058–1068.
- [86] M. Harada, D. Abe, Y. Kimura. Synthesis of colloidal dispersions of rhodium nanoparticles under high temperatures and high pressures. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, 292, 113–121.
- [87] J. Kim, D. Kim, B. Veriansyah, J. Won Kang, J.-D. Kim. Metal nanoparticle synthesis using supercritical alcohol. *Mater. Lett.* **2009**, 63, 1880–1882.
- [88] A. Bazaev, I. Abdulagatov, E. Bazaev, A. Abdurashidova. (p, v, T, x) Measurements of (1 - x)H<sub>2</sub>O + xC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH mixtures in the near-critical and supercritical regions. *J. Chem. Thermodyn.* **2007**, 39, 385–411.
- [89] S. Moisan, J.-D. Marty, F. Cansell, C. Aymonier. Preparation of functional hybrid palladium nanoparticles using supercritical fluids: A novel approach to detach the growth and functionalization steps. *Chem. Commun.* **2008**, 1428–1430.
- [90] Z.-H. Liang, Y.-J. Zhu, X.-L. Hu. [Beta]-Nickel Hydroxide Nanosheets and Their Thermal Decomposition to Nickel Oxide Nanosheets. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 3488–3491.
- [91] M. Nagao, H. Hamano, K. Hirata, R. Kumashiro, Y. Kuroda. Hydration Process of Rare-Earth Sesquioxides Having Different Crystal Structures. *Langmuir* **2003**, 19, 9201–9209.
- [92] N. I. of Standard, Technology, *Propriétés thermophysiques des systèmes fluides*. <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>.
- [93] A. Abdurashidova, A. Bazaev, E. Bazaev, I. Abdulagatov. The thermal properties of water-ethanol system in the near-critical and supercritical states. *High Temp.* **2007**, 45, 178–186.
- [94] G. A.-H. M. Hussein, H. M. Ismail. Infrared Spectroscopic Studies of the Formation and Catalytic Activity of Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, 67, 2634–2638.
- [95] I. Warshaw, R. Roy. Polymorphism of the rare earth sesquioxides. *J. Phys. Chem.* **1961**, 65, 2048–2051.
- [96] M. Zawadzki, L. Kepinski. Synthesis and characterization of neodymium oxide nanoparticles. *J. Alloys Compd* **2004**, 380, 255–259.
- [97] I. S. Shaplygin, V. P. Komarov, V. B. Lazarev. A thermogravimetric study of praseodymium(III), neodymium, samarium, gadolinium and holmium acetates, benzoates and abietates. *J. Therm. Anal. Calorim.* **1979**, 15, 215–223.
- [98] J. C. De Jesus, I. González, A. Quevedo, T. Puerta. Thermal decomposition of nickel acetate tetrahydrate: an integrated study by TGA, QMS and XPS techniques. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, 228, 283–291.
- [99] M. A. A. Elmasry, A. Gaber, E. M. H. Khater. Thermal decomposition of Ni(II) and Fe(III) acetates and their mixture. *J. Therm. Anal. Calorim.* **1996**, 47, 757–763.

- [100] G. Hussein, A. Nohman, K. Attyia. Characterization of the decomposition course of nickel acetate tetrahydrate in air. *J. Therm. Anal. Calorim.* **1994**, *42*, 1155–1165.
- [101] P. Boldrin, A. Hebb, A. Chaudhry, L. Otley, B. Thiebaut, P. Bishop, J. Darr. Direct Synthesis of Nanosized  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  Spinel and Related Compounds via Continuous Hydrothermal Synthesis Methods. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 4830–4838.
- [102] C. Van Vuuren, C. Strydom. The thermal decomposition of neodymium nitrate. *Thermochim. Acta* **1986**, *104*, 293–298.
- [103] T. Bataille, N. Audebrand, A. Boultif, D. Louër. Structure determination of thermal decomposition products from laboratory X-ray powder diffraction. *Z. Kristallogr.* **2004**, *12*, 881–891.
- [104] W. W. Wendlandt. The thermolysis of the rare earth and other metal nitrates. *Anal. Chim. Acta* **1956**, *15*, 435–439.
- [105] A. Malecki, R. Gajerski, S. Labus, B. Prochowska-Klisch, K. Wojciechowski. Mechanism of Thermal Decomposition of d-metals Nitrates Hydrates. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2000**, *60*, 17–23.
- [106] W. Brockner, C. Ehrhardt, M. Gjokaj. Thermal decomposition of nickel nitrate hexahydrate,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , in comparison to  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . *Thermochim. Acta* **2007**, *456*, 64–68.
- [107] H. Nishizawa, T. Kishikawa, H. Minami. Formation of  $[\alpha]$ ,  $[\beta]$ -Type Hydroxides and Second-Stage Intermediate in Hydrothermal Decomposition of Nickel Acetate. *J. Solid State Chem.* **1999**, *146*, 39–46.
- [108] C. Faure, C. Delmas, M. Fouassier. Characterization of a turbostratic  $[\alpha]$ -nickel hydroxide quantitatively obtained from an  $\text{NiSO}_4$  solution. *J. Power Sources* **1991**, *35*, 279–290.
- [109] R. Rojas, C. Barriga, M. n. Ulibarri, V. Rives. Intercalation of vanadate in Ni, Zn layered hydroxyacetates. *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 3392–3401.
- [110] G. Langer, G. Yamate. Encapsulation of liquid and solid aerosol particles to form dry powders. *J. Coll. Interf. Sci.* **1969**, *29*, 450–455.
- [111] J. Spitz, J. Viguie, *French patent 2,110,622*, **1972**.
- [112] G. L. Messing, S.-C. Zhang, G. V. Jayanthi. Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis. *J. Am. Ceram. Soc.* **1993**, *76*, 2707–2726.
- [113] M. Gaudon, E. Djurado, N. H. Menzler. Morphology and sintering behaviour of yttria stabilised zirconia (8-YSZ) powders synthesised by spray pyrolysis. *Ceram. Int.* **2004**, *30*, 2295–2303.
- [114] E. Djurado, E. Meunier. Synthesis of Doped and Undoped Nanopowders of Tetragonal Polycrystalline Zirconia (TPZ) by Spray-Pyrolysis. *J. Solid State Chem.* **1998**, *141*, 191–198.
- [115] G. Lascalea, D. Lamas, E. Djurado, E. Cabanillas, N. W. de Reça. Comparative study of nanocrystalline  $\text{Zr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{O}_2$  powders synthesised by spray-pyrolysis and gel-combustion methods. *Mater. Res. Bull.* **2005**, *40*, 2029–2038.
- [116] S. Georges, R. A. Rocha, E. Djurado. Microstructure Related Conductivity in  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  Ceramics. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 3194–3202.

- [117] C. Chen, T. Tseng, S. Tsai, C. Lin, H. Lin. Effect of precursor characteristics on zirconia and ceria particle morphology in spray pyrolysis. *Ceram. Int.* **2008**, *34*, 409–416.
- [118] C.-Y. Chen, T.-K. Tseng, C.-Y. Tsay, C.-K. Lin. Formation of Irregular Nanocrystalline  $\text{CeO}_2$  Particles from Acetate-Based Precursor via Spray Pyrolysis. *J. Mater. Eng. Perform.* **2008**, *17*, 20–24.
- [119] P. Vernoux, E. Djurado, M. Guillo. Catalytic and Electrochemical Properties of Doped Lanthanum Chromites as New Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells. *J. Am. Ceram. Soc.* **2001**, *84*, 2289–2295.
- [120] S. Suda, M. Itagaki, E. Node, S. Takahashi, M. Kawano, H. Yoshida, T. Inagaki. Preparation of SOFC anode composites by spray pyrolysis. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2006**, *26*, 593–597.
- [121] S. Suda, S. Takahashi, M. Kawano, H. Yoshida, T. Inagaki. Effects of atomization conditions on morphology and SOFC anode performance of spray pyrolyzed  $\text{NiO-Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$  composite particles. *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 1219–1225.
- [122] T. Fukui, S. Ohara, M. Naito, K. Nogi. Synthesis of  $\text{NiO-YSZ}$  composite particles for an electrode of solid oxide fuel cells by spray pyrolysis. *Powder Technol.* **2003**, *132*, 52–56.
- [123] T. Fukui, S. Ohara, M. Naito, K. Nogi. Morphology Control of the Electrode for Solid Oxide Fuel Cells by Using Nanoparticles. *J. Nanopart. Res.* **2001**, *3*, 171–174.
- [124] A. Hagiwara, N. Hobara, K. Takizawa, K. Sato, H. Abe, M. Naito. Preparation of  $\text{LSM/ScSZ}$  composite powder materials by spray pyrolysis for the pre-fabrication of SOFC cathodes. *Solid State Ionics* **2007**, *178*, 1552–1562.
- [125] A. Hagiwara, N. Hobara, K. Takizawa, K. Sato, H. Abe, M. Naito. Microstructure control of SOFC cathodes using the self-organizing behavior of  $\text{LSM/ScSZ}$  composite powder material prepared by spray pyrolysis. *Solid State Ionics* **2007**, *178*, 1123–1134.
- [126] K. Okuyama, I. Wuled Lenggoro. Preparation of nanoparticles via spray route. *Chem. Eng. Sci.* **2003**, *58*, 537–547.
- [127] D. Perednis, L. J. Gauckler. Solid oxide fuel cells with electrolytes prepared via spray pyrolysis. *Solid State Ionics* **2004**, *166*, 229–239.
- [128] H. You, K. Cho, Y. Yoon, J. Im, D. Shin. Synthesis of yttria-stabilized zirconia film by Aerosol Flame Pyrolysis Deposition. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2008**, *81*, 14–19.
- [129] J. M. Im, H. J. You, Y. S. Yoon, D. W. Shin. Synthesis of nano-sized gadolinia doped ceria powder by aerosol flame deposition. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2007**, *27*, 3671–3675.
- [130] Y. Yoon, J. Im, H. You, D. Shin. Fabrication of  $\text{NiO/YSZ}$  anode for solid oxide fuel cells by aerosol flame deposition. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2007**, *27*, 4257–4260.
- [131] Y. S. Yoon, J. M. Im, D. W. Shin. Microstructure and electrical conductivity of  $\text{NiO-YSZ}$  nano-powder synthesized by aerosol flame deposition. *Ceram. Int.* **2008**, *34*, 873–876.
- [132] H. A. Hamedani, K.-H. Dahmen, D. Li, H. Peydaye-Saheli, H. Garmestani, M. Khaleel. Fabrication of gradient porous LSM cathode by optimizing deposition parameters in ultrasonic spray pyrolysis. *Mater. Sci. Eng., B* **2008**, *153*, 1–9.
- [133] S. B. Dove, *Image Tool 3.0 (UTHSCSA Dental Diagnostic Science)*, **2002**. <http://ddsdx.uthscsa.edu/dig/download.html>.

- [134] M. Carvalho, F. Costa, I. Da Silva Pereira, A. Wattiaux, J. Bassat, J. Grenier, M. Pouchard. New preparation method of  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1-\delta}$  ( $n = 2, 3$ ). *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 2107–2111.
- [135] M.-L. Fontaine, C. Laberty-Robert, A. Barnabé, F. Ansart, P. Tailhades. Synthesis of  $\text{La}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$  oxides by polymeric route: non-stoichiometry control. *Ceram. Int.* **2004**, *30*, 2087–2098.
- [136] R. J. Lang. Ultrasonic Atomization of Liquids. *J. Acoust. Soc. Am.* **1962**, *34*, 6–8.
- [137] F. Boule'h, E. Djurado. Structural changes of rare-earth-doped, nanostructured zirconia solid solution. *Solid State Ionics* **2003**, *157*, 335–340.
- [138] S.-C. Zhang, G. L. Messing, M. Borden. Synthesis of Solid, Spherical Zirconia Particles by Spray Pyrolysis. *J. Am. Ceram. Soc.* **1990**, *73*, 61–67.
- [139] G. V. Jayanthi, S. C. Zhang, G. L. Messing. Modeling of Solid Particle Formation During Solution Aerosol Thermolysis: The Evaporation Stage. *Aerosol Sci. Technol.* **1993**, *19*, 478–490.





---

## **Chapitre 2 :**

### **Cérine en milieux fluides supercritiques, élaboration de nanocristaux et dépôt de couches minces**

---



## Sommaire

### Chapitre 2

<b>2.1 Propriétés de la cérine, intérêt du dopage et applications aux piles SOFC .....</b>	<b>106</b>
I. Propriétés physico-chimiques de la cérine $\text{CeO}_{2-\delta}$ .....	107
II. Rôle de la nature et du taux de dopant.....	109
III. Effet de la taille des grains sur la conductivité de la cérine .....	121
IV. Quelques valeurs de la conductivité ionique de cérine dopée Gd et Sm .....	131
V. Intérêt de la cérine dopée pour les piles IT-SOFC .....	132
<b>2.2 Synthèse et fonctionnalisation de nanoparticules de cérine en milieux fluides supercritiques .....</b>	<b>136</b>
I. Fonctionnalisation de la cérine : état de l'art .....	137
II. Synthèse de nanopoudres de $\text{CeO}_2$ en milieux fluides supercritiques.....	161
III. Fonctionnalisation de nanocristaux de cérine élaborés en milieu supercritique .....	181
IV. Conclusion .....	201
<b>2.3 Dépôt de couches minces de <math>\text{CeO}_2</math> en <math>\text{CO}_2</math> supercritique .....</b>	<b>206</b>
I. Introduction.....	207
II. Dépôt de couches minces en $\text{CO}_2$ supercritique : état de l'art.....	208
III. Dépôt de couches minces de cérine en $\text{CO}_2$ supercritique .....	216
IV. Conclusion .....	235
<b>2.4 Conclusion.....</b>	<b>239</b>
<b>Références .....</b>	<b>X-XIII</b>

## Sommaire

### 2.1 Propriétés de la cérine, intérêt du dopage et applications aux piles SOFC

<b>I. Propriétés physico-chimiques de la cérine <math>\text{CeO}_{2-\delta}</math></b> .....	<b>107</b>
<b>II. Rôle de la nature et du taux de dopant</b> .....	<b>109</b>
1. Evolution du paramètre de maille, notion de rayon critique $r_c$ .....	109
2. Association des défauts .....	112
3. Taux de dopant, contribution de la conductivité aux joints de grains et formation de microdomaines .....	115
4. Variations de l'énergie d'activation de la conductivité ionique et de l'enthalpie de formation de la cérine dopée .....	118
5. Conductivité électronique et réductibilité .....	119
6. Microstructure, frittabilité .....	120
7. Conclusions .....	121
<b>III. Effet de la taille des grains sur la conductivité de la cérine</b> .....	<b>121</b>
1. Notion de charge d'espace et longueur de Debye .....	122
2. Conductivité aux joints de grain et charge d'espace .....	123
3. Augmentation de la conductivité de la cérine à l'échelle nanométrique.....	125
4. Microstructure, frittabilité .....	128
5. Conclusions .....	130
<b>IV. Quelques valeurs de la conductivité ionique de cérine dopée Gd et Sm</b> .....	<b>131</b>
<b>V. Intérêt de la cérine dopée pour les piles IT-SOFC</b> .....	<b>132</b>

## 2.1 Propriétés de la cérine, intérêt du dopage et application aux piles SOFC

Cette partie décrit les propriétés physico-chimiques de la cérine (pure et dopée) qui ont ouvert la voie à des applications diverses, avec une attention particulière pour les propriétés de conductivité et l'application de ce matériau dans le domaine des piles SOFC (employé en tant qu'électrolyte basse température ou comme couche interfaciale). Il est à noter que le terme de « dopage » de la cérine, couramment utilisé et retenu ici, désigne en fait la substitution partielle des ions  $\text{Ce}^{4+}$  par des ions de valence inférieure ( $2^+$  et  $3^+$ ).

### I. Propriétés physico-chimiques de la cérine $\text{CeO}_{2-x}$

L'oxyde  $\text{CeO}_2$  adopte une structure de type fluorine (empilement cubique des ions  $\text{O}^{2-}$ , les ions  $\text{Ce}^{4+}$  occupant 50 % des sites cubiques (Figure 2.1.1a)), aussi décrite comme un empilement cubique à faces centrées d'ions  $\text{Ce}^{4+}$ , 100% des sites tétragonaux étant occupés par les ions  $\text{O}^{2-}$  (Figure 2.1.1b). Le groupe d'espace correspondant Fm-3m est conservé de la température ambiante à celle de fusion (2400 °C). La densité théorique de cet oxyde est de  $7,22 \text{ g.cm}^{-3}$ . A température ambiante, le paramètre de maille est de  $5,41134 \text{ \AA}$ .

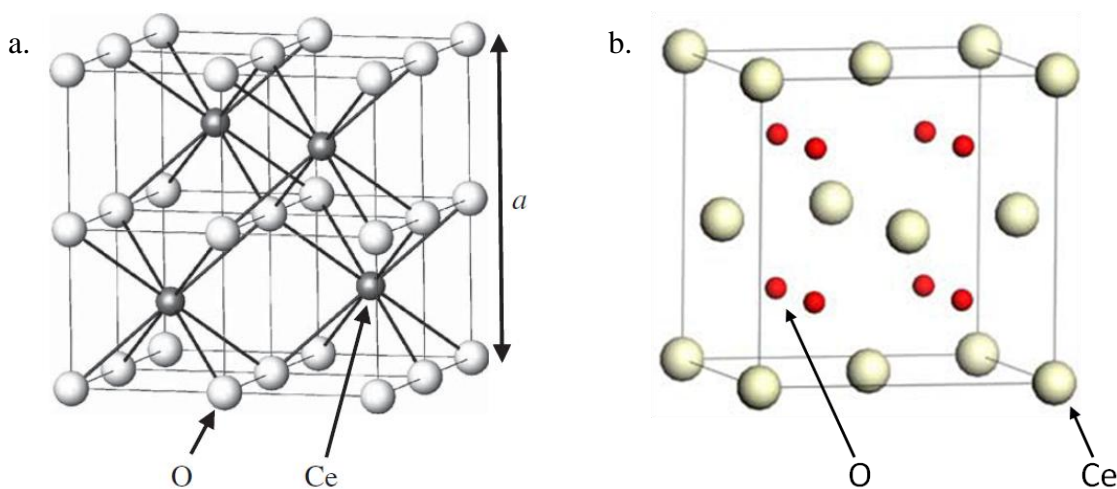


Figure 2.1.1 : Représentations de la maille de  $\text{CeO}_2$  avec en origine a. les atomes d'oxygène [1], b. les atomes de cérium [2].

La couleur blanche-jaune pâle de la cérine est due au transfert de charge partiel  $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$ , toutefois la couleur de la poudre peut aussi évoluer en fonction du degré de réduction de  $\text{Ce}^{4+}$  en  $\text{Ce}^{3+}$  (phénomène qui s'opère assez facilement à température modérée et sous  $p_{\text{O}_2}$  légèrement réduite). Ainsi, sans qu'aucun changement de structure ne soit associé, la cérine peut devenir de couleur bleu-gris voire presque noire lorsqu'elle est largement sous-stœchiométrique en oxygène. La présence d'un dopant, même en très faible quantité peut

également provoquer le changement de couleur de la cérine en raison de transitions électroniques  $Ce^{4+}-M^{3+}$ .

La solubilité des oxydes de terres rares et d'yttrium au sein de la structure  $CeO_2$  est très importante (autour de 40 % molaire, cette valeur dépendant de la nature du dopant et de la voie de synthèse mise en jeu), sans transition structurale associée, ce qui aboutit à des propriétés de conductivité ionique remarquables [8]. Ainsi, si la cérine non dopée possède déjà une remarquable capacité de stockage réversible de l'oxygène (induite par ses propriétés redox et la valence mixte  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$ ), le dopage par un ion de valence inférieure (divalent ou trivalent) lui confère des propriétés de conductivité ionique de l'oxygène : en effet, la substitution de l'ion tétravalent  $Ce^{4+}$  par un ion trivalent  $A^{3+}$  (ou divalent  $A^{2+}$ ) entraîne la création de lacunes d'oxygène au sein du matériau dans le réseau duquel l'oxygène est mobile. Par la suite nous avons choisi de nous concentrer sur les dopants trivalents, plus intéressants pour l'application SOFC. L'équation suivante (équation 2.1.1), selon la notation de Kröger-Vink, montre que la substitution de deux ions  $Ce^{4+}$  par deux ions  $A^{3+}$  provoque la création d'une lacune d'oxygène :



Ce matériau (sous sa forme pure ou dopée) est utilisé dans des domaines variés tels que l'optique [4, 5, 6, 7] la catalyse (en particulier la catalyse 3 voies) et le stockage de l'oxygène [8, 9, 10, 11, 12], les matériaux de polissage pour l'optique et la microélectronique [13] et les piles à combustible de type SOFC [7, 15].

La cérine dopée, de formule  $Ce_{1-x}A_xO_{2-y}$ , est un bon conducteur ionique ce qui en fait un candidat de choix en tant qu'électrolyte pour IT-SOFC ; la part de conductivité électronique est négligeable aux températures modérées (<800 °C) en l'absence d'environnement réducteur. La nature de l'ion de valence inférieure ainsi que le taux de dopage influent largement sur la conductivité et la réductibilité du matériau comme nous allons maintenant le décrire. Par convention, les diverses compositions de cérine dopée sont notées YDC, GDC (ou CGO), SDC... pour respectivement la cérine dopée yttrium (yttria-doped ceria), gadolinium (gadolinia-doped ceria), samarium (samaria-doped ceria) etc. L'influence de plusieurs paramètres sur les propriétés de conductivité de la cérine dopée a fait l'objet de nombreuses études, parmi lesquelles on peut citer les articles de revue de Steele et al. [15], Mogensen et al. [8] et Hui et al. [16].

## II. Rôle de la nature et du taux de dopant

### 1. Evolution du paramètre de maille, notion de rayon critique $r_c$

La limite de solubilité des oxydes de terre rare dans la cérine est donc élevée ( $x \approx 40-60\%$ ). Le paramètre de maille de la cérine évolue de manière linéaire avec le rayon du cation dopant comme illustré à la [Figure 2.1.2b](#). Différents auteurs ont cherché à prédire cette évolution en fonction de la nature et du taux de dopant. Il est admis que le rayon ionique du dopant est prépondérant, toutefois ce seul critère ne suffit pas pour décrire l'influence réelle des dopants sur la conductivité ; il faut également prendre en compte la distorsion de la maille ainsi que la variation du paramètre de maille. Par exemple, l'insertion de Gd dans la cérine ne modifie que très peu le paramètre de maille ([Figure 2.1.2c](#)), ce qui a pour effet de minimiser les contraintes de déformation au sein de la maille.

Kim et al. suggèrent que pour comprendre l'évolution de la conductivité ionique en fonction du rayon du dopant il ne faut pas prendre en compte la différence de rayons entre le cation dopant et le cation hôte mais celle entre le rayon du cation dopant et le rayon critique  $r_c$ , défini comme le rayon limite pour lequel le dopant n'induit pas de déformation du réseau cubique. L'équation 2.1.2 [17] prédit l'évolution du paramètre de la maille fluorine en fonction de la valence et du rayon ionique du dopant :

$$a_{Ce} = a_0 + \sum_k (0,0220\Delta r_k + 0,00015\Delta z_k) \cdot m_k \quad (2.1.2)$$

où  $a_{Ce}$  est le paramètre de la maille fluorine,  $a_0$  est le paramètre de maille de  $CeO_2$  à température ambiante ( $a_0=0,5413$  nm),  $\Delta r_k=(r_k-r_h)$  la différence entre les rayons ioniques du dopant  $k$  et du cation hôte  $h$  (Ce) en coordinence 8,  $\Delta z_k$  la différence de valence entre le cation dopant et le cation hôte et  $m_k$  est le pourcentage molaire de dopant.

Cette équation, définie de manière empirique, permet de décrire avec précision l'évolution du paramètre de maille (la déviation maximum entre les valeurs expérimentales et théoriques est de 0,0014 nm). Le rayon critique peut être calculé directement à partir de cette équation pour une valence donnée (il correspond à la valeur de  $r_k$  pour laquelle on a  $a_{Ce}=a_0$ ). Pour la cérine,  $r_c$  est égal à 1,038 Å pour un dopant trivalent et 1,106 Å pour un dopant divalent [15, 17]. La conductivité ionique est maximale lorsque le réseau ne subit pas de contraintes structurales, ce qui implique que le rayon du dopant doit être le plus proche possible de  $r_c$ . Ainsi pour interpréter l'évolution de la conductivité ionique en fonction du rayon du dopant il convient de comparer la différence de rayon du dopant avec le rayon critique ( $|r_c-r_d|$ ) plutôt que la différence avec le rayon du cation hôte ( $|r_h-r_d|$ ). A cet effet il faut souligner que  $Y^{3+}$  est le dopant dont le rayon est le plus proche de celui de  $Ce^{4+}$  alors que  $Gd^{3+}$  est le dopant dont le



rayon se rapproche le plus de  $r_c$  (Figure 2.1.2a). Ceci explique la conductivité ionique élevée associée à une déformation minimale de la maille pour le dopant  $Gd^{3+}$  (Figure 2.1.2 et Figure 2.1.3).

a.	Rayon ionique (Å)	$ r_c - r_d $ (Å)	$ r_h - r_d $ (Å)
$r_c$ cérite (dopant trivalent)	1,038	-	0,041
$Ce^{4+}$	0,97	0,041	-
$Ce^{3+}$	1,143	0,105	0,146
$Gd^{3+}$	1,053	0,015	0,056
$Y^{3+}$	1,019	0,019	0,022
$Sm^{3+}$	1,079	0,041	0,082
$Nd^{3+}$	1,109	0,071	0,112

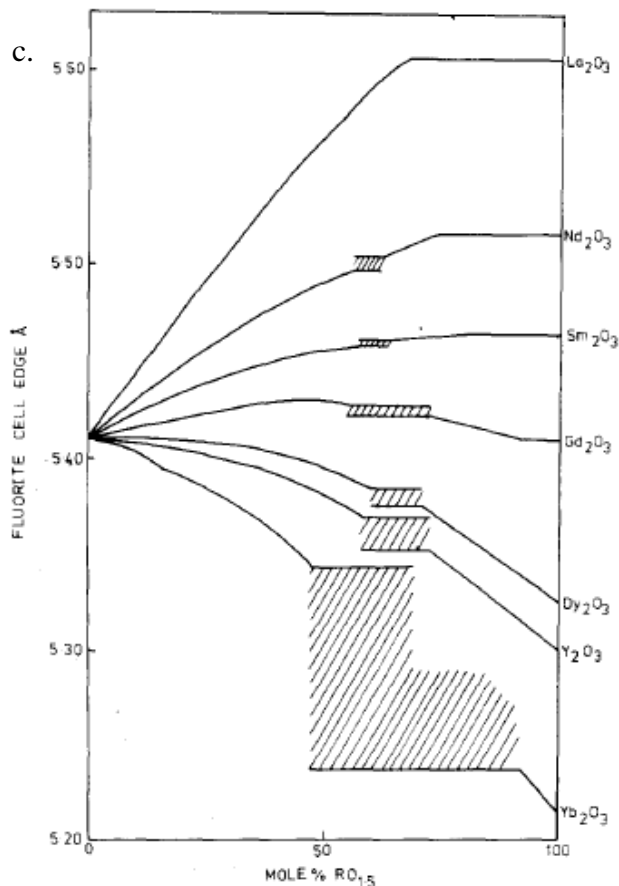
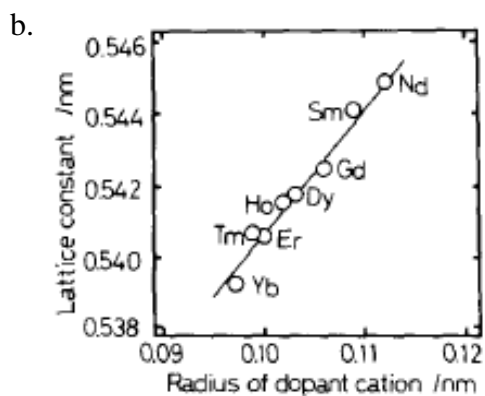


Figure 2.1.2 : a. Rayons ioniques de différents dopants et écart (en valeur absolue) avec le rayon critique  $r_c$  et le rayon du cérium +IV  $r_h$ , b. et c. évolution du paramètre de maille de  $Ce_{1-x}M_xO_{2-x/2}$  en fonction du rayon du dopant  $M^{3+}$  pour un taux de dopant fixe de 20% molaire [18] (b) et en fonction du taux de dopant [19] (c).

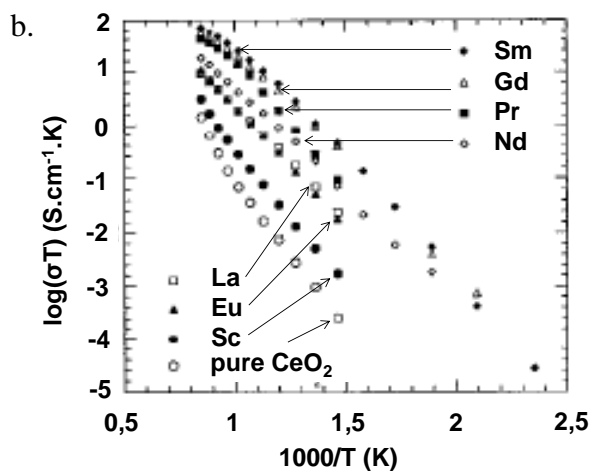
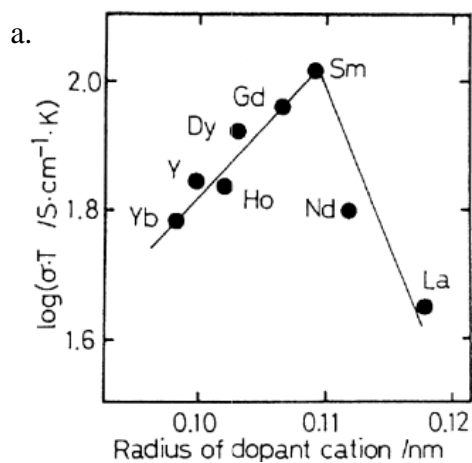


Figure 2.1.3 : a. Evolution de la conductivité ionique de  $Ce_{0,8}M_{0,2}O_{1,90}$  à 800 °C en fonction du rayon du dopant  $M^{3+}$  [18] et b. évolution de la conductivité ionique de  $Ce_{0,9}M_{0,1}O_{1,95}$  en fonction de  $1000/T$  [20].

Par ailleurs, Mori et al. ont introduit un indice appelé "effective index", rendant compte de la distorsion de la maille de la cérine dopée en fonction des rayons ioniques du dopant, du cérium, de l'oxygène ainsi que de la présence de lacunes d'oxygène [21] :

$$\text{Effective index} = \text{avg } r_c / \text{eff } r_o \times r_d / r_h \quad (2.1.3)$$

où  $\text{avg } r_c$ ,  $r_d$  et  $r_h$  sont le rayon ionique moyen du cation en site de cérium, du dopant et du cation hôte ( $\text{Ce}^{4+}$ ) respectivement et  $\text{eff } r_o$  est le rayon effectif de l'oxygène, donné par la relation  $\text{eff } r_o = 1,4 \times (2 - \delta)/2$  avec  $\delta$  le taux de lacunes d'oxygène attendu et 1,4 le rayon ionique de l'oxygène (en Å).

Cet indice met en évidence deux effets antagonistes de l'augmentation du rayon ionique du dopant sur la conductivité : d'une part, un rayon important minimise la distorsion de la maille (terme  $(\text{avg } r_c / \text{eff } r_o)$  proche de 1), ce qui est bénéfique pour la conductivité, d'autre part, l'enthalpie d'association de défauts augmente (terme  $r_d / r_h$  nettement supérieur à 1) ce qui contribue à la diminution de la conductivité. Les résultats expérimentaux confirment l'augmentation de la conductivité ionique lorsque l'indice se rapproche de 1, de même des observations MET montrent que l'apparition de microdomaines (voir 3) est favorisée au sein de matériaux présentant un faible indice effectif. Cet indice permet donc, à partir de critères purement géométriques, de prédire en partie la conductivité de différentes phases mais il doit nécessairement être complété par des considérations thermodynamiques notamment à propos de la limite de solubilité du dopant au sein de la cérine [21].

Différentes études théoriques s'attachent depuis plus de 20 ans à la compréhension du rôle et de la contribution des différents dopants sur la conductivité ionique du matériau. Cependant, c'est un sujet de recherche toujours d'actualité. Comme le montre la Figure 2.1.3, la conductivité ionique de la cérine dopée dépend de la nature chimique du dopant ; SDC et GDC présentent les plus grandes valeurs de conductivité ionique, toutefois, d'une manière pratique, le coût associé à l'utilisation du samarium limite son intérêt. YDC est également très étudié, notamment en raison de son coût modéré et de sa compatibilité chimique et mécanique avec l'électrolyte YSZ lorsque la cérine est employée en couche interfaciale entre la cathode et l'électrolyte. Sur la Figure 2.1.3b on voit clairement que le dopage par un ion trivalent augmente la conductivité ionique de la cérine d'1 à 2 ordres de grandeur. Les calculs par DFT (« Density Functional Theory ») confirment l'importance de la nature du cation responsable de l'ordre local et de la déformation de la maille fluorine [22].

Il faut également mentionner l'approche de co-dopage permettant de se rapprocher au maximum de la valeur du rayon critique  $r_c$  pour minimiser les contraintes et la déformation de

la maille et donc optimiser la conductivité ionique [23] mais aussi d'abaisser le coût des matériaux (en minimisant l'usage de samarium par exemple). Le co-dopage peut éventuellement combiner des dopants divalents et trivalents. Au final, cette approche (citons par exemple les compositions  $Ce_{0,8}Sm_{0,2-x}Y_xO_{1,9}$ ,  $Ce_{0,85}Gd_{0,1}Mg_{0,05}O_{1,9}$ ,  $Ce_{1-x-y}Sm_xCa_yO_{2-z}$ ,  $Ce_{1-a}Gd_{a-y}Sm_yO_{2-0,5a}$ , and  $Ce_{1-x-y}Gd_xPr_yO_{2-z}$ ) conduit à des résultats divers ; une légère amélioration de la conductivité ionique est généralement reportée [24, 25, 26]. Elle peut également être envisagée pour minimiser la conductivité électronique induite par la réduction partielle de  $Ce^{4+}$  en  $Ce^{3+}$  [27]. Cependant l'interprétation des phénomènes impliqués dans la conductivité de la cérine co-dopée avec des cations de taille et valence différentes demeure complexe sachant que les effets observés peuvent aussi provenir de l'influence de ce co-dopage sur la microstructure de la cérine dopée.

En résumé si l'on considère le rayon des dopants et la déformation de la maille induite par le dopage, les ions  $Gd^{3+}$  (puis  $Sm^{3+}$ ) semblent les meilleurs candidats en raison d'un rayon très proche du rayon critique  $r_c$ .

## 2. Association des défauts

Le dopage de la cérine par un ion aliovalent entraîne la formation de défauts chargés positivement (lacunes d'oxygène  $V_O''$ ) responsables de la conductivité ionique au sein de ce matériau. Cependant ce « dopage » entraîne également la formation de défauts chargés négativement ( $M_{Ce}'$ ). A basse température (500 °C), ces deux types de défauts peuvent s'associer, ce qui a un impact négatif sur la mobilité des lacunes d'oxygènes et donc sur la conductivité ionique. L'énergie d'association de défauts doit être minimisée pour maximiser la concentration en lacunes d'oxygène libres et par conséquent la conductivité ionique.

L'évolution de la conductivité au sein de la cérine peut être exprimée par une loi de type Arrhenius:

$$\sigma \cdot T = \sigma_0 \cdot e^{-E_a/kT} \quad (2.1.4)$$

$\sigma$  est la conductivité (en  $S \cdot cm^{-1}$ ),  $T$  la température (en K),  $k$  la constante de Boltzman,  $E_a$  l'énergie d'activation de la diffusion des lacunes d'oxygène et  $\sigma_0$  le facteur pré-exponentiel exprimé par l'équation 2.1.5 [2] :

$$\sigma_0 = \frac{q_v^2}{k} a^2 v_0 C_v \cdot e^{S_m/k} \quad (2.1.5)$$

$q_v$  est la charge électronique d'une lacune d'oxygène,  $a$  la distance de saut d'une lacune,  $v_0$  la fréquence de vibration de la maille,  $C_v$  le nombre de lacunes d'oxygène par unité de volume et  $S_m$  l'entropie d'activation de la diffusion.

On observe expérimentalement que la conductivité ionique n'évolue pas linéairement avec le taux de dopant et le nombre de lacunes d'oxygène ainsi créées ce qui implique des mécanismes plus compliqués, notamment l'association de défauts ponctuels. Pour les dopants trivalents et à faible température (i.e. 500-600 °C), une évolution du terme pré-exponentiel  $\sigma_0$  (en théorie indépendant du taux de dopage) a été mise en évidence expérimentalement, avec un maximum atteint pour  $x=0,11$  à 500 °C [15].

A basse température, les lacunes d'oxygène induites par la substitution du cérium par un ion trivalent peuvent être liées à ces cations pour former des associations de défauts de type  $\{M_{Ce}' V_O^{\circ\circ}\}^{\circ}$  dans le domaine dilué ou  $\{M_{Ce}' V_O^{\circ\circ} M_{Ce}'\}$  pour de plus fortes concentrations en dopant. L'énergie d'activation  $E_a$  de la diffusion des lacunes d'oxygène peut alors être décomposée comme la somme de deux termes, l'énergie d'association  $E_{ass}$  (ou  $\Delta H_a$  enthalpie d'association de défauts) et l'énergie de migration  $E_{mig}$  (ou  $\Delta H_m$  enthalpie de migration des ions oxygène). Il convient donc de minimiser ces deux termes pour favoriser la conductivité ionique (Figure 2.1.4).

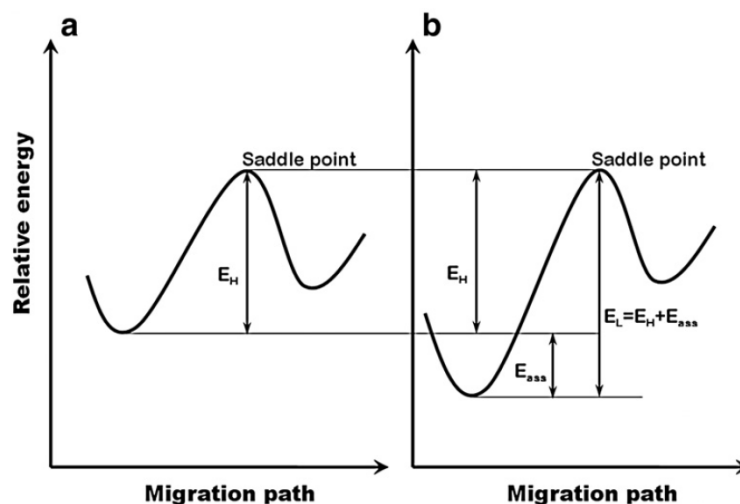


Figure 2.1.4 : Représentation schématisée de l'énergie d'association des défauts liée à la conductivité ionique : a. haute température, b. basse température.  $E_H$  représente l'énergie d'activation à haute température,  $E_L$  l'énergie d'activation à basse température et  $E_{ass}$  l'énergie d'association [2].

A haute température les défauts sont majoritairement dissociés,  $E_{ass}$  est donc négligeable, les défauts majoritaires au sein du matériau sont les lacunes d'oxygène  $V_O^{\circ\circ}$  et  $M_{Ce}'$ . En conséquence, l'énergie d'activation de diffusion des lacunes est égale à l'énergie de migration des lacunes. Il convient de prendre en compte l'effet d'association des défauts à basse température, soit en dessous de 500 °C (domaine de température généralement accepté [2, 15, 28]). Pour un dopant trivalent les simples associations de défauts sont chargées positivement  $\{M_{Ce}' V_O^{\circ\circ}\}^{\circ}$ , contrairement au cas des dopants divalents pour lesquels ces défauts sont neutres  $\{M_{Ce}'' V_O^{\circ\circ}\}$ . L'énergie d'association de défauts diminue lorsque le taux de dopant augmente

(tant que l'on reste dans le domaine dilué) car leur mobilité est gouvernée par des interactions électrostatiques [28, 29].

L'importance de la nature du dopant sur la structure locale en relation avec les associations de défauts a été démontrée à la fois par des simulations et des expériences. Les simulations numériques effectuées sur des célines dopées à 6,25% molaire soulignent l'importance du rayon ionique du cation. Pour les plus petits cations (c'est-à-dire  $Y^{3+}$  et les terres rares de  $Lu^{3+}$  à  $Gd^{3+}$ ), la lacune d'oxygène est préférentiellement associée à un cation dopant alors que pour les cations plus gros (comme  $Sm^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$  et  $La^{3+}$ ), celle-ci est associée à un cation  $Ce^{4+}$ . L'ion  $Gd^{3+}$  est en fait le cas intermédiaire où la lacune peut donc être associée à la fois au dopant trivalent et à l'ion  $Ce^{4+}$  ce qui induit une distribution aléatoire de  $Gd^{3+}$  au sein de la matrice de cérine [2]. Cette répartition aléatoire de  $Gd^{3+}$  a également été montrée expérimentalement par spectroscopie d'absorption des rayons X (EXAFS pour Extended X-ray absorption fine structure et XANES pour X-ray absorption near edge structure) [30, 31, 32] ; les dopants  $Y^{3+}$  et  $La^{3+}$  ont tendance à former des clusters importants avec les lacunes d'oxygène provoquant une inhomogénéité dans la répartition du dopant, au contraire de  $Gd^{3+}$  qui est réparti de manière homogène. La dissociation des paires de défauts est thermiquement activée et nécessaire pour optimiser la conductivité liée à la mobilité des porteurs de charge libres. L'enthalpie d'association de défauts  $\Delta H_a$  dépend fortement de la différence de rayon entre le cérium et le dopant [19, 33], elle est minimale pour un cation dont la taille est proche du rayon critique  $r_c$  (1,038 Å) soit  $Gd^{3+}$  puis  $Sm^{3+}$  et  $Y^{3+}$ . On note que cette énergie augmente de manière beaucoup plus marquée dans le cas d'un dopant plus petit que  $r_c$ . La Figure 2.1.5 illustre la corrélation entre l'enthalpie d'association des défauts et la conductivité ionique avec le rayon ionique du dopant.

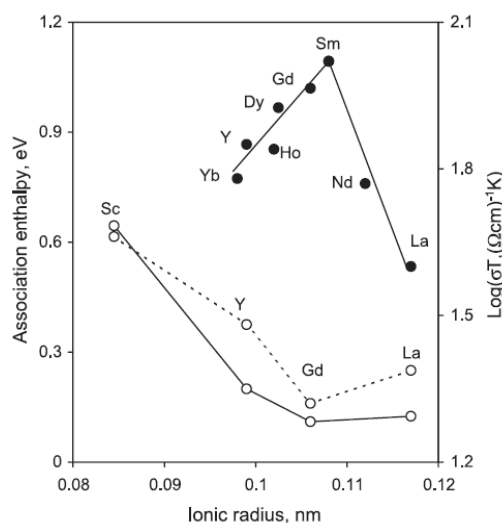


Figure 2.1.5 : Effet du rayon ionique du dopant sur la conductivité ionique à 800 °C (●) et l'enthalpie d'association de défauts (○) de la cérine dopée (trait plein valeurs expérimentales, tirets valeurs théoriques) [33].

L'énergie d'association de défauts est donc minimisée pour les dopants de rayon ionique proche de  $r_c$ . Une faible association de défauts favorise la mobilité des lacunes d'oxygène et la conductivité ionique. Les ions  $Gd^{3+}$  (et  $Sm^{3+}$ ) possèdent un rayon assurant une déformation minimale de la maille fluorine ainsi que la plus faible énergie d'activation d'association de défauts induisant une répartition homogène du dopant ; ce sont donc à priori les candidats les plus intéressants en vue d'obtenir une conductivité ionique optimale, ce qui est confirmé expérimentalement.

### 3. Taux de dopant, contribution de la conductivité aux joints de grains et formation de microdomaines

La majorité des travaux suggère que le taux de substitution associé à une conductivité ionique maximale serait compris entre 10 et 20 % molaire, ce taux optimal variant cependant aussi en fonction de la nature du dopant.

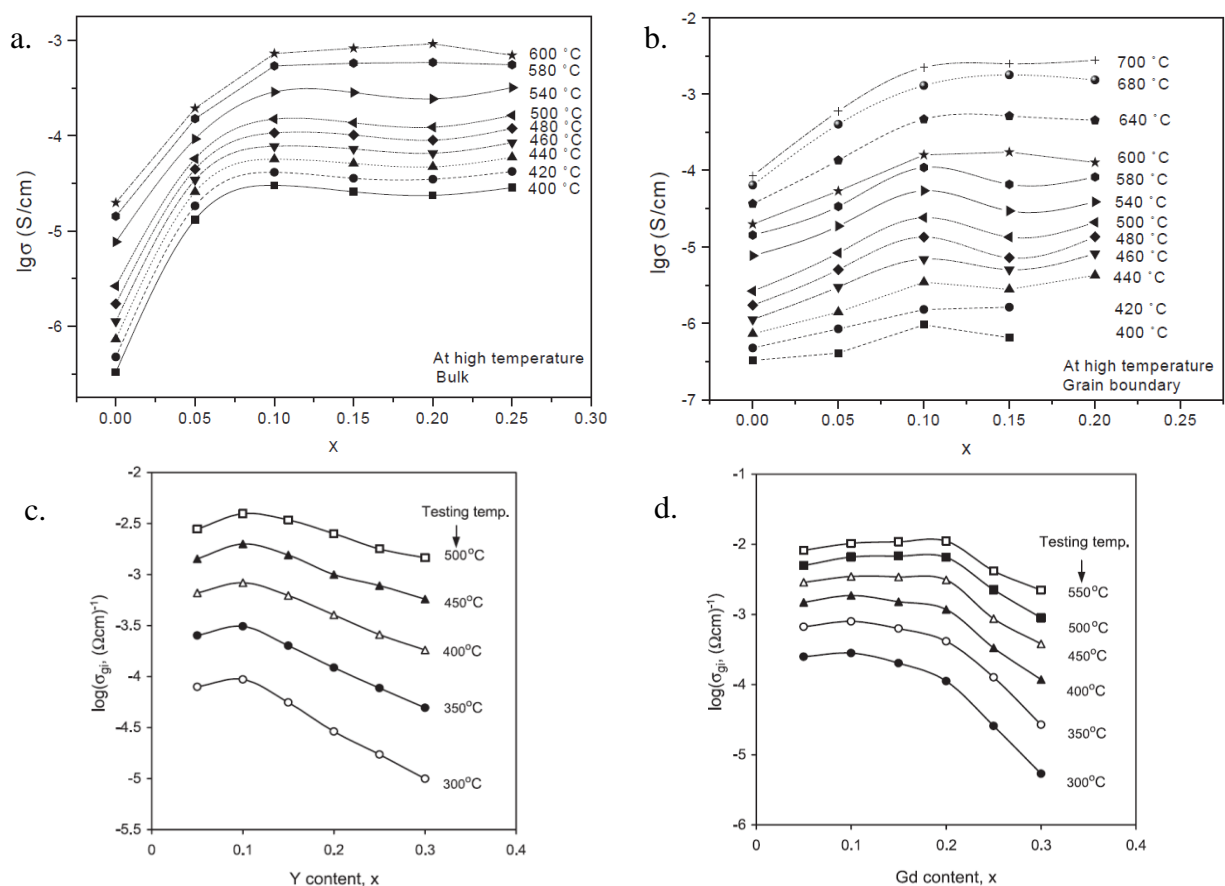


Figure 2.1.6 : Variation de la conductivité de  $Ce_{1-x}M_xO_{2-x/2}$  en fonction du taux de dopant à différentes températures: a. conductivité intra-granulaire et b. conductivité aux joints de grains de  $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$  [34], c. conductivité intra-granulaire de  $Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$  et d. conductivité intra-granulaire de  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$  [33].

On observe par exemple dans le cas du dopage par Nd (Figure 2.1.6a et Figure 2.1.6b) l'augmentation de la conductivité (intra-granulaire et aux joints de grains) jusqu'à un taux de substitution d'environ 10 % au-delà duquel la conductivité reste constante ; cet effet de seuil

pourrait être du à un effet de condensation des défauts et de collision entre charges limitant la conductivité [34].

Par ailleurs, l'augmentation du taux de dopage augmente la réductibilité de  $Ce^{4+}$  en  $Ce^{3+}$  et provoque également l'organisation des lacunes d'oxygène entre elles ce qui est préjudiciable à la conductivité ionique (et possiblement à la conductivité électronique) [15, 35]. Ceci explique l'importante diminution de la conductivité ionique observée pour un taux de dopant (Y et Gd) important (Figure 2.1.6c et d), le phénomène étant nettement plus marqué à basse température (domaine de température où les défauts peuvent être associés). La Figure 2.1.6 montre donc que le taux de dopant correspondant à une conductivité maximale dépend non seulement de la nature de celui-ci mais également de la température considérée.

La comparaison des Figure 2.1.6a et Figure 2.1.6b montre que la conductivité intra-granulaire augmente rapidement avec le taux de dopant puis atteint un seuil vers un taux de dopant de 10% alors que cette évolution est nettement moins marquée pour la conductivité aux joints de grains. L'importance relative des deux contributions à la conductivité ionique varie largement en fonction du taux de dopant et de la température comme l'illustre la Figure 2.1.7 pour le cas de Gd ; ainsi la part de conductivité due aux joints de grains est plus importante à basse température et pour un faible taux de dopant. Dans ces conditions, la prédominance de la conductivité aux joints de grains peut expliquer un comportement différent de la conductivité ionique totale en fonction du taux de dopant.

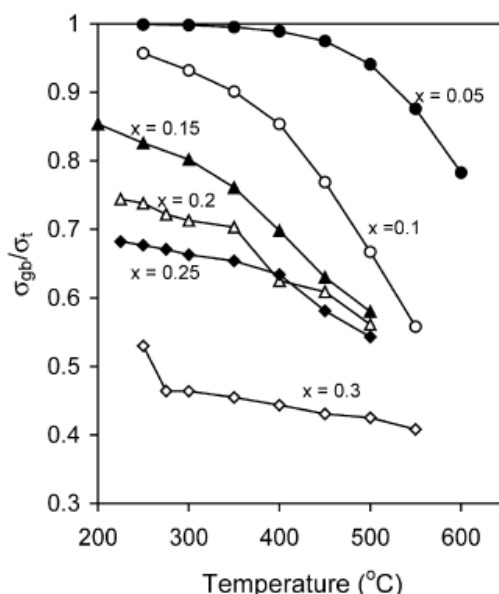


Figure 2.1.7 : Contribution relative de la conductivité aux joints de grains sur la conductivité totale de GDC à différentes températures [36].

Les travaux de Zhang et al. sur le vieillissement à 1000 °C de céramiques de cérine dopée montrent un mécanisme de vieillissement différent de celui observé pour la zircone dopée. Il

existe un taux de dopant critique au-delà duquel le traitement haute température conduit à l'apparition de micro-domaines. Au cours du vieillissement, les microdomaines se forment puis s'ordonnent, ce qui contribue à la diminution de la mobilité des lacunes d'oxygène [33]. L'apparition de microdomaines est corrélée à la limite de solubilité du dopant dans  $\text{CeO}_2$ , il est donc raisonnable de penser qu'une plus grande différence de taille entre l'ion dopant et l'ion cérium favorise ce phénomène. Ainsi, pour un même taux de dopant, l'apparition de microdomaines doit être plus importante pour la cérine dopée  $\text{La}^{3+}$  puis  $\text{Gd}^{3+}$  puis  $\text{Y}^{3+}$ , ce qui est confirmé expérimentalement par la dégradation nettement plus importante de la conductivité de la cérine dopée  $\text{Gd}^{3+}$  par rapport au dopage par  $\text{Y}^{3+}$ . De plus, cette dégradation est observée à partir d'un taux de dopant de 15% pour  $\text{La}^{3+}$ , 20% pour  $\text{Gd}^{3+}$  et 25% pour  $\text{Y}^{3+}$ . L'apparition des microdomaines est liée à la ségrégation du dopant ainsi qu'à l'agrégation des clusters de défauts induisant l'ordre des lacunes d'oxygène, réduisant ainsi leur mobilité [37]. Leur formation a été récemment mise en évidence par EFTEM (energy filtering transmission electron microscopy) [38]. Cette concentration critique de dopant est une indication précieuse : en dessous de cette limite, la conductivité est gouvernée uniquement par l'enthalpie d'association des défauts, et au-delà elle dépend essentiellement de la formation de micro-domaines.

Il ressort de cette analyse qu'il est extrêmement important, lorsqu'on veut comparer l'influence de la nature du dopant sur la conductivité, de se placer à un faible taux de dopant de manière à ne pas dépasser la concentration en dopant critique au-delà de laquelle la conductivité est dominée par la formation de microdomaines. Tout en gardant à l'esprit que cette concentration varie à peu près de 0,15 à 0,25 suivant la nature de l'ion dopant, il n'est donc pas toujours pertinent de comparer les conductivités de matériaux dont le taux de dopage est supérieur à 0,15-0,20. Il n'est pas non plus étonnant de constater que les conductivités maximales sont atteintes pour un taux de dopant proche de 0,20, soit à peu près à la concentration critique. Enfin, l'analyse de la conductivité ionique totale du matériau peut être faussée par l'importance de la part de conductivité due aux joints de grains. En effet les considérations énumérées précédemment ne s'appliquent qu'aux variations de la conductivité du matériau massif et correspondent à ce que l'on peut observer à des températures élevées ( $T \geq 750$  °C) pour lesquelles la conductivité aux joints de grains est négligeable, à fortiori pour des taux de dopage élevés. Toutefois à des températures plus modérées, la contribution de la conductivité aux joints de grains peut rendre plus complexe l'analyse de l'influence de la nature du dopant sur la conductivité du matériau [33].



Du point de vue de la conductivité et du vieillissement du matériau, le taux de dopant optimal est de 10 à 20% suivant la température et la nature du dopant, un taux de dopant plus élevé étant néfaste pour ces deux aspects. Les dopants menant aux valeurs de conductivité les plus élevées sont  $Gd^{3+}$  et  $Sm^{3+}$ , toutefois les bonnes performances de  $Y^{3+}$  après vieillissement en font également un candidat intéressant.

#### 4. Variations de l'énergie d'activation de la conductivité ionique et de l'enthalpie de formation de la cérine dopée

L'énergie d'activation de la conductivité totale montre un minimum situé autour de 10% de dopant comme le montre la Figure 2.1.8a. Cependant la position de ce minimum dépend de la nature du dopant. Celui-ci correspond à un maximum d'interactions attractives entre les ions dopants immobiles et les lacunes d'oxygène mobiles pour ces compositions (les dopants étant considérés immobiles et dispersés aléatoirement au moins jusqu'à 700 °C) [39].

La Figure 2.1.8b montre que pour GDC l'énergie d'activation de la conductivité intra-granulaire ( $E_g$ ) augmente constamment avec le taux de dopant alors que les énergies d'activation de la conductivité aux joints de grains ( $E_{gb}$ ) et de la conductivité totale ( $E_t$ ) atteignent un minimum pour un taux de dopant compris entre 10 et 20%.

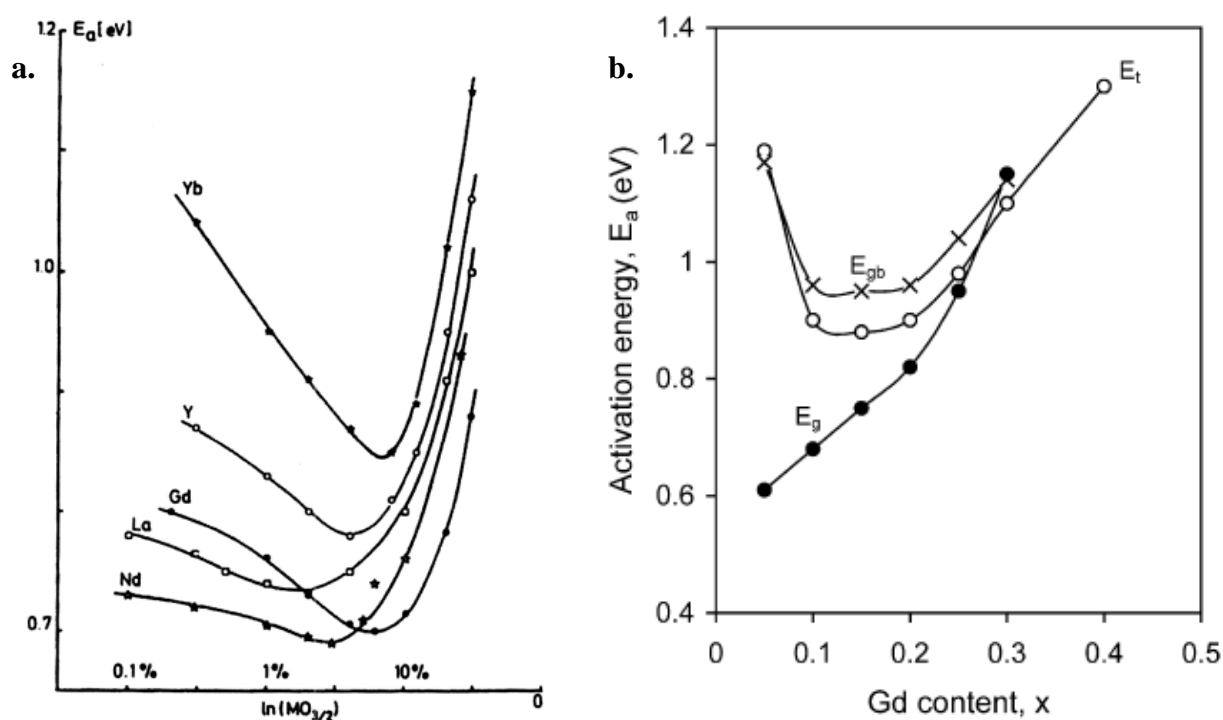


Figure 2.1.8 : Evolution en fonction du taux de dopant de l'énergie d'activation a. de la conductivité ionique de  $Ce_{1-x}M_xO_{2-x/2}$  ( $M= Yb, Y, Ga, La$  et  $Nd$ ) [39] et b. de la conductivité intra-granulaire ( $E_g$ ), aux joints de grains ( $E_{gb}$ ) et conductivité totale ( $E_t$ ) de GDC [36].

Avila-Paredes et al. ont récemment démontré empiriquement (à des températures modérées, 150-450 °C) la corrélation entre l'enthalpie de formation de GDC ou LDC et leur conductivité ionique [40]. La Figure 2.1.9 montre que le maximum de conductivité observé pour 10% de gadolinium correspond au maximum observé pour l'enthalpie de formation de GDC à 25 °C. Ce résultat implique que le nombre de lacunes d'oxygène libres doit atteindre un maximum pour ces compositions (10% de Gd et 5% de La respectivement).

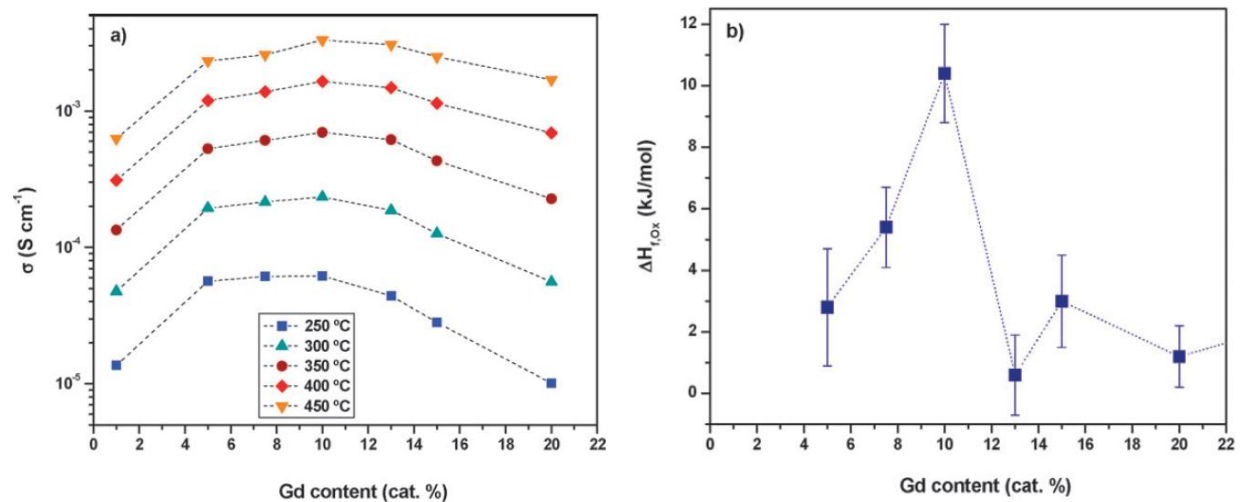


Figure 2.1.9 : Evolution en fonction du taux de dopant de a. la conductivité de GDC à différentes températures et b. l'enthalpie de formation de GDC à 25 °C [40].

## 5. Conductivité électronique et réductibilité

La conductivité électronique de la cérine se fait par saut de petits polarons (interactions ions Ce<sup>3+</sup> (Ce<sub>Ce</sub><sup>2+</sup>) – réseau) [8]. La conductivité électronique sous air est négligeable pour des températures modérées (inférieures à 800 °C) mais elle devient significative sous atmosphère réductrice, particulièrement à haute température. La réduction de la cérine induit une part de conductivité électronique généralement non souhaitable. Cette réduction partielle de la cérine est également associée à une expansion de la maille ; utilisée en tant qu'électrolyte, la réduction d'une partie de la cérine du côté de l'anode induit des contraintes mécaniques importantes entre les 2 faces et peut entraîner des problèmes de délamination à l'interface anode/électrolyte et des courts-circuits. La conductivité électronique augmente avec le taux de dopant, cependant cet effet s'estompe lorsque la température augmente. La nature du dopant influe très peu sur le niveau de conductivité électronique atteint par la cérine dopée bien que la réductibilité de la cérine dopée en dépende [41].

## 6. Microstructure, frittabilité

La nature du dopage de la cérine a également une influence sur la densification des céramiques mais surtout sur la croissance granulaire induite par le frittage, qui est nettement diminuée par le dopage [33]. Ainsi pour une compacité supérieure à 99% après 4 h de frittage à 1000 °C (Figure 2.1.10a), les grains de CeO<sub>2</sub> ont une taille moyenne de 750 nm alors que dans les mêmes conditions, les grains de Ce<sub>0,8</sub>Sm<sub>0,2</sub>O<sub>1,9</sub> mesurent seulement 150 nm (Figure 2.1.10b), le rapport compacité/taille des grains étant très élevé.

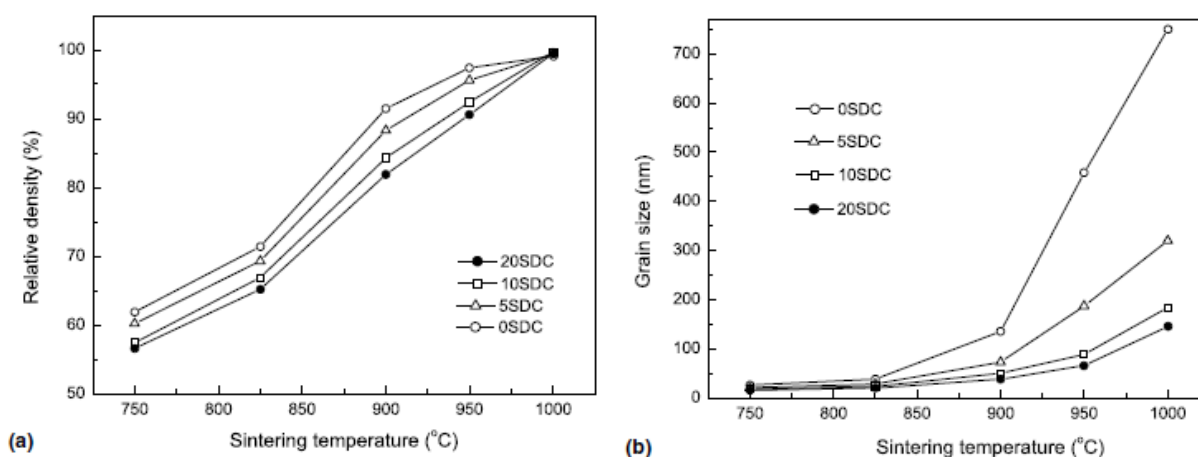


Figure 2.1.10 : a. Densité relative et b. taille de grains moyenne de céramiques SDC après frittage (4 h) à différentes températures [42].

L'effet maximal du dopage sur la diminution de la taille des grains semble atteint dès 10%, une concentration plus importante en dopant ne contribue à l'abaisser que faiblement (Figure 2.1.10b). Les énergies d'activation de la croissance granulaire augmentent avec le taux de dopant, mettant en évidence le rôle inhibiteur de ce dernier.

D'une manière générale, l'agrégation de défauts, la distorsion de la maille et l'effet des charges d'espace (voir III.1) limitent la croissance des grains et le frittage dans les cérimés dopées comparativement à la cérimé pure. Ces effets pourraient d'ailleurs prévaloir sur l'influence de la taille des grains (voir III.4) ; les échantillons dopés avec 20% de samarium présentent les plus faibles cinétiques de frittage malgré la plus petite taille de grains initiale [42, 43]. Les dopants trivalents possèdent une charge négative par rapport aux ions cérium tétravalents auxquels ils se substituent, ils ont tendance à se concentrer le long des joints de grains à cause de l'effet de charge d'espace. Cette ségrégation engendre un important gradient de concentration entre l'intérieur du grain et l'extérieur, ce qui donne lieu à une forte migration des dopants aux joints de grains ayant pour effet de retarder la croissance des grains lors du frittage. La température de frittage modérée suggère que la densification pourrait essentiellement avoir lieu par la diffusion aux joints de grains, qui est plus importante que la

diffusion dans le matériau massif aux températures considérées. La stabilisation de l'effet inhibiteur du dopage autour de 10% suggère qu'à cette concentration la saturation des joints de grains en ions dopants est atteinte.

Enfin, des additifs peuvent également être ajoutés afin de faciliter le frittage. L'ajout de faibles quantités de métaux tels que par exemple Al [44], Co [45], Ti [46] ou Mn [47] améliore considérablement la frittabilité du matériau sans affecter sa conductivité ionique (mais en augmentant parfois la conductivité électronique). La ségrégation de ces dopants aux joints de grains est à l'origine de ces modifications pouvant améliorer la diffusion et la conductivité aux joints de grains mais le mécanisme précis est toujours sujet à controverses.

## 7. Conclusions

Une conductivité ionique maximale est atteinte pour une déformation minimale de la maille fluorine cubique ; les dopants possédant le rayon ionique le plus approprié sont  $Gd^{3+}$  et  $Sm^{3+}$ . L'association de défauts de type  $\{M_{Ce} V_O\}^{\circ}$  à basse température (500 °C) contribue à l'augmentation de l'énergie d'activation de la diffusion des lacunes d'oxygènes et donc à la diminution de la conductivité ionique, cependant elle est minime pour le dopant  $Gd^{3+}$ . Un taux de dopant compris entre 10 et 20% assure une conductivité ionique maximale (correspondant aux minima de l'énergie d'activation de la conductivité et de l'enthalpie de formation de la cérine dopée) ; au-delà, la réductibilité de  $Ce^{4+}$  et la formation de micro-domaines (néfastes à la conductivité) durant le frittage sont accrues. La cérine dopée  $Y^{3+}$  présente après vieillissement à haute température des performances de premier ordre. Enfin le dopage de la cérine a une influence remarquable sur la microstructure des céramiques frittées, pour une même densification la taille de grains est nettement plus faible, la présence du dopant limitant la croissance granulaire lors du frittage (l'effet maximal est observé pour environ 10% de dopant).

## III. Effet de la taille des grains sur la conductivité de la cérine

Nous allons maintenant détailler l'influence de la taille de grains sur les propriétés de la cérine, en particulier sa conductivité. L'étude de la conductivité au sein de matériaux nanocristallisés a fait l'objet de nombreux travaux au cours de ces 10 dernières années [48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55], notamment par Maier [56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64]. Le but ici n'est pas d'exposer précisément la thermodynamique des défauts ponctuels permettant d'expliquer les phénomènes observés (à cet effet le lecteur peut se reporter aux articles

précédemment cités) mais plutôt de comprendre les motivations sous-tendant notre travail sur l'élaboration de nanoparticules de cérine ainsi que les améliorations attendues par la diminution en taille (sous forme de poudre ou de couche mince) et leur(s) possible(s) origine(s).

### 1. Notion de charge d'espace et longueur de Debye

A l'équilibre thermodynamique, la surface d'un cristal ionique présente une charge électrique résultant de la ségrégation d'un excès d'ions, d'impuretés ou de défauts de même signe vers les joints de grain afin de minimiser les contraintes et les interactions électrostatiques [54]. Cette charge est alors compensée par une charge d'espace adjacente de signe opposé créée par un mécanisme d'accumulation/appauvrissement en porteurs de charge mobiles. Le concept de charge d'espace est introduit pour expliquer l'augmentation de la mobilité des porteurs de charge et de leur diffusion aux limites des grains. Cette zone est caractérisée par une longueur de Debye  $L_D$  (aussi notée  $\lambda$ ) donnée par l'équation 2.1.6:

$$L_D = \left( \frac{\epsilon k_B T}{4\pi e^2 [M^+]} \right)^{1/2} \quad (2.1.6)$$

avec  $\epsilon$  la constante diélectrique du matériau,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température absolue (K),  $[M^+]$  la concentration en porteur de charge et  $e$  la charge élémentaire de l'électron (C).

Les zones de charges d'espace sont prédominantes lorsque la taille de grain devient comparable ou inférieure à la longueur de Debye du matériau ou encore lorsque la taille de grain devient comparable à celle des joints de grains (pour de nombreux matériaux,  $L_D$  a une valeur d'environ 10 nm [59]). Maier distingue les effets de taille « triviaux » (« trivial size effects », liés directement à la multiplication des interfaces au sein du matériau et à la prédominance de la conductivité aux joints de grains qui en découle) pour une taille de grain  $d > 4L_D$  ( $L_D$  étant la longueur de Debye telle que définie ci-dessus) et les « vrais » effets de taille (« true size effects » liés aux défauts ponctuels provoquant des changements de propriétés au niveau local) pour  $d \ll 4L_D$  [56].

La Figure 2.1.11 montre l'évolution de la concentration en défauts à l'intérieur d'un grain (normalisée par rapport à la concentration dans le matériau massif) en fonction de la taille relative de ce dernier par rapport à la longueur de Debye. Lorsque la taille des grains approche la longueur de Debye, les zones de charge d'espace peuvent fortement se recouvrir ; la densité de défauts, y compris au centre de la particule, est alors supérieure à la valeur observée pour le matériau massif dans tout le volume du grain.

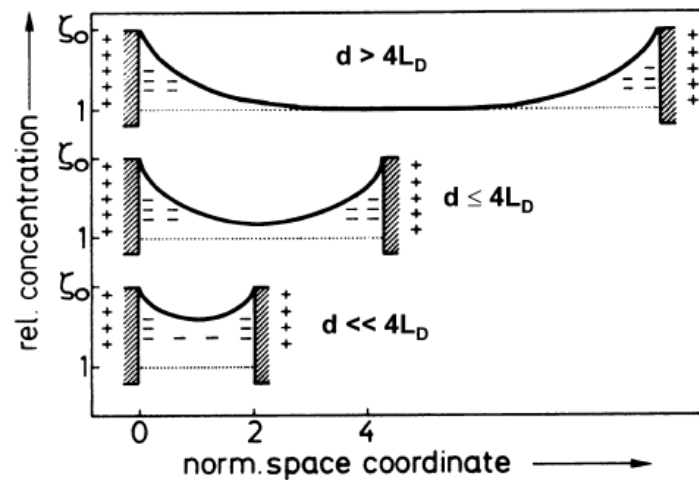


Figure 2.1.11 : Evolution des profils de concentration de défauts en fonction de la dimension  $d$  d'un grain comparé à la longueur de Debye  $L_D$  [64].

La concentration en électrons (due à la ségrégation des ions dopants et des ions  $Ce^{3+}$ ) est plus importante au sein des joints de grains, leur conférant une conductivité électronique non négligeable [55]. Une conséquence directe de la ségrégation des ions dopants aux joints de grains est la diminution du taux de dopant à l'intérieur des grains [65]. Le modèle des charges d'espace a été appliqué avec succès à la cérine (pure et dopée) pour expliquer les variations de conductivité observées à l'échelle nanométrique ; l'accumulation d'ions dopants aux joints de grain entraîne la création d'une charge d'espace positive impliquant un appauvrissement en lacunes d'oxygène et un enrichissement en électrons/ions dopants dans ces zones [55, 65, 66, 67, 68, 69, 70].

Notons que la prise en compte des effets d'interface (« trivial size effects ») à basse température (typiquement 300 °C) met en jeu des coefficients de diffusion nettement inférieurs (jusqu'à 10 ordres de grandeur) à ceux généralement considérés pour les phénomènes de conductivité ionique qui nous intéressent autour de 600 °C. Cependant, cette différence peut être compensée par la réduction drastique des chemins de diffusion (typiquement de 1 mm à 10 nm) consécutifs à la diminution de la taille de grain de l'échelle micrométrique à l'échelle nanométrique [62].

## 2. Conductivité aux joints de grain et charge d'espace

La diminution de la taille de grain a pour conséquence la multiplication des interfaces; en deçà d'une certaine taille de grain la conductivité aux joints de grains ( $\sigma_{GB}$ ) devient prépondérante par rapport à la conductivité intra-granulaire ( $\sigma_{GI}$ ). Ceci entraîne l'accumulation de lacunes ou d'électrons dans la zone de charge d'espace, ce qui peut

engendrer une amélioration de la conductivité ionique ou électronique respectivement. Maier et al. ont montré expérimentalement que la multiplication des interfaces, notamment pour des hétérostructures formées de couches minces successives de différents matériaux conducteurs, provoque l'augmentation de la conductivité ionique en raison de l'apparition de zones de charges d'espace [52].

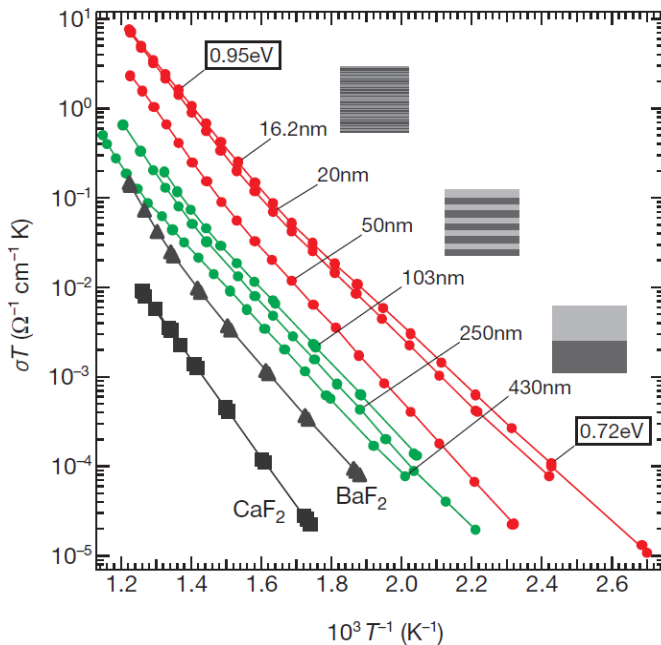


Figure 2.1.12 : Conductivité ionique de films composés de couches successives de  $\text{CaF}_2$  et  $\text{BaF}_2$  de différentes épaisseurs (l'épaisseur totale des films est de 500 nm) [52].

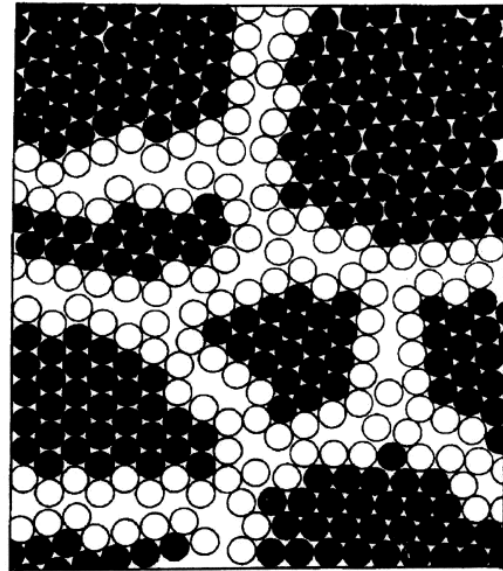


Figure 2.1.13 : Représentation schématisque des joints de grains (blanc) au sein de grains nanocristallisés (noir) [54].

L'augmentation de la conductivité ionique est proportionnelle à celle de la densité de joints de grains (et donc inversement proportionnelle à l'épaisseur des couches déposées, Figure 2.1.12) ; en effet, la diffusion au sein des joints de grains est supérieure de plusieurs ordres de grandeur à celle au sein des grains d'un matériau polycristallin. Les joints de grains sont des zones de désordre (amorphes) riches en défauts, fissures, impuretés et/ou ségrégation de phases comme illustré par le schéma en Figure 2.1.13. L'importante diffusion dans les joints de grains s'explique par l'importante densité de défauts (due au déplacement des atomes) ainsi qu'à leur grande mobilité (volumes libres interconnectés). Leur multiplication aboutit à l'augmentation locale de la non stœchiométrie et à la création de porteurs électroniques. Il a été montré expérimentalement, par spectroscopie des électrons à perte d'énergie (EELS) et MET-HR notamment, que les joints de grains dans la cérine dopée et la zircone yttrée sont riches en dopants (et ions  $\text{Ce}^{3+}$  pour la cérine dopée) et en électrons [71, 72]. La ségrégation d'espèces chargées, d'impuretés et/ou de défauts et la réductibilité accrue dans les joints de

grains provoque par compensation la création de zones de charges d'espace dans les grains adjacents.

La contribution de la conductivité aux joints de grains s'avère prédominante à basse température alors qu'à haute température la conductivité du volume du grain domine. Cette limite de température se situe autour de 400-600 °C et peut varier en fonction du dopage et de la voie de synthèse employée. L'équation 2.1.7 [73] traduit l'importance relative des conductivités intra-granulaire et aux joints de grains en fonction des dimensions caractéristiques de l'échantillon :

$$\sigma_{GB}/\sigma_{GI} = d/2\delta \quad (2.1.7)$$

avec  $\sigma_{GB}$  la conductivité associée aux joints de grains,  $\sigma_{GI}$  la conductivité associée au volume du grain,  $d$  la taille du grain et  $\delta$  la dimension des joints de grains.

Dans un matériau micro-cristallin (en prenant typiquement  $d=1\mu\text{m}$  et  $\delta=1\text{ nm}$ ) on obtient  $\sigma_{GB}/\sigma_{GI} = 500$  ce qui signifie que  $\sigma_{GB}$  doit être supérieure de plusieurs ordres de grandeur à  $\sigma_{GI}$  pour pouvoir contrôler les propriétés de transport ionique dans un matériau conventionnel. La situation est complètement différente pour un matériau nanocristallisé dont la taille de grains est comparable à la dimension des joints de grains, la fraction volumique des joints de grains par rapport au matériau massif étant bien plus importante que dans un matériau micro-cristallisé ; de plus la diminution de la taille de grain peut mener à l'augmentation de la conductivité aux joints de grains elle-même.

### 3. Augmentation de la conductivité de la cérine à l'échelle nanométrique

La diminution de la taille de grain peut avoir des conséquences différentes suivant la nature du matériau conducteur. Ainsi, au sein d'une céramique nanocristallisée (Figure 2.1.14a) ou d'une couche mince (Figure 2.1.14b) de zircone yttrée YSZ la conductivité ionique augmente de plus d'un ordre de grandeur (sans induire de part de conductivité électronique) [74].

Contrairement à YSZ,  $\text{CeO}_2$  devient à partir de 700-800 °C sous air un matériau à conductivité majoritairement électronique pour des tailles de grain inférieures à 60-100 nm, en raison d'un abaissement conséquent de l'enthalpie de formation des lacunes d'oxygène (de 4,67 eV pour la cérine micro-cristallisée à 1,77 eV pour la cérine nanocristallisée) [16, 55, 65, 67, 68, 74, 75, 76, 77]. La conductivité électronique est multipliée par un facteur  $10^4$ , masquant ainsi les variations correspondantes de la conductivité ionique du matériau [76].



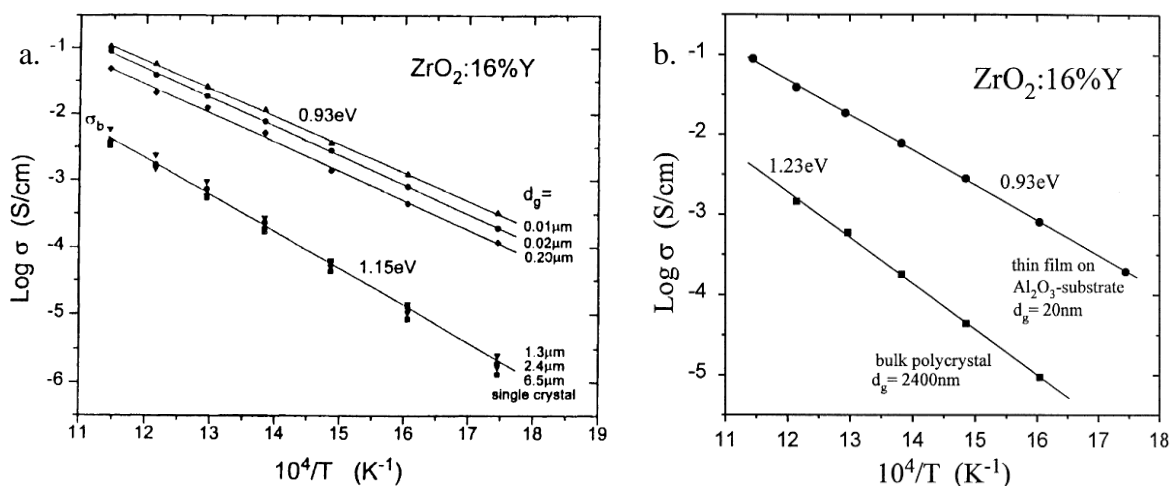


Figure 2.1.14 : Evolution de la conductivité de YSZ en fonction de la température a. pour des céramiques avec différentes tailles de grain [54] et b. sous forme de couche mince [74].

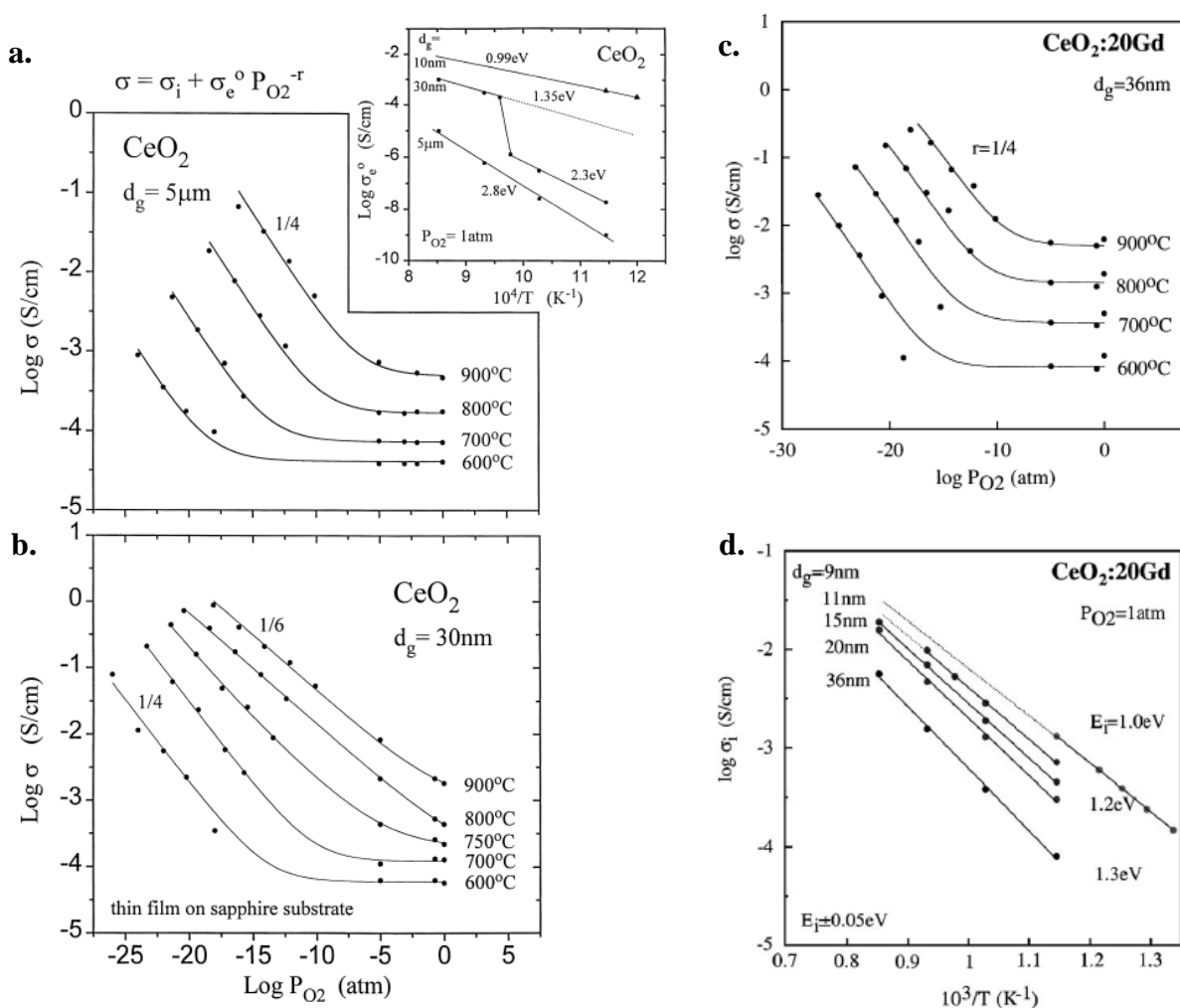


Figure 2.1.15 : Evolution de la conductivité de  $\text{CeO}_2$  sous forme de céramique polycristalline (a.) ou de couche mince (b.) [74] et d'une couche mince de  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  (GDC) (c.) [75] en fonction de la pression partielle en oxygène entre 600 et 900 °C. Evolution de la conductivité ionique de GDC en fonction de la taille de grain (d.) [75].

Il est remarquable que la diminution de la taille de grain de  $\text{CeO}_2$  provoque, à haute température, la transition d'une conductivité ionique à une conductivité électronique. La conductivité électronique est alors bien supérieure pour la cérine nanocristallisée par rapport à la cérine micro-cristallisée. Pour cette dernière, la conductivité est clairement indépendante de  $p_{\text{O}_2}$  (pour  $p_{\text{O}_2} \geq 10^{-15}$  atm à 600 °C ou  $p_{\text{O}_2} \geq 10^{-5}$  atm à 800 °C) alors que pour la cérine nanocristallisée, l'augmentation marquée de la conductivité pour les faibles  $p_{\text{O}_2}$  (dès  $p_{\text{O}_2} = 10^{-10}$  atm à 600 °C ou  $p_{\text{O}_2} = 1$  atm à 800 °C) souligne la dominance de la conductivité électronique (Figure 2.1.15a et b). La différence des énergies d'activation de la conductivité (2,8 eV pour la cérine micro-cristallisée et 1,0 eV pour la cérine nanocristallisée) ainsi que celle de l'enthalpie de formation des lacunes d'oxygène montre de même une différence fondamentale dans le mécanisme de conductivité selon la microstructure de la cérine pure.

Pour la cérine dopée, seule une augmentation de la conductivité ionique est observée expérimentalement [36, 73, 75] (Figure 2.1.15c et d). Dans le cas de la cérine dopée nanocristallisée, la totalité de la conductivité ionique est attribuée à la conductivité aux joints de grains, l'énergie d'activation de 1,0-1,3 eV étant proche des valeurs reportées pour la conductivité aux joints de grains [75]. La réduction de l'énergie d'activation a d'abord été interprétée par rapport à la ségrégation d'impuretés aux joints de grains, cependant la pureté des poudres produites suggère plutôt une augmentation de la diffusivité aux joints de grains lorsque la taille de grain diminue. La contribution de la conductivité aux joints de grains diminue cependant très vite lorsque le taux de dopant augmente au-delà de 1 % et devient négligeable autour de 10% [69]. L'enthalpie de formation des lacunes d'oxygène n'est pas affectée par le changement de microstructure et reste égale à 3,9 eV [75].

Le modèle des charges d'espace permet de décrire précisément l'évolution des conductivités ioniques et électroniques de  $\text{CeO}_2$  en fonction de la taille de grains [68], le meilleur accord entre les données expérimentales et théoriques correspond à un potentiel de charge d'espace de 0,3-0,7 V. Ce potentiel résulte de la différence de potentiel chimique standard des lacunes d'oxygène entre l'intérieur des grains (4,67 eV) et les joints de grains ( $\approx 2,9$  eV). La transition d'une conductivité majoritairement ionique à une conductivité majoritairement électronique correspond à une taille de grains d'environ 60 nm, toutefois la valeur de la conductivité électronique des céramiques nanocristallisées n'égale celle de la conductivité ionique au sein de céramiques micro-cristallisées que pour une taille de grains d'environ 10 nm (Figure 2.1.16). Cette transition provoque un changement de signe du

coefficient de Seebeck (de positif pour la cérine micro-cristallisée vers négatif pour la cérine nanocristallisée) en fonction de la taille de grains [78].

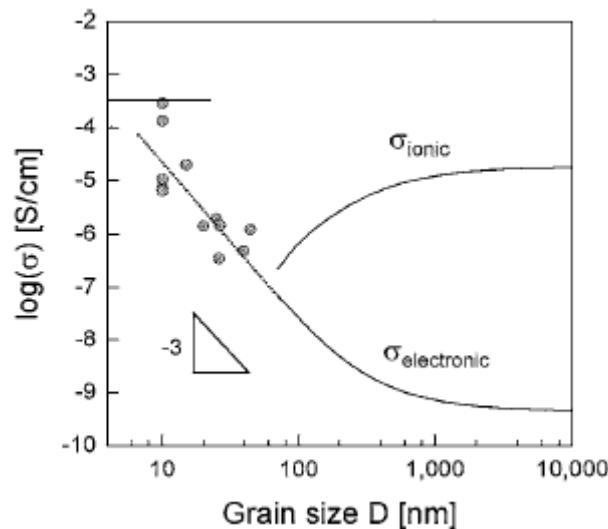


Figure 2.1.16 : Evolution de la conductivité ionique et électronique de  $\text{CeO}_2$  en fonction de la taille de grain pour un potentiel de charge d'espace de 0,55 V à  $T=500\text{ }^\circ\text{C}$  et  $p_{\text{O}_2}=0,21\text{ atm}$  [68].

Les études sur couches minces de  $\text{CeO}_2$  ont également montré que la diffusion intra-granulaire est extrêmement rapide, la diffusion de l'oxygène est contrôlée par la diffusion aux joints de grains et le coefficient d'échange de surface comparable pour la cérine pure nanocristallisée aux valeurs reportées pour la cérine dopée micro-cristallisée [79]. Les charges d'espace peuvent également expliquer les variations du paramètre de maille de couches minces de cérine nanocristallisée en fonction de la taille de grain et de la température de frittage [80].

Il faut souligner que le modèle des charges d'espace s'applique avec précision à la cérine pure et légèrement dopée comme le montre l'excellente corrélation entre l'expérience et les prédictions [55, 65, 70, 77] ; dans le cas de cérine avec un taux de dopant important, la longueur de Debye devient très faible (de l'ordre de 0,2 nm à 400 K) et ce modèle ne peut plus être appliqué [73].

#### 4. Microstructure, frittabilité

La microstructure d'une céramique gouverne ses propriétés de conductivité notamment au travers du contrôle du rapport volumique entre les joints de grains et le matériau massif [81], comme évoqué précédemment. Zec et al. ont montré que la température de réductibilité de la cérine était réduite d'environ  $200\text{ }^\circ\text{C}$  pour des particules de 140 nm par rapport à des particules micrométriques. Après traitement sous argon à  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ , la composition des poudres nanométriques est  $\text{CeO}_{1,80}$  alors que celle des poudres micrométriques est  $\text{CeO}_{1,85}$  (cependant à  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  on n'observe que peu de différences entre les 2 échantillons de

composition identique). La grande surface spécifique ainsi que la faible taille de grains favorise la diffusion de l'oxygène, particulièrement aux joints de grains [82]. Cette modification des propriétés d'oxydo-réduction entraîne l'exaltation des propriétés de stockage de l'oxygène dans la cérine [83, 84]. On sait par ailleurs que les ions  $Ce^{4+}$  situés aux interfaces sont plus facilement réduits en  $Ce^{3+}$ . La diminution de la taille de grains provoque donc la multiplication des interfaces induisant un taux de  $Ce^{3+}$  plus conséquent et ainsi une conductivité électronique plus élevée [15].

D'autre part, la frittabilité du matériau augmente lorsque la taille des particules ainsi que leur taux d'agglomération diminuent [85]. Pour une faible taille de grains, une compacité supérieure à 99% est obtenue après frittage à seulement 1000 °C (Figure 2.1.10), soit à une température bien plus faible que les températures de frittage usuelles (1400-1600 °C). Les poudres nanocristallisées assurent de grandes cinétiques de frittage ainsi que des températures de frittage réduites comme l'indique la loi d'échelle proposée par Herring dès 1950 [86]. La voie de synthèse, *via* le contrôle de la taille de particules, a donc une influence primordiale sur la frittabilité des céramiques produites [87]. Les courbes présentées en Figure 2.1.17a montrent l'influence de la taille de particules initiale sur la frittabilité de poudres de  $CeO_2$ . Pour la plus petite taille de particules initiale (15 nm, obtenue par voie hydrothermale), une densité supérieure à 95% est atteinte dès 1150 °C alors qu'il faut respectivement atteindre 1400 °C et 1600 °C pour les poudres ayant une taille de particules plus importante (respectivement 150 nm (poudre synthétisée par co-précipitation) et 500 nm (poudre commerciale)). Dans tous les cas le frittage commence vers 800-900 °C puis la vitesse de densification augmente d'autant plus vite que les particules initiales sont petites. Cependant la réductibilité accrue du cérium (associé à un départ d'oxygène) a un effet néfaste sur la densification, l'apparition de pores menant éventuellement à des microfissures (les poudres étant déjà très densifiées, le gaz libéré ne peut être correctement évacué vers la surface de l'échantillon sans causer de fissures). C'est pourquoi, pour les particules de 15 nm, la densification du matériau est stoppée au-delà de 95% de densité et la compacité va même diminuer en raison de l'apparition de ces fissures [88]. La perte de masse observée en Figure 2.1.17b résulte uniquement du départ d'oxygène consécutif à la réduction de  $CeO_2$  ; elle est d'autant plus importante que la taille des particules est faible, démontrant à nouveau l'exaltation de la réductibilité de la cérine pour une faible taille de particules.

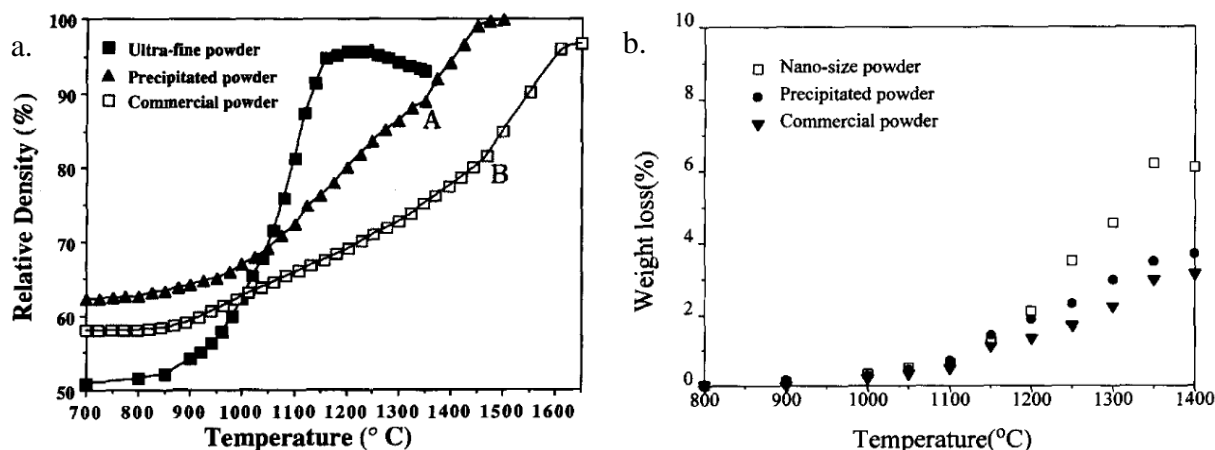


Figure 2.1.17 : a. Evolution de la densité relative et b. de la perte de masse de poudres de  $\text{CeO}_2$  de différentes tailles en fonction de la température de frittage [88].

Le dépôt de couches minces est aussi un moyen efficace de limiter et retarder efficacement la croissance des grains à haute température [89].

### 5. Conclusions

De nombreux travaux ont montré l'augmentation, à l'échelle nanométrique, de la conductivité ionique pour les oxydes et en particulier pour la cérine, pure et dopée. Cette augmentation devient remarquable autour d'une taille de grains de 100 nm pour la cérine. A haute température (800 °C) et pour une faible taille de grain ( $d \leq 60$  nm), la conductivité de  $\text{CeO}_2$  devient majoritairement électronique, cette différence étant marquée par un abaissement notable de l'énergie d'activation de la conductivité (également observé dans le cas de la cérine dopée pour laquelle la conductivité reste majoritairement ionique). Dans les deux cas, l'énergie d'activation est réduite à 1,0-1,4 eV (Figure 2.1.18).

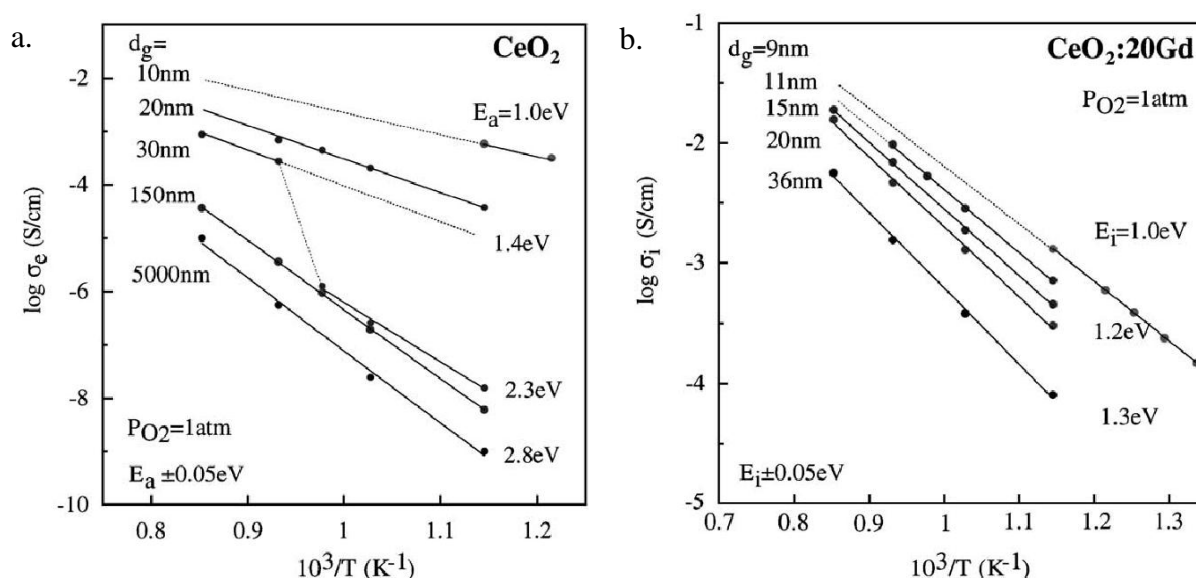


Figure 2.1.18 : Evolution de la conductivité de  $\text{CeO}_2$  (a.) et CGO (b.) en fonction de la taille de grains [75].

L'apparition de charges d'espaces, résultant de l'accumulation d'espèces chargées au bord des grains, devient significative en deçà d'une certaine taille de grains propre à chaque matériau (longueur de Debye) et permet de décrire avec précision l'augmentation de la conductivité par rapport à la taille des grains. La ségrégation des ions dopants (dont  $Ce^{3+}$ ) aux joints de grains leur confère une conductivité remarquable qui devient prédominante sur la conductivité du volume du grain lorsque la taille de grain diminue. Enfin, la diminution de la taille de grains exalte la réductibilité du cérium et facilite le frittage de la cérine.

#### IV. Quelques valeurs de la conductivité ionique de cérine dopée Gd et Sm

Le [Tableau 2.1.1](#) présente les valeurs expérimentales de conductivité ionique issues de la littérature pour les cérides dopés GDC, SDC et YDC avec différents taux de dopant.

Tableau 2.1.1 : Comparaison des propriétés de la cérine dopée en fonction de la nature du dopant et du taux de dopage.

Propriétés	GDC $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$		SDC $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-x/2}$	
Rayon dopant $r_d$ (Å)	$r_{Gd^{3+}}=1,053$		$r_{Sm^{3+}}=1,079$	
$ r_d - r_{Ce^{4+}} $ (Å) $r_{Ce^{4+}} = 0,97$	0,083		0,109	
$ r_d - r_c $ (Å) $r_c = 1,038$	0,015		0,039	
<b>Conductivité ionique <math>\sigma_i</math> (<math>10^{-2}</math> S.cm<sup>-1</sup>)</b>				
<b>% molaire dopant</b>	<b>10</b>	<b>20</b>	<b>10</b>	<b>20</b>
<b>500 °C</b>	0,95 [15]	0,53 [15]	0,33 [15]	0,35 [24]
<b>600 °C</b>	2,5 [15]	0,5 [18] 1,1 [20] 1,8 [15] 4,0 [90]	0,07 [91] 0,90 [15]	0,5 [91] 1,0 [20] 1,3 [24] 1,7 [18]
<b>700 °C</b>	5,4 [15]	4,7 [15]	2,0 [15]	2,95 [24]
<b>800 °C</b>	7,7 [15]	5,53 [15]		9,45 [15]
<b>Energie d'activation <math>\sigma_i</math> <math>E_a</math> (eV)</b>	0,64 [15]	0,78 [15] 0,89 [20]	0,66 [15] 0,85 [91]	0,62 [24] 0,85 [20] 0,97 [91]

La disparité des résultats reportés entre les différentes études met en évidence l'influence de la méthode de préparation, des conditions de frittage et de la microstructure du matériau. En effet, alors que les mêmes tendances se dégagent concernant l'influence de la nature du dopant sur la conductivité ionique, les valeurs reportées peuvent varier d'un ordre de grandeur (par exemple pour la conductivité à 600 °C de  $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,90}$ ). Les valeurs présentées peuvent être comparées avec celles de la cérine pure, qui présente une conductivité ionique de  $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  à 800 °C et  $7.10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  à 1000 °C (pour une conductivité totale de  $2,5 \text{ S.cm}^{-1}$  pour  $p_{\text{O}_2}=10^{-15} \text{ atm}$ ) [8].

## V. Intérêt de la cérine dopée pour les piles IT-SOFC

Cet électrolyte présente la même structure (fluorine) que l'électrolyte standard YSZ, sa conductivité ionique est supérieure d'au moins un ordre de grandeur à celle de YSZ à 500 °C (Figure 2.1.19) et il se montre également compatible avec l'utilisation d'électrodes contenant du cobalt ou du strontium (comme le matériau de cathode de référence  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$  par exemple [9]), contrairement au matériau YSZ pour lequel la migration de La, Co et Sr à l'interface réduit les performances de la pile (formation de phases isolantes telles que  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ). Son inconvénient principal reste sa réductibilité à température élevée, dans un environnement réducteur comme c'est le cas du côté de l'anode. Comme décrit précédemment, le cérium présente alors une valence mixte  $3^{+}/4^{+}$  induisant une conductivité électronique non négligeable conduisant à un court-circuit au sein de la pile. De plus la réduction du cérium est associée à une expansion volumique pénalisante, surtout aux interfaces. Pour cette raison, il n'est pas envisageable d'utiliser ce matériau d'électrolyte pour des températures supérieures à 600 °C [5]. Nous avons montré ci-dessus que la stabilité de  $\text{Ce}^{4+}$  sous atmosphère réductrice dépend de la nature du dopant ainsi que du taux de dopage. De même, l'évolution complexe de la conductivité ionique de la cérine dopée en fonction de la nature et du taux de dopant a été décrite ; les compositions présentant une conductivité ionique maximale semblent être  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-x/2}$  et  $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-x/2}$  avec  $0,1 \leq x \leq 0,2$ . Si une controverse existe toujours concernant la composition idéale et les mécanismes impliqués, il est admis que le paramètre le plus important concernant l'évolution de la conductivité ionique est la distorsion minimale de la maille fluorine [94].

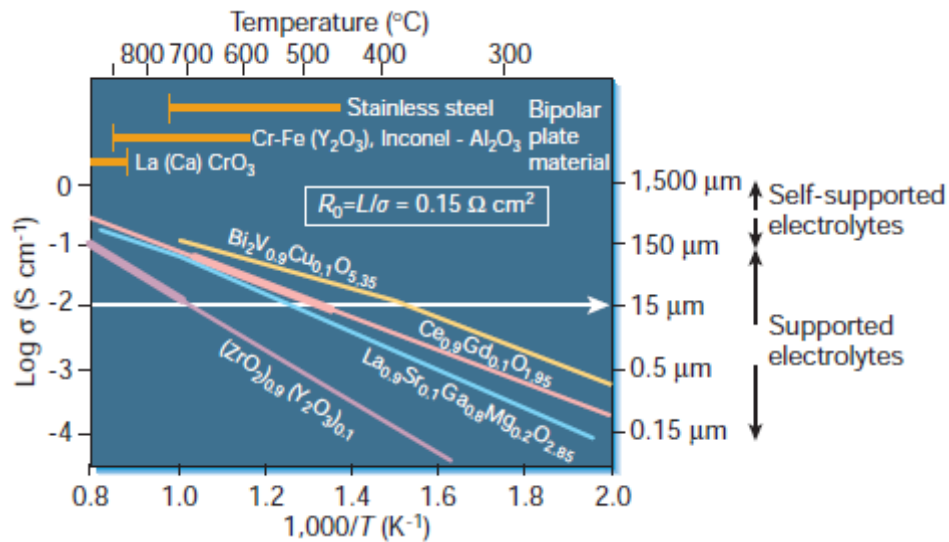


Figure 2.1.19 : Evolution de la conductivité en fonction de la température pour différents électrolytes pour SOFC. La ligne horizontale représente la valeur limite de conductivité ( $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ ) pour laquelle une ASR de  $0,15 \Omega.\text{cm}^2$  est atteinte pour une épaisseur d'électrolyte de  $15 \mu\text{m}$ . Cette limite est atteinte à  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  pour YSZ et  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  pour  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  [5].

Enfin il faut également prendre en compte la compatibilité mécanique de ce matériau avec les autres composants de la pile [8, 95], le remplacement de YSZ ( $\text{TEC}_{\text{YSZ}}=10,5.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) par la cérine dopée ( $\text{TEC}_{\text{GDC}}=11,5-12,6.10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [9, 96]) pouvant impliquer le développement de nouveaux matériaux d'électrodes compatibles mécaniquement et chimiquement.

De fait, la cérine dopée est reconnue comme le matériau d'électrolyte le plus prometteur pour une température de fonctionnement de  $500-600 \text{ }^\circ\text{C}$  [8, 7, 15, 5, 3, 98, 99]. Ceci a mené au développement d'électrodes composites à base de cérine, du côté de la cathode [22, 101, 102, 19, 20, 21] mais aussi de l'anode [106, 107, 108, 109, 110] en raison notamment de ses excellentes propriétés d'oxydo-réduction (pour l'oxydation directe du méthane par exemple [8]). Ses propriétés de catalyse permettent d'envisager l'usage de la cérine en tant que catalyseur de reformage, en remplacement des métaux nobles [111].

La cérine dopée est également utilisée en tant que couche interfaciale entre la cathode (ou l'anode) et l'électrolyte afin de limiter la diffusion cationique et la formation de phases isolantes mais aussi pour optimiser le collectage des ions  $\text{O}^{2-}$  à l'interface de la cathode [112, 113, 114]. Une couche dense et nanométrique de cérine mène à de meilleures performances qu'une couche poreuse micrométrique. La plus faible température de frittage induite par la couche dense nanométrique limite la réactivité à l'interface YSZ/cérine dopée, de plus une couche dense est favorable à la conductivité ionique et limite la diffusion des dopants (tels que Sr ou Co) [113]. Il est intéressant de remarquer que la présence d'une intercouche de cérine dopée à l'interface cathode nickelate/électrolyte YSZ conduit à une amélioration



drastique des propriétés électrocatalytiques (la compatibilité chimique des nickelates avec YSZ et GDC a été étudiée précédemment à l'ICMCB [1]). Le mécanisme conduisant à ce résultat est complexe et fait toujours actuellement l'objet de nombreuses investigations.

L'étude sur l'influence de la taille de grains sur la conductivité a démontré le bénéfice de la diminution de la taille de grains à l'échelle nanométrique. Dans cette optique nous avons développé deux voies, illustrées par la Figure 2.1.20 : la synthèse et fonctionnalisation de nanoparticules de cérine en eau et éthanol supercritique (Chapitre 2.3) et le dépôt de couches minces de cérine d'épaisseur nanométrique sur électrolyte YSZ (Chapitre 2.4).

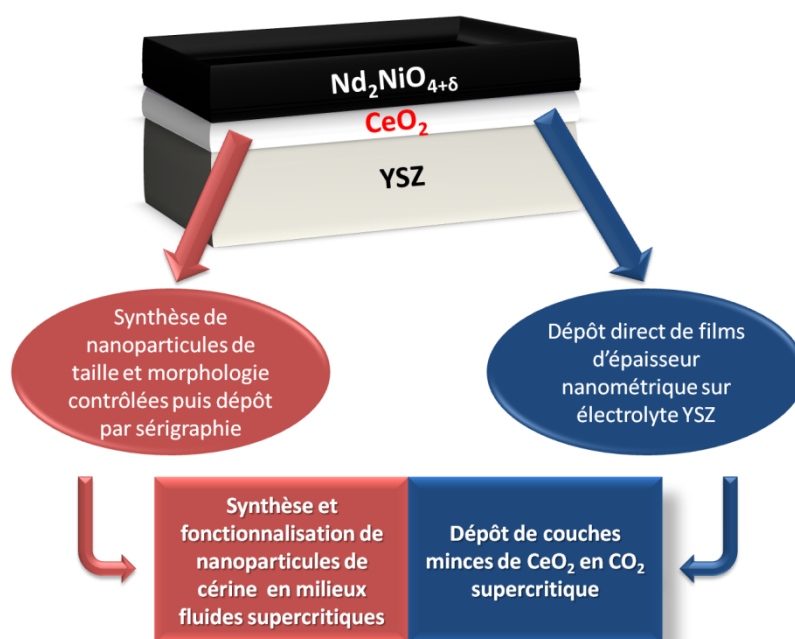


Figure 2.1.20 : Présentation des axes de recherche développés sur l'élaboration de la cérine.

Enfin, pour reprendre une conclusion de Mogensen et al : « La cérine est un matériau intrigant. Il a un fort potentiel pour de nombreuses applications mais c'est aussi un matériau assez complexe » [8].



## Sommaire

### 2.2 Synthèse et fonctionnalisation de nanoparticules de cérine en milieux fluides supercritiques

<b>I. Fonctionnalisation de la cérine : état de l'art .....</b>	<b>137</b>
1. Méthodes de synthèse de la cérine .....	137
2. Voies de fonctionnalisation de la cérine .....	141
2.1. Chimie en solution .....	143
2.2. Voie hydrothermale/solvothermale.....	149
2.3. Fonctionnalisation en continu en milieux fluides supercritiques.....	153
2.4. Conclusion .....	159
3. Conclusion.....	160
<b>II. Synthèse de nanopoudres de CeO<sub>2</sub> en milieux fluides supercritiques .....</b>	<b>161</b>
1. Réactivité des précurseurs de cérium .....	161
2. Synthèse dans l'eau .....	164
2.1. Influence de la nature du précurseur (micro-bâtonnets et nanoparticules) .....	164
2.2. Elaboration de cérine dopée .....	168
3. Synthèse dans l'éthanol et les mélanges éthanol/eau .....	170
3.1. Nanocubes (acétate de cérium) .....	170
3.2. Nanoparticules et micro-bâtonnets (acétate de cérium).....	172
3.3. Nano-pelotes (nitrate et ammonium nitrate de cérium) .....	174
4. Discussion .....	176
5. Conclusion.....	180
<b>III. Fonctionnalisation des nanocristaux de cérine élaborés en milieu supercritique ..</b>	<b>181</b>
1. Etude de la fonctionnalisation dans l'eau.....	183
1.1. Nanocubes (acide 6-aminohexanoïque).....	183
1.2. Nanocubes (acide 1,6-hexanedioïque).....	187
2. Etude de la fonctionnalisation dans l'éthanol .....	189
2.1. Nanopelotes et nanoparticules dispersées (acide décanoïque).....	189
2.2. Nanoparticules dispersées (acide oléique).....	193
3. Discussion .....	195
3.1. Apport de ces travaux par rapport à l'état de l'art .....	197
<b>IV. Conclusion.....</b>	<b>201</b>

## 2.2 Synthèse et fonctionnalisation de nanoparticules de cérine en milieux fluides supercritiques

Un aperçu des différentes méthodes de synthèse présentées dans la littérature est suivi d'une revue approfondie sur les méthodes de fonctionnalisation de nanocristaux de cérine, notamment en milieux fluides supercritiques, en vue de contrôler leur taille et morphologie.

### I. Fonctionnalisation de la cérine : état de l'art

Le nombre impressionnant de travaux concernant l'élaboration de nanoparticules (ou couches minces) de cérine, dopée ou non, montre un intérêt très fort pour l'utilisation de ce matériau. En effet, la taille des particules et la méthode de synthèse mise en jeu ont une forte influence sur les propriétés optiques, catalytiques et de conductivité de la cérine. Une faible taille de particules permet, en plus d'exalter les propriétés de surface et de modifier les propriétés de transport, d'abaisser le temps et la température de frittage nécessaire à la densification du matériau, étape essentielle pour l'obtention d'un matériau dense dont la température de frittage est inférieure à la température de réductibilité du cérium [88]. De plus, la conductivité au sein de ces matériaux est fortement dépendante de la microstructure et donc de la méthode de préparation. En effet, une part importante de la conductivité provient des joints de grains qui sont eux-mêmes très influencés par la méthode d'élaboration et les traitements thermiques. De nombreuses études sont également consacrées à l'obtention de nanoparticules de morphologies originales pouvant influencer les propriétés physico-chimiques du matériau.

Nous mentionnons ici quelques méthodes de synthèse, sans les détailler, développées afin d'obtenir des nanoparticules homogènes en taille et composition, de grande pureté, ayant une importante surface spécifique et une faible température de frittage. Il faut souligner que le but de cette étude bibliographique est d'obtenir une vue d'ensemble des procédés mis en jeu pour la synthèse de nanoparticules de cérine et que cette liste est volontairement non exhaustive. La synthèse de ce matériau en milieu supercritique est ensuite abordée ; il y a relativement peu d'études dans ces milieux, en particulier en ce qui concerne la fonctionnalisation.

#### 1. Méthodes de synthèse de la cérine

La voie sol-gel permet d'obtenir à basse température (320-350 °C) des nanoparticules de cérine, à partir de précurseurs alkoxydes (couches minces déposées par dip-coating [6]), oxalates, acétates (particules micrométriques [34]), chlorures (Figure 2.2.1a) [116, 117] ou

nitrate (Figure 2.2.1b et c) [91, 118]. L'urée, la polyvinyl-pyrrolidone,  $\text{NH}_4\text{OH}$  ou l'oxyde de propylène peuvent être employés pour contrôler la morphologie des particules.

La synthèse de la cérine a également été reportée en micro-émulsion [119]. La réaction est effectuée en présence d'urée et des tensioactifs nonylphenol éthoxylés (TX-10) et 1-butanol. La température de réaction modérée (80-180 °C) est associée à un temps de réaction conséquent (24 h) ; une étape de recuit à 450 °C s'avère nécessaire pour provoquer la cristallisation de  $\text{CeO}_2$  [120]. Les morphologies obtenues varient selon la température de la réaction ; les particules de cérine sont sous la forme d'aiguilles (80 °C) ou de prismes (180 °C) (Figure 2.2.1d et e).

La co-précipitation de sels métalliques (principalement les nitrates) par  $\text{NH}_4\text{OH}$  [88, 91],  $\text{NaOH}$ , l'acide oxalique [36] ou  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  [121] est également une voie de synthèse largement utilisée. La morphologie des poudres obtenues (avant traitement thermique) peut dépendre du taux de dopage (Figure 2.2.1f et g) ; toutefois ces différences de morphologie disparaissent après l'étape de recuit à 700 °C nécessaire à la cristallisation de l'oxyde [121].

D'autres méthodes sont basées sur l'auto-combustion d'une solution aqueuse de précurseurs nitrates comme la voie glycine-nitrate, où la combustion est due à la présence de glycine ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ) [53, 122] ou les voies dérivées du procédé Pechini où le complexant est généralement l'acide citrique [123, 124]. La solution est lentement évaporée à 80 °C jusqu'à formation d'un liquide visqueux. L'augmentation de la température à 250 °C provoque alors l'autocombustion du mélange menant à l'obtention de cendres amorphes. Différents combustibles ont également été étudiés, notamment l'éthylène-glycol [125, 126]. Les poudres obtenues sont peu cristallisées et sont formées d'agglomérats de nanoparticules sans morphologie ou taille nettement définies.

La pyrolyse-flamme a également été appliquée pour ce matériau [13, 129] ; l'étape de combustion a lieu à une température de 1200 à 2500 °C. L'ajout de titane provoque une transition marquée de la morphologie : les nanocristaux passent de formes variées avec des arrêtes marquées à une forme sphérique (Figure 2.2.1i). En effet, la formation d'une coque amorphe de  $\text{TiO}_2$  influe sur le processus de cristallisation et permet de modifier la forme des nanoparticules par minimisation de l'énergie de surface [128]. La voie pyrosol a été utilisée pour la production de particules cristallisées de cérine pure [118] et dopée au praséodyme (3-9%) [7] à partir de précurseurs acétates et nitrates respectivement. Les particules présentent

une morphologie plus ou moins sphérique, avec une importante dispersion en taille (1-10  $\mu\text{m}$ ) dans le cas de la cérine dopée.

La voie micro-onde hydrothermale, développée depuis une quinzaine d'années [130], permet d'obtenir à partir de sels des nanoparticules de taille et morphologie contrôlées. L'utilisation des micro-ondes permet d'augmenter les cinétiques des réactions hydrothermales de 1 à 2 ordres de grandeur, réduisant significativement les temps de réaction (de l'ordre de quelques minutes). Cette méthode a été récemment appliquée au matériau  $\text{CeO}_2$  (Figure 2.2.1h) [131].

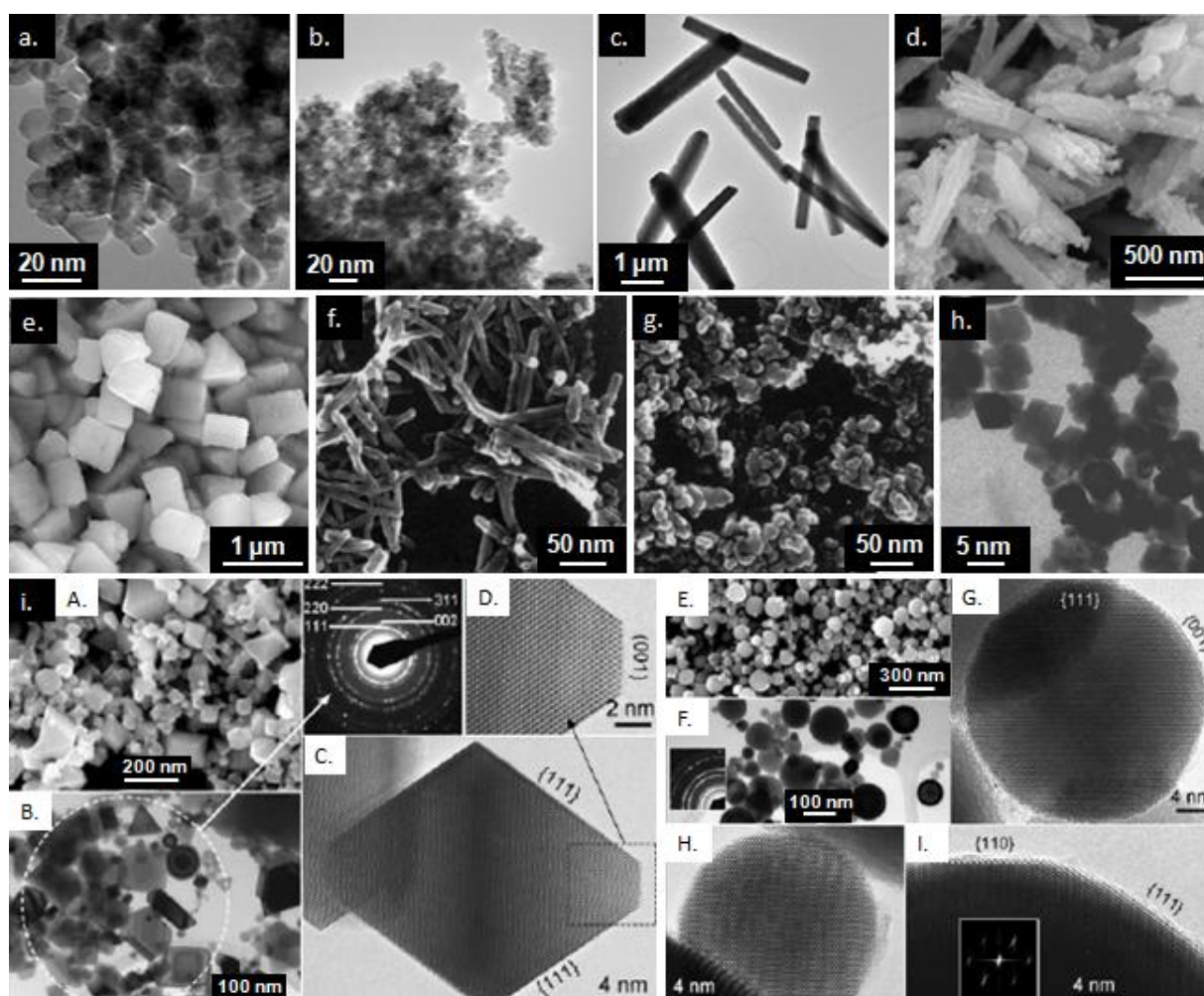


Figure 2.2.1 : Exemples de morphologie de particules de cérine synthétisées par différentes voies, a., b. et c. voie sol-gel [116, 118], d. et e. microémulsion [120], f. et g. co-précipitation (f.  $\text{CeO}_2$ , g.  $\text{CeO}_2$  dopée 15% Y) [121], h. voie micro-onde hydrothermale [131], i. pyrolyse-flamme A-D.  $\text{CeO}_2$ , E-I.  $\text{CeO}_2$  dopée 6% Ti [13].

Elle a été développée sur la base de la voie hydrothermale. Typiquement, une réaction à 100 °C pendant 10 h du nitrate de cérium en présence de NaOH (rapport molaire  $\text{Ce}/\text{NaOH} \approx 1/20$ ) aboutit à la formation de bâtonnets nanométriques (100-300 nm de long, 13-20 nm de diamètre) après 4 h de recuit à 350 °C. La synthèse par co-précipitation à partir de ces mêmes produits (sans étape hydrothermale) aboutit à la formation de nanoparticules de

cérine de forme irrégulière et partiellement agglomérées. Les surfaces spécifiques de ces 2 types d'objet sont respectivement de l'ordre de 50 et 60 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Les bâtonnets présentent une structure plus stable que les nanoparticules et des propriétés de surfaces exaltées ce qui est mis en évidence par l'analyse par réduction programmée en température (TPR) sous hydrogène ainsi que par des tests catalytiques d'oxydation de CO. Les bâtonnets sont monocristallins et orientés selon la direction [110] ; ils se montrent 3 fois plus efficaces en catalyse que les nanoparticules qui présentent pourtant une surface spécifique légèrement plus élevée [132].

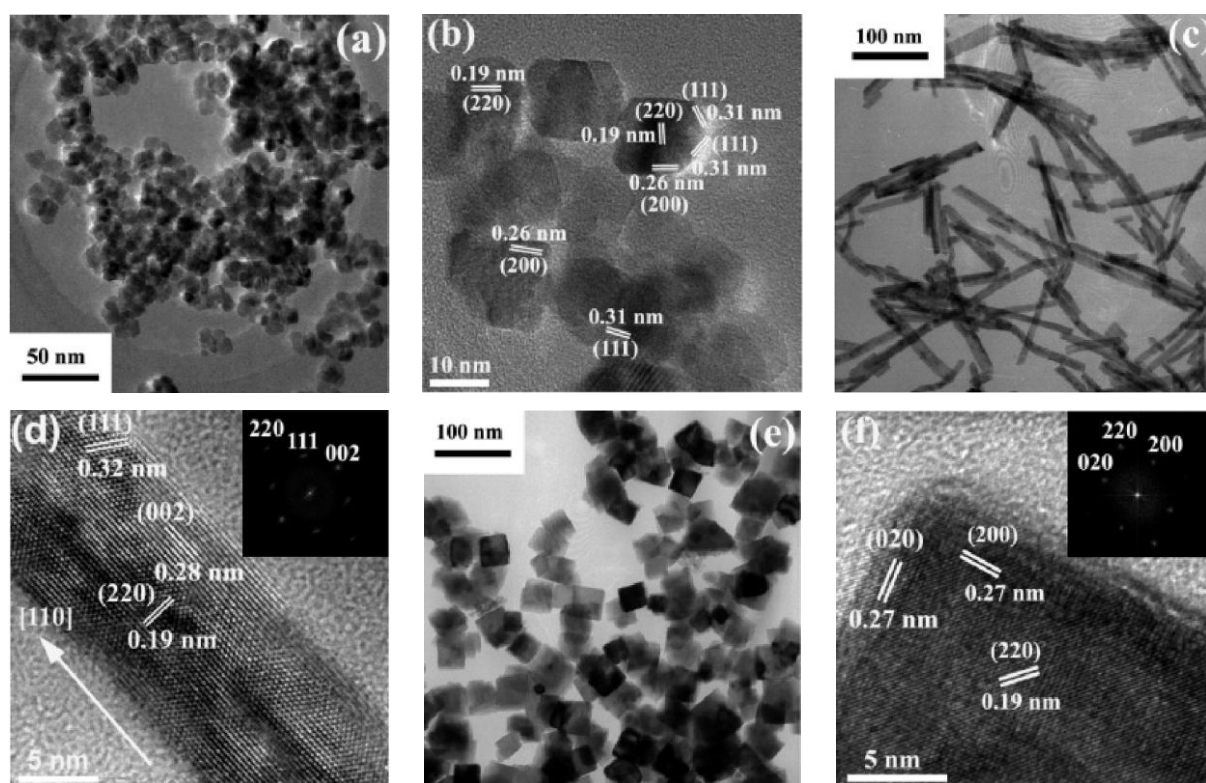


Figure 2.2.2 : Clichés MET et MET-HR des morphologies de CeO<sub>2</sub> obtenues par réaction hydrothermale, a. et b. nanopolyèdres, c. et d. nano-bâtonnets (transformée de Fourier en encart), e. et f. nanocubes (transformée de Fourier en encart) [133].

Le rapport molaire Ce/NaOH (de 1/180 à 5) ainsi que la température de la réaction hydrothermale (100-180 °C, 24 h) déterminent les microstructures obtenues [133]. Des polyèdres de cérine de 10-14 nm (exposant les faces {111} et {100}) sont obtenus pour une faible quantité de soude (Ce/NaOH=5) sur toute la gamme de température alors que des nano-bâtonnets de 10 nm de diamètre, 50-200 nm de longueur et orientés selon la direction [110] (faces {110} et {100}) sont synthétisés pour une importante quantité de soude (Ce/NaOH=1/120) à 100 °C. En augmentant la température de réaction de 100 °C à 180 °C dans des conditions identiques (Ce/NaOH=1/120), des nanocubes de cérine de 30-40 nm (présentant les plans {100} en surface) sont produits (Figure 2.2.2). La transition polyèdre-

nano-bâtonnets en présence de soude est due à l'accélération du processus de dissolution/recristallisation tandis que la transition des nano-bâtonnets vers les cubes en augmentant la température ou le temps de réaction est due à l'oxydation de  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  (anisotrope) en  $\text{CeO}_2$  (isotrope). Lorsque le nitrate de cérium est remplacé par l'ammonium nitrate de cérium, des nanoparticules agrégées de forme aléatoire sont obtenues, montrant selon les auteurs l'importance de la transition  $\text{Ce}(\text{OH})_3\text{-CeO}_2$  (à partir du nitrate de cérium) pour obtenir des nanocubes de cérine. Des nano-bâtonnets de  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  sont aussi obtenus après 72 h de réaction à 120 °C du chlorure de cérium en présence de soude. Un recuit à 450 °C (2 h) sous atmosphère  $\text{Ar:NH}_3$  (20:1) conduit à la cristallisation de  $\text{CeO}_2$  sans modification de la morphologie des bâtonnets (orientés selon la direction [110]) [134].

Les voies de synthèse de la cérine présentées ci-dessus montrent la grande variété de techniques mises en jeu pour la production de nanoparticules de cérine et les travaux récents témoignent de l'intérêt toujours soutenu porté à ce matériau. Les morphologies obtenues sont extrêmement variées. Plusieurs des méthodes exposées passent par la formation d'une espèce intermédiaire (hydroxyde, carbonate, hydroxycarbonate de cérium...) à température modérée et nécessitent un recuit à plus haute température (300-600 °C) pour la cristallisation de la phase  $\text{CeO}_2$  ainsi que la formation de la solution solide et une répartition homogène du dopant éventuel [34]. Le traitement thermique provoque une diminution drastique de la surface spécifique. Le temps de synthèse est généralement assez long (plusieurs heures sauf pour les voies pyrosol et micro-onde hydrothermale). La plupart de ces méthodes ont l'inconvénient de nécessiter généralement de nombreuses étapes de post-traitement (lavage/filtration/séchage, traitement thermique) sans permettre un réel contrôle de la dispersion en taille et de la morphologie des nanoparticules produites. Ce dernier point est précisément l'objet de la fonctionnalisation de ces nanoparticules décrite dans la partie suivante.

## 2. Voies de fonctionnalisation de la cérine

De nombreux travaux ont récemment été consacrés à la fonctionnalisation de surface de nanocristaux de métaux ou d'oxydes métalliques dans le but d'éviter leur agglomération, d'optimiser la surface spécifique et de contrôler plus finement leur morphologie. De plus, les recherches se sont portées récemment sur la synthèse de nanocristaux de forme contrôlée en favorisant la croissance de certaines familles de plans cristallographiques. En effet, un challenge important consiste en la synthèse de nanostructures (1D, 2D ou 3D) dont on contrôle les plans cristallographiques exposés en surface afin d'augmenter notamment



l'activité catalytique. Des articles de revue consacrés à la fonctionnalisation de nanocristaux présentent les principes et mécanismes ainsi que l'incroyable diversité des nanostructures obtenues [135], en particulier pour la cérine [136]. L'ordre de stabilité des plans cristallins de la cérine est  $(111) > (110) > (100)$  [137, 138], ce qui signifie que le plan (111), de plus basse énergie est donc le plus favorisé en surface des nanocristaux. Il a été montré à la fois expérimentalement [139, 140, 141] et par simulation numérique [128] que la morphologie la plus stable pour un nanocristal de cérine est l'octaèdre présentant majoritairement des plans de type  $\{111\}$  ou des plans  $\{111\}$  et  $\{100\}$  pour une forme d'octaèdre tronqué (Figure 2.2.3).

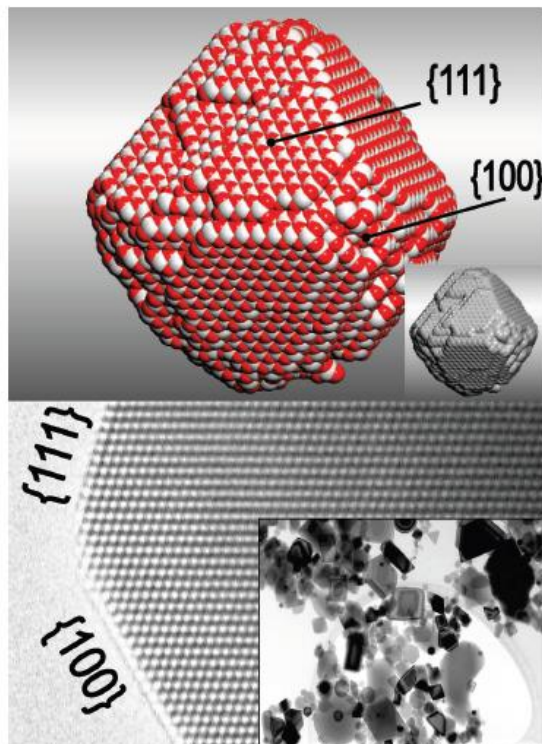


Figure 2.2.3 : Modélisation d'un nanocristal de  $\text{CeO}_2$  avec les atomes de Ce en blanc et les atomes de O en rouge (haut). Cliché MET-HR d'un nanocristal de  $\text{CeO}_2$  montrant les facettes  $\{100\}$  et  $\{111\}$  [128].

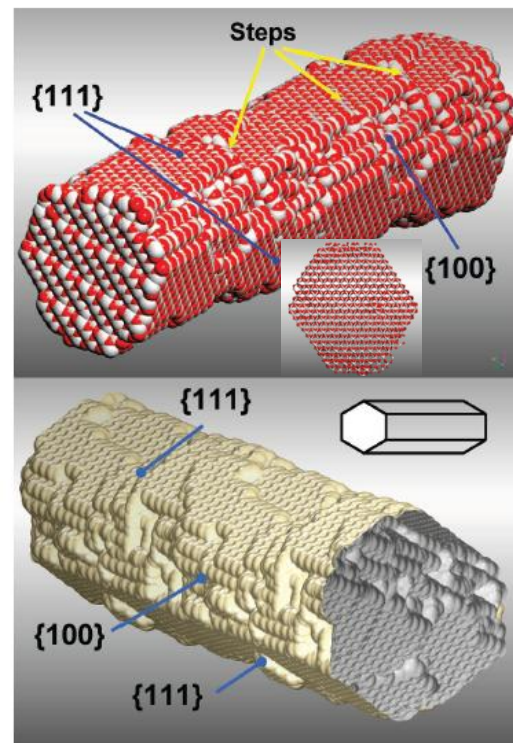


Figure 2.2.4 : Modélisation d'un nano-bâtonnet de  $\text{CeO}_2$  montrant les pas  $\{111\}$  et les faces  $\{100\}$  (insert : vue de profil) [128].

La présence de surfaces  $\{110\}$  et  $\{100\}$  est avantageuse pour la réactivité de surface, la formation et mobilité des lacunes d'oxygène étant maximale dans ces plans [137, 138]. En effet, l'énergie nécessaire à la formation de lacunes d'oxygène dans un plan est directement liée à sa stabilité [132]. Il a été démontré récemment lors des tests de catalyse que les cristaux présentant des surfaces  $\{110\}$  ou  $\{100\}$ , qui sont plus riches en atomes d'oxygène, sont effectivement plus réactifs que les cristaux exposant des surfaces  $\{111\}$  [132, 133, 138, 142]. Les mesures de stockage de l'oxygène ont démontré que la diffusion de l'oxygène du volume

vers la surface est facilitée pour les nano-bâtonnets (surfaces  $\{100\}$  et  $\{110\}$ ) et les nanocubes (surfaces  $\{100\}$ ); le volume du matériau participe au stockage d'oxygène contrairement aux nanoparticules polyédriques (surfaces  $\{111\}$ ) pour lesquelles le stockage de l'oxygène est limité à la surface. Ce résultat met en évidence l'importance de la famille de plans cristallographiques en surface des nanocristaux pour les propriétés de surface [133]. La maille de la cérine ainsi que les plans (100), (110) et (111) sont représentés en Figure 2.2.5.

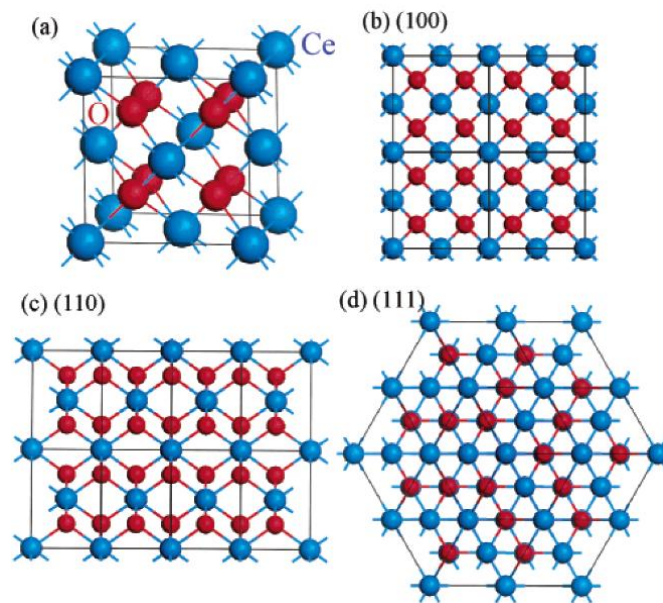


Figure 2.2.5 : a. Maille de la cérine (Ce en bleu, O en rouge), b. plan (100), c. plan (110), d. plan (111) [139].

La fonctionnalisation des nanocristaux peut, grâce aux interactions avec les ligands préférentiellement adsorbés en surface des plans de plus grande énergie de surface, bloquer la croissance selon les plans de plus haute énergie et ainsi favoriser la stabilisation de facettes  $\{110\}$  et  $\{100\}$ . De fait, la fonctionnalisation de surface par des ligands organiques permet non seulement d'orienter la croissance cristalline mais également de contrôler la morphologie du matériau. Contrairement aux octaèdres classiquement obtenus, les bâtonnets sont formés à partir d'une structure primaire exposant les plans  $\{111\}$  puis cristallisent en exposant à leur surface les plans  $\{100\}$ , la section des bâtonnets étant hexagonale (Figure 2.2.4). Nous allons maintenant présenter différentes méthodes de fonctionnalisation tout d'abord en solution puis en milieu hydrothermal et enfin en milieu supercritique.

## 2.1. Chimie en solution

Une revue récente [143] décrit les différentes voies de synthèse de la cérine basées sur des microémulsions (directe et inverse) de solutions colloïdales de cérium en présence de tensioactifs variés. L'idée à travers le développement de la synthèse en micro-émulsion est de

les utiliser comme micro-réacteurs pour des réactions de type sol-gel, précipitation... afin de contenir la réaction dans la phase micellaire dans le but de contrôler la morphologie et la taille des particules. L'étape limitante de la réaction serait plutôt la diffusion de la gouttelette et la fusion des gouttelettes que la réaction elle-même, ces processus de nanocompartimentation de la diffusion/fusion étant largement influencés par le choix du tensioactif (et du co-tensioactif le cas échéant). L'introduction de tensioactifs permet aussi, par la formation de micelles ou en s'adsorbant à la surface des nanocristaux, de limiter la croissance des objets ainsi que leur agrégation. Les tensioactifs cationiques tels que le CTAB (bromure d'hexadécyltriméthylammonium de formule  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3$ ) ont une importante affinité avec les nanoparticules de cérine et sont facilement adsorbés en surface des particules de l'oxyde en raison notamment de l'importante électronégativité des atomes d'oxygène. L'ajout de CTAB dans une solution aqueuse de chlorure de cérium ( $\text{CeCl}_3$ ) et d'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) mène à l'obtention de nanoparticules de  $\text{CeO}_2$  de surface spécifique élevée ( $>100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  après recuit à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ) singulièrement actives en catalyse ; la surface spécifique des nanoparticules est multipliée par un facteur 5 [111]. L'utilisation de tensioactifs non ioniques tels que les copolymères de type Pluronic 123 permet de conserver des surfaces spécifiques importantes, particulièrement après traitement thermique [144]. Les tensioactifs anioniques tels que l'AOT (bis-(2-éthylhexylsulfosuccinate) de sodium de formule  $\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{NaO}_7\text{S}$ ) forment des micelles inverses dans divers solvants organiques dans une large gamme de température.

Les premiers travaux basés sur la chimie des colloïdes et des synthèses sol-gel dans des solvants organiques à haut point d'ébullition en présence de ligands organiques se sont avérés déterminants pour l'obtention de nanocristaux à morphologie contrôlée. On peut citer par exemple les nombreux travaux sur la fonctionnalisation de nanocristaux de l'oxyde de zinc  $\text{ZnO}$ . Cet oxyde a été fonctionnalisé par la réaction de l'acétate de zinc avec divers ligands tels que l'oxyde de trioctylphosphine  $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7)_3\text{PO}$ , l'acide oléique  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ , la 1-hexadécylamine ou l'acide tétradécylphosphorique  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{PO}(\text{OH})_2$  dans le 1,12-dodécanediol  $\text{OH}(\text{CH}_2)_{12}\text{OH}$  à  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  (2 h) [145] ou dans la trioctylamine  $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7)_3\text{N}$  et l'éthanol à  $360 \text{ }^\circ\text{C}$  [146]. Les nanocristaux obtenus sont monocristallins et leur géométrie (cône, cône à base hexagonale, nano-bâtonnets, polyèdre, disque) dépend de la nature du ligand utilisé, du temps de réaction et du rapport fonctionnalisant/Zn (Figure 2.2.6).

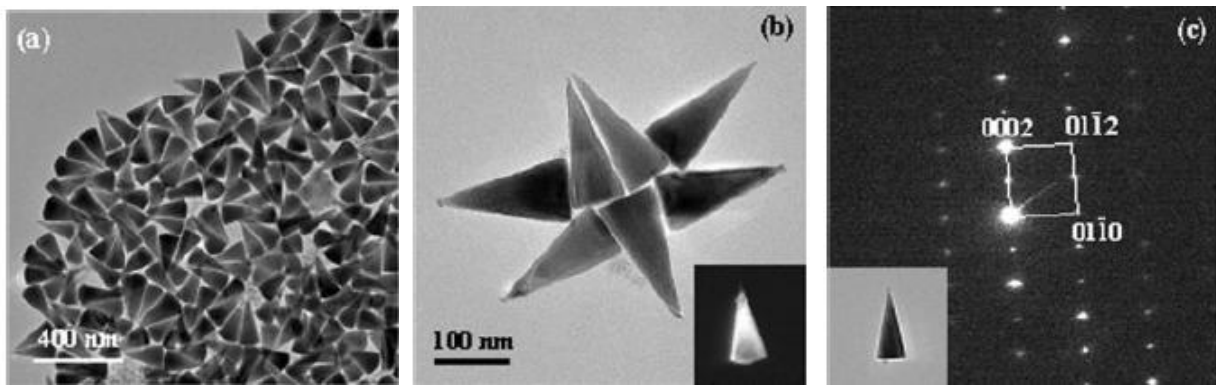


Figure 2.2.6 : a. et b. Clichés MET de nanocristaux coniques de ZnO obtenus en présence d'acide oléique (l'insert en b. est un cliché champ sombre), c. cliché de diffraction électronique d'un nanocristal de ZnO [145].

La flexibilité de cette approche en solution a été démontrée par son application à de nombreux oxydes de terres rares ( $\text{CeO}_2$  mais aussi  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ) ou encore à  $\text{Y}_2\text{O}_3$  fonctionnalisés par l'acide oléique et l'oléilamine (1-amino-9-octadécène  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{NH}_2$ ). Des octaèdres tronqués de cérine d'une taille inférieure à 3 nm sont synthétisés après réaction du carbonate de cérium  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$  à plus de 300 °C pendant 1 h [147].

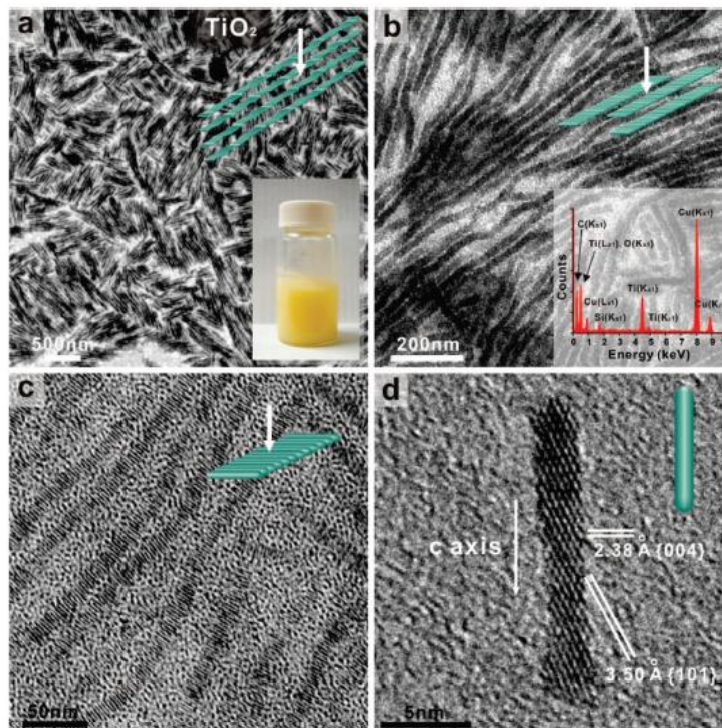


Figure 2.2.7 : a., b. et c. Clichés MET de nano-bâtonnets de  $\text{TiO}_2$  à différents grossissements (encart a. photo du gel correspondant, encart b. analyse EDX correspondante), d. cliché MET-HR d'un nano-bâtonnet de  $\text{TiO}_2$  isolé [148].

La nature coopérative de la croissance et l'agrégation des nanocristaux peuvent aboutir à des mésostructures 1D (Figure 2.2.7), notamment dans le cas de nanocristaux ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  et  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) fonctionnalisés par l'acide oléique et

l'oléilamine  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{NH}_2$  [148]. Les précurseurs utilisés sont des alkoxydes ou des acétates et la réaction a lieu sous Ar dans l'octadécène  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$  à 260-280 °C. L'acide oléique est l'un des fonctionnalisants les plus utilisés dans la littérature pour la fonctionnalisation de nombreux oxydes. Il a permis de synthétiser des nanocristaux de  $\text{CeO}_2$  dans divers solvants organiques, la taille des nanocristaux (5-20 nm) dépendant du choix du solvant (et éventuellement du co-solvant), de la température et de la durée de réaction [149]. La dodécylamine  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$  peut aussi être employée pour fonctionnaliser les nanocristaux de  $\text{CeO}_2$  de 3 nm obtenus à 160 °C après dissolution du nitrate de cérium dans le méthanol puis l'ajout d'acétylacétone et d'eau [150].

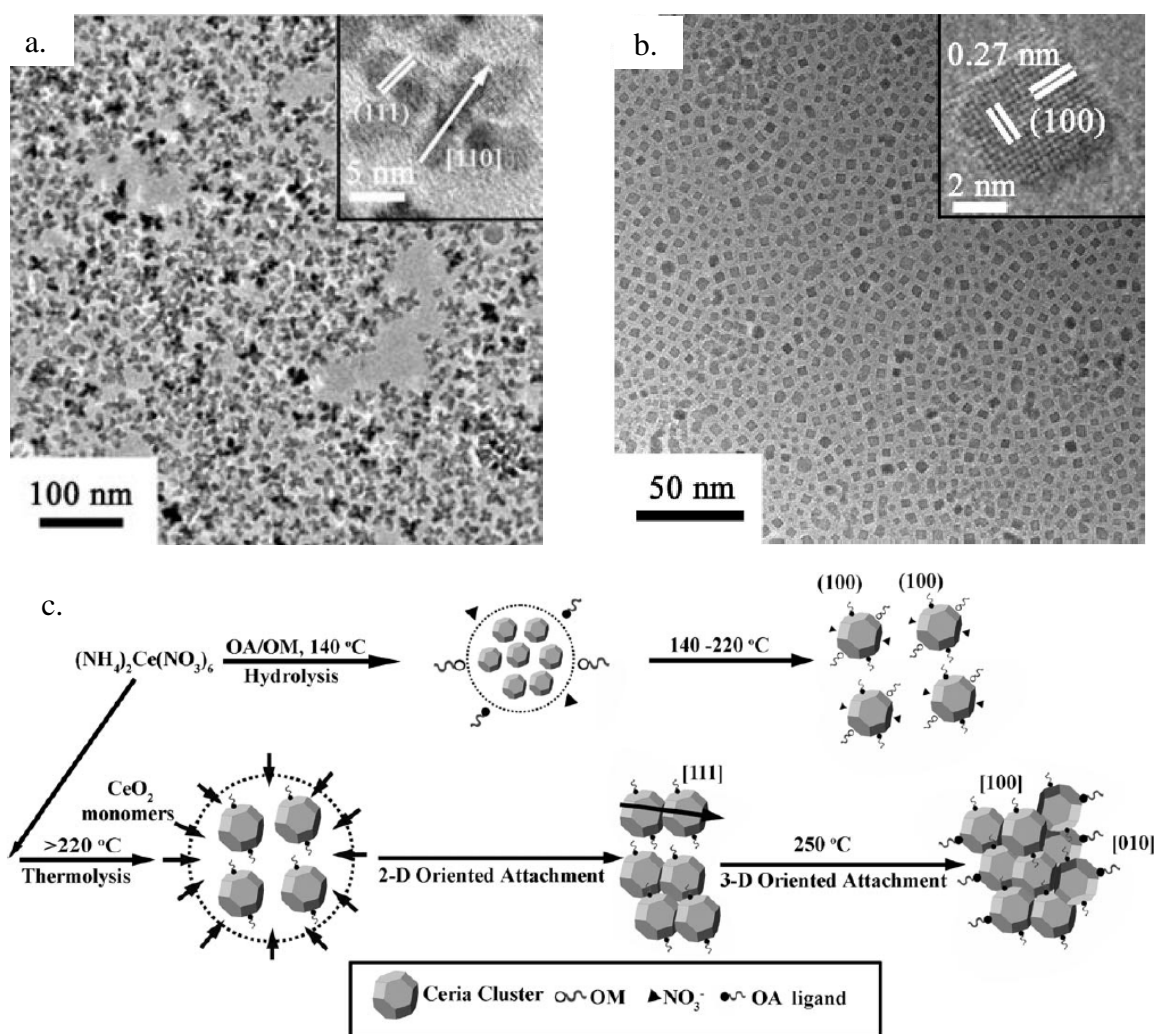


Figure 2.2.8 : a. et b. Clichés TEM de nanocristaux de  $\text{CeO}_2$  a. nano-fleurs (OA:OM=1:3, OA:Ce=10, 230 °C, 30 min), b. nano-cubes (OA:OM=1:3, OA:Ce=10, 300 °C, 4 h), c. schéma illustrant les différentes étapes de la croissance des nano-fleurs [151].

Des nano-fleurs de cérine sont obtenues par la réaction sous Ar de l'ammonium nitrate de cérium  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  dans un mélange acide oléique/oléilamine porté à 230-300 °C pendant 30 min à 60 min [151]. Ces objets de 10 à 40 nm sont formés de l'association par

agrégation de nanocristaux cubiques. La nature du précurseur est déterminante (notamment à travers le mécanisme de décomposition de l'ammonium nitrate de cérium vers 230 °C) ; les synthèses menées à partir du nitrate ou de l'hydroxyde de cérium n'aboutissent pas à la formation de particules monodisperses et ordonnées. En l'absence d'agent fonctionnalisant, des nanocristaux polyédriques sont obtenus, le rapport acide oléique/oléilamine ( $r_{OA/OM}$ ) détermine la morphologie des cristaux (polyèdres pour  $r_{OA/OM} \leq 1/6$ , nano-fleurs pour  $r_{OA/OM}=1/3$  (Figure 2.2.8a), nano-fleurs en forme d'étoile pour  $r_{OA/OM}=2/3$ ). Le rapport  $Ce/r_{OA/OM}$  ainsi que la température et la durée de la réaction influent aussi directement sur la forme des nanocristaux (nanocubes obtenus après 4 h à 300 °C, Figure 2.2.8b).

Les halogénures et les alkoxydes de cérium sont aussi des précurseurs couramment utilisés. La condensation d'un alkoxyde métallique avec un halogénure métallique dans un solvant organique permet la synthèse de nanocristaux. Les réactifs métalliques sont mélangés à 60 °C en présence de l'oxyde de tri-*n*-octylphosphine (TOPO) qui sert à la fois de solvant et de fonctionnalisant. La température de la réaction est de 325 °C pendant 1 h. Les nanocristaux sont ensuite récupérés par précipitation, centrifugation avant d'être redispersés dans l'hexane. La réactivité de l'alkoxyde choisi est essentielle, seul un alkoxyde tertiaire (*tert*-butoxyde) permet d'obtenir des nanocristaux de CeO<sub>2</sub> (la condensation à partir de l'isopropoxyde de cérium conduit à la formation de cristaux d'oxychlorure CeOCl). Les faces des nanocristaux sont orientées selon la direction {100} ce qui est inattendu en considérant l'ordre des énergies de surface (111)<(110)<(100). L'orientation selon cette famille de plans de plus haute énergie est probablement due aux interactions de ces plans avec le ligand TOPO. Des nanocristaux de cérine dopée Ce<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub> (0<x<0,20) ont également été obtenus par cette méthode [152].

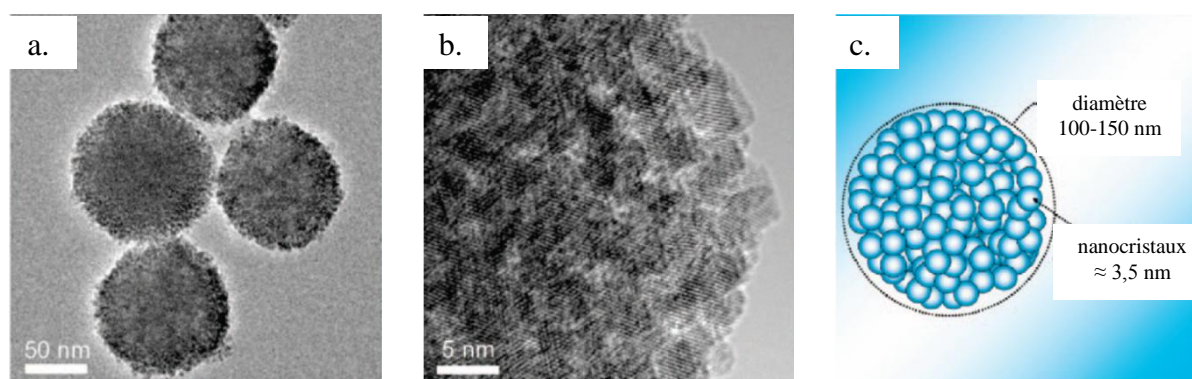


Figure 2.2.9 : a. Cliché MET, b. cliché MET-HR et c. illustration de la morphologie et structure des nano-sphères de cérine obtenues par fonctionnalisation avec un liquide ionique [153].

Les liquides ioniques tels que le 1-hexadécyl-3-méthylimidazolium de brome, C16MimBr, de formule C<sub>20</sub>H<sub>39</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>Br<sup>-</sup>, peuvent jouer à la fois le rôle de solvant et de fonctionnalisant. Le

nitrate de cérium est d'abord ajouté à une solution contenant un mélange de C16MimBr et d'éthanol ; après 1 h d'agitation la solution subit une étape d'évaporation (40 °C, 50% d'humidité) pendant 2 jours afin de former un gel. Celui-ci est ensuite recuit 2 jours à 100 °C ; après 24 h d'extraction dans l'éthanol chaud, le produit récupéré est finalement calciné à 300 °C pendant 3 h. Des nanocristaux de cérine d'environ 3 nm sont agglomérés et forment des sphères de 100-150 nm de diamètre (Figure 2.2.9); les surfaces spécifiques correspondantes sont très élevées (100-200 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) [153].

La synthèse de nanocristaux de cérine peut également être effectuée à température ambiante par précipitation en présence d'un fonctionnalisant organique. Ainsi, des nanocristaux de CeO<sub>2</sub> ont été obtenus simplement en mélangeant une solution de nitrate de cérium avec l'hexaméthylènetétramine (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub> [140] ou une solution d'ammonium nitrate de cérium avec l'oléate de sodium (C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>COONa) dans l'ammoniac [154]. Dans le premier cas, les nanocristaux adoptent la forme la plus stable, c'est à dire en forme d'octaèdres présentant les plans {111} ou d'octaèdres tronqués présentant les plans {111} et {100}. Dans le second cas, des particules de 2-3 nm sont obtenues ; un traitement hydrothermal (150-200 °C, 6 h) consécutif à la synthèse permet de contrôler leur croissance (de 2 à 6 nm), cette étape favorisant l'apparition de nanocubes de cérine exposant les plans {200} (Figure 2.2.10).

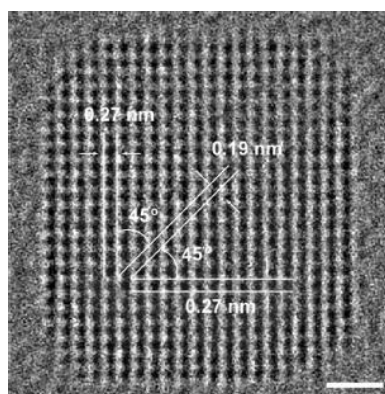


Figure 2.2.10 : Cliché MET-HR d'un nanocube de cérine (barre d'échelle 1 nm) [154].

La fonctionnalisation en solution met en jeu différents composés organiques. Parmi les plus utilisés on retrouve des alcools (dodécane-1,2-diol), des acides carboxyliques (acide oléique) et des amines (oléilamine, trioctylamine, hexadécylamine) possédant généralement une longue chaîne carbonée. Les solvants organiques employés jouent souvent le rôle de fonctionnalisant et la nature et concentration du précurseur de cérium (par rapport au solvant et plus particulièrement par rapport au fonctionnalisant) déterminent le type de microstructure adoptée par les nanocristaux. Les octaèdres, les cubes et les bâtonnets sont les morphologies

les plus courantes mais l'auto-assemblage des nanocristaux mène également à la formation de nano-sphères ou de nano-fleurs.

## 2.2. Voie hydrothermale/solvothermale

La fonctionnalisation de nanoparticules par voie hydrothermale se caractérise généralement par des réactions en autoclave (réacteur fermé) pendant des temps relativement longs sans contrôle précis de la pression. Les tensioactifs précédemment décrits pour la chimie en solution peuvent être utilisés. La synthèse (et fonctionnalisation) de nanoparticules de cérine par voie hydrothermale peut mener à des morphologies originales et très diverses telles que des « micro-fleurs » (Figure 2.2.11a et c), des nano-sphères (Figure 2.2.12a), des nano-bâtonnets (Figure 2.2.11b, Figure 2.2.2c et d), des nanocubes (Figure 2.2.19b et c, Figure 2.2.13, Figure 2.2.14, Figure 2.2.2e et f), des triangles (Figure 2.2.15) ou des octaèdres (Figure 2.2.19a, Figure 2.2.2a et b, Figure 2.2.16).

Sun et al. ont synthétisé des « micro-fleurs » de cérine en précipitant le nitrate de cérium par ajout progressif d'ammoniac en présence de glucose et d'acrylamide [155, 156]. La solution est agitée 5 h puis transférée en réacteur fermé à 180 °C pendant 72 h. Des micro-sphères de  $\text{CeOHCO}_3$  sont obtenues après plusieurs étapes de lavage et centrifugation, 2 recuits successifs à 600 °C 6 h sous Ar puis à 400 °C 4 h sous air sont nécessaires pour l'obtention des microsphères cristallisées de cérine [155]. Ce sont en fait des sphères creuses de 1 à 3  $\mu\text{m}$  de diamètre, composées de nanoparticules formant des couches successives de « pétales » (Figure 2.2.11a). Leur surface spécifique importante (de l'ordre de  $100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) et leur morphologie leur confère des cinétiques et une densité de puissance très intéressantes lorsqu'ils sont utilisés (avec 7% de Ru) en tant qu'anode pour SOFC.

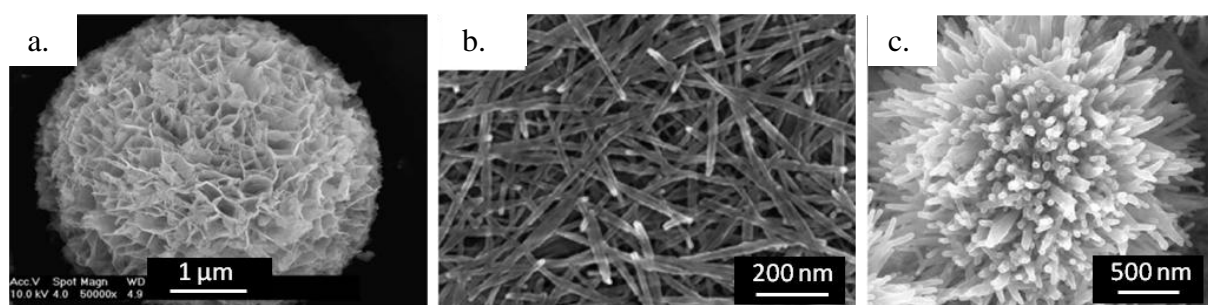


Figure 2.2.11 : Clichés MEB de nanostructures de  $\text{CeO}_2$  obtenues par voie hydrothermale en présence de : a. glucose et acrylamide à 180 °C [155], b. et c.  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  pour différentes concentrations en Ce (b. 0,05 M, c. 0,25 M) à 220°C [157].

Le nitrate de cérium associé au phosphate de sodium  $\text{Na}_3\text{PO}_4.6\text{H}_2\text{O}$  (rapport molaire  $\text{Ce}/\text{Na}_3\text{PO}_4.6\text{H}_2\text{O}=20$ ) permet aussi la synthèse par voie hydrothermale de microstructures



particulières de CeO<sub>2</sub>, variant du nano-bâtonnet à la micro-fleur en fonction de la température (140-220 °C pendant 12 h) et de la concentration en précurseur ( $2,5 \cdot 10^{-2}$ - $2,5 \cdot 10^{-1}$  M) (Figure 2.2.11b et c). Les bâtonnets de 5-40 nm de diamètre et 1-2 µm de longueur sont orientés selon la direction [001] et sont soit organisés aléatoirement (Figure 2.2.11b), soit alignés verticalement, soit agglomérés en forme de fleur micrométrique (Figure 2.2.11c). Pour de faibles concentrations ou températures de réaction la morphologie est un mélange de nanoparticules et de bâtonnets de faible longueur [157].

Des nano-sphères de cérine ont été synthétisées par réaction du nitrate de cérium et du tensioactif TSC (trisodium citrate dihydraté, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O) en milieu hydrothermal à 200 °C pendant 24 h [142]. La morphologie obtenue dépend du rapport molaire Ce/TSC ainsi que de la durée de la réaction. Les sphères de 100-230 nm de diamètre (composées de particules de 10-20 nm) sont obtenues pour un ratio Ce/TSC de 4 (Figure 2.2.12a), la surface spécifique correspondante est de l'ordre de 25 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. La fonction acide carboxylique du ligand de sodium formerait des liaisons hydrogène avec les groupements OH en surface des nucléi de CeO<sub>2</sub> nouvellement formés et dirigerait ainsi leur cristallisation. Les cristallites formés s'agrègent puis forment des ensembles orientés et facettés par mûrissement d'Oswald (Figure 2.2.12b). Différents solvants (éthanol, glycol et glycérol) ont été ajoutés en remplacement de la moitié de la quantité d'eau initiale, ce qui a permis de montrer l'influence de la nature du solvant sur la microstructure. En mélange éthanol/eau les nanocristaux de 10-40 nm ont une morphologie plutôt sphérique.

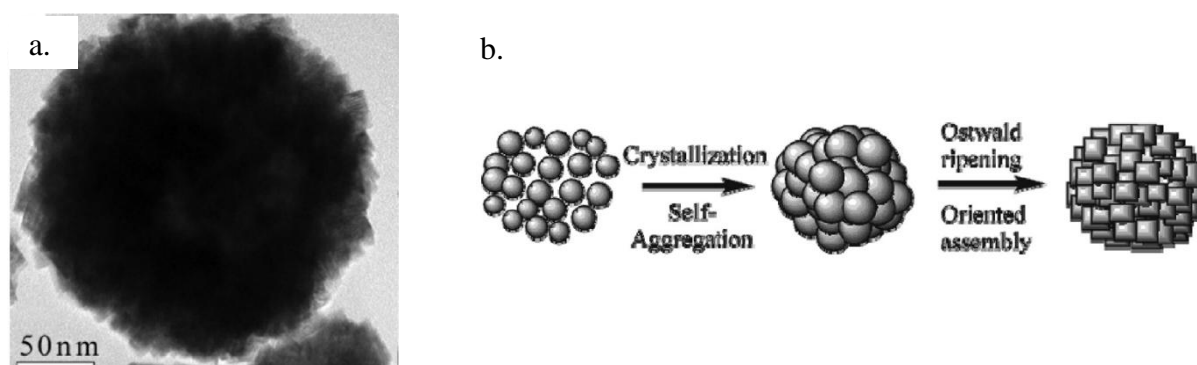


Figure 2.2.12 : a. Cliché MET-HR d'une nano-sphère de CeO<sub>2</sub>, b. schéma du mécanisme de formation des nano-sphères par voie hydrothermale en présence de TSC [142].

Des nanocubes (surfaces {100}) de taille contrôlée (de 5 à 100 nm) sont synthétisés à partir de nitrate de cérium en présence de tert-butylamine (hydrolysée pour devenir source de groupements OH<sup>-</sup> en solution) et d'acide oléique dans un milieu eau/toluène [158] ou par réaction du chlorure de cérium avec l'hexadécylamine (HAD : CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>NH<sub>2</sub>) en milieu

toluène [159]. La solution est placée dans un autoclave pour 24 h à 180 °C. Les particules sont ensuite récupérées par centrifugation et précipitation. La taille et la forme des nanoparticules dépendent du rapport ac. oléique/Ce ou HAD/Ce ainsi que du volume d'eau ajouté. Des polyèdres sont obtenus, puis des nanocubes de taille de plus en plus importante quand la quantité d'agent fonctionnalisant augmente (Figure 2.2.13). L'influence de la nature du fonctionnalisant est également démontrée ; l'utilisation de ligand avec de longues chaînes non polaires (octadécylamine, dodécylamine) favorise l'obtention de nanocristaux ayant une faible dispersion en taille.

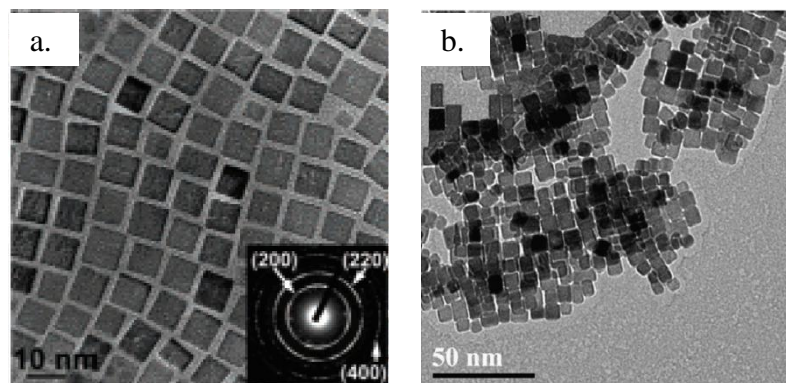


Figure 2.2.13 : Clichés MET de nanocubes de cérine de taille moyenne 7-8 nm synthétisés à 180 °C (24 h) en eau toluène a. nitrate de cérium, tert-butylamine et acide oléique [158] et b. chlorure de cérium et hexadécylamine [159].

Le fonctionnalisant (acide oléique ou hexadécylamine) réagit préférentiellement avec les plans de type  $\{100\}$ , bloquant la croissance dans la direction  $[100]$  et favorisant *de facto* la croissance dans la direction  $[111]$  ce qui aboutit à la formation de nanocubes présentant des faces  $\{100\}$ . Une quantité d'eau plus importante augmente la cinétique d'hydrolyse du précurseur rendant plus difficile l'adsorption du ligand organique en surface, aboutissant alors à une morphologie non contrôlée (mélange de polyèdres (cristaux non fonctionnalisés) et cubes).

Des nanocubes creux ont été obtenus par réaction du chlorure de cérium dissous dans l'éthanol avec l'acide peroxyacétique ( $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ ) en réacteur fermé à 160 °C pendant 9 h. Ces nanocubes creux polycristallins d'environ 120 nm sont composés de nanoparticules agrégées (d'environ 10 nm) présentant la même orientation ; ils exposent les plans de basse énergie (111) à leur surface. Le vide laissé au milieu du cube est causé par le mécanisme de mûrissement d'Oswald : les cristallites situés sur la partie externe sont plus gros et vont croître aux dépens des cristallites de faible taille situés à l'intérieur de la particule. La migration continue des cristaux de l'intérieur vers l'extérieur du cube génère un espace vide

en son centre. Ces nanocubes sont très actifs en catalyse, leur structure et leurs propriétés catalytiques sont conservées au moins jusqu'à 300 °C après plusieurs cycles en température [160].

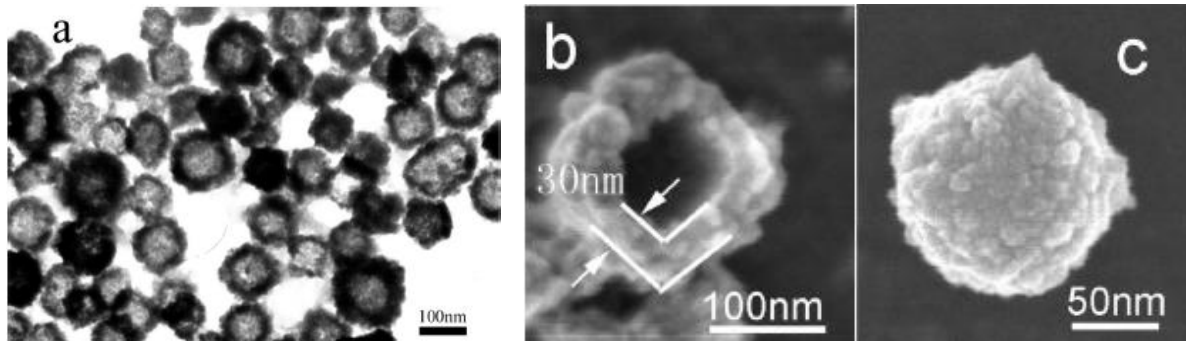


Figure 2.2.14 : a. Cliché MET, b. et c. clichés MEB-HR des nanocubes creux de cérine obtenus par voie hydrothermale en présence d'acide peroxyacétique [160].

Singh et al. reportent la synthèse hydrothermale de nanocristaux de cérine dopée  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$  ( $M = Y, Pr, Zr, Ti$  et  $Fe$ ). Une solution aqueuse d'ammonium nitrate de cérium ( $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$ ) est agitée 10 minutes en présence de diéthylènetriamine (EDTA :  $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$ ) et de mélamine ( $C_3N_6H_6$ ) jusqu'à formation d'un gel qui est ensuite placé en réacteur fermé à 200 °C pendant 24 h. Les particules obtenues sont cristallisées et ont des tailles comprises entre 5 et 10 nm [161].

La synthèse hydrothermale (150 °C, 16 h) en présence d'urée et de CTAB permet d'obtenir à partir de la décomposition du nitrate de cérium des nanocristaux triangulaires de  $CeOHCO_3$  de 400 nm à 1,2  $\mu m$  de côté. Durant le traitement hydrothermal, l'urée, hydrolysée en  $CO_2$  et  $NH_3.H_2O$ , est une source de carbone nécessaire à la formation du carbonate. Elle fournit également l'environnement basique nécessaire à la synthèse des cristaux. Une étape de recuit à 650 °C pendant 7 h permet de les convertir en nanocristaux de  $CeO_2$  tout en conservant leur morphologie d'origine (Figure 2.2.15). Les plans exposés en surface sont de type {111} [162].

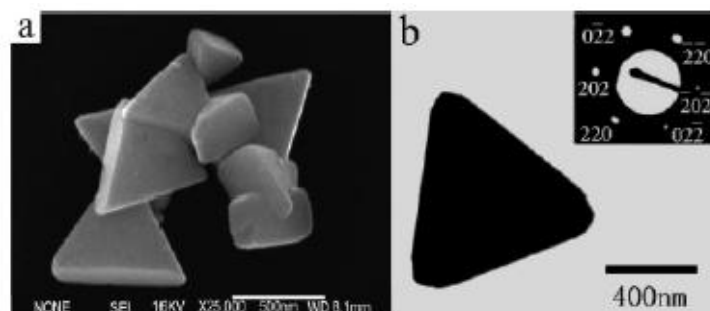


Figure 2.2.15 : a. Cliché MEB et b. cliché MET de nanocristaux triangulaires de  $CeO_2$  obtenus après traitement thermique (650 °C, 7 h) des nanocristaux de  $CeOHCO_3$  [162].

Généralement, la structure cristallographique anisotrope d'un composé ainsi qu'un haut potentiel chimique en solution sont deux forces majeures pour produire des nanocristaux anisotropes. La structure cubique isotrope de la cérine ne favorise donc pas l'obtention de structures anisotropes tels que les bâtonnets, c'est pourquoi l'usage de fonctionnalisants ou d'agents structurants (tels que des copolymères ordonnés) ou de tensioactifs est généralement requis pour la formation de nanocristaux anisotropes de cérine. Cependant, par voie hydrothermale c'est la cristallisation de l'espèce intermédiaire anisotrope (de structure hexagonale)  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  qui est responsable de l'anisotropie finale de la cérine (bâtonnets).

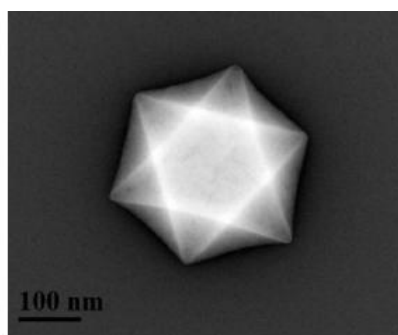


Figure 2.2.16 : Cliché MET montrant les sommets, faces et arêtes d'un octaèdre polycristallin de cérine formé par agrégation de plusieurs octaèdres primaires de 3-5 nm après 3 semaines de vieillissement à température ambiante (les couleurs du cliché champ clair sont inversées pour plus de clarté) [163].

Enfin, une question importante concerne la stabilité (à la fois en température et dans le temps) de telles morphologies. Les nanostructures obtenues et leurs performances catalytiques sont stables jusqu'à des températures relativement élevées (400-600 °C [132, 142]). Il faut noter que pour des temps de vieillissement en solution de plusieurs semaines (à température et pression ambiantes), les nanocristaux peuvent s'auto-assembler en superstructures afin de minimiser leur énergie de surface, comme illustré par le « super-octaèdre » en Figure 2.2.16. Une augmentation des conditions de pression et de température permet de bénéficier des propriétés spécifiques des milieux fluides supercritiques,

### 2.3. Fonctionnalisation en continu en milieux fluides supercritiques

Cette approche de fonctionnalisation de nanocristaux en vue de contrôler leur morphologie a été transposée en milieux fluides supercritiques il y a une dizaine d'années [164]. Comme présenté précédemment, l'incorporation de molécules organiques lors de la synthèse permet de jouer sur la taille, la morphologie et l'orientation des cristaux selon des plans cristallographiques préférentiels comme illustré en Figure 2.2.17 (pour une synthèse en eau supercritique) et Figure 2.2.18. La croissance des nanocristaux est stabilisée stériquement par les molécules de fonctionnalisant adsorbées en surface, il y a alors compétition entre les

mécanismes d'hydrolyse (provoquant la croissance du cristal) et d'échange de ligand (réduisant la taille des particules en stoppant la croissance cristalline). La nature du précurseur, la nature du fonctionnalisant ainsi que le pH de la solution déterminent le type de morphologie obtenue. En particulier, la nature du précurseur va influencer la cinétique de l'échange de ligand et l'existence de complexes organiques (groupements acétates liés au centre métallique, par exemple) peut limiter l'effet du fonctionnalisant [164]. Le pH va influencer directement la cinétique de croissance des nanocristaux par mécanisme de dissolution/recristallisation (mûrissement d'Oswald), la croissance étant généralement activée en milieu acide par une plus importante dissolution de la partie organique du précurseur. Le pH peut aussi influencer l'état d'agrégation des nanoparticules produites en limitant les interactions entre nanoparticules par liaison hydrogène [165].

La solubilité des ligands organiques dans le solvant choisi (généralement l'eau) n'est pas nécessaire à température ambiante. En effet dans l'eau supercritique, le ligand organique devient soluble en raison de la faible constante diélectrique de l'eau et peut alors se lier à la surface des nanoparticules, permettant de modifier leur taille ou leur forme. Les nanocristaux fonctionnalisés peuvent éventuellement être redispersés dans une phase organique.

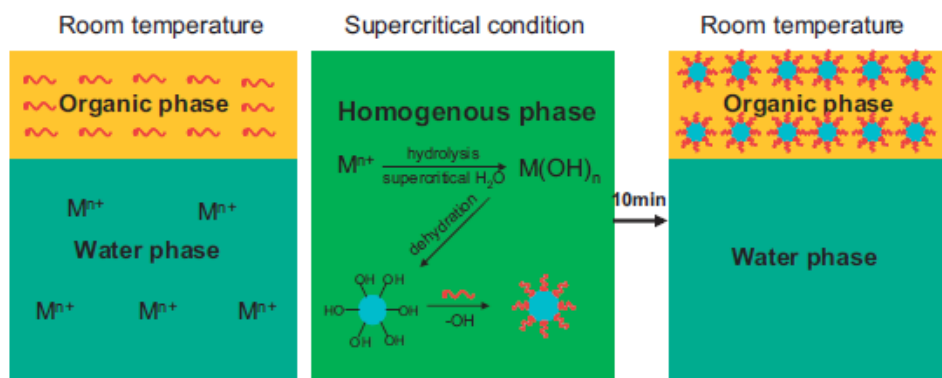


Figure 2.2.17 : Procédé de fonctionnalisation de nanocristaux d'oxyde dans l'eau supercritique [141].

La Figure 2.2.18 montre comment l'addition d'acide décanoïque modifie la morphologie d'un cristal de cérine. La forme des nanocristaux de cérine est déterminée principalement par le rapport du taux de croissance le long des directions [100] et [111]. La synthèse est menée à partir d'une solution aqueuse de nitrate de cérium agitée en présence de soude pendant 6 h ; la réaction est effectuée en réacteur fermé à 400 °C pendant 10 minutes. En l'absence de fonctionnalisant, les nanoparticules adoptent une forme d'octaèdre tronqué de 7 nm dont les faces présentent les plans (001) et (111). Pour une faible concentration de fonctionnalisant (rapport molaire acide/Ce=6), le ligand interagit préférentiellement avec les plans (001) (de

plus haute énergie), réduisant la croissance cristalline selon la direction [001] et menant à la formation de nanocubes de 6 nm présentant les faces (001). Au contraire, pour une plus forte concentration de fonctionnalisant (rapport molaire acide/Ce=24), la croissance des nanocristaux est ralentie dans les directions [100] et [111] par les interactions avec le ligand, entraînant la formation d'octaèdres tronqués de 5 nm (la présence du ligand ne favorisant aucune direction cristallographique, on retrouve la morphologie obtenue en l'absence de ligand mais la croissance est limitée par l'adsorption du ligand sur toute la surface).

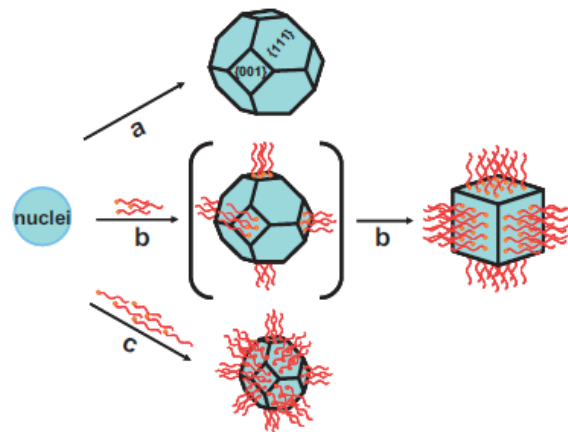


Figure 2.2.18 : Contrôle de la forme des nanocristaux de  $\text{CeO}_2$  : a. octaèdre tronqué en l'absence de ligands organiques, b. nanocubes avec surfaces (001) obtenus pour un faible taux d'acide décanoïque, c. octaèdres tronqués plus petits obtenus pour un taux important d'acide décanoïque [141].

De plus, la redispersion dans le tétrahydrofurane (THF) des nanocristaux fonctionnalisés montre un arrangement particulier des particules les unes par rapport aux autres contrairement à l'état d'agrégation observé en l'absence de fonctionnalisant (Figure 2.2.19).

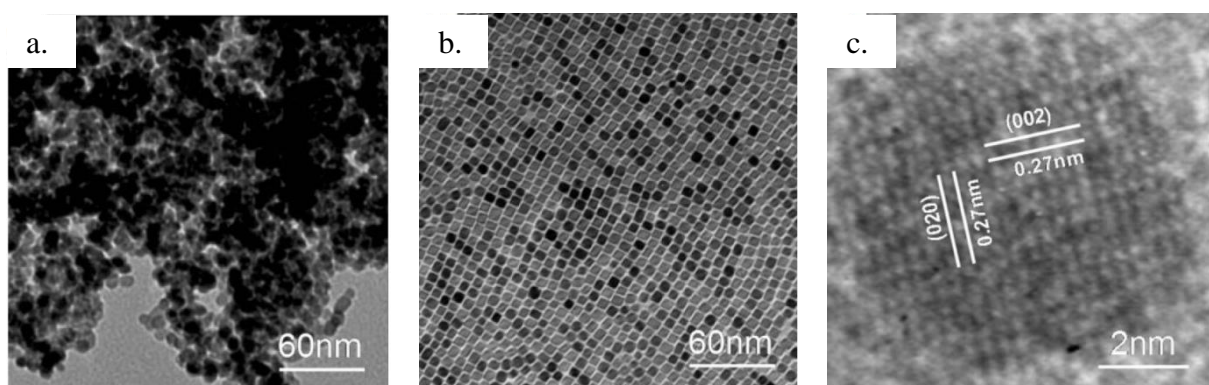


Figure 2.2.19 : Clichés MET (a et b) et MET-HR (c) de nanocristaux de  $\text{CeO}_2$  synthétisés en eau supercritique à 400 °C avec différents rapports acide décanoïque/cérium : 0 (a) et 6 (b, c) [141].

La synthèse en continu de nanoparticules de cérine a été reportée en 1992 par Arai et al. [74]. La synthèse en eau supercritique à partir du nitrate de cérium ( $T > 374$  °C) entraîne la production de particules d'une taille beaucoup plus faible qu'en eau sous-critique ( $T \leq 374$  °C),

de 220 nm à 20 nm, pour des temps de réaction extrêmement courts ( $t_s < 1$  s) à 30 MPa. Dans le domaine sous-critique, l'augmentation du temps de séjour de 1s à 40 s provoque l'augmentation de la taille des particules de 120 à 280 nm, soulignant la rapidité de la croissance cristalline dans ces conditions. Néanmoins les particules obtenues présentent un important état d'agglomération [167]. En eau supercritique la nucléation est beaucoup plus importante qu'en eau sous-critique, de même que la cinétique d'hydrolyse du précurseur alors que la solubilité de l'oxyde est réduite significativement (en raison de la chute de la constante diélectrique de l'eau supercritique, le mécanisme de mûrissement d'Oswald responsable de la croissance des particules dans le domaine sous-critique n'est pas possible dans ces conditions). En conséquence la sursaturation du milieu est très importante, expliquant la différence de taille de particules observée en fonction de la température de réaction [168]. La synthèse continue de cérine dopée ( $Ce_{1-x}Zr_xO_{2-x/2}$ ) en milieux fluides supercritiques a été reportée en 2000 par Cabañas et al. [169, 170]. Des nanoparticules cristallisées présentant une importante surface spécifique ( $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour la cérine pure) sont synthétisées par réaction de l'ammonium nitrate de cérium et de l'acétate de zirconium dans l'eau à 300 °C et 25 MPa (domaine sous-critique) pour un temps de réaction inférieur à 10 s. La taille de particule reportée est de 7 nm et les particules présentent un important état d'agrégation.

Ce n'est que très récemment (2008) que les approches précédemment décrites de fonctionnalisation de nanocristaux en solution et en milieu hydro/solvothermal ont été adaptées pour la synthèse de nanocristaux fonctionnalisés en continu en condition supercritique.

Kim et al. [171, 172] ont reporté la fonctionnalisation de nanocristaux de cérine (à partir de nitrate de cérium) par l'acide décanoïque ou l'acide oléique en méthanol supercritique à 400 °C et 30 MPa ( $t_s \approx 40$  s). Les particules obtenues dans l'alcool sont agrégées sous forme de pelote de grains primaires de 2-3 nm. La Figure 2.2.20 montre les différentes morphologies obtenues en eau et méthanol supercritique (avec ou sans fonctionnalisant).

On observe clairement que la morphologie des cristaux dépend de la nature du solvant ; des particules aux arrêtes bien définies mais sans taille (20-100 nm) ou morphologie contrôlées sont produites en eau supercritique alors que des particules plutôt sphériques (40-120 nm) sont synthétisées en méthanol supercritique. Le rapport molaire fonctionnalisant/précurseur définit également la morphologie des nanocristaux, agrégés en amas sphériques de 30-60 nm de diamètre, mais moins agglomérés quand la quantité de fonctionnalisant est plus importante. La dispersion en taille est nettement plus resserrée quand le taux de fonctionnalisant

augmente ; l'adsorption des ligands en surface limite de manière efficace la croissance des nanocristaux lorsque le rapport fonctionnalisant/Ce devient suffisamment important ( $\geq 6:1$ ). Des résultats similaires sont obtenus, que le fonctionnalisant soit l'acide décanoïque ou l'acide oléique.

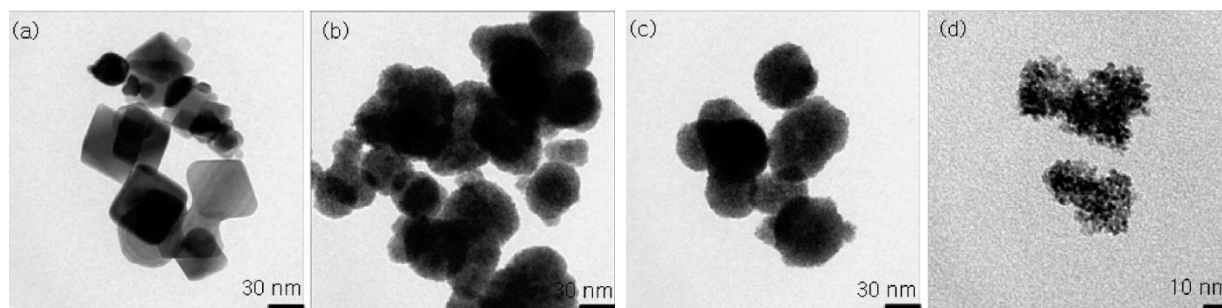


Figure 2.2.20 : a., b., c. et d. Clichés MET de nanoparticules de  $\text{CeO}_2$  synthétisées en continu à  $400\text{ }^\circ\text{C}$  et  $30\text{ MPa}$  : a. eau supercritique, b. méthanol supercritique, c. et d. méthanol supercritique et acide décanoïque (c. ac. décanoïque/Ce=0,6, d. ac. décanoïque/Ce=6) [171].

Le mécanisme de stabilisation des nanocristaux est illustré Figure 2.2.21.

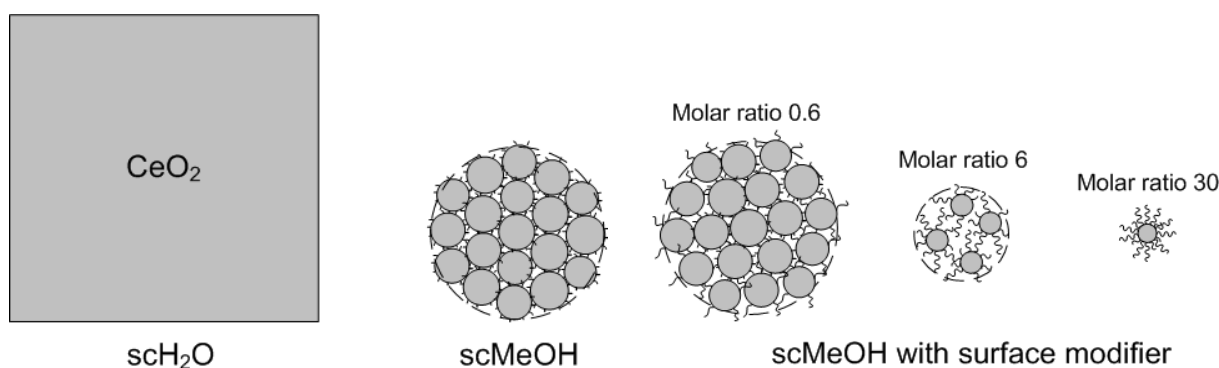


Figure 2.2.21 : Illustration de la forme des nanoparticules de  $\text{CeO}_2$  synthétisées en eau supercritique et méthanol supercritique avec différents rapports molaires ac. décanoïque/Ce [172].

La synthèse en méthanol ralentit la croissance cristalline (par rapport à la synthèse en eau) et l'adsorption de l'alcool en surface joue le rôle d'agent stabilisant, empêchant une agglomération des particules. L'ajout d'un fonctionnalisant organique adsorbé en surface des cristaux limite d'autant plus l'agglomération que le ratio fonctionnalisant/Ce est élevé. Le choix du méthanol est justifié par la solubilité des fonctionnalisants organiques et précurseurs choisis ainsi que par la solubilité des produits de la réaction, ce qui permet d'éviter les problèmes de bouchage du réacteur continu. Les surfaces spécifiques des nanoparticules fonctionnalisées avec un rapport fonctionnalisant/Ce élevé (compris entre 6 et 30) sont importantes, de l'ordre de  $140\text{ à }190\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  et leur dispersibilité en solvants apolaires confirme l'efficacité de la fonctionnalisation de surface. Il faut noter que la taille moyenne des particules dépend de la nature du fonctionnalisant utilisé ; des particules légèrement plus



petites sont obtenues avec l'acide décanoïque suggérant un effet plus important de ce dernier sur l'inhibition de la croissance des cristaux.

Takami et al. reportent la fonctionnalisation de nanocristaux de céline par l'acide hexanedioïque en eau sous-critique à 250-300 °C et 25 MPa [173] à partir du nitrate de cérium. Le temps de réaction est inférieur à 2 s. Les nanocristaux obtenus dans l'eau en l'absence de fonctionnalisant adoptent une forme d'octaèdre lisse aux arêtes bien définies (Figure 2.2.22a) tandis que les nanocristaux fonctionnalisés adoptent une forme cubique et présentent une surface plus irrégulière (Figure 2.2.22b). La fonctionnalisation par l'acide hexanedioïque dans l'eau aboutit à la cristallisation de nanocubes dont la taille (40-100 nm) est similaire à celle des octaèdres obtenus sans fonctionnalisant. L'analyse par MET montre que ces nanocubes sont en fait constitués d'octaèdres primaires d'environ 7 nm (taille nettement plus faible que ceux obtenus sans acide), assemblés et orientés dans la même direction (Figure 2.2.22c et d).

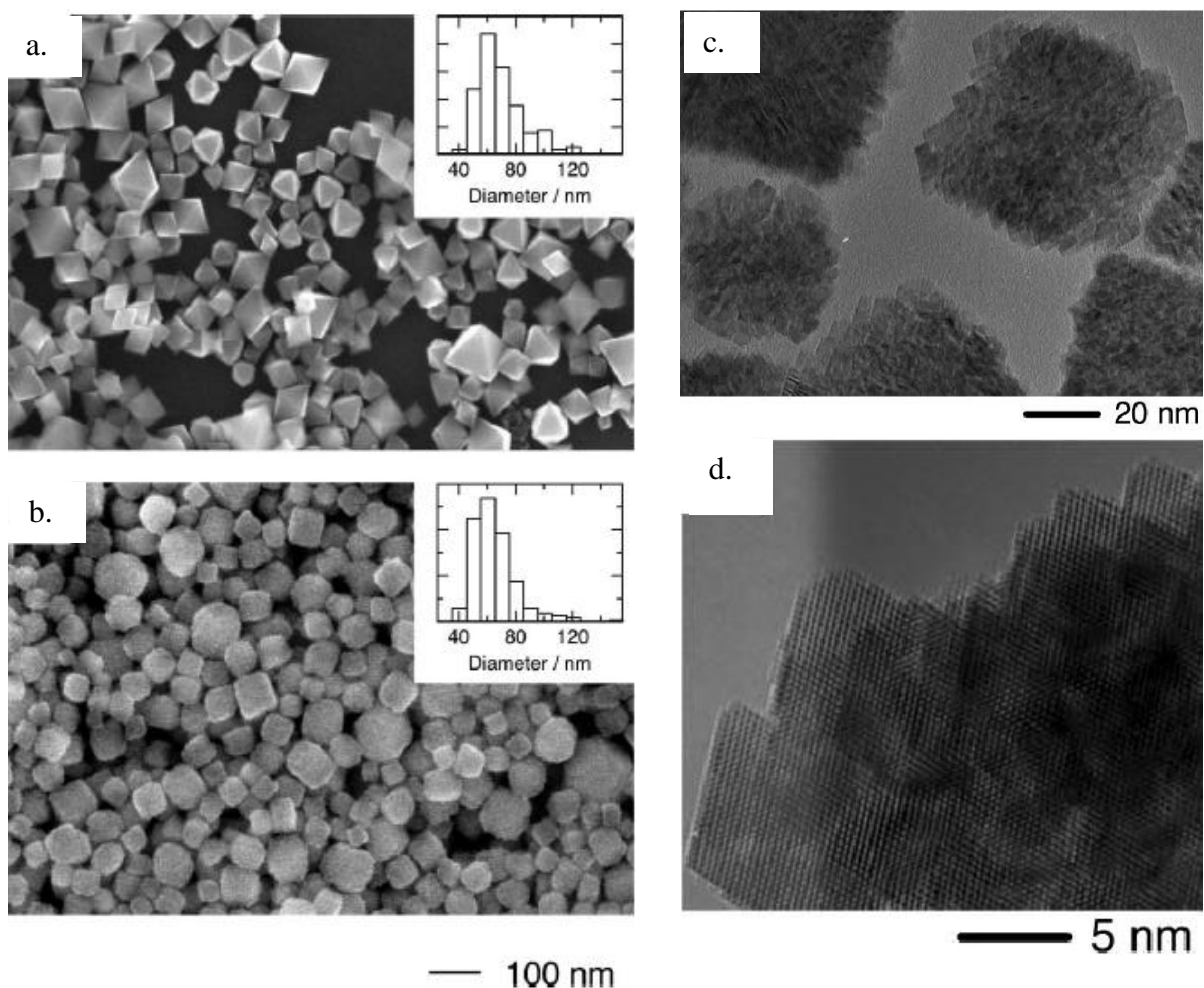


Figure 2.2.22 : a. et b. Clichés MEB des nanocristaux de  $\text{CeO}_2$  obtenus dans l'eau pure (a.) et en présence d'acide hexanedioïque (b.), c. et d. clichés MET-HR des cristaux de  $\text{CeO}_2$  obtenus en présence d'acide hexanedioïque [173].

Cette très faible taille démontre à nouveau le rôle du fonctionnalisant sur l'inhibition de la croissance des cristaux.

Le mécanisme d'auto-organisation proposé par les auteurs est résumé à la [Figure 2.2.23](#) ; d'après les données FTIR (spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier) il n'y a pas de groupement carboxylique libre, le diacide serait donc lié à 2 nanocristaux.

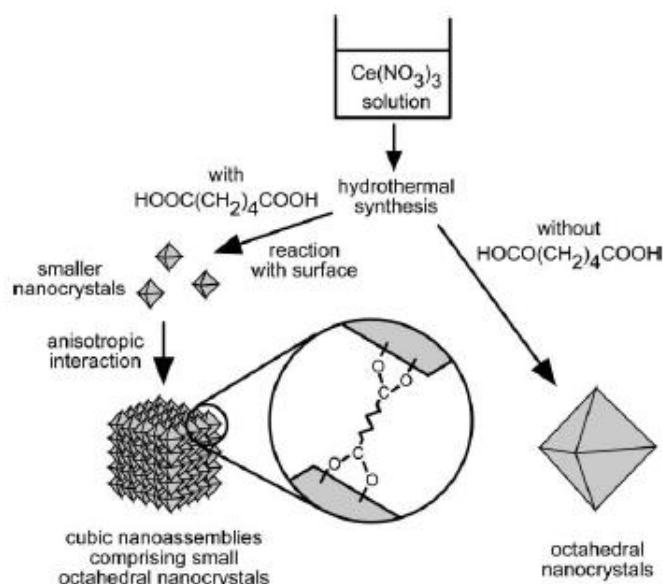


Figure 2.2.23 : Mécanisme d'assemblage des nanocubes de cérine en présence d'un acide dicarboxylique [173].

L'assemblage de nanocristaux octaédriques a été reporté auparavant et a mené à d'autres types de morphologie, la force motrice étant soit la minimisation des hautes énergies de surface [139] soit une combinaison de forces capillaires et forces de Van der Waals [163]. L'assemblage ici de nanocristaux octaédriques dans une symétrie inédite (nanocubes) pourrait être dû au temps de réaction extrêmement court (2 s) permettant de « figer » les nanocristaux assemblés dans un état initial métastable.

## 2.4. Conclusion

En conclusion, la méthode de fonctionnalisation développée en chimie des solutions à partir de ligands organiques tels que l'acide oléique a été efficacement adoptée par voie hydrothermale (en réacteur fermé), menant à un contrôle remarquable des tailles et formes de monocristaux de divers oxydes. Ce concept a été transposé ces 2 dernières années à la fonctionnalisation en continu de nanocristaux en milieux fluides supercritiques. La synthèse en continu permet un raccourcissement considérable du temps de réaction (de quelques heures en mode fermé à quelques secondes en mode continu). De plus, le temps de réaction de

quelques secondes devrait aussi permettre d'assembler et de stabiliser des nanocristaux dans des superstructures inédites.

Les travaux présentés ci-dessus nous ont permis de déterminer les conditions adéquates (solvant, précurseur de cérium, nature du fonctionnalisant, rapports fonctionnalisant/Ce) pour développer de manière plus complète cette nouvelle approche de fonctionnalisation en continu en milieux fluides supercritiques pour laquelle, à notre connaissance, seulement 3 publications sont disponibles.

### 3. Conclusion

Les recherches bibliographiques effectuées ont permis de mieux comprendre l'influence de la composition et mise en forme de la cérine sur ses propriétés, en particulier sur la conductivité ionique et électronique qui en font un candidat de choix en tant que matériau d'électrolyte ou matériau d'interface pour les piles SOFC. La réduction drastique de la taille de particules a des effets surprenants comme l'augmentation de la conductivité électronique (cérine pure) et ionique (cérine dopée). La taille de particule agit aussi sur d'autres propriétés du matériau telles que sa réductibilité ou sa frittabilité par exemple.

Les nombreuses voies de synthèses développées montrent une nette dépendance des propriétés (catalytiques, optiques, de conductivité) de la cérine envers la voie de synthèse et mise en forme, ouvrant la voie à des performances inédites.

Enfin, la fonctionnalisation des nanoparticules de cérine par des ligands organiques permet d'atteindre un palier supplémentaire en termes de contrôle de taille, dispersion en taille et morphologie des nanocristaux, menant là encore à des performances (notamment catalytiques) exceptionnelles.

Fort de ces informations, nous avons alors choisi de développer deux approches en tirant profit des propriétés des fluides supercritiques afin de produire 1) des nanocristaux de cérine de taille et morphologie contrôlée pour l'élaboration de la couche interfaciale de cérine entre l'électrolyte et la cathode et 2) des films de cérine d'épaisseur nanométrique déposés directement sur l'électrolyte YSZ. Nous allons exposer dans la suite de ce [Chapitre 2](#) les résultats concernant les travaux de fonctionnalisation en continu de nanocristaux de cérine en eau et en éthanol supercritique ainsi que ceux concernant le dépôt de couches minces de cérine sur supports de YSZ en CO<sub>2</sub> supercritique.

## II. Synthèse de nanopoudres de $\text{CeO}_2$ en milieux fluides supercritiques

Cette partie est consacrée à la synthèse de nanocristaux de cérine (pure et dopée) en milieux fluides supercritiques. L'objectif de cette étude est la synthèse et la fonctionnalisation de nanoparticules de cérine de taille et morphologie contrôlées par une méthode rapide et facile à mettre en œuvre en milieux éthanol/eau supercritiques. Du point de vue de l'application, les nanopoudres présentent des propriétés de conductivité intéressantes (voir [Chapitre 2.1](#)) or la synthèse de tels objets implique souvent de nombreuses étapes et de longs temps de réaction (voir [Chapitre 2.2 partie I](#)). Rappelons que le contrôle des plans cristallographiques exposés en surface des nanocristaux joue sur la réactivité et les propriétés catalytiques de la cérine. A ce titre il est avantageux de pouvoir stabiliser en surface les plans de type {100} et {110}, de plus haute énergie que le plan {111} habituellement exposé en surface. De telles poudres pourraient donc présenter une réactivité et une conductivité ionique exacerbée ce qui leur conférerait un intérêt indéniable en tant qu'intercouche ou électrolyte pour SOFC. D'un point de vue plus fondamental, nous avons poussé plus loin l'investigation des milieux éthanol/eau supercritiques pour l'élaboration d'oxydes et développé une nouvelle approche concernant la fonctionnalisation en continu de nanocristaux en milieux supercritiques. Dans un premier temps, les résultats de la synthèse de nanoparticules de cérine en milieux supercritiques sont présentés. Dans un deuxième temps, la fonctionnalisation en continu des nanoparticules de cérine par divers ligands organiques est discutée ; l'influence de ceux-ci sur la taille et la morphologie des particules est détaillée.

Le protocole expérimental adopté est le même que pour la synthèse de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ainsi que décrit au [Chapitre 1.1](#). La synthèse se fait en mode continu. La solution de précurseur (ainsi que le fonctionnalisant le cas échéant) sont injectés à partir d'une unique solution dans un réacteur de 6 mètres de long (volume total de 8,2 ml). La synthèse de nanoparticules de cérine en milieu supercritique va être exposée avec une attention particulière pour deux paramètres expérimentaux : la nature du solvant (éthanol, eau ou le mélange éthanol/eau) et la nature du précurseur (acétate, nitrate ou ammonium nitrate).

Les analyses MET ont été conduites par Sonia Gomez et Mélanie Majimel au CREMEM ainsi que par Eric Gautron à l'IMN.

### 1. Réactivité des précurseurs de cérium

Les trois précurseurs de cérium utilisés sont l'acétate de cérium (III), le nitrate de cérium (III) et l'ammonium nitrate de cérium (IV) ([Tableau 2.2.1](#)).

Tableau 2.2.1 : Précurseurs de cérium utilisés pour la synthèse de cérine en milieu supercritique

Nom	Acétate de cérium	Nitrate de cérium	Ammonium nitrate de cérium
Formule	$Ce(CH_3COO)_3 \cdot 1,5H_2O$	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$
Degré d'oxydation de Ce	III	III	IV
Décomposition thermique en $CeO_2$	400-600 °C	≈ 240 °C	220-260 °C
Solubilité	Eau : 3,5 g.l <sup>-1</sup> (25 °C) Non soluble dans l'alcool	Eau : 2340 g.l <sup>-1</sup> (25 °C) Soluble dans l'alcool	Eau : 1410 g.l <sup>-1</sup> (25 °C) Soluble dans l'alcool
Commentaires	Peu soluble dans l'eau, non soluble dans l'éthanol	Environnement plus oxydant que l'acétate	Agent oxydant, libère le contre-ion $NH_4^+$ en solution

Ces précurseurs de cérium diffèrent d'abord par le degré d'oxydation du Ce et l'environnement plus ou moins oxydant associé à la nature des ligands. Ainsi les nitrates se décomposent dans l'eau supercritique en espèces oxydantes telles que  $NO_2$  et des radicaux  $OH^\bullet$ ,  $NH_2^\bullet$  [174] favorisant l'obtention d'un degré d'oxydation plus élevé qu'à partir de précurseurs métalliques acétates, par exemple [101]. Leur solubilité doit également être prise en considération ; pour l'acétate de cérium on se retrouve dans le cas précédemment évoqué pour la synthèse de  $Nd_2NiO_{4+\delta}$ , avec un précurseur insoluble dans l'éthanol rendant impossible la synthèse en éthanol pur alors qu'elle est possible avec le nitrate de cérium et l'ammonium nitrate de cérium, solubles indifféremment dans l'éthanol et dans l'eau. Enfin, le mécanisme de décomposition des précurseurs (et en particulier les espèces intermédiaires formées) peut différer et influencer fortement la morphologie des nanoparticules [133]. Leur décomposition thermique est précisée par les ATG issues de la littérature présentées à la Figure 2.2.24.

La décomposition thermique de l'acétate de cerium  $Ce(CH_3COO)_3 \cdot 1,5H_2O$  en  $CeO_2$  (Figure 2.2.24a) passe par la formation de 3 produits intermédiaires :  $Ce_2O(CH_3COO)_4$ ,  $Ce_2O_2(CH_3COO)_2$  et  $Ce_2O_2CO_3$  dont la formation entre 150 °C et 355 °C est quasiment simultanée. Cette dernière espèce est progressivement décomposée en oxyde  $CeO_2$  entre 400 et 600 °C. Le degré d'oxydation du cérium est +III dans tous ces composés, l'oxydation en  $Ce^{4+}$  se produisant uniquement lors de la dernière étape de décomposition de l'oxycarbonate en oxyde de 355 °C à 600 °C (la valence du Ce augmente progressivement à partir de 300 °C jusqu'à 540 °C où  $Ce^{4+}$  est largement majoritaire) [176].

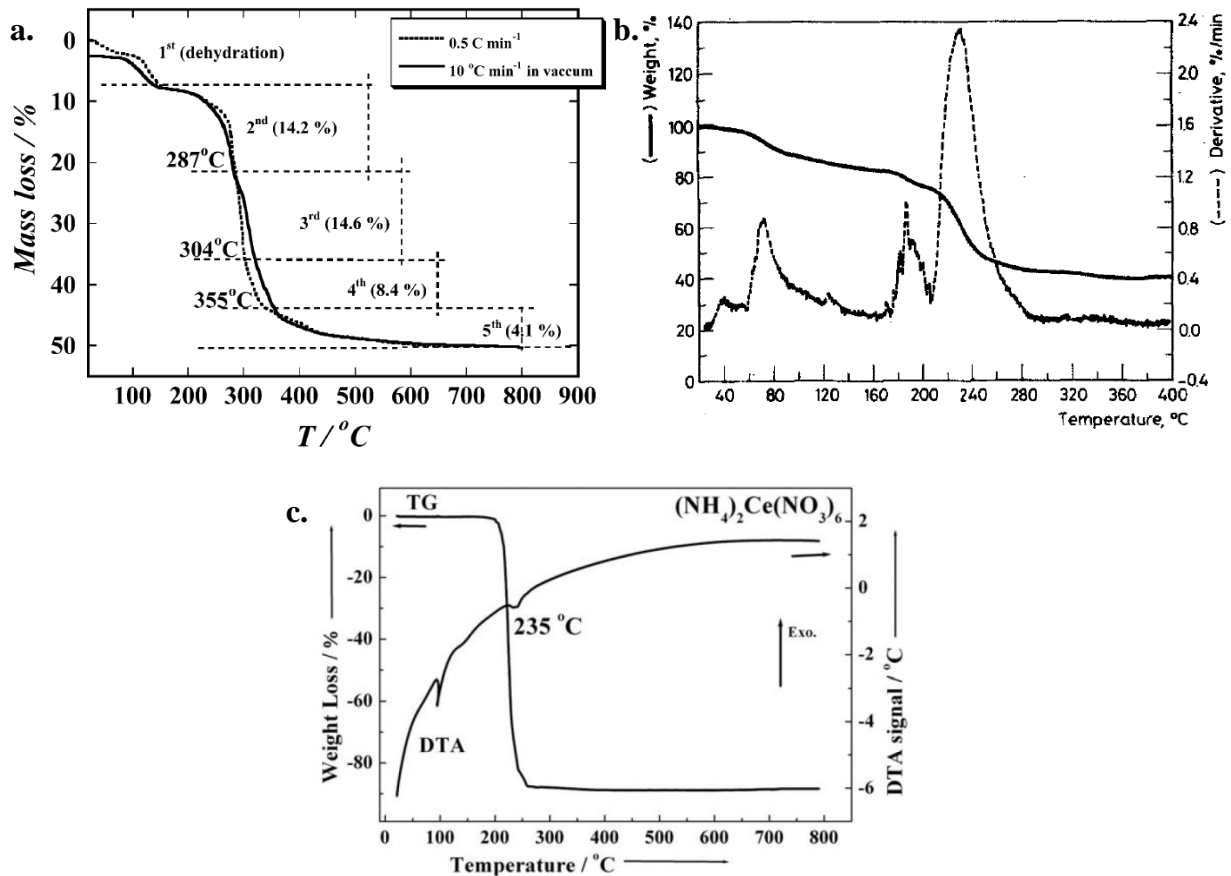


Figure 2.2.24 : ATG des précurseurs de cérium employés : a. acétate de cérium  $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  [176], ATG sous He ( $0,5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ) et sous vide ( $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ), b. nitrate de cérium  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , ATG sous Ar ( $3^\circ\text{C}/\text{min}$ ) [177], c. ammonium nitrate de cérium  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ , ATG/ATD sous air ( $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ) [151].

Le nitrate de cérium  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  se décompose en  $\text{CeO}_2$  autour de  $240 \text{ }^\circ\text{C}$  sans autre espèce intermédiaire que son homologue anhydre (Figure 2.2.24b) [177]. L'ammonium nitrate de cérium  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  se décompose de manière abrupte dans la même gamme de température ( $220\text{-}260 \text{ }^\circ\text{C}$ ) lors d'une forte réaction d'oxydo-réduction (Figure 2.2.24b) [151, 178].

Quelques synthèses de cérine dopée ont également été effectuées (à partir de précurseurs acétates). Suite à l'étude bibliographique présentée en Chapitre 2.1, nous avons choisi trois dopants : le gadolinium, l'yttrium et le néodyme. Pour l'application SOFC, le gadolinium mène généralement aux plus hautes valeurs de conductivité alors que l'yttrium et le néodyme ont été choisis par rapport aux matériaux d'électrolyte (YSZ) et de cathode ( $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ) utilisés.

Les résultats de la synthèse de nanoparticules de cérine en milieux supercritiques à partir de ces trois précurseurs sont exposés ci-dessous. Les synthèses sont présentées en fonction de la nature du solvant afin de mieux comprendre l'influence du milieu réactionnel (eau, éthanol et

mélange éthanol/eau) sur les caractéristiques des poudres. Les conditions expérimentales des synthèses effectuées sont présentées dans le [Tableau 2.2.2](#).

Tableau 2.2.2 : Conditions expérimentales de la synthèse de nanoparticules de cérine en milieux fluides supercritiques.

Solvant	Précurseur	Température pression	Type de morphologie	Taille moyenne
Eau	Acétates (Ce, Gd, Y, Nd)	250-500 °C 20-23 MPa	<b>Bâtonnets</b>	Diamètre : 20-400 nm Longueur : 0,5-6 µm
	Nitrate Ce	300-400 °C 20-23 MPa		Diamètre : 20-200 nm Longueur : 0,5-6 µm
	Ammonium nitrate Ce	400 °C 23 MPa	<b>Nanoparticules</b>	5 nm
Ethanol/eau 90/10	Acétates (Ce, Gd, Y, Nd)	250-300 °C 20 MPa	<b>Cubes / octaèdres {100} et {110}</b>	5 nm
Ethanol/eau 50/50	Acétate Ce	250 °C 20 MPa	<b>Bâtonnets et nanoparticules</b>	Diamètre : 50-150 nm Longueur : 0,5-1,5 µm et 5-10 nm
Ethanol	Ammonium nitrate Ce	300 °C 20 MPa	<b>Nano-pelotes {111}</b>	30-60 nm
	Nitrate Ce			

## 2. Synthèse dans l'eau

### 2.1. Influence de la nature du précurseur (micro-bâtonnets et nanoparticules)

Les clichés MET suivant montrent la morphologie des poudres typiquement observée en eau à partir de l'acétate de cérium ([Figure 2.2.25a-c](#)), du nitrate de cérium ([Figure 2.2.25d-f](#)) et de l'ammonium nitrate de cérium ([Figure 2.2.25g-i](#)).

Des micro-bâtonnets de 100-400 nm de diamètre et 0,5 à 6 µm de longueur en moyenne sont observés par MET pour la synthèse dans l'eau à partir de l'acétate et du nitrate de cérium ([Figure 2.2.25a-f](#)). On voit nettement sur les clichés que les bâtonnets sont formés par agrégation de bâtonnets « élémentaires » de longueur micrométrique dont le diamètre est d'environ 20 nm ([Figure 2.2.25b](#)). Quelques nanoparticules sont également visibles, entre les bâtonnets ou à leur surface. La surface spécifique des poudres est estimée par mesure BET à environ 40 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

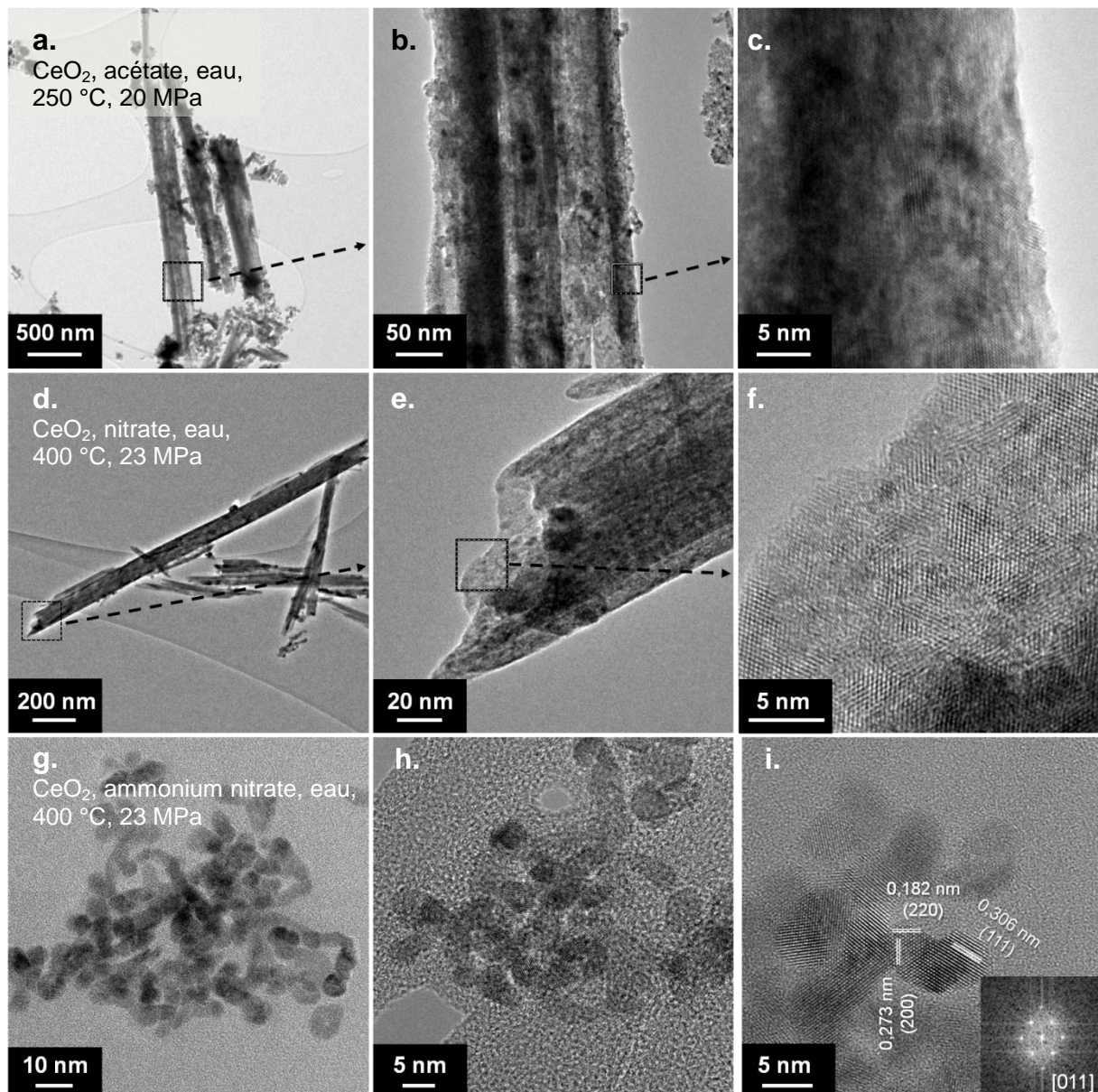


Figure 2.2.25 : Clichés MET et MET-HR de nanocristaux de cérine synthésés en eau à partir de différents précurseurs de cérium, a-c. acétate de cérium, 250 °C, 20 MPa, d-f. nitrate de cérium, 400 °C, 23 MPa, g-i. ammonium nitrate de cérium, 400 °C, 23 MPa (insert en i. transformée de Fourier correspondante en axe de zone [011]).

Des nanoparticules légèrement agrégées de  $5 \pm 2$  nm (Figure 2.2.25g-i) ont été obtenues à partir de la réaction de l'ammonium nitrate de cérium. En fait, chaque nanoparticule est monocristalline (la taille de particules déduite du MET étant identique à la taille de grains moyenne estimée à 5 nm à partir des DRX), on peut donc parler de nanocristaux. De plus ces nanocristaux partagent une même orientation cristalline (axe de zone [011]) et présentent une surface spécifique extrêmement élevée de  $198 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .



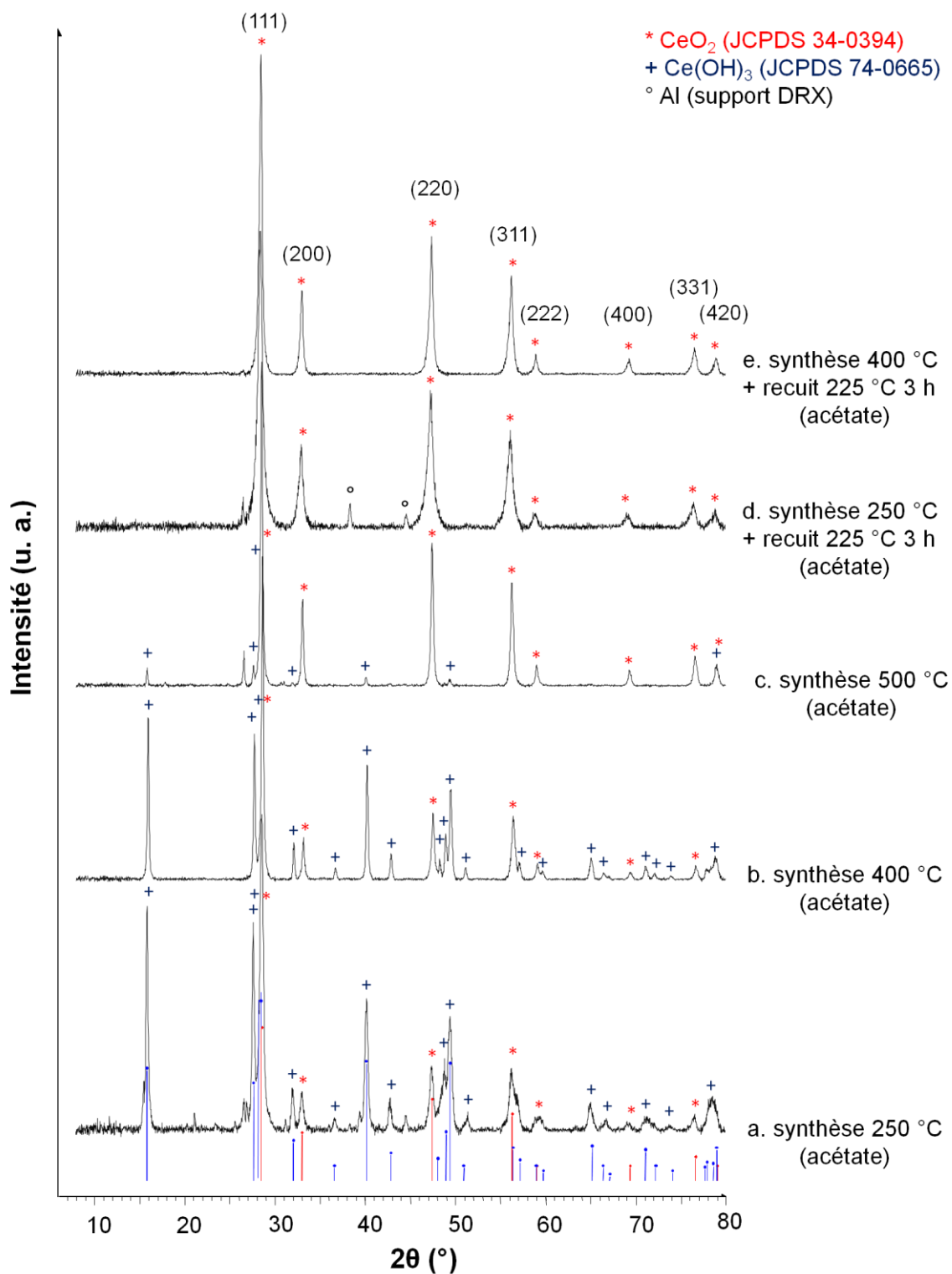


Figure 2.2.26 : DRX des poudres synthétisées dans l'eau à partir de l'acétate de cérium à différentes températures: a. 250 °C, 20 MPa, b. 400 °C, 23 MPa, c. 500 °C, 23 MPa, d. recuit de la poudre a. et e. recuit de la poudre b.

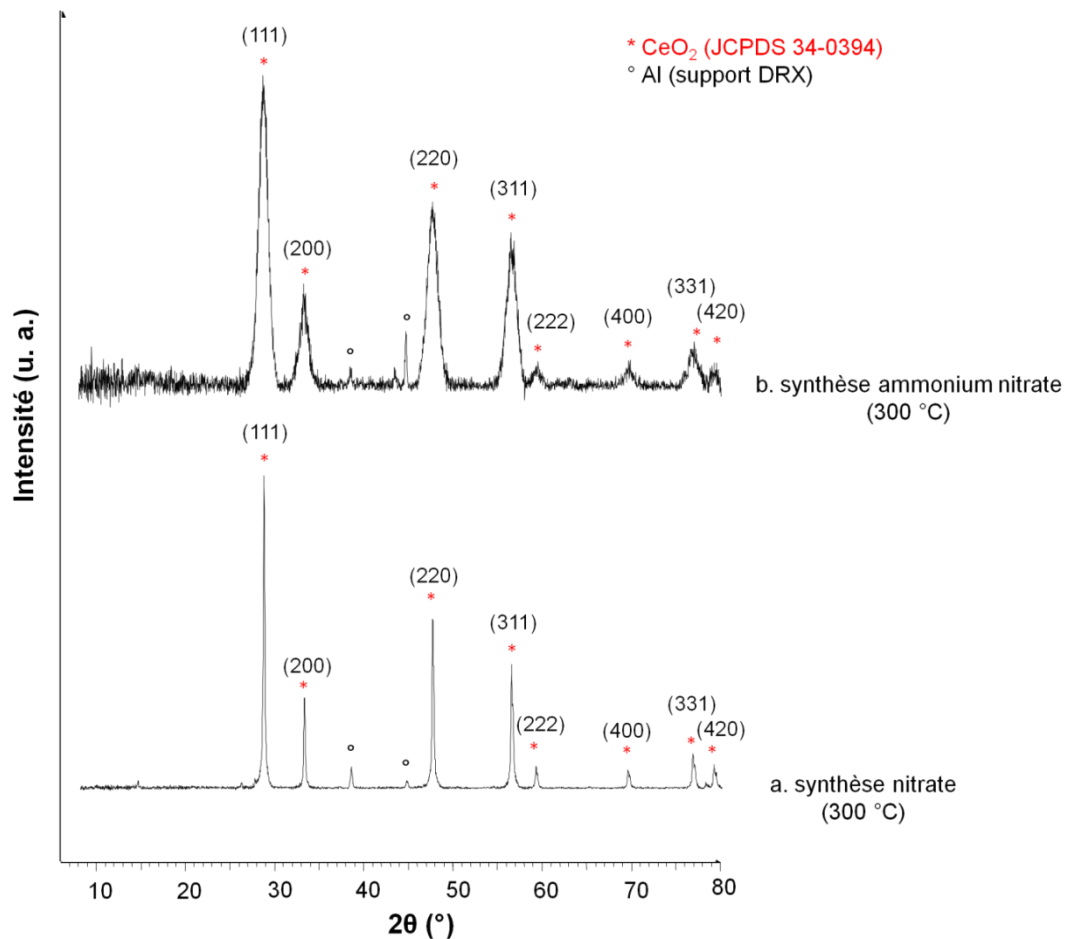


Figure 2.2.27 : DRX des poudres synthétisées dans l'eau à 300 °C et 20 MPa à partir du nitrate de cérium (a.) et de l'ammonium nitrate de cérium à (b.)

Les analyses par DRX des poudres synthétisées dans l'eau sont présentées en [Figure 2.2.26](#) et [Figure 2.2.27](#). L'influence de la température de synthèse a été étudiée ; pour une température de réaction supérieure à la température critique de l'eau (374,1 °C), la pression est ajustée à 23 MPa (au-delà de la pression critique de l'eau de 22,1 MPa) afin de se placer dans le domaine supercritique. La synthèse en eau à basse température (250-400 °C) à partir de l'acétate de cérium conduit à un mélange d'hydroxyde et d'oxyde de cérium ([Figure 2.2.26a et b](#)). Un court recuit sous air à 225 °C (3 h) permet d'obtenir la phase CeO<sub>2</sub> pure ([Figure 2.2.26d et e](#)). La taille de grains de CeO<sub>2</sub> est estimée à 10 nm avant recuit puis 14 nm et 23 nm après recuit des poudres synthétisées à 250 °C et 400 °C respectivement. Pour une température de réaction de 500 °C, CeO<sub>2</sub> devient la phase largement majoritaire ; la taille de grain est alors de 30 nm ([Figure 2.2.26c](#)).

Dans le cas du nitrate et de l'ammonium nitrate de cérium, CeO<sub>2</sub> est la phase pure que ce soit pour une température de synthèse de 300 °C ou 400 °C ([Figure 2.2.27a et b](#)). Dans le cas du nitrate, l'affinement des pics de diffraction indique des tailles de grains plus élevées que pour le précurseur acétate, de 39 nm et 41 nm pour les synthèses à 300 °C et 400 °C

respectivement. Au contraire, les pics très larges indiquent dans le cas de l'ammonium nitrate une faible taille de grains (5 nm) en accord avec les observations MET.

Les diffractogrammes RX correspondant aux bâtonnets formés à partir des précurseurs acétates et nitrates ne présentent aucun signe d'anisotropie (les intensités relatives des pics de diffraction de la cérine étant identiques à celles de la fiche de référence). Ce résultat suggère que les bâtonnets « primaires » sont en fait constitués de nanoparticules, ces bâtonnets étant ensuite agglomérés entre eux pour former des bâtonnets de diamètre plus important.

## 2.2. Elaboration de cérine dopée

Des synthèses de cérine dopée Gd (GDC), Y (YDC) et Nd (NDC) ont été effectuées à partir des précurseurs acétates correspondants. Les résultats ne dépendent pas de la nature du dopant. Ainsi pour des raisons de concision seuls les résultats concernant GDC sont présentés. Le taux de dopant introduit varie entre 10 et 20% molaire.

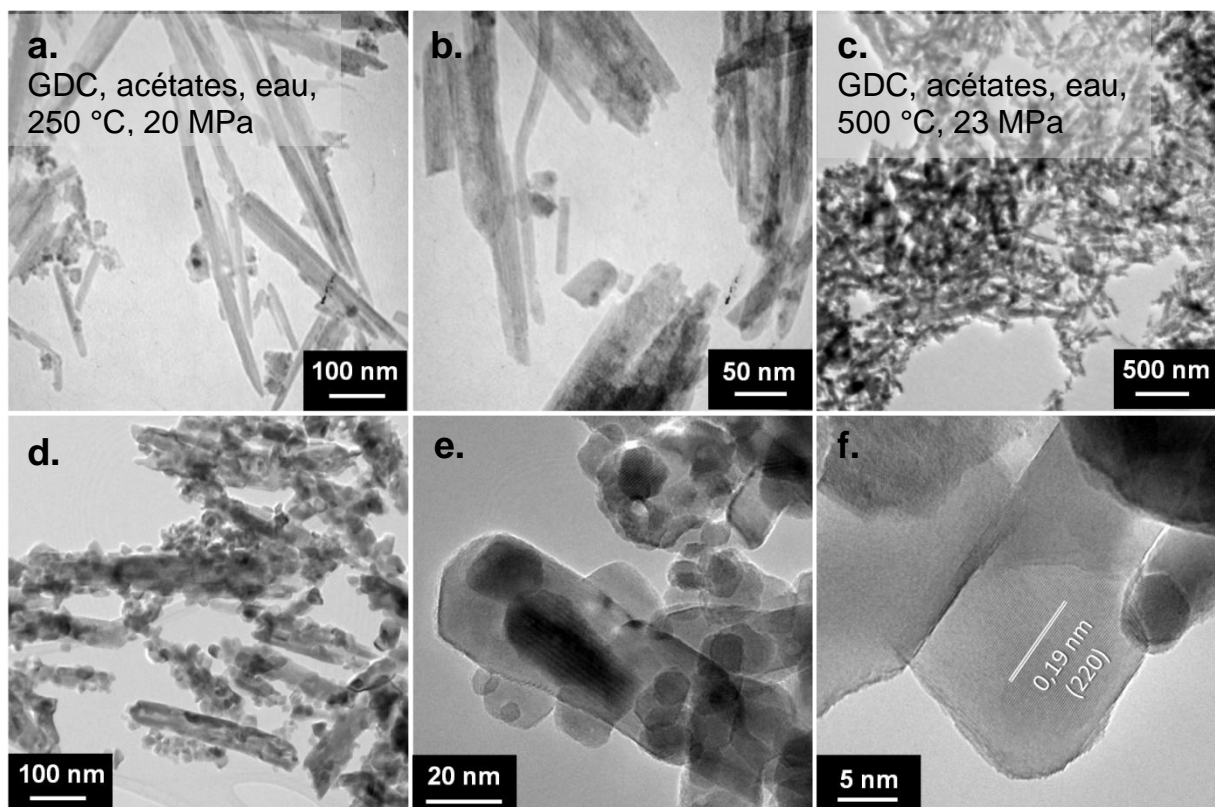


Figure 2.2.28 : Clichés MET de bâtonnets de cérine dopée  $Ce_{1-x}Gd_xO_{1-x/2}$  synthétisés dans l'eau à partir des acétates de Ce et Gd à 250 °C, 20 MPa (a. et b.) et 500 °C, 23 MPa (c.-f.).

La [Figure 2.2.28](#) présente la morphologie de poudres de GDC synthétisées à partir de l'acétate de cérium et de 10% molaire d'acétate de gadolinium, à 250 °C et 500 °C. On remarque que le dopage modifie peu la morphologie des poudres synthétisées à température

modérée (250 °C, 20 MPa, domaine sous-critique) ; on distingue nettement les nano-bâtonnets accolés les uns aux autres (Figure 2.2.28a et b). A haute température (500 °C, 23 MPa, domaine supercritique), la proportion de nanoparticules (d'une taille de 10 nm environ) parfois observées en surfaces des bâtonnets devient plus significative et la longueur des bâtonnets est plus faible (inférieure à 500 nm) (Figure 2.2.28c-f).

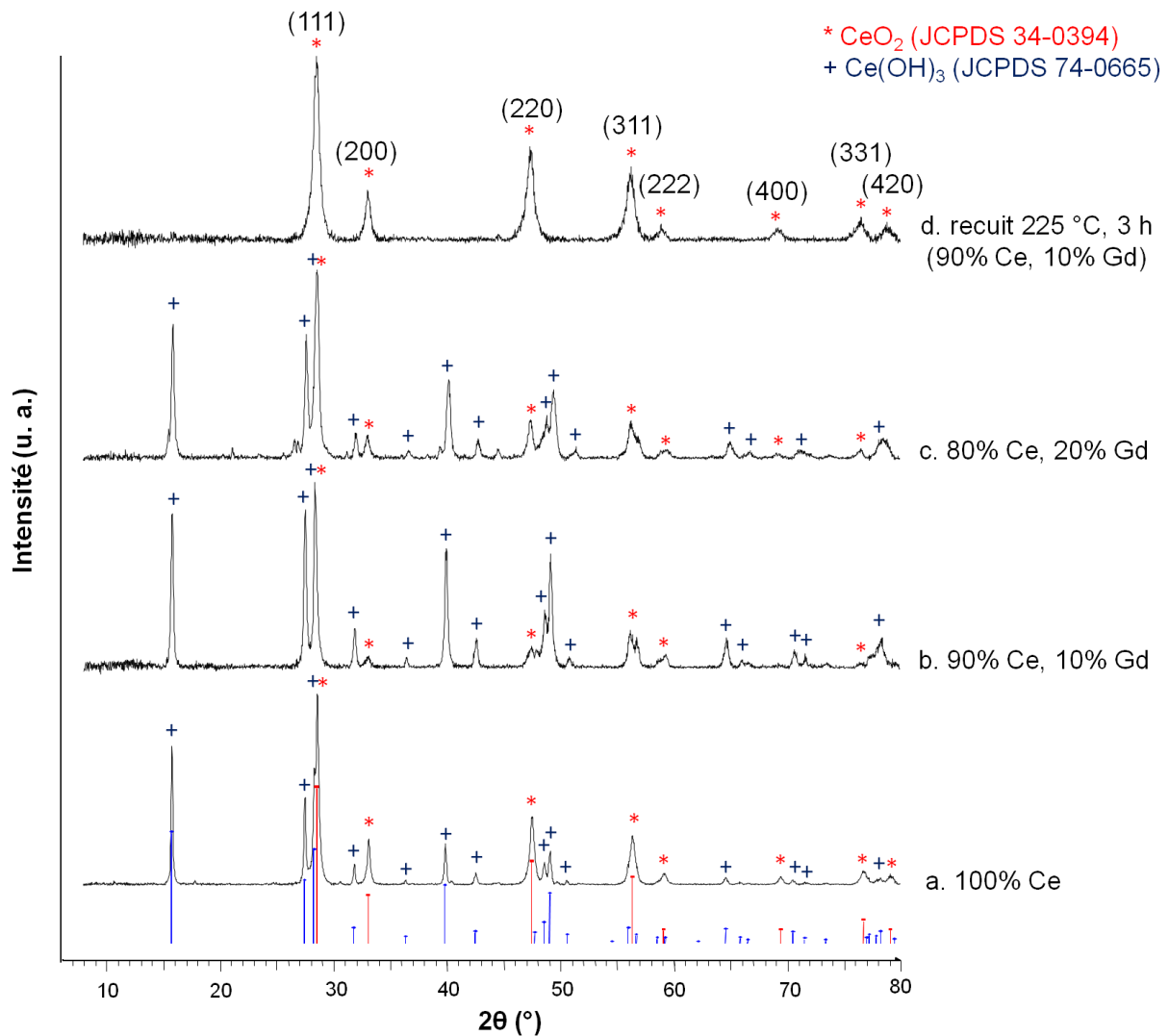


Figure 2.2.29 : a.-c. DRX des poudres synthétisées en eau à 250 °C et 20 MPa avec différents rapports molaires acétate de cérium/acétate de gadolinium : a. 100% Ce, b. 90% Ce, 10% Gd, c. 80% Ce, 20% Gd, d. recuit à 225 °C, 3 h de la poudre b.

Les DRX correspondant à la synthèse de GDC à 250 °C sont regroupés en Figure 2.2.29. L'insertion de dopant ne modifie pas les phases formées ; de même que pour  $\text{CeO}_2$  on obtient à basse température un mélange de l'hydroxyde et de l'oxyde, la phase cérine étant cristallisée après recuit à 225 °C. Le taux de dopant a été évalué de manière semi-quantitative par EDX ; la répartition du dopant est homogène que ce soit sur les bâtonnets ou les nanoparticules et le taux de dopant détecté est d'environ 5% (pour une valeur de départ acétate Gd/acétate

Ce=0,1/0,9). Précisons qu'il est difficile de différencier par DRX sur poudres la cérine pure et la cérine dopée. En effet, le paramètre de maille est légèrement modifié par le dopage mais le faible taux de dopant inséré ainsi que la très faible taille de grains (entraînant une grande largeur de pics de diffraction) ne permettent pas de les distinguer. De plus l'éventuelle ségrégation du dopant A entrainerait la cristallisation de l'oxyde  $A_2O_3$  dont les pics de diffraction seraient difficilement différenciables de ceux de  $CeO_2$  ( $CeO_2$  (Fm-3m)  $a=5,4113 \text{ \AA}$ , 4 pics les plus intenses :  $d_{111}=3,123 \text{ \AA}$ ,  $d_{200}=2,706 \text{ \AA}$ ,  $d_{220}=1,913 \text{ \AA}$ ,  $d_{311}=1,632 \text{ \AA}$  ;  $Gd_2O_3$  (Ia-3)  $a=10,813 \text{ \AA}$ , 4 pics les plus intenses :  $d_{222}=3,122 \text{ \AA}$ ,  $d_{400}=2,704 \text{ \AA}$ ,  $d_{440}=1,912 \text{ \AA}$ ,  $d_{622}=1,630 \text{ \AA}$ ).

### 3. Synthèse dans l'éthanol et les mélanges éthanol/eau

Les synthèses à partir de l'acétate de cérium ont été effectuées en milieu éthanol/eau 90/10. Afin d'évaluer l'influence du rapport éthanol/eau, la synthèse é également été effectuée pour un rapport molaire 50/50. Pour les deux autres précurseurs (nitrate et ammonium nitrate), les synthèses ont été effectuées dans l'éthanol pur.

#### 3.1. Nanocubes (acétate de cérium)

Les premières synthèses ont été réalisées dans les conditions typiques développées pour la synthèse de  $Nd_2NiO_{4+\delta}$  :  $T=290 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p=20 \text{ MPa}$ ,  $[\text{acétate}]=10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ , mélange éthanol/eau 90/10. Par la suite la température de synthèse a été réduite à  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  sans influence notable sur les propriétés du matériau (morphologie, cristallinité, taille de grain).

Des nanoparticules de cérine de  $5\pm 2 \text{ nm}$  (taille estimée par comptage de 50 particules à partir d'un cliché MET) sont obtenues (Figure 2.2.30a et b). La phase  $CeO_2$  est obtenue pure sans aucun traitement thermique (taille moyenne de cristallites =  $5 \text{ nm}$ ). La majorité des nanocristaux de cérine est de forme cubique et expose les facettes  $\{100\}$  correspondant à des plans de haute énergie très réactifs (Figure 2.2.30b), certains cristaux ont une forme plus arrondie ou plus classique de polyèdre tronqué présentant les facettes  $\{111\}$  et  $\{110\}$  (Figure 2.2.30c). La faible taille de particules conduit à une surface spécifique élevée estimée à  $141 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . Le paramètre de maille de  $CeO_2$ , calculé à partir du DRX, est estimé à  $5,416 \text{ \AA}$ , en accord avec le paramètre de maille théorique :  $a=5,411 \text{ \AA}$ .

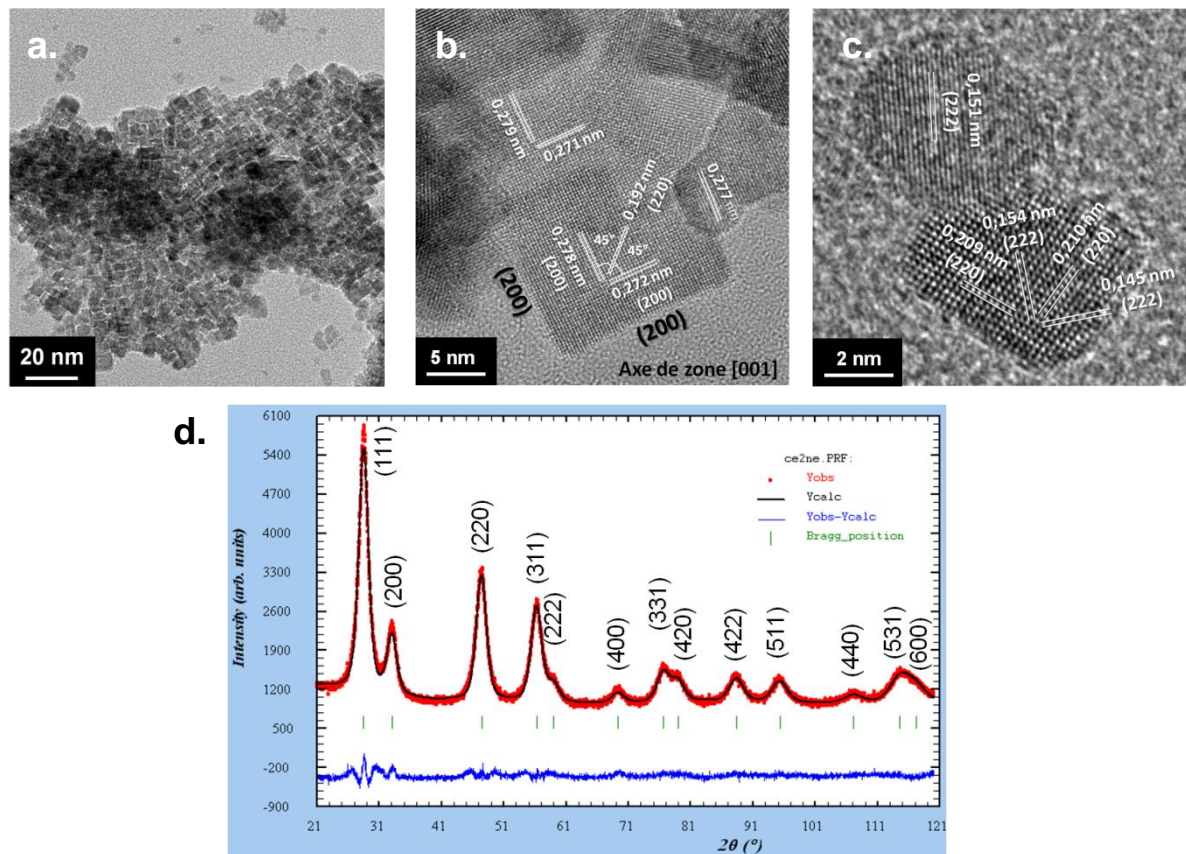


Figure 2.2.30 : a-c : Clichés MET et MET-HR de nanocristaux de cérine synthétisés en milieu éthanol/eau 90/10 (acétate de cérium, 290 °C, 20 MPa), d. DRX correspondant (paramètre de maille  $a=5,416$  Å, taille de cristallite  $D=5$  nm ( $\chi^2=1,56$ ,  $R_{wp}=9,97$ )).

**Cérine dopée.** L'ajout de dopant (10 à 20% molaire de Gd, Y ou Nd par rapport au cérium) ne modifie ni la morphologie (Figure 2.2.31a) ni la cristallinité des poudres (Figure 2.2.31b). La taille moyenne de particule est similaire (environ 5 nm), en accord avec la taille de grain de 5 nm estimée à partir de la DRX. Le taux de dopant dans le matériau final et l'homogénéité de la répartition ont été évalués par analyse chimique en MET en mode balayage (EDX-STEM) pour les échantillons dopés au gadolinium. La valeur moyenne de Gd détectée est de 5% molaire (pour un rapport initial Ce:Gd 90:10 dans la solution de précurseurs) mais la superposition des pics du Ce et Gd ainsi que le faible signal dû à la petite taille des objets analysés ne permettent pas une analyse quantitative fiable (Figure 2.2.31d). Cette analyse permet cependant de conclure qualitativement sur la répartition homogène du dopant au sein des nanocristaux ; aucune ségrégation n'est observée (Figure 2.2.31c-f). Des analyses élémentaires par ICP (après une étape en micro-ondes hydrothermal pour la dissolution des poudres) devraient permettre une analyse quantitative du dopage.

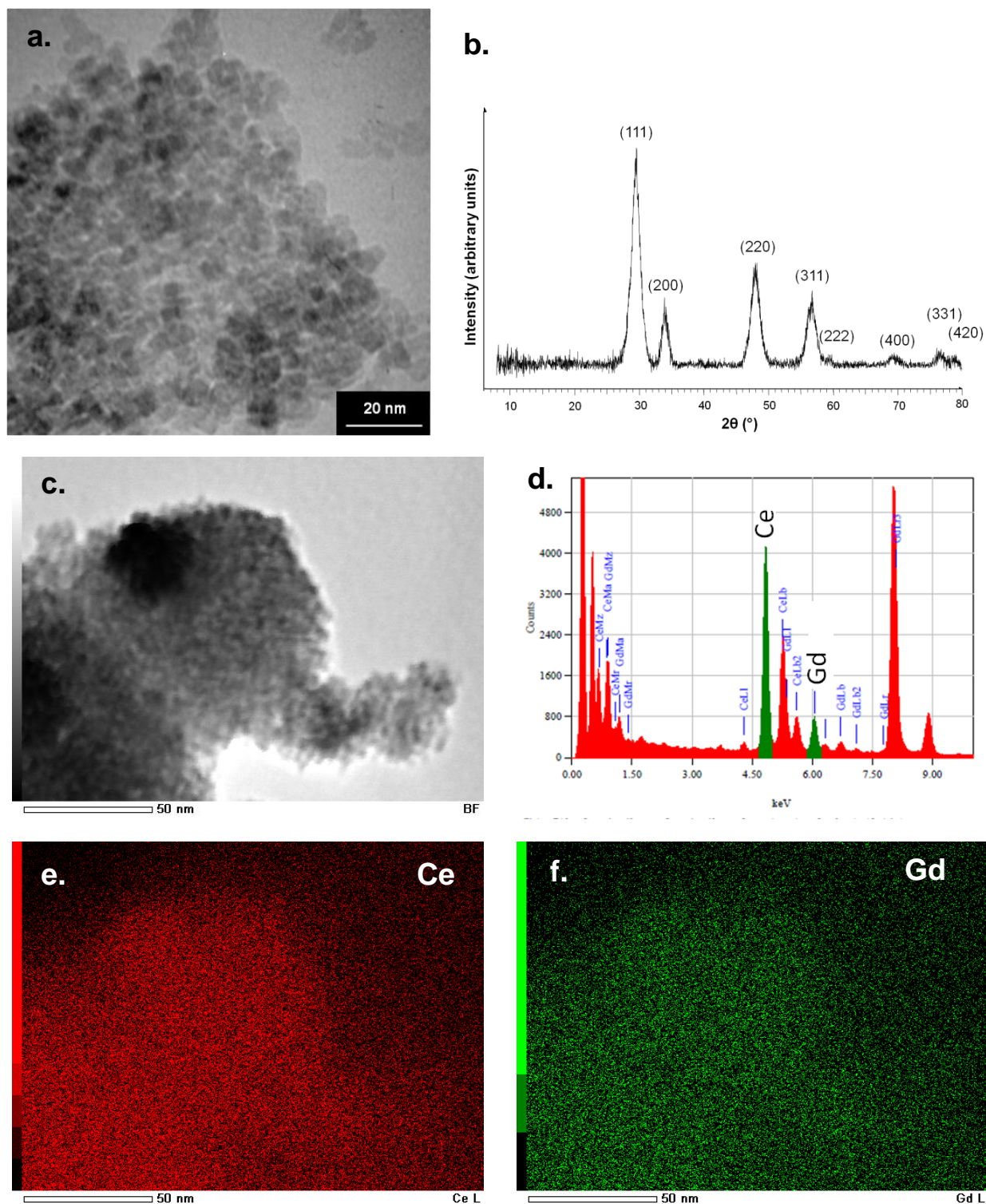


Figure 2.2.31 : a. Cliché MET, b. DRX, c., d., e. et f. analyse STEM de la poudre de  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$  synthétisée en milieu éthanol/eau 90/10 (acétate de cérium + acétate de gadolinium, 250 °C, 20 MPa).

### 3.2. Nanoparticules et micro-bâtonnets (acétate de cérium)

La synthèse en milieu éthanol/eau 50/50 montre la coexistence des deux types de morphologies observées dans l'eau et dans un milieu riche en éthanol (90/10) : des bâtonnets de 50-150 nm de diamètre et 0,5-1,5  $\mu\text{m}$  de longueur ainsi que des nanoparticules d'environ

5-10 nm (Figure 2.2.32). Si les nanocristaux (parfois de forme cubique) sont de taille similaire à ceux obtenus par la synthèse en milieu 90/10, la taille des bâtonnets est significativement réduite comparativement à la synthèse effectuée dans l'eau pure.

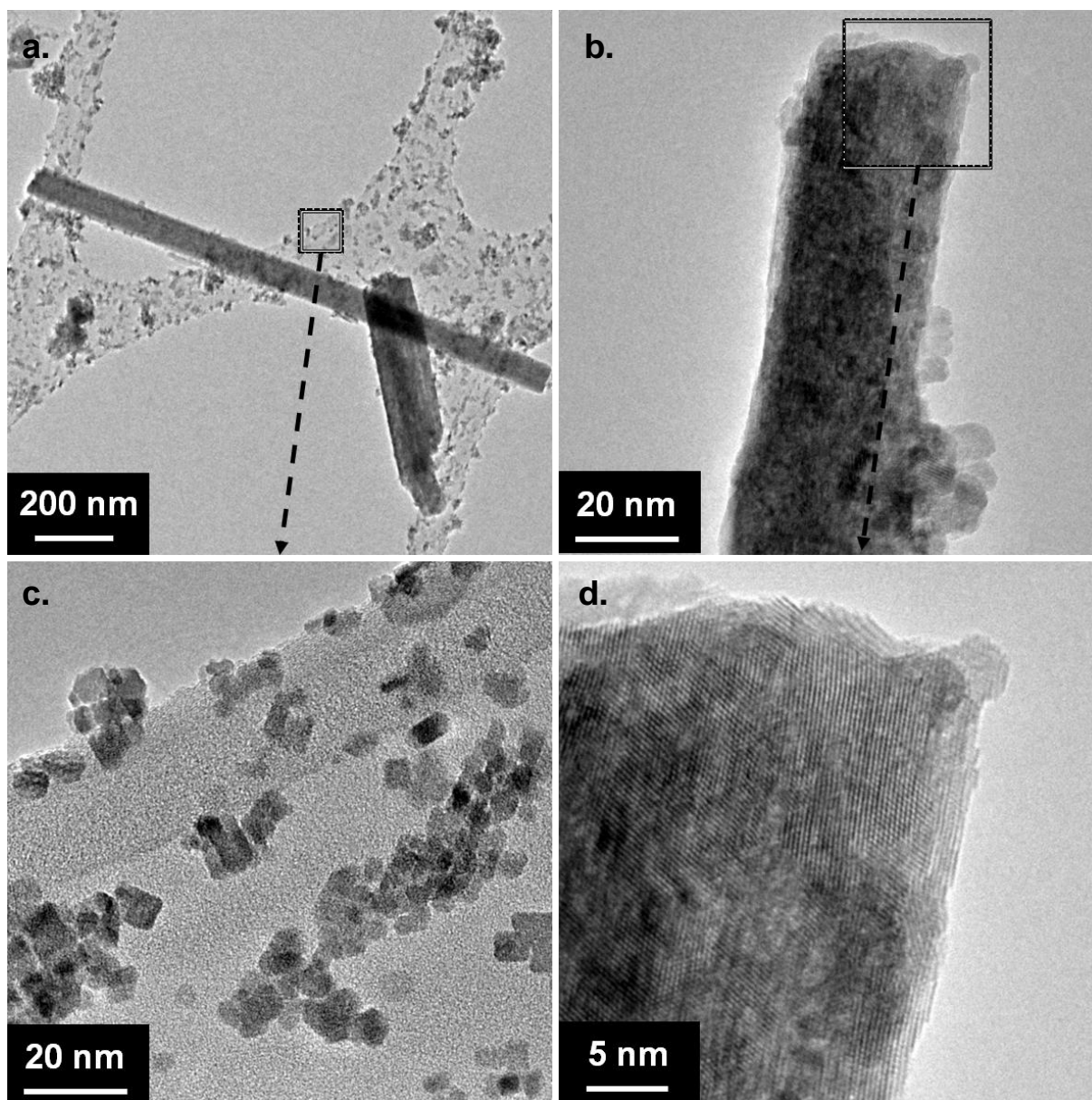


Figure 2.2.32 : Clichés MET et MET-HR de nanocristaux de cérine synthétisés en mélange éthanol/eau 50/50 (acétate de cérium, 250 °C, 20 MPa) : a. et b. clichés à faible grandissement montrant les deux types de morphologie, c. et e. zooms sur un nanobâtonnet et des nanoparticules à partir du cliché a., d et f. zooms successifs sur un nanobâtonnet à partir du cliché b.



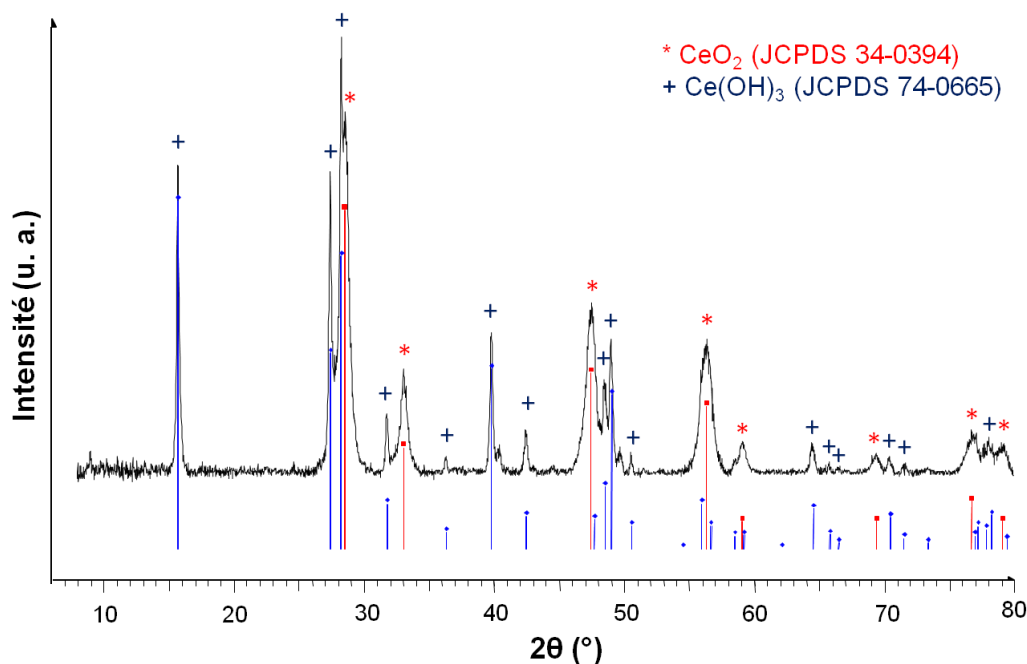


Figure 2.2.33 : DRX de la poudre obtenue en milieu éthanol/eau 50/50 à partir de l'acétate de cérium (250 °C, 20 MPa).

La diffraction des rayons X montre la coexistence des 2 phases CeO<sub>2</sub> et Ce(OH)<sub>3</sub> (comme pour la synthèse en eau) avec une taille de grain moyenne de CeO<sub>2</sub> estimée à environ 10 nm (Figure 2.2.33).

### 3.3. Nano-pelotes (nitrate et ammonium nitrate de cérium)

La cérine synthétisée en éthanol à partir du nitrate ou de l'ammonium nitrate de cérium se présente sous la forme de pelotes agglomérées de 50-100 nm de diamètre (Figure 2.2.34a et b) composées de nanocristaux agrégés de 2-3 nm (Figure 2.2.34c et d). La cérine obtenue est pure du point de vue de la DRX (Figure 2.2.35) sans aucun traitement thermique (taille de grains 5 nm) ; la surface spécifique de ces objets est importante, autour de 100 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> (95 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> à partir du nitrate et 102 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> pour l'ammonium nitrate).

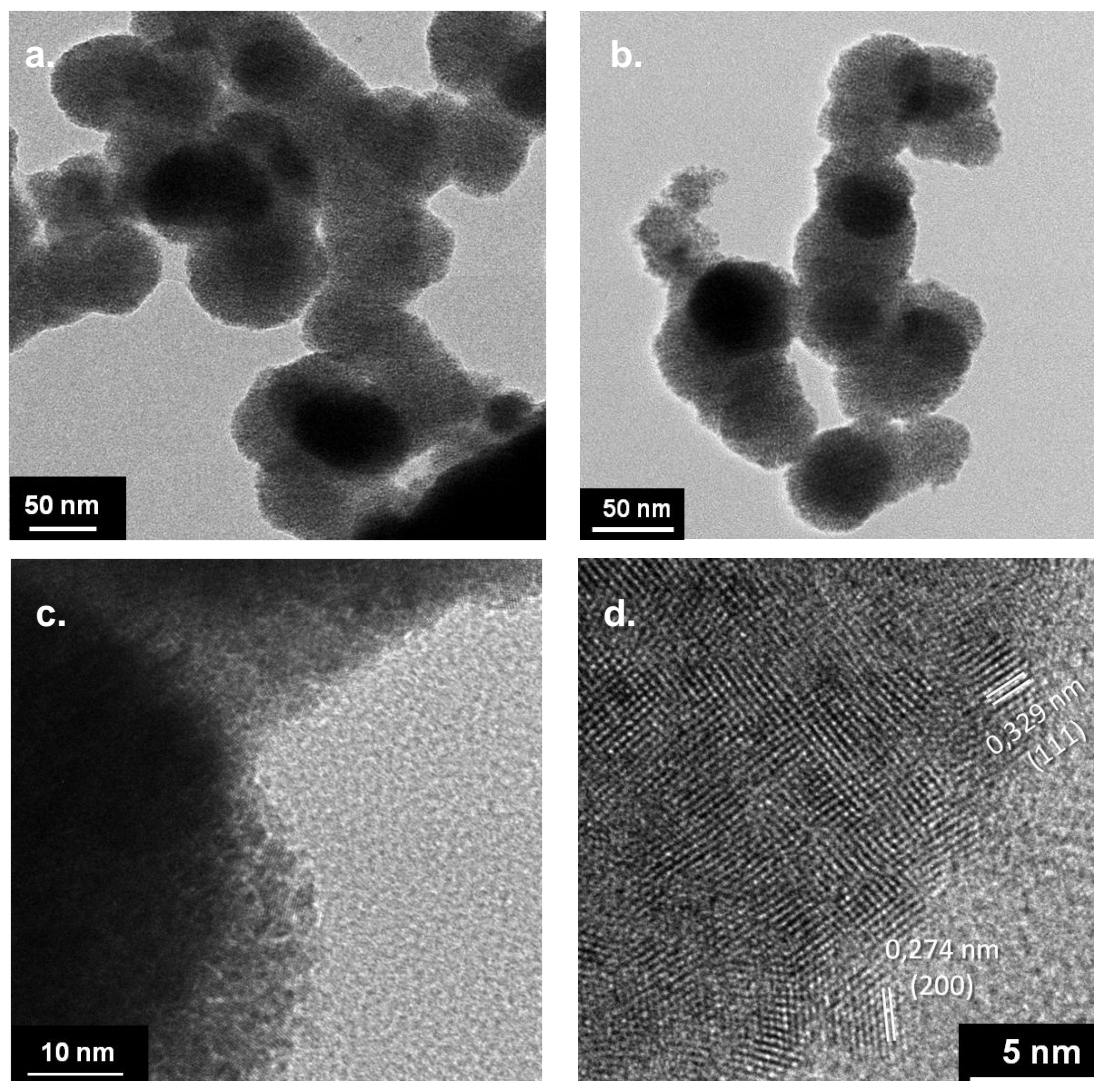


Figure 2.2.34 : Clichés MET et MET-HR de nanocristaux de cérine synthétisés en éthanol supercritique (300 °C, 20 MPa) à partir du nitrate de cérium (a., c. et d.) et de l'ammonium nitrate de cérium (b.).

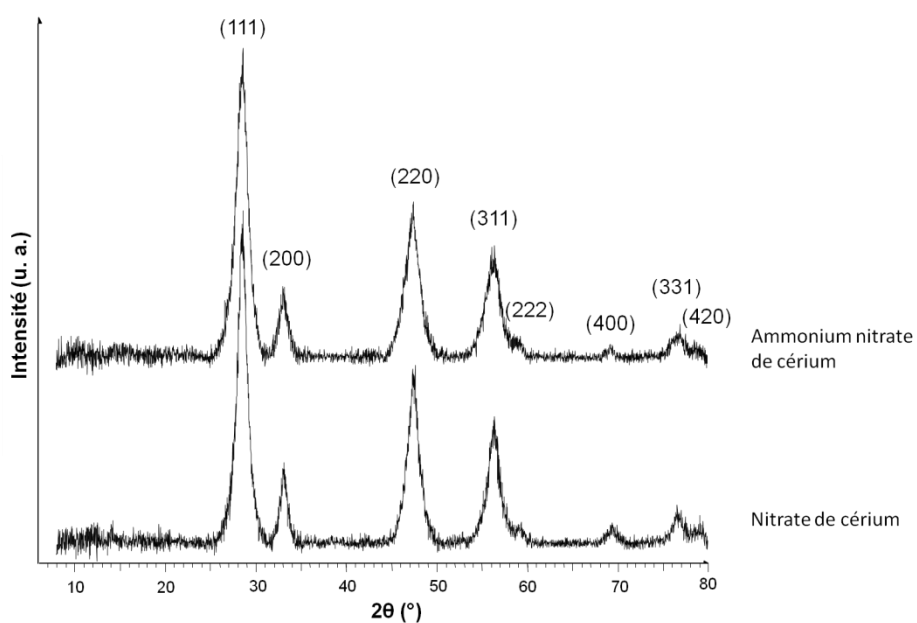


Figure 2.2.35 : DRX de  $\text{CeO}_2$  synthétisé en éthanol supercritique à partir du nitrate de cérium et de l'ammonium nitrate de cérium (300 °C, 20 MPa).

#### 4. Discussion

Les résultats présentés montrent la flexibilité du procédé de synthèse en continu en milieux fluides supercritiques. Ce procédé, appliqué à la synthèse de l'oxyde de cérium (pur et dopé), permet d'obtenir pour des temps de réaction de 1 à 2 min et des températures relativement faibles (250-500 °C) des nanoparticules cristallisées de céline de taille et morphologie contrôlées par le choix du solvant et du précurseur de cérium. Il est également possible de contrôler les types de plans exposés à la surface des cristaux (notamment les plans {100} et {110} extrêmement réactifs pour l'échange de l'oxygène ou la catalyse). Les quatre types de morphologies obtenues sont présentés en [Figure 2.2.36](#): micro-bâtonnets ([Figure 2.2.36a](#)), nanocristaux cubiques ([Figure 2.2.36b](#)), nanocristaux de forme allongée ([Figure 2.2.36c](#)) et nanopelotes ([Figure 2.2.36d](#)).

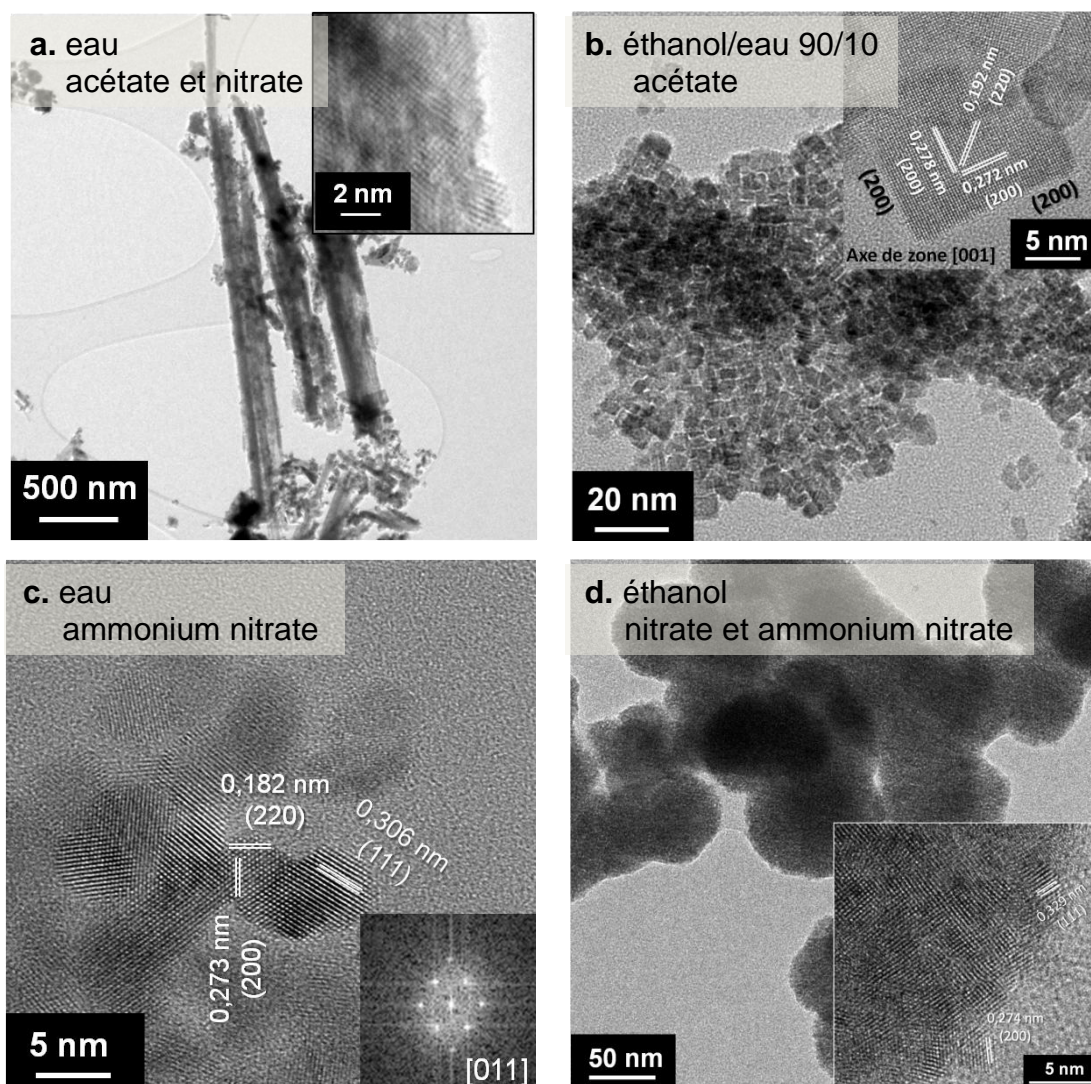


Figure 2.2.36 : Exemples des différentes morphologies de céline obtenues : a. micro-bâtonnets (eau, acétate de cérium, 250 °C, 20 MPa), b. nanocubes (éthanol/eau 90/10, acétate de cérium, 250 °C, 20 MPa), c. nanoparticules allongées (eau, ammonium nitrate de cérium, 400 °C, 23 MPa), d. pelotes nanométriques (éthanol, nitrate de cérium, 300 °C, 20 MPa).

**Synthèse dans l'eau.** Des micro-bâtonnets de  $\text{CeO}_2$  et  $\text{Ce}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_{2-x/2}$  ( $0 < x \leq 0,2$  et  $\text{A}=\text{Gd}, \text{Y}$  et  $\text{Nd}$ ) ont été produits par l'hydrolyse dans l'eau (sous-critique et supercritique) de l'acétate de cérium et du nitrate de cérium entre 250 °C et 500 °C (Figure 2.2.36a). La taille de grains moyenne de  $\text{CeO}_2$  est plus élevée pour le nitrate que pour l'acétate (41 nm avec le nitrate de cérium (400 °C, 23 MPa) et 30 nm avec l'acétate de cérium (500 °C, 23 MPa)). A partir de l'acétate de cérium, une température de 500 °C est nécessaire à la cristallisation de la phase  $\text{CeO}_2$  ; pour des températures inférieures, la déshydratation de l'hydroxyde est incomplète ce qui conduit à l'obtention d'un mélange de phases  $\text{CeO}_2$  et  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ . Cependant, un court traitement thermique de 3 h à 225 °C suffit à convertir l'hydroxyde en oxyde. Au contraire, à partir du nitrate et de l'ammonium nitrate de cérium, on obtient l'oxyde  $\text{CeO}_2$  quasi pur (au sens de la DRX) à une température de réaction de 300 °C, ce qui met en évidence une réaction plus rapide pour ces précurseurs. La décomposition thermique sous air de ces deux précurseurs est complète aux environs de 240 °C (à comparer avec plus de 400 °C pour l'acétate), la stabilité thermique des précurseurs joue donc un rôle sur la formation de l'oxyde.

La morphologie identique des poudres obtenues à partir de l'acétate et du nitrate s'explique par le mécanisme de la réaction hydrothermale. Les cristaux de  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  initialement formés par hydrolyse du précurseur de cérium sont anisotropes (en raison de la structure hexagonale de l'hydroxyde) et cette étape détermine la forme des cristaux de  $\text{CeO}_2$  obtenus après l'étape de déshydratation de l'hydroxyde [133] (qui a lieu en milieu supercritique pour une température de réaction suffisamment élevée ou par traitement thermique ultérieur). Les nano-bâtonnets, dont le diamètre est typiquement d'une vingtaine de nanomètres, sont vraisemblablement formés par l'agglomération de nanoparticules (la taille de grain moyenne est comprise entre 20 nm et 40 nm, aucune anisotropie n'est détectée par DRX), ces bâtonnets étant ensuite agglomérés entre eux pour former des structures de diamètre plus important. L'assemblage des bâtonnets se fait probablement selon la direction [110], les bâtonnets exposant les facettes de type {100} et {110} ; il est reporté dans la littérature que l'exposition en surface de ces plans de haute énergie confère aux nano-bâtonnets des propriétés catalytiques remarquables, surpassant celles des nanoparticules (avec les facettes {111}) présentant pourtant des surfaces spécifiques plus élevées [132, 133]. La surface spécifique des micro-bâtonnets est comprise entre 40 et 50  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Pour une synthèse à haute température (500 °C), la morphologie est modifiée ; la part de nanoparticules parfois observées en surface des bâtonnets devient nettement plus importante et la longueur des bâtonnets est plus faible.

La synthèse hydrothermale à partir de l'ammonium nitrate de cérium conduit quant à elle à une nouvelle morphologie ; des nanoparticules de cérine d'environ 5 nm (taille de grain moyenne 6 nm) sont synthétisées (Figure 2.2.36c). La surface spécifique de ces nanocristaux de cérine est beaucoup plus élevée que celle des bâtonnets, elle atteint  $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Dans l'eau, la nature du précurseur de cérium détermine sa cinétique d'hydrolyse et les espèces intermédiaires formées (dans le cas de l'ammonium nitrate de cérium, la variation de pH du milieu de même que la décomposition brutale du précurseur doivent également être prises en compte, l'espèce cristallisée pourrait être directement  $\text{CeO}_2$  au lieu de  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ ). La possible présence de groupements ammoniums en surface des cristaux de cérine pourrait empêcher leur agrégation et ainsi expliquer l'absence de bâtonnets en faveur de la synthèse de nanoparticules. Ce résultat confirme l'importance de la nature du précurseur, en particulier la spécificité de l'ammonium nitrate de cérium déjà soulignée par d'autres études [133, 151].

**Synthèse dans l'éthanol.** L'influence du solvant sur la morphologie des nanoparticules s'avère à nouveau décisive, comme démontré précédemment pour le matériau  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , au niveau de la morphologie et de la nature cristalline des particules (Chapitre 1.2). Le changement d'un milieu aqueux (réaction hydrothermale) vers un milieu riche en éthanol (mécanisme de décomposition thermique) entraîne une transition de la morphologie des micro-bâtonnets de 1 à 3  $\mu\text{m}$  de longueur vers des nanocristaux de cérine cubiques et polyédriques d'environ 5 nm (dans le cas du précurseur acétate, Figure 2.2.36b) ou des nanopelotes de cérine de 50-100 nm composées de nanocristaux agrégés de 2-3 nm (dans les cas des précurseurs nitrate et ammonium nitrate, Figure 2.2.36d).

L'analyse par MET-HR montre que les nanoparticules de  $\text{CeO}_2$  présentent des facettes de haute énergie de type  $\{100\}$  ce qui devrait leur conférer une réactivité accrue. La DRX montre que la cérine synthétisée à 250 °C dans l'éthanol (ou mélange éthanol/eau 90/10) est pure. La taille moyenne de grains de 5 nm est en accord avec la taille moyenne de particules. Les nanocubes présentent une surface spécifique élevée d'environ  $140 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et la surface spécifique des nano-pelotes est de l'ordre de  $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . La synthèse de cérine dopée ( $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ ,  $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ ,  $\text{Ce}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  et  $\text{Ce}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ ) en milieu éthanol/eau 90/10 à partir de précurseurs acétates n'entraîne pas de différences de morphologie ou de cristallinité des poudres obtenues. L'analyse par EDX-STEM montre l'homogénéité de la répartition du dopant. Il est remarquable d'obtenir une composition homogène à l'échelle nanométrique pour ce type de synthèse à basse température (250 °C) avec un temps de séjour

très court (de l'ordre de la minute) ; cela illustre l'intérêt de la germination homogène en conditions supercritiques.

La synthèse en milieu éthanol/eau 50/50 (à partir de l'acétate de cérium) entraîne la compétition des deux mécanismes réactionnels impliqués dans l'eau et dans les milieux riches en alcool aboutissant à la formation simultanée des deux types de morphologie obtenus précédemment, soit les micro-bâtonnets et les nanocubes. L'addition d'alcool dans le milieu réactionnel pourrait limiter l'agrégation des bâtonnets « primaires » ainsi que leur croissance cristalline entraînant de fait la diminution de la taille des bâtonnets.

Dans l'éthanol, l'importante différence de température de décomposition thermique pourrait expliquer le comportement différent de l'acétate de cérium par rapport au nitrate et à l'ammonium nitrate de cérium. En milieu alcoolique, une température de décomposition similaire et le fait que la présence des ions  $\text{NH}_4^+$  en solution n'influence pas la réaction peut expliquer les résultats semblables obtenus pour le nitrate et l'ammonium nitrate de cérium. L'éthanol pourrait également avoir une interaction différente avec les groupements acétates et les groupements nitrates. Une forte affinité des molécules d'éthanol avec les groupements acétates pourrait aboutir à la formation de liaisons en surface des nanocristaux de cérine fraîchement formés limitant leur agrégation. Cette liaison de surface pourrait se faire préférentiellement sur les plans cristallographiques de haute énergie {100} et pourrait être à l'origine de l'inhibition de la croissance selon la direction [100] au profit de la direction [111], aboutissant à la croissance orientée des nanocubes présentant en surface des plans cristallins de type {100} [141]. Une affinité plus faible de l'éthanol avec les groupements nitrate ne serait pas suffisante pour empêcher l'agglomération de nanocristaux de 2-3 nm mais limiterait toutefois l'étendue de cette agglomération par la formation de liaisons en surface entraînant la formation des nano-pelotes de 50 nm observées. Dans ces deux cas l'éthanol jouerait à la fois le rôle de solvant de la réaction et de fonctionnalisant des nanocristaux formés.

Le mécanisme de décomposition thermique initié en milieu riche en alcool aboutit à la germination et croissance de nanocristaux isotropes et quasi-monodisperses de  $\text{CeO}_2$  alors que le mécanisme hydrothermal initié dans l'eau entraîne la formation de cristaux anisotropes de  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  ensuite déshydratés en  $\text{CeO}_2$  et assemblés par organisation des nano-bâtonnets primaires. La température de réaction requise pour obtenir de la cérine cristallisée et pure est plus importante dans l'eau (400-500 °C) que dans l'éthanol (250 °C). Le choix du milieu réactionnel détermine d'abord le type de mécanisme réactionnel initié ce qui entraîne la

synthèse de particules de cérine présentant différentes tailles, morphologies et propriétés de surface (surface spécifique et orientation cristalline des plans en surface) ; la nature du précurseur joue également un rôle important quel que soit le solvant considéré (Figure 2.2.36).

## 5. Conclusion

Les types de microstructures obtenus par la synthèse en continu en milieux fluides supercritiques ont déjà été reportés dans la littérature, cependant les conditions expérimentales employées dans le cadre de nos travaux sont moins contraignantes et plus rapides.

Par exemple, la synthèse de nano-bâtonnets de cérine en eau supercritique en réacteur fermé en présence d'une base a déjà été reportée. La température et la quantité de base ou de tensio-actif déterminent la morphologie et le temps de réaction est assez long (10-24 h [132, 133, 157]).

La synthèse de nanocubes de cérine a aussi été récemment reportée par voie solvothermale [151, 159] et hydrothermale [141, 158], cependant ces voies nécessitent différentes étapes de préparation, de longs temps de réaction (24 h [158, 159]) ainsi que l'ajout de bases [141], d'oxydants [158] et de fonctionnalisants tels que l'hexadécylamine [159], l'acide oléique [151, 158] ou l'acide décanoïque [141] pour obtenir cette morphologie.

Enfin la synthèse de nanopelotes de cérine nécessite généralement des temps de réaction extrêmement longs (de 1 [142] à 3 jours [153]) et l'obtention de cette morphologie est conditionnée à l'emploi de fonctionnalisants tels que le trisodium citrate dihydraté [142] ou un liquide ionique [153] alors que des traitements thermiques sont nécessaires à l'élimination de ces produits et à la cristallisation de la cérine. L'obtention de cette morphologie a également été reporté en méthanol supercritique à 400 °C [171, 172].

Le travail présenté ici diffère par l'usage du montage continu induisant des temps de réaction très largement inférieurs (1-2 min). De plus, cette méthode de synthèse est extrêmement simple et synthétique, en une seule étape et ne nécessite pas d'additif (ni ajout de base, ni tensioactif). La cérine cristallisée est obtenue dans l'eau directement en fin de synthèse à 300 °C sans nécessiter une étape de traitement thermique (à 500 °C dans le cas de l'acétate). En plus des nano-bâtonnets classiquement obtenus par synthèse hydrothermale, des nanoparticules de cérine d'environ 5 nm de très grande surface spécifique sont synthétisées en eau supercritique à partir de l'ammonium nitrate de cérium. Nos travaux présentent également pour la première fois la synthèse en une seule étape, à basse température (250 °C) et pour un

temps de réaction très court, de nanocubes de cérine de haute surface spécifique en l'absence de tous additifs, tensio-actifs ou fonctionnalisants. Le rôle de l'éthanol ainsi que de la nature du précurseur de cérium sont déterminants pour l'obtention de cette nanostructure. En effet, la synthèse en éthanol supercritique à partir du nitrate ou de l'ammonium nitrate de cérium conduit à l'obtention de nano-pelotes de cérine, comme reporté également très récemment par Kim et al. pour une synthèse en méthanol supercritique à 400 °C à partir du nitrate de cérium avec un montage expérimental plus complexe avec 2 voies d'injection [171, 172].

### III. Fonctionnalisation des nanocristaux de cérine élaborés en milieu supercritique

L'étude bibliographique présentée en première partie de ce [Chapitre 2.2](#) a mis en évidence les fonctionnalisants les plus étudiés pour le contrôle de la morphologie de nanoparticules de cérine en solution et en milieux fluides supercritiques. A partir de ces travaux, nous avons sélectionné quatre agents de fonctionnalisation : l'acide décanoïque (acide caprique) [141, 171], l'acide oléique (acide cis-9-octadécénoïque) [147, 149, 151, 158, 172], l'acide 1,6-hexanedioïque (acide adipique) [173], et l'acide 6-aminohexanoïque (acide aminocaproïque). Les trois premiers agents fonctionnalisants ont été employés par différents auteurs pour la synthèse de nanoparticules de cérine en conditions solvo- ou hydrothermales, nous avons aussi choisi l'acide 6-aminohexanoïque sur la base de travaux sur l'élaboration de cérine mésoporeuse en présence d'un template polymère [179]. L'acide 1,6-hexanedioïque est un acide dicarboxylique pouvant se lier à deux nanocristaux et induire l'auto-organisation des nanocristaux. La [Figure 2.2.37](#) présente les formules chimiques des composés choisis.

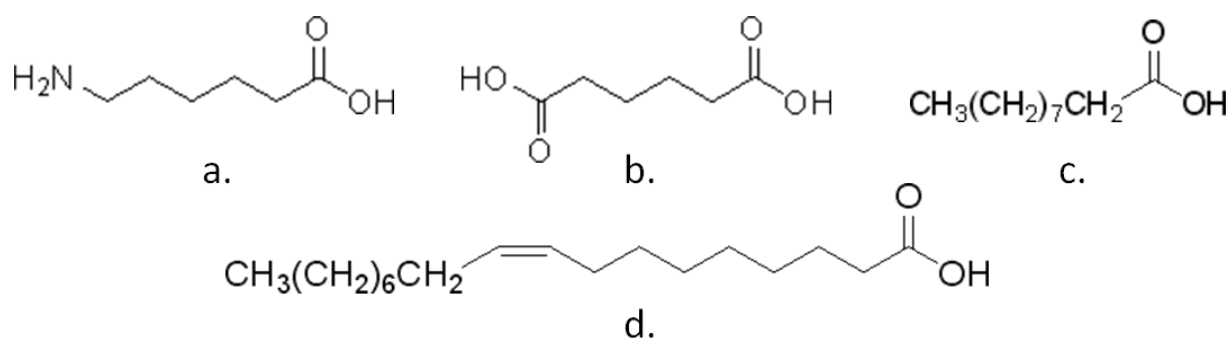


Figure 2.2.37 : Formules chimiques des ligands organiques sélectionnés pour la fonctionnalisation de nanocristaux de cérine en milieux fluides supercritiques : a. acide 6-aminohexanoïque, b. acide 1,6-hexanedioïque, c. acide décanoïque, d. acide oléique.

Dans un souci de simplicité, nous avons choisi d'effectuer les synthèses en mode continu en une seule voie, ce qui signifie que la solution injectée contient à la fois le précurseur de



cérium, le solvant de la réaction et le fonctionnalisant. La solubilité (ou miscibilité) du fonctionnalisant a donc conditionné le choix du solvant réactionnel. Les fonctionnalisants choisis diffèrent par la longueur de la chaîne carbonée ainsi que par la nature des fonctions organiques présentes en bout de chaîne (fonction amine, simple ou double fonction acide carboxylique). Plus la chaîne carbonée est longue, plus la solubilité dans l'eau diminue ; ainsi les acides décanoïque (C10) et oléique (C18) sont insolubles dans l'eau. Il faut également prendre en compte l'éventuelle décomposition du fonctionnalisant en milieu supercritique, même si peu de données sont disponibles. Cette décomposition va dépendre de la température de réaction, de la nature du solvant et du temps de séjour dans le réacteur.

Tableau 2.2.3 : Quelques propriétés des fonctionnalisants utilisés (données issues des fiches de sécurité des fournisseurs, sauf si noté différemment).

	<b>Acide 6-aminohexanoïque (C6)</b>	<b>Acide décanoïque (C10)</b>	<b>Acide 1,6-hexanedioïque (C6)</b>	<b>Acide oléique (C18)</b>
<b>Forme (CNPT)</b>	poudre	poudre	poudre	Liquide ( $T_f=13\text{ °C}$ )
<b>Solubilité / miscibilité</b>				
<b>Eau</b>	Oui (50 g/l)	Non (0,15 g/l)	Oui (14-18 g/l) [180]	Non
<b>Ethanol</b>	Oui	Oui	Oui (>150 g/l) [180]	Oui (> 100g/l)
<b>Températures de changement d'état</b>				
	Fusion/décomposition : 207 °C	Fusion : 31 °C Ebullition : 270 °C	Fusion : 152 °C Ebullition : 338 °C	Ebullition : 360 °C

Les synthèses ont été effectuées avec différents rapports molaires acide/cérium ( $ac/Ce=1, 6$  ou  $24$ ). Les études par DRX et MET-HR permettent d'observer les effets de la fonctionnalisation sur la cristallinité des poudres ainsi que sur l'organisation, la morphologie et la taille des cristaux de cérine. Des tests de dispersibilité ont été réalisés afin d'apprécier qualitativement l'efficacité de la fonctionnalisation à travers la mise en suspension des poudres dans divers solvants tels que le toluène, le cyclohexane ou le tétrahydrofurane (THF) ; l'adsorption en surface des agents fonctionnalisants entraînant la dispersibilité des poudres en solvants apolaires. Les fonctionnalisations réalisées en eau et en éthanol sont présentées dans le [Tableau 2.2.4](#).

Tableau 2.2.4 : Fonctionnalisation de nanoparticules de cérine en milieux fluides supercritiques et morphologies obtenues.

Solvant	Précurseur	Température pression	Fonctionnalisant – rapport molaire ac./Ce	Type de morphologie	Taille moyenne
Eau	Acétate Ce	500 °C 23 MPa	ac. 6-aminohexanoïque – 6-24	<b>Bâtonnets</b> <b>{100} et {110}</b>	Diamètre : 300-800 nm Longueur : 1-6 µm
	Nitrate Ce	500 °C 23 MPa	ac. 1,6-hexanedioïque – 6	<b>Cubes {100}</b>	50-200 nm
		300 °C 20 MPa	ac. 6-aminohexanoïque – 24	<b>Cubes / octaèdres</b> <b>{100} et {110}</b>	11 nm
Ethanol	Ammonium nitrate Ce	300 °C 20 MPa	ac. décanoïque – 24	<b>Nano-pelotes</b> <b>{111}</b>	50-100 nm
			ac. décanoïque – 1-6		
	Nitrate Ce	300 °C 20 MPa	ac. oléïque – 6	<b>Nanoparticules</b>	2 nm
			ac. décanoïque – 24		
			ac. oléïque – 24		

## 1. Etude de la fonctionnalisation dans l'eau

Les deux agents fonctionnalisants solubles dans l'eau (acide amino hexanoïque et hexanedioïque) ont été employés avec l'acétate et le nitrate de cérium. Rappelons que la synthèse à partir de ces deux précurseurs mène à l'obtention de micro-bâtonnets de cérine dans l'eau en l'absence de fonctionnalisant.

### 1.1. Nanocubes (acide 6-aminohexanoïque)

L'acide 6-aminohexanoïque a été employé avec le nitrate de cérium. Les résultats sont présentés en [Figure 2.2.38](#). La fonctionnalisation dans l'eau par l'acide 6-aminohexanoïque (ac./Ce=24) entraîne un changement drastique de la morphologie : au lieu des micro-bâtonnets, l'ajout d'acide amino hexanoïque (ac./Ce=24) induit la cristallisation de nanocristaux majoritairement cubiques mais aussi polyédriques ([Figure 2.2.38a, b et c](#)) dont la taille moyenne est évaluée à  $11 \pm 2$  nm (par comptage de 100 cristaux à partir des clichés MET). La DRX montre que la phase  $\text{CeO}_2$  est pure et que la taille de grains moyenne est de 14 nm ([Figure 2.2.38e](#)). Les nanocristaux, de taille homogène, présentent une forme d'auto-organisation ; ils sont parfois alignés les uns par rapport aux autres ([Figure 2.2.38a, b et c](#)) et

orientés selon la même direction cristallographique comme illustré par un cliché de diffraction électronique correspondant à une vingtaine de nanocristaux (Figure 2.2.38d, axe de zone [011]).

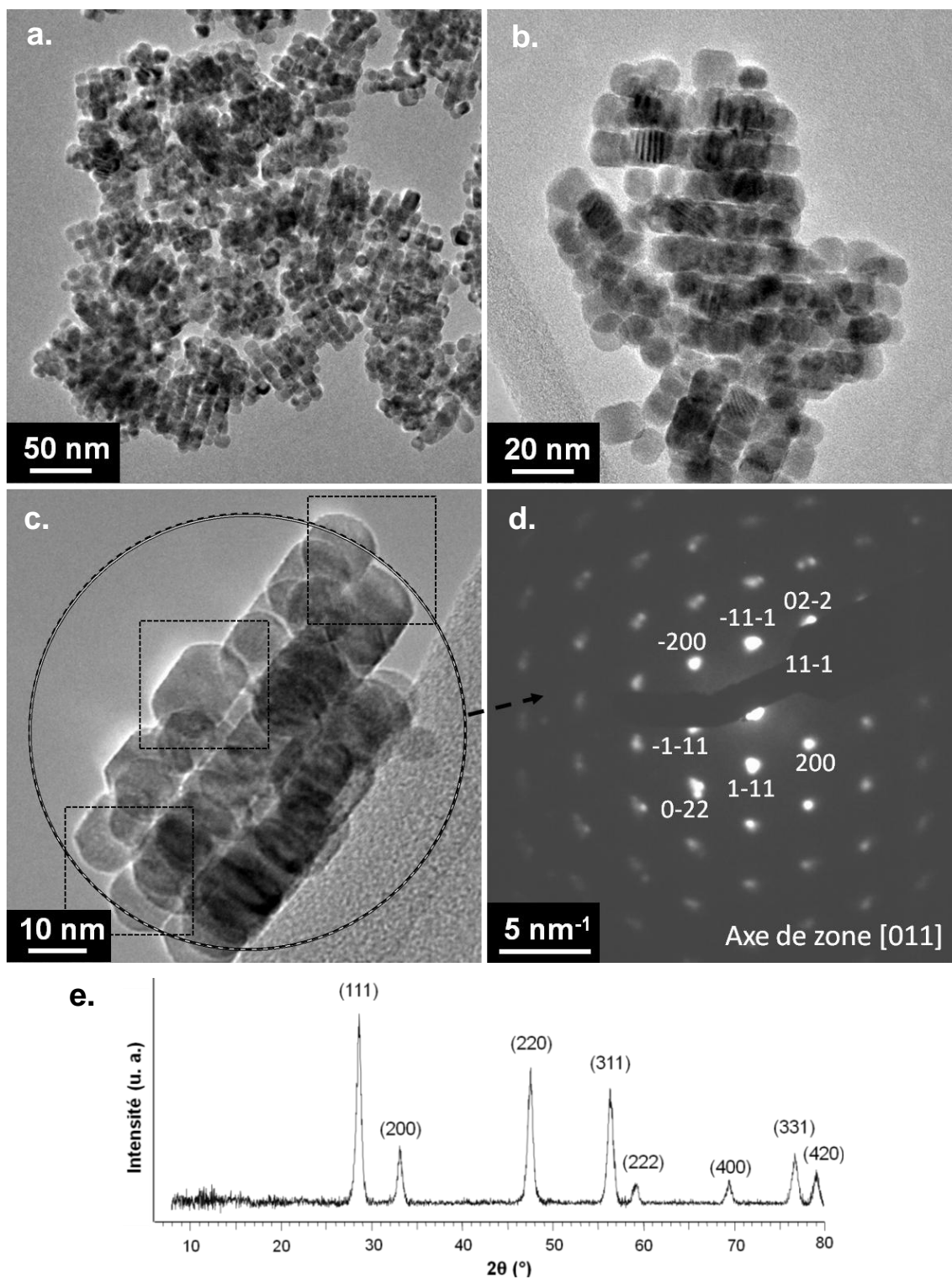


Figure 2.2.38 : a., b. et c. Clichés MET de nanocristaux de  $\text{CeO}_2$  synthétisés dans l'eau ( $300\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $20\text{ MPa}$ ) à partir du nitrate de cérium pour un rapport acide 6-aminohexanoïque/ $\text{Ce}$ =24, d. cliché de diffraction électronique correspondant à c., e. DRX sur poudre correspondant.

La Figure 2.2.39 montre plusieurs clichés MET-HR afin de mieux observer les franges de réseau, les clichés d-f. étant issus de la Figure 2.2.38c. Les nanocristaux de cérine présentent deux types de morphologie, une forme plutôt cubique (Figure 2.2.38a et b et Figure 2.2.39a et b) et des octaèdres tronqués (Figure 2.2.39c, d, e et f).

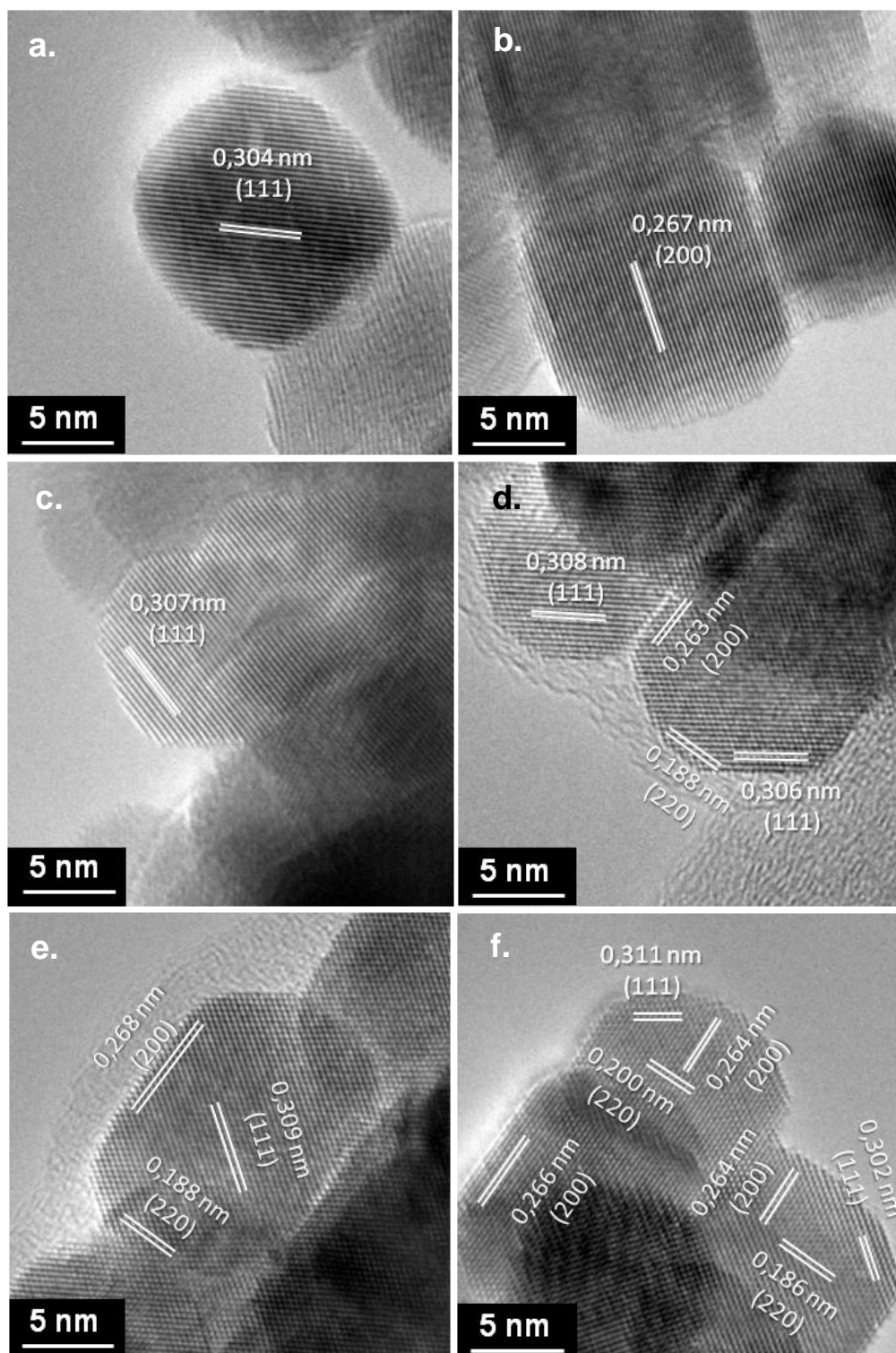


Figure 2.2.39 : Clichés MET-HR des nanocristaux de  $\text{CeO}_2$  synthétisés dans l'eau (300 °C, 20 MPa) à partir du nitrate de cérium en présence d'acide 6-aminohexanoïque (ac./Ce=24), a. et b. nanocristaux cubiques, c-f. nanocristaux en forme de polyèdre tronqué.

Les nanocristaux exposent préférentiellement les facettes {100} et {110} avec une proportion plus faible de facettes {111}, pourtant les plus favorisées énergétiquement. Les particules sont monocristallines et les franges de diffraction sont visibles d'une arête à l'autre du cristal. De plus, on observe sur tous les clichés de la Figure 2.2.39 (sauf en a) l'alignement parfait des nanocristaux indiqué par la continuité des plans cristallins entre un cristal et son voisin. Les nanocristaux sont alignés préférentiellement selon la direction [110] comme montré par les clichés MET-HR et le cliché de diffraction électronique dans l'axe de zone [011] (Figure 2.2.38d). Les faces partagées sont généralement les faces {110} et {100}. Enfin certains plans de très haute énergie tels que (131) sont parfois observés en surface des cristaux (Figure 2.2.40c).

Les trois clichés présentés en Figure 2.2.40 illustrent la transition d'un cristal en forme d'octaèdre tronqué (anisotrope) vers une forme cubique (isotrope). Ces trois cristaux de taille semblable correspondent à différentes étapes de croissance. La forme adoptée par les nanocristaux de cérine dépend essentiellement des vitesses de croissance relatives dans les directions [100] et [111] [139, 141].

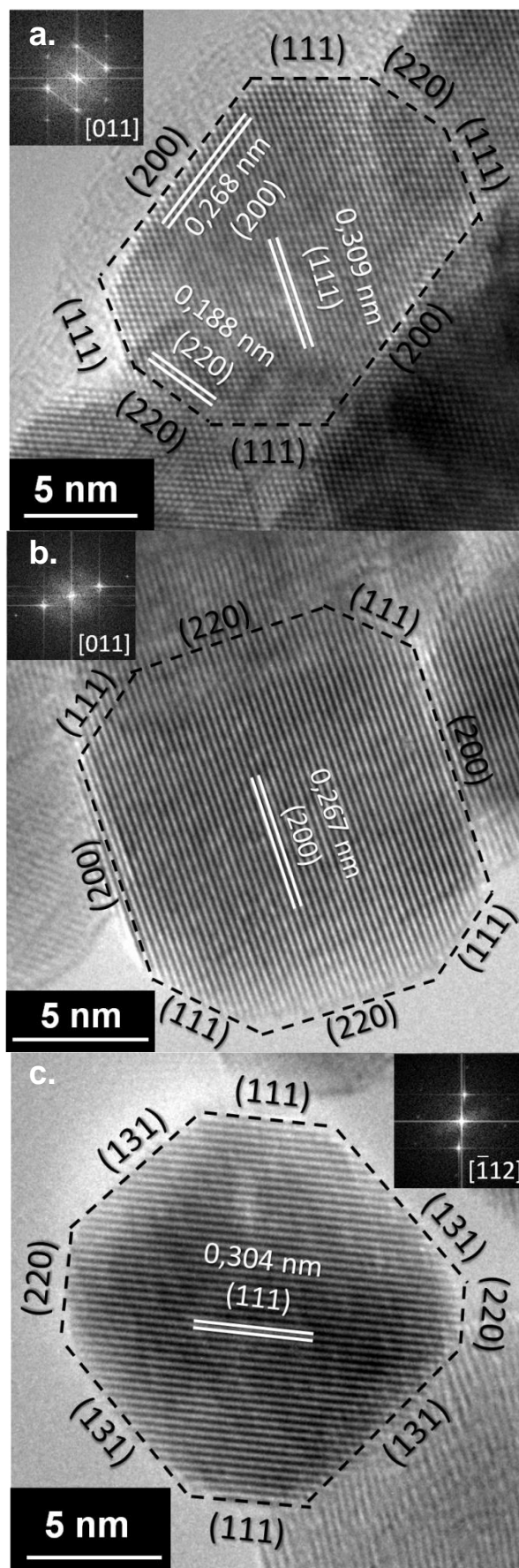


Figure 2.2.40 : indexation hkl des clichés e., b. et a. de la Figure 2.2.39.

Pour une vitesse de croissance réduite selon la direction [100], les cristaux de cérine passent d'une forme d'octaèdre (facettes {111}) à une forme d'octaèdre tronqué (facettes {111} et {100}) et enfin de cube (facettes {100}). Cette transition est généralement expliquée par l'adsorption préférentielle en surface d'un ligand sur les facettes {100} du germe initial (facettes de plus haute énergie de surface donc les moins stables et les plus réactives) ce qui limite la croissance selon la direction [100] en faveur de la direction [111] et aboutit à la prédominance de facettes de type {100} [141]. La croissance étant bloquée selon la direction [100] les nanocristaux adoptent une forme allongée selon la direction [110], les facettes {100} dominant encore plus nettement la surface du cristal (Figure 2.2.40a). La majorité des cristaux présentent une forme plus isotrope caractérisée par une croissance plus faible dans la direction [110] induisant une exposition quasi-équivalente des facettes {110} et {100} (et un nombre réduit de facettes {111}) (Figure 2.2.40b).

L'ajout d'acide 6-aminohexanoïque (ac./Ce=1-24) pendant la synthèse à partir de précurseurs acétates ne modifie pas de manière significative la cristallinité des poudres synthétisées dans l'eau à 500 °C, la cérine étant la phase largement majoritaire (traces de  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ ) et la taille de grain moyenne est de 30 nm (avec et sans fonctionnalisant). Les clichés de microscopie électronique à transmission montrent des bâtonnets de dimensions importantes (300-800 nm de diamètre, 1-6  $\mu\text{m}$  de longueur). L'ajout de l'acide 6-aminohexanoïque en eau supercritique à 500 °C ne modifie donc ni la cristallinité des poudres ni la morphologie adoptée (assemblage orienté de bâtonnets micrométriques).

### 1.2. Nanocubes (acide 1,6-hexanedioïque)

La fonctionnalisation par l'acide 1,6-hexanedioïque dans l'eau supercritique (500 °C, 23 MPa) avec le nitrate de cérium mène à un nouveau type de morphologie pour la cérine : des nanocubes de cérine de 50 à 200 nm de côté sont formés par auto-assemblage de nanocristaux (Figure 2.2.41a, b et c). Les clichés MET-HR (Figure 2.2.41d et e) ainsi que la diffraction électronique (Figure 2.2.41f) montrent que les cristaux de  $\text{CeO}_2$  de 25-30 nm assemblés en nano-cubes présentent une orientation préférentielle, exposant les plans de type {100} en surface.

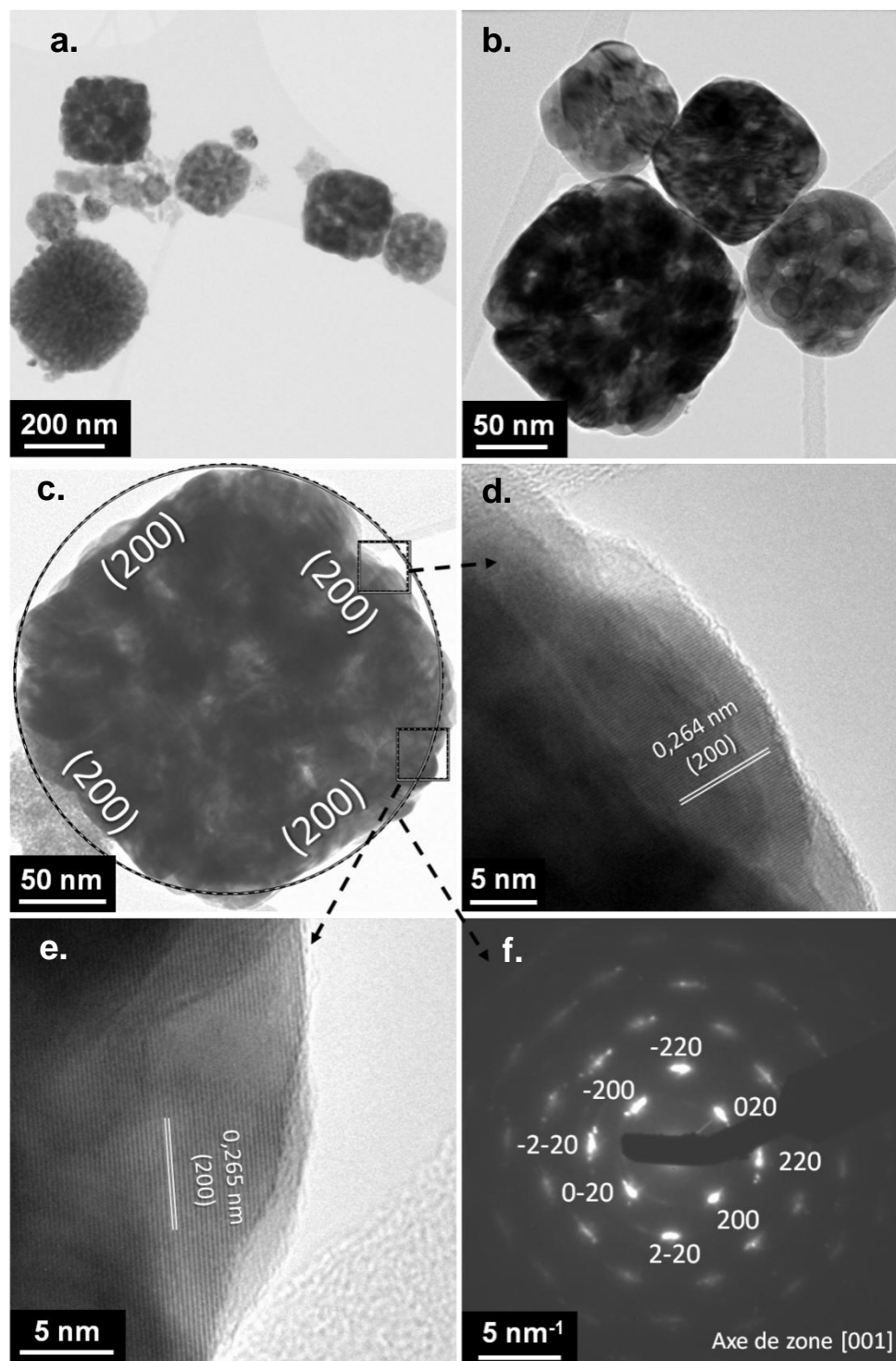


Figure 2.2.41 : Clichés MET et MET-HR de nanocubes de  $\text{CeO}_2$  synthétisés en eau supercritique ( $500\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $23\text{ MPa}$ ) à partir du nitrate de cérium pour un rapport acide 1,6-hexanedioïque/Ce = 6 : a., b. clichés à faible grandissement, c. cliché d'un nanocube, d. et e. clichés à fort grandissement (zooms de c.), f. cliché de diffraction électronique correspondant à c.

La fonctionnalisation dans l'eau à partir du nitrate de cérium conduit, pour les deux agents fonctionnalisants considérés, à l'obtention de deux nouvelles morphologies. L'ajout d'acide aminohexanoïque limite la croissance des nanocristaux de cérine vers  $11\text{ nm}$  ; ils adoptent alors une forme plutôt cubique. L'acide hexanedioïque met en jeu un mécanisme différent ;

des nanocubes de plus grande dimension (50-200 nm) sont formés par l'auto-assemblage de nanocristaux élémentaires de 25-30 nm. Dans ces deux cas la fonctionnalisation permet de stabiliser en surface des cristaux des plans de haute énergie de type {100} ce qui devrait vraisemblablement exalter les propriétés de surface de ces poudres.

## 2. Etude de la fonctionnalisation dans l'éthanol

Les essais de fonctionnalisation dans l'éthanol ont été réalisés avec deux agents de fonctionnalisation, l'acide décanoïque et l'acide oléique. Après des tests préliminaires, nous avons choisi de ne pas utiliser l'acide 1,6-hexanedioïque ni l'acide 6-aminohexanoïque ; pourtant solubles dans l'éthanol, ils n'ont pas permis d'obtenir des morphologies uniformes et bien définies à partir des synthèses dans l'éthanol. Les précurseurs utilisés sont le nitrate et l'ammonium nitrate de cérium, parfaitement solubles dans l'éthanol pur. Rappelons que la synthèse à partir de ces deux précurseurs mène à l'obtention de nano-pelotes de céline de 30-60 nm de diamètre dans l'éthanol en l'absence de fonctionnalisant.

### 2.1. Nanopelotes et nanoparticules dispersées (acide décanoïque)

La Figure 2.2.42 présente les DRX des poudres de  $\text{CeO}_2$  synthétisées en éthanol à partir de ces deux précurseurs de cérium, avec et sans acide décanoïque.

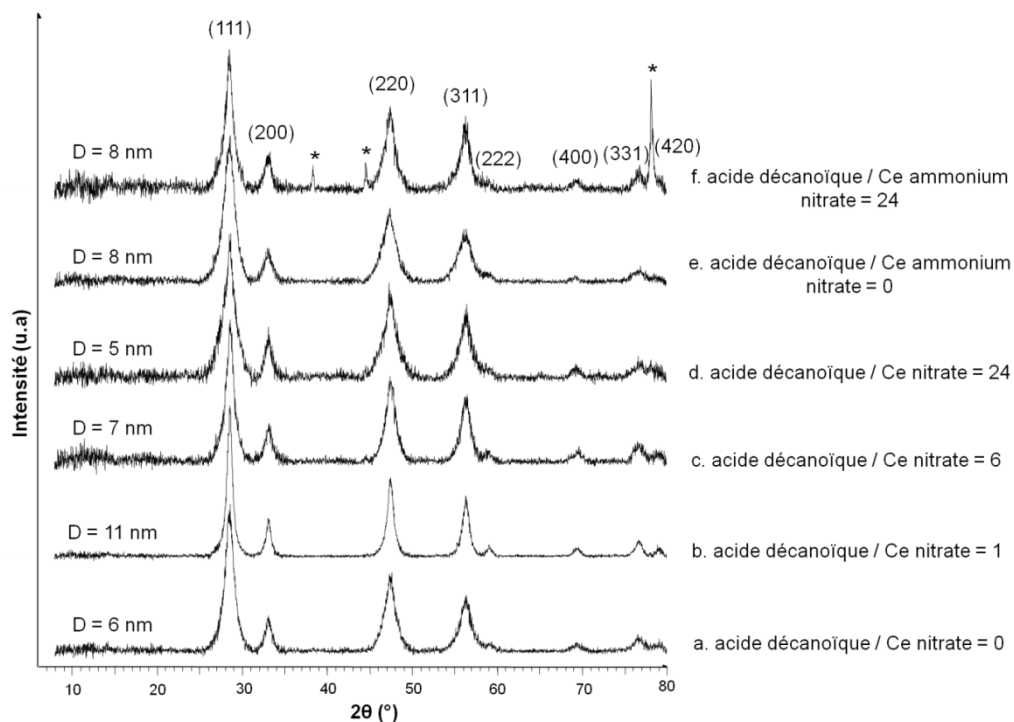


Figure 2.2.42 : DRX des poudres synthétisées en éthanol supercritique (300 °C, 20 MPa) avec différents taux d'acide décanoïque à partir du nitrate de cérium : a. ac./Ce=0, b. ac./Ce=1, c. ac./Ce=6, d. ac./Ce=24 et de l'ammonium nitrate de cérium e. ac./Ce=0, f. ac./Ce=24. Les tailles de grain (D) évaluées à partir des DRX à partir de la formule de debye-Scherrer sont indiquées, le symbole \* indique les pics de diffraction du support de DRX en Al.



La phase cérine est toujours obtenue pure en sortie de synthèse et ne nécessite pas de traitement thermique ultérieur. Les tailles de grain moyennes sont comprises entre 5 et 8 nm, la présence d'acide décanoïque n'entraînant pas de modifications significatives (sauf pour un rapport molaire ac./Ce nitrate égal à 1 où l'ajout de l'acide semble promouvoir la cristallisation, ce qui reste à confirmer).

La [Figure 2.2.43](#) montre des clichés MET-HR des nanopoudres de  $\text{CeO}_2$  obtenues en éthanol supercritique avec le nitrate de cérium pour différents rapports molaires acide décanoïque/Ce. On remarque tout d'abord que pour un faible rapport acide/Ce (ac./Ce= 1 et 6, [Figure 2.2.43b et c](#)) on obtient des nano-pelotes de taille comparable (50-100 nm) à celles obtenues sans fonctionnalisant ([Figure 2.2.43a](#)). Les clichés MET montrent des pelotes moins agrégées les unes par rapport aux autres en présence de fonctionnalisant.

Pour un rapport acide/Ce plus important (ac./Ce = 24, [Figure 2.2.43d, e, f, g et h](#)), on observe la disparition de l'auto-organisation des nanocristaux à l'origine de la formation des pelotes. Jusqu'ici, pour tous les clichés MET présentés, la préparation des grilles d'échantillons a été effectuée en déposant une goutte de chaque poudre en suspension dans de l'éthanol ([Figure 2.2.43a, b, c et e](#)). Toutefois afin de valider la fonctionnalisation des nanocristaux, nous avons choisi de préparer des grilles MET à partir de suspensions dans un solvant organique apolaire. Le THF a été choisi afin notamment de ne pas endommager les grilles de microscopie utilisées. Les nanocristaux fonctionnalisés avec un rapport ac./Ce égal à 24 montrent une très grande dispersibilité dans le THF ([Figure 2.2.43d, f, g et h](#)). En particulier, la [Figure 2.2.43d](#) montre que les nanocristaux sont dispersés sur toute la surface de la membrane de la grille, les zones les plus sombres du cliché correspondent à une plus grande densité de cristaux mais aucune pelote sphérique n'est observée. La [Figure 2.2.43f et g](#) montre un fort grandissement des zones (minoritaires) où les cristaux sont agglomérés alors que le cliché en [Figure 2.2.43h](#) (zones majoritaires) montre la bonne dispersion des nanocristaux de taille moyenne 2-3 nm. La transformée de Fourier d'une de ces images (insert [Figure 2.2.43h](#)) montre des spots caractéristiques de  $\text{CeO}_2$  en axe de zone [011]. De même, la dispersion des nanocristaux dans le toluène (0,1% massique de poudre par rapport au solvant) démontre une fonctionnalisation efficace. La dispersibilité des poudres augmente avec la quantité d'acide introduite (rapport ac./Ce). En corrélation avec les observations MET ([Figure 2.2.43d](#)), on peut conclure que les nanocristaux fonctionnalisés par l'acide décanoïque (rapport ac./Ce=24) sont donc facilement dispersés dans le toluène et le THF.

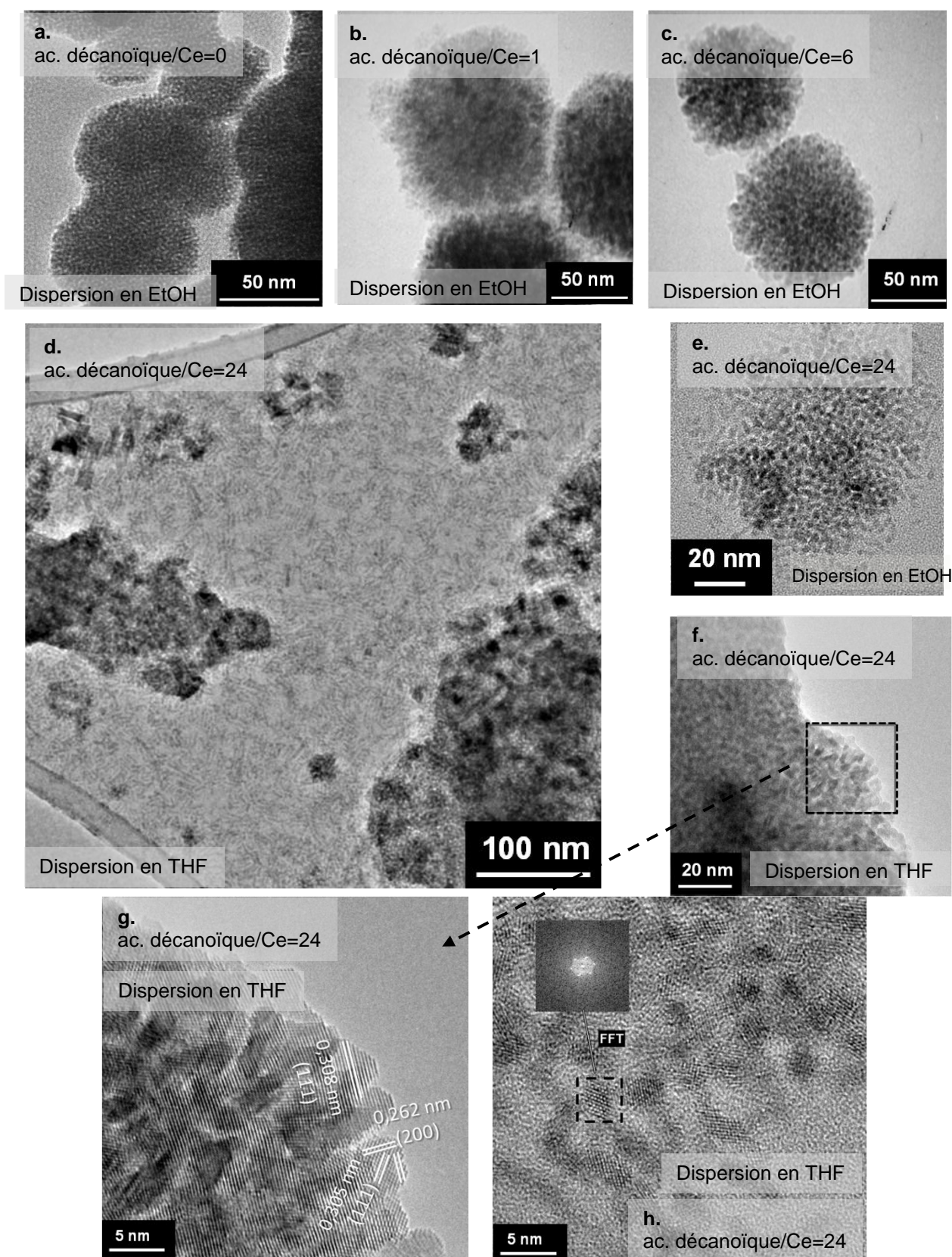
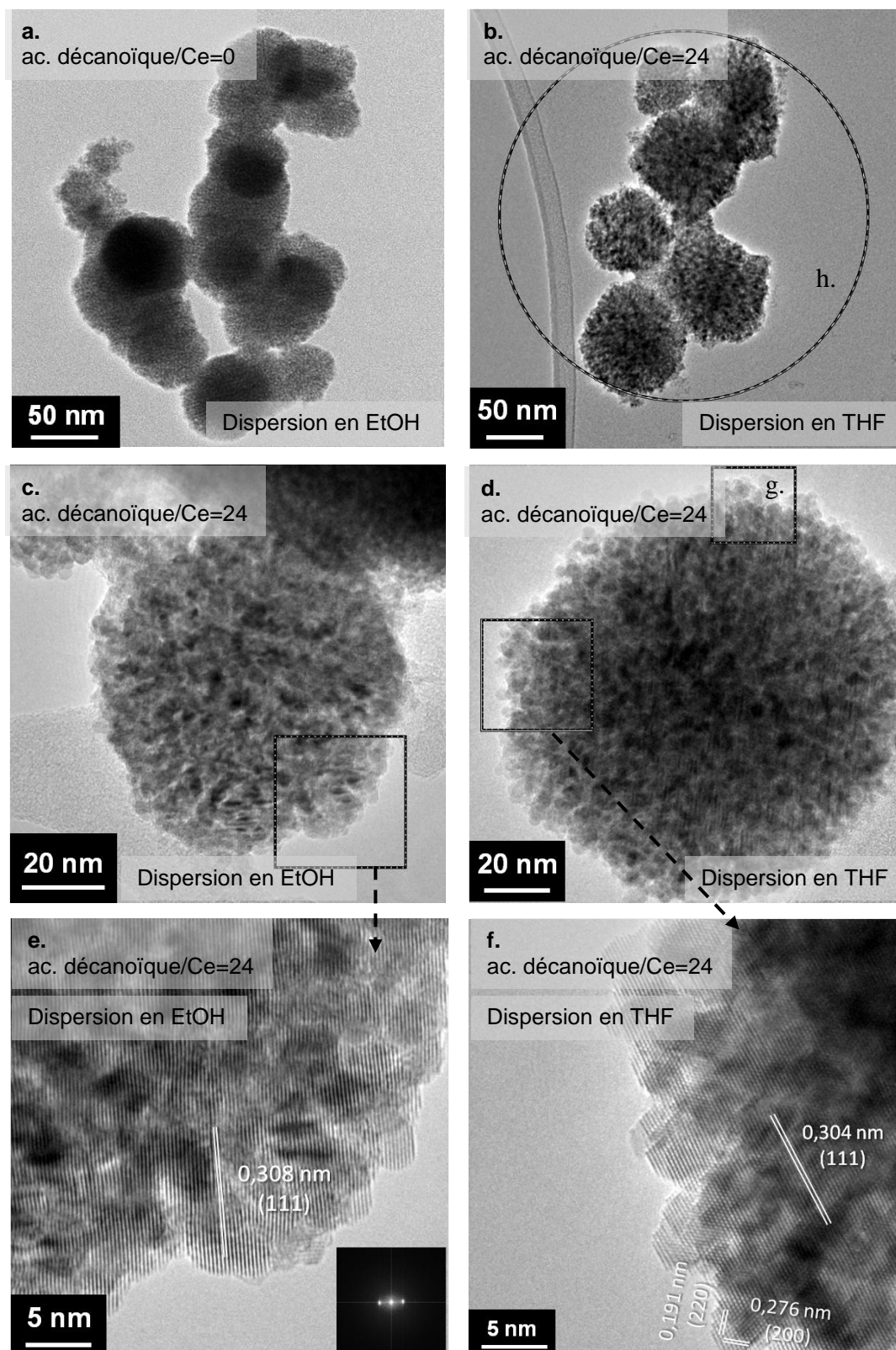


Figure 2.2.43 : Clichés MET et MET-HR des poudres de  $\text{CeO}_2$  synthétisées en éthanol supercritique à  $300\text{ °C}$  et  $20\text{ MPa}$  à partir du nitrate de cérium en présence d'acide décanoïque pour différents rapports ac./Ce: a. ac./Ce = 0, b. ac./Ce = 1, c. ac./Ce = 6, d., e., f., g. et h. ac./Ce = 24.

Contrairement à ce que nous venons de décrire pour les synthèses avec le nitrate de cérium, la fonctionnalisation par l'acide décanoïque de nanocristaux de  $\text{CeO}_2$  synthétisés en éthanol supercritique à partir de l'ammonium de nitrate ne provoque pas de changement drastique de la morphologie (Figure 2.2.44a et b).



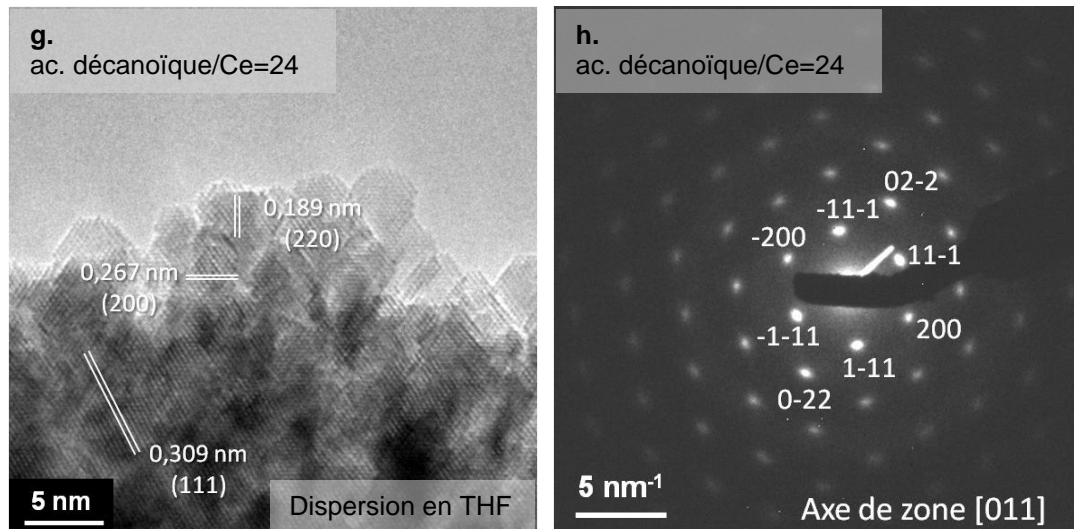


Figure 2.2.44 : Clichés MET et MET-HR de nano-pelotes de  $\text{CeO}_2$  synthétisées en éthanol supercritique à 300 °C et 20 MPa à partir de l'ammonium nitrate de cérium en présence d'acide décanoïque : a. ac. décanoïque/Ce = 0, b., c., d., e., f., et g. ac. décanoïque/Ce = 24, h. diffraction électronique à partir du cliché b.

On remarque, comme pour le nitrate, que la fonctionnalisation par l'acide décanoïque provoque une répulsion plus importante entre les nano-pelotes. Toutefois dans ce cas aucune différence n'est observée entre les échantillons préparés par dispersion dans le THF (Figure 2.2.44c et e) et ceux préparés dans l'éthanol (Figure 2.2.44d et f). Les nanocristaux adoptent des formes d'octaèdres tronqués ; leur taille est d'environ 3-5 nm. Ils sont organisés en nano-pelotes de 50-100 nm et présentent une importante orientation préférentielle selon la direction [110] comme indiqué par le cliché de diffraction électronique correspondant à un amas de 6 pelotes (Figure 2.2.44h).

## 2.2. Nanoparticules dispersées (acide oléique)

La fonctionnalisation par l'acide oléique dans l'éthanol supercritique (300 °C, 20 MPa) provoque un changement drastique de la morphologie pour un rapport ac.oléique/Ce élevé. Les nano-pelotes obtenues en l'absence d'acide sont conservées pour un rapport ac./Ce de 6 (Figure 2.2.45a et b) mais ce n'est plus le cas pour un rapport ac./Ce égal à 24 : les nanocristaux de cérine de  $2,0 \pm 0,5$  nm sont alors complètement désagglomérés (Figure 2.2.45c et d). La DRX montre l'obtention de la phase pure  $\text{CeO}_2$  (Figure 2.2.45e).

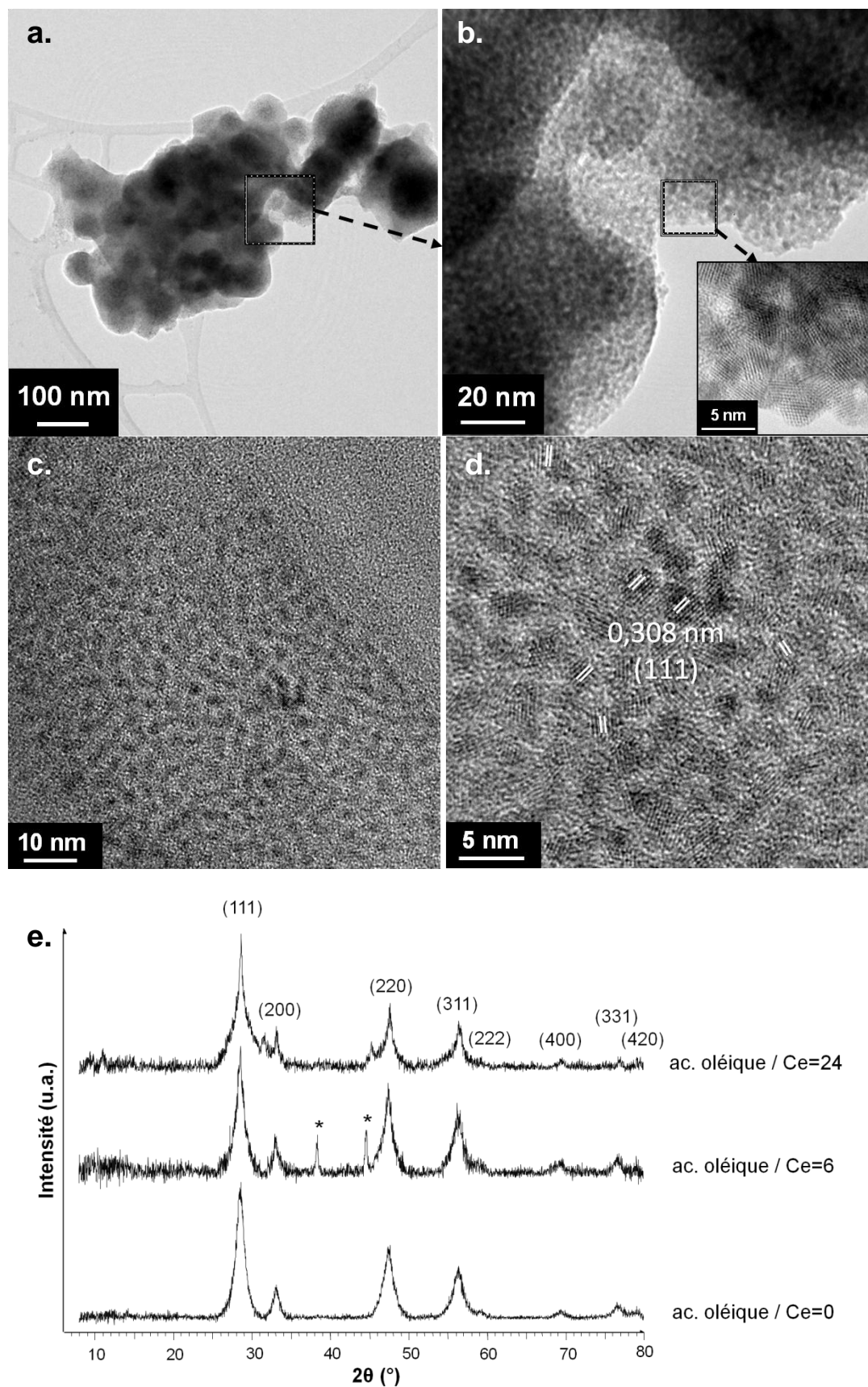


Figure 2.2.45 : a.-d.Clichés MET et MET-HR de nanocristaux de CeO<sub>2</sub> synthétisés en éthanol supercritique (300 °C, 20 MPa) à partir du nitrate de cérium avec l'acide oléique : a. et b. ac./Ce=6, c. et d. ac./Ce=24, DRX correspondants (\* indique les positions des pics de diffraction du support en Al).

### 3. Discussion

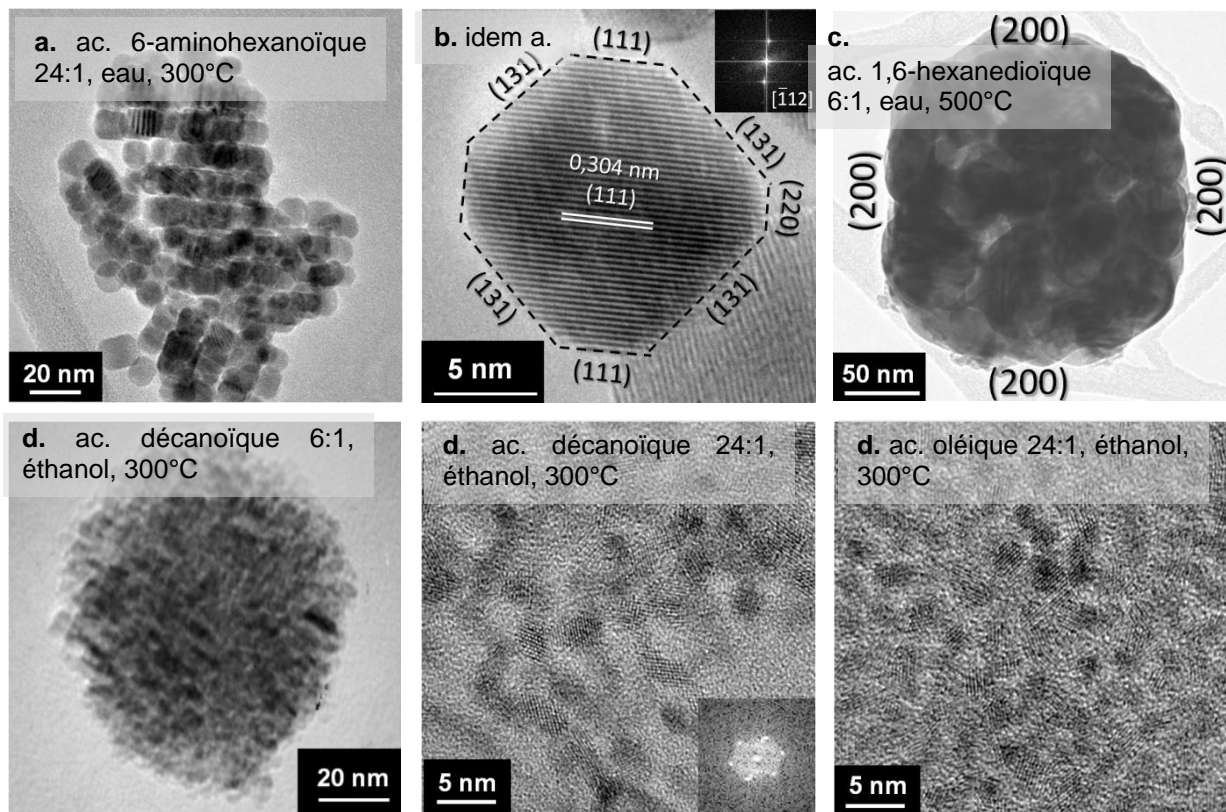


Figure 2.2.46 : Exemples des différentes morphologies de cérine obtenues par fonctionnalisation en milieu fluide supercritique à partir du nitrate de cérium : a.-c. fonctionnalisation dans l'eau, a. et b. nanocubes  $11 \pm 2$  nm (ac. 6-aminohexanoïque/Ce=24, 300 °C, 20 MPa), c. nanocubes 50-200 nm (ac. 1,6-hexanedioïque/Ce=6, 500 °C, 23 MPa), d.-f. fonctionnalisation dans l'éthanol à 300 °C, 20 MPa, d. nano-pelotes 50-100 nm (ac. décanoïque/Ce=6), e. et f. nanoparticules dispersées de 2-3 nm, (e. ac. décanoïque/Ce=24, f. ac. oléïque/Ce=24).

Les différentes morphologies présentées en [Figure 2.2.46](#) démontrent la diversité des micro/nano-structures obtenues par la fonctionnalisation en milieu supercritique de nanocristaux de cérine à partir du nitrate de cérium.

**Fonctionnalisation dans l'eau.** Les deux agents fonctionnalisants solubles dans l'eau (acides 6-aminohexanoïque et hexanedioïque) conduisent, à partir du nitrate de cérium, à deux types de morphologies particulières, différentes des micro-bâtonnets obtenus sans fonctionnalisant.

Dans le premier cas, l'adsorption de l'acide 6-aminohexanoïque en surface des cristaux (probablement lié à la surface du cristal par le groupement carboxylate [141, 172]) dès les premières étapes de la croissance, d'une part, dirige leur croissance menant à une forme plus isotrope et à la stabilisation de facettes de haute énergie, et d'autre part, limite l'agrégation des nanocristaux par le biais d'effets stériques et/ou électrostatiques dues à la présence des groupements  $\text{NH}_2$  en bout de chaîne. L'adsorption sélective sur les plans de type  $\{100\}$  limite la croissance dans la direction  $[100]$  aboutissant à la formation de nanocubes organisés

d'environ 11 nm exposant les facettes de plus haute énergie {100} et {110}. Toutefois, on retrouve également des polyèdres de même taille présentant aussi les facettes {111} (Figure 2.2.38, Figure 2.2.39 et Figure 2.2.40). Un rapport élevé ac./Ce (24) tend à effacer la sélectivité de l'adsorption du ligand sur les plans {100}, une grande quantité de fonctionnalisant implique son adsorption sur toutes les facettes ce qui tend à conserver la forme originale octaédrique des germes de CeO<sub>2</sub>. Les clichés de diffraction électronique sur des ensembles de nanocristaux montrent qu'ils peuvent être alignés par paquets selon une direction commune.

Cette morphologie rappelle fortement les nanocubes de cérine de 5 nm obtenus sans fonctionnalisant à partir de l'acétate de cérium en éthanol supercritique (Figure 2.2.36b). Ceci suggère que les groupements acétates libérés en éthanol supercritique par la thermolyse de l'acétate de cérium pourraient être adsorbés en surface des nanocristaux de CeO<sub>2</sub> fraîchement formés et jouer ainsi un rôle de fonctionnalisant similaire à celui de l'acide 6-aminohexanoïque en limitant l'agrégation des nanocristaux et leur auto-organisation en amas sphériques. Le fait que ce fonctionnalisant ne permette pas de modifier la morphologie des micro-bâtonnets synthétisés à partir de l'acétate de cérium montre que les interactions entre le précurseur et l'agent fonctionnalisant sont déterminantes ; la nature du précurseur et celle du fonctionnalisant déterminent le type de morphologie adoptée. C'est, à notre connaissance, la première fois que la fonctionnalisation de nanocristaux de cérine (ou plus généralement d'oxydes) par l'acide 6-aminohexanoïque est reportée.

Dans le second cas (acide hexanedioïque), des nanocubes de 50-200 nm de côté sont formés, l'ajout de ce diacide carboxylique influe de manière significative sur la croissance et l'auto-organisation des nanocristaux de CeO<sub>2</sub> produits. Les nanocubes sont constitués par l'auto-assemblage de cristaux dont la taille moyenne est d'environ 25-30 nm (Figure 2.2.41). Le cliché de diffraction électronique correspondant à l'un de ces cubes est de type quasi monocristallin (Figure 2.2.41f), indiquant que ces cubes sont formés par agrégation de plus petits nanocristaux orientés selon une direction commune, les facettes exposées sont de type {100}. La fonctionnalisation par un diacide modifie la morphologie observée ; elle facilite l'auto-assemblage des nanocristaux en servant de « pont » entre deux nanocristaux : chaque fonction acide située à l'extrémité de la chaîne du diacide est liée à un nanocristal (voir Figure 2.2.23).

**Fonctionnalisation dans l'éthanol.** Des nanocristaux de cérine de taille très homogène (2-3 nm) et aisément dispersables dans le toluène ou le THF sont obtenus par

fonctionnalisation par l'acide décanoïque (Figure 2.2.43h) et l'acide oléique (Figure 2.2.45c et d) dans l'éthanol supercritique (300 °C, 20 MPa, nitrate de cérium) pour un rapport molaire ac./Ce égal à 24. La morphologie apparaît plus homogène dans le cas de la fonctionnalisation par l'acide oléique. Les principales différences entre ces deux acides portent sur la longueur de chaîne (plus importante pour l'acide oléique, 18 atomes de carbone au lieu de 10) ainsi que la présence d'une double liaison carbone-carbone pour l'acide oléique. La longueur de chaîne plus importante de l'acide oléique en fait un agent fonctionnalisant plus efficace pour empêcher l'agrégation des nanocristaux (organisés en nano-pelotes de 50-100 nm en l'absence de fonctionnalisant). Une quantité importante d'acide est nécessaire à la dispersion efficace des nanoparticules ; ainsi un faible rapport ac./Ce (égal à 1 ou 6) aboutit à la formation des nano-pelotes obtenues sans fonctionnalisant. Ces nano-pelotes sont constituées de cristaux de 2-3 nm, taille identique à celle des nanocristaux dispersés après fonctionnalisation ce qui permet de déduire que dans ce cas les fonctionnalisants ne modifient pas le mécanisme de croissance des cristaux de CeO<sub>2</sub> mais empêchent simplement leur agglomération par le biais de la gêne stérique et d'interactions répulsives. Les acides oléique et décanoïque s'adsorbent de manière non sélective à la surface des cristaux ce qui explique la forme polyédrique adoptée (forme la plus stable, non modifiée par la fonctionnalisation). Aucune modification significative n'est observée par fonctionnalisation par l'acide décanoïque à partir de l'ammonium nitrate de cérium (Figure 2.2.44) ce qui souligne à nouveau, comme pour l'acide aminohexanoïque avec l'acétate de cérium, l'importance de la nature du précurseur et de ses interactions avec l'agent fonctionnalisant.

### 3.1. Apport de ces travaux par rapport à l'état de l'art

La synthèse de nanocubes et nanoparticules de cérine a été reportée de nombreuses fois dans la littérature, les caractérisations du point de vue de l'orientation cristalline étant assez limitées. Nous proposons tout d'abord de rappeler brièvement quelques-uns de ces travaux (la plupart mettant en œuvre le nitrate de cérium et parfois l'ammonium nitrate ou le chlorure de cérium).

La synthèse de nanocubes de cérine de tailles variées (5-10 nm [154, 158], 6 nm [141], 30-40 nm [133], 50-100 nm [158]) a été reportée par voie hydrothermale ou solvothermale. Les additifs employés sont la soude [133] aussi associée avec l'acide décanoïque [141], la tert-butylamine et l'acide oléique [158], l'ammoniaque et l'oléate de sodium [154] ou l'hexadécylamine dans le toluène [159].



La formation de nanoparticules dispersées de cérine a été reportée par voie solvothermale en employant l'oléilamine et le benzoylacétonate de cérium [147], l'oléate de sodium [149], l'acide oléique associé à l'oléilamine [151] ou à la tert-butylamine [158], par voie hydrothermale en présence de soude et d'acide décanoïque [141] ou par précipitation d'une solution aqueuse d'ammonium nitrate de cérium complexée par l'acide oléique puis précipitée par ajout d'ammoniaque [154].

Toutes ces synthèses nécessitent des temps de réaction parfois très longs (2-24 h) ainsi que plusieurs étapes (agitation pendant plusieurs heures puis étape hydro/solvothermale, parfois reprécipitation en fin de synthèse) et dans de nombreux cas une réaction sous atmosphère contrôlée (Ar).

Les seuls travaux précédemment publiés sur la fonctionnalisation en continu en milieu fluide supercritique de  $\text{CeO}_2$  ont été détaillés à la fin du [Chapitre 2.2](#). La fonctionnalisation en méthanol supercritique par l'acide oléique et l'acide décanoïque reportée par Kim et al. en 2008 et 2009 [171, 172] ne permet pas d'obtenir des nanoparticules dispersées de taille contrôlée, les nano-pelotes de 30-100 nm sont toujours observées et les nanocristaux présentent une importante agrégation. De plus les conditions expérimentales sont plus drastiques et le montage expérimental utilisé plus complexe (synthèse en méthanol supercritique à 400 °C, 30 MPa à partir du nitrate de cérium en présence d'acide oléique ou décanoïque (ac./Ce=1-30), montage à 2 voies avec préchauffeur).

Takami et al. ont aussi reporté en 2008 la fonctionnalisation en continu de nanocristaux de cérine par l'acide 1,6-hexanedioïque en eau sous-critique (300 °C, 25 MPa) pour un temps de séjour inférieur à 2 s [173]. Des cubes de 15-100 nm sont formés par auto-assemblage de nanocristaux octaédriques d'environ 5 nm. Nous reportons, pour un temps de séjour plus long (1min30) et une température plus élevée (500 °C) des cubes de taille légèrement supérieure formés par un mécanisme identique ; toutefois, la taille et la forme des nanocristaux élémentaires constituant ces cubes sont différentes. Nous montrons également l'orientation cristalline unique partagée par ces cristaux permettant de stabiliser en surface des cubes les plans de type {100} (de plus haute énergie de surface).

Par rapport aux synthèses par voie hydro/solvothermale en réacteur fermé, nous proposons dans ce travail une méthode de synthèse simple (le solvant, le précurseur et le fonctionnalisant étant mélangés en une seule étape sous air à température ambiante quelques minutes avant injection de la solution) et efficace pour obtenir en un temps de réaction très court (1-2 min) et

à température modérée (300-500 °C) des nanocristaux de cérine de taille et de morphologie contrôlées.

Les morphologies de cérine présentées ici (nanocubes d'une dizaine de nanomètres et nanocristaux de 2-3 nm) sont également différentes de celles publiées sur la fonctionnalisation en continu de nanocristaux de cérine, en particulier nos travaux montrent pour la première fois la production de nanocristaux monodisperses de CeO<sub>2</sub> par la fonctionnalisation en continu en milieu supercritique. La fonctionnalisation en éthanol supercritique à l'aide de l'acide oléique (ou décanoïque) permet de synthétiser des nanocristaux de CeO<sub>2</sub> très bien dispersés et possédant une fine distribution en taille (2,0±0,5 nm) ; la phase cérine est obtenue pure et cristallisée sans traitement thermique ultérieur pour un temps de réaction d'environ une minute à 300 °C. La fonctionnalisation dans l'eau permet de synthétiser des nanocubes monocristallins d'une dizaine de nanomètres (fonctionnalisation par l'acide 6-aminohexanoïque) ou des nanocubes de taille plus importante (50-200 nm) formés par auto-assemblage orienté de nanocristaux de 25 nm (fonctionnalisation par l'acide 1,6-hexanedioïque).

Enfin, une attention particulière a été portée à l'influence de la nature du solvant. La [Figure 2.2.47](#) présente les analyses thermogravimétriques de deux poudres fonctionnalisées, l'une en eau supercritique avec l'acide aminohexanoïque, l'autre en éthanol supercritique avec l'acide oléique.

Dans ce dernier cas, l'importante perte de masse observée (22% à 700 °C, départ centré autour de 460 °C) témoigne de la présence du fonctionnalisant en surface des nanocristaux de cérine. Kim et al. reportent pour la fonctionnalisation de la cérine par l'acide oléique (ac./Ce=30) une perte de masse maximale de 14% correspondant selon leurs calculs à un taux de couverture de 25% de la surface des cristaux par l'acide oléique. Cependant ils supposent que 50% des atomes de CeO<sub>2</sub> sont en surface d'une particule de 11 nm de diamètre ce qui semble exagéré par rapport aux références sur lesquelles ils se basent (l'approximation du nombre d'atomes en surface en fonction de la taille de particules est effectuée à partir des valeurs connues pour le Pd [181], pour une taille de particule de 11 nm environ 15% des atomes sont en surface); en prenant la valeur plus vraisemblable de 15%, le taux de couverture diminue alors à 8% [172].

En reprenant les mêmes calculs pour nos poudres fonctionnalisées, la perte de masse de 22% correspond dans notre cas à un taux de couverture de 34% (en supposant 50% des atomes en surface des particules de CeO<sub>2</sub> d'une taille de 2 nm). La méthode que nous avons

développée permet donc de multiplier par 4 le taux de couverture des nanoparticules de cérine, limitant leur croissance et surtout leur agrégation, menant à la dispersion effective des nanocristaux.

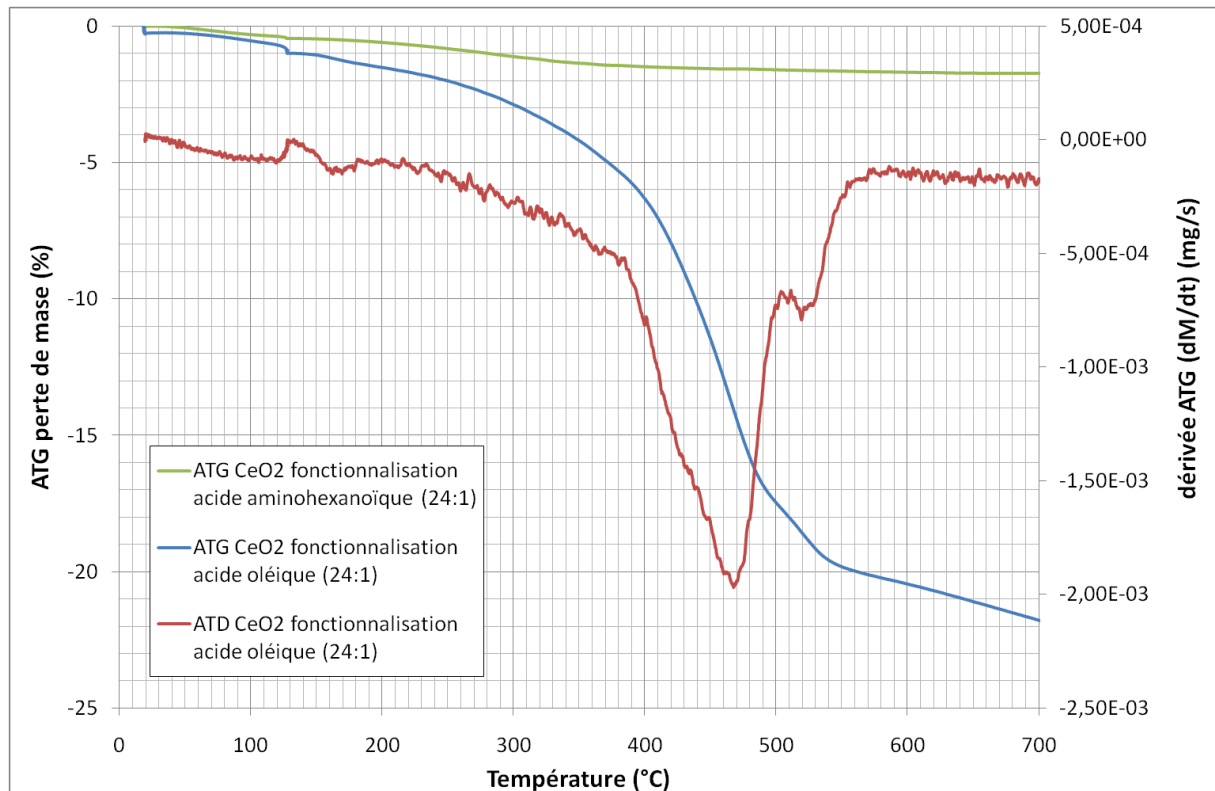


Figure 2.2.47 : ATG sous azote des poudres de  $\text{CeO}_2$  synthétisées à partir du nitrate de cérium et fonctionnalisées à 300 °C et 20 MPa, courbe verte : fonctionnalisation en eau avec l'acide aminohexanoïque (24:1), courbe bleue : fonctionnalisation en éthanol avec l'acide oléique (24:1), courbe rouge dérivée du signal ATG correspondant.

Pour la fonctionnalisation dans l'eau, la perte de masse est inférieure à 2% (1,7% à 600 °C à comparer avec 4,5% pour Takami et al. [173]), valeur identique à celle obtenue pour une poudre synthétisée sans fonctionnalisant (perte d'eau ou de quelques groupements hydroxydes en surface de la cérine). Ce résultat indique qu'il n'y a plus d'acide aminohexanoïque adsorbé en surface en fin de réaction ; pourtant la morphologie observée (nanocubes d'une dizaine de nanomètres) est identique à celle reportée précédemment avec cet agent fonctionnalisant [173] et clairement différente de celle obtenue sans fonctionnalisant (micro-bâtonnets). Pour comprendre ces résultats, il faut revenir quelques instants sur le montage expérimental. Le réacteur tubulaire de 6 m de long est bobiné sous forme de spires sur une longueur d'environ 18 cm recouverte par l'élément chauffant. La puissance de chauffage est constante tout le long du réacteur mais la solution est injectée à température ambiante ce qui entraîne l'augmentation progressive de la température du fluide depuis les premières spires jusqu'à atteindre la température de réaction telle que mesurée par un thermocouple au niveau de la

sortie du réacteur. Nous supposons que c'est précisément ce gradient de température le long du réacteur qui permet 1) l'adsorption à basse température du fonctionnalisant sur les nanocristaux fraîchement formés en début de réaction, limitant efficacement leur croissance et agrégation puis 2) la décomposition thermique du fonctionnalisant lorsque la température de réaction de 500 °C est atteinte (on rappelle que la température de décomposition sous air de l'acide 1,6-hexanedioïque est de 338 °C, sa décomposition en eau supercritique n'étant pas connue). Cette nouvelle approche permet donc en quelques secondes la fonctionnalisation de nanocristaux de cérine puis l'élimination de l'agent fonctionnalisant pour obtenir en une seule étape des nanoparticules de cérine de taille et morphologie contrôlées libres de toute pollution organique à leur surface, ce qui s'avère particulièrement intéressant pour les applications basse température pour lesquelles on cherche à éviter toute étape de traitement thermique.

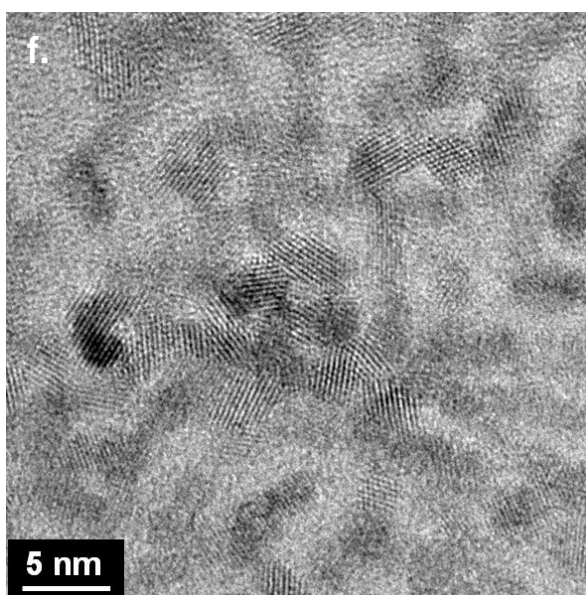
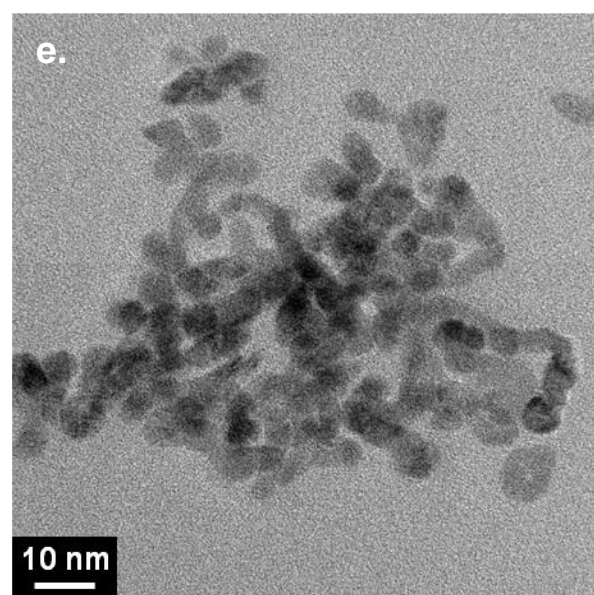
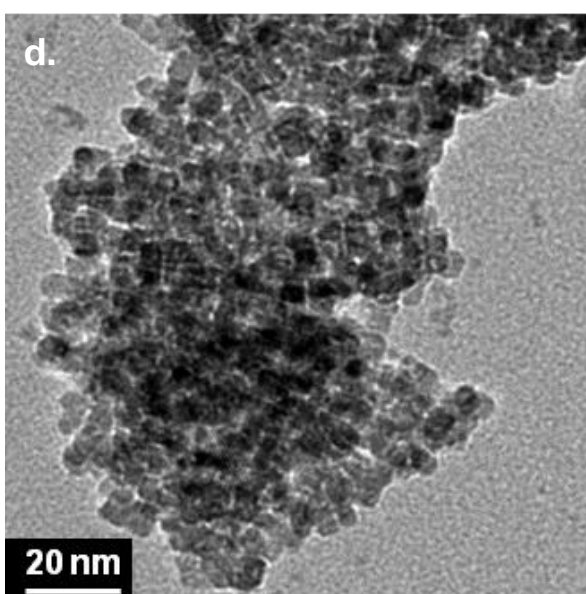
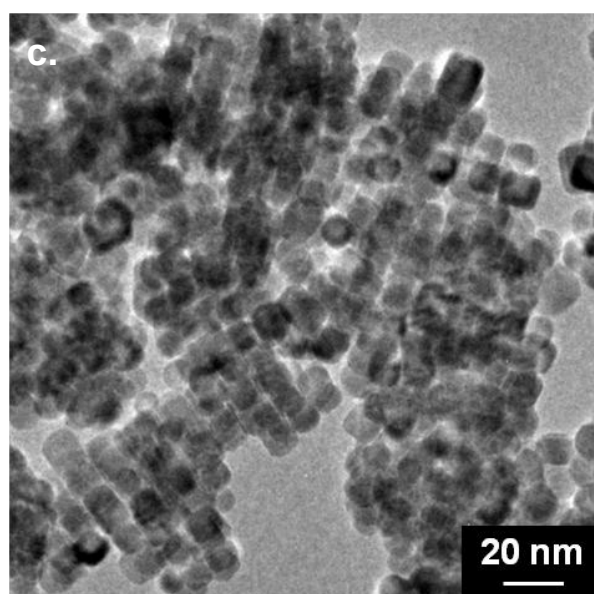
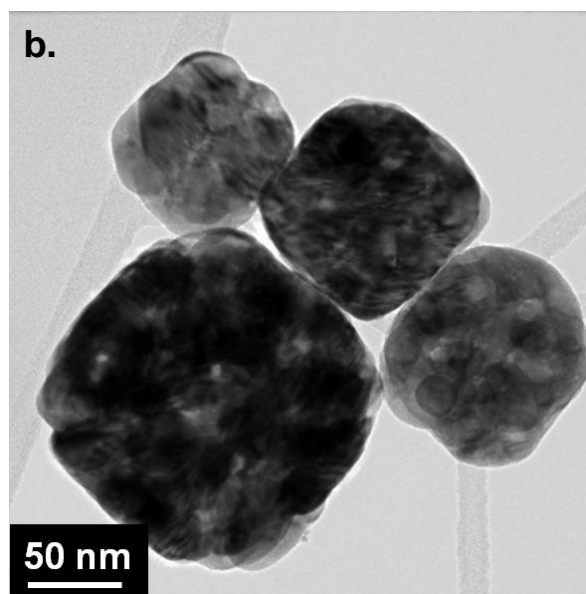
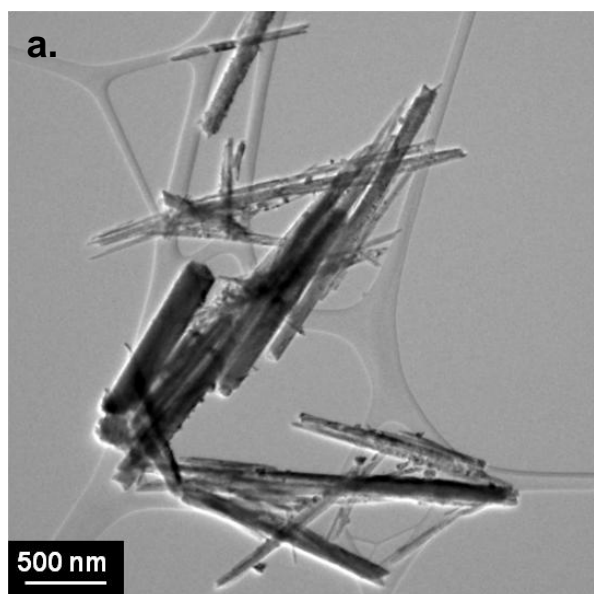
#### IV. Conclusion

Les travaux présentés montrent la très grande diversité de morphologies obtenues pour des nanoparticules de cérine élaborées en continu en milieux fluides supercritiques. Les paramètres expérimentaux contrôlant la réaction sont essentiellement la nature du solvant (éthanol ou eau), la nature du précurseur (acétate de cérium, nitrate de cérium, ammonium nitrate de cérium) et l'ajout de fonctionnalisant (acide 6-aminohexanoïque, acide décanoïque, acide oléique, acide 1,6-hexanedioïque) ainsi que le rapport molaire ac./Ce. Les différents objets synthétisés sont toujours cristallisés et la phase cérine est pure. Les tailles de cristallites sont d'une manière générale inférieures pour les synthèses en éthanol comparativement aux synthèses en eau.

Les morphologies obtenues (bâtonnets micrométriques, cubes de 50-200 nm ou pelotes de 50-100 nm formés par auto-assemblage, nanocristaux cubiques de 5 et 11 nm ou nanoparticules dispersées de 2 et 5 nm) ainsi que les conditions expérimentales correspondantes sont rassemblées dans le [Tableau 2.2.5](#) et la [Figure 2.2.48](#).

Tableau 2.2.5 : Diverses morphologies de cérine obtenues en milieux fluides supercritiques en fonction des paramètres expérimentaux (clichés MET en Figure 2.2.48).

Solvant	Précurseur	Température pression	Fonctionnalisant – rapport molaire ac./Ce	Type de morphologie	Taille moyenne	Cliché MET
Eau	Acétates (Ce, Gd, Y, Nd)	250-500 °C 20-23 MPa	-	Bâtonnets	Diamètre : 20-400 nm Longueur : 0,5-6 µm	a.
		500 °C 23 MPa	ac. 6-aminohexanoïque – 6-24		Diamètre : 300-800 nm Longueur : 1-6 µm	
	400 °C 23 MPa	-	Diamètre : 20-200 nm Longueur : 0,5-2 µm			
	Nitrate Ce	500 °C 23 MPa	ac. 1,6-hexanedioïque – 6	Cubes {100}	50-200 nm	b.
		300 °C 20 MPa	ac. 6-aminohexanoïque – 24	Cubes / octaèdres {100} et {110}	11 nm	c.
	Ammonium nitrate Ce	400 °C 23 MPa	-	Nanoparticules	5 nm	e.
Ethanol/eau 90/10	Acétates (Ce, Gd, Y, Nd)	250-300 °C 20 MPa	-	Cubes / octaèdres {100} et {110}	5 nm	d.
Ethanol	Ammonium nitrate Ce	300 °C 20 MPa	-	Nano-pelotes {111}	30-60 nm	h.
			ac. décanoïque – 24		50-100 nm	
	-					
	ac. décanoïque – 1-6					
	ac. oléique – 6					
	Nitrate Ce	300 °C 20 MPa	ac. décanoïque – 24	Nanoparticules	2 nm	f.
		ac. oléique – 24	g.			



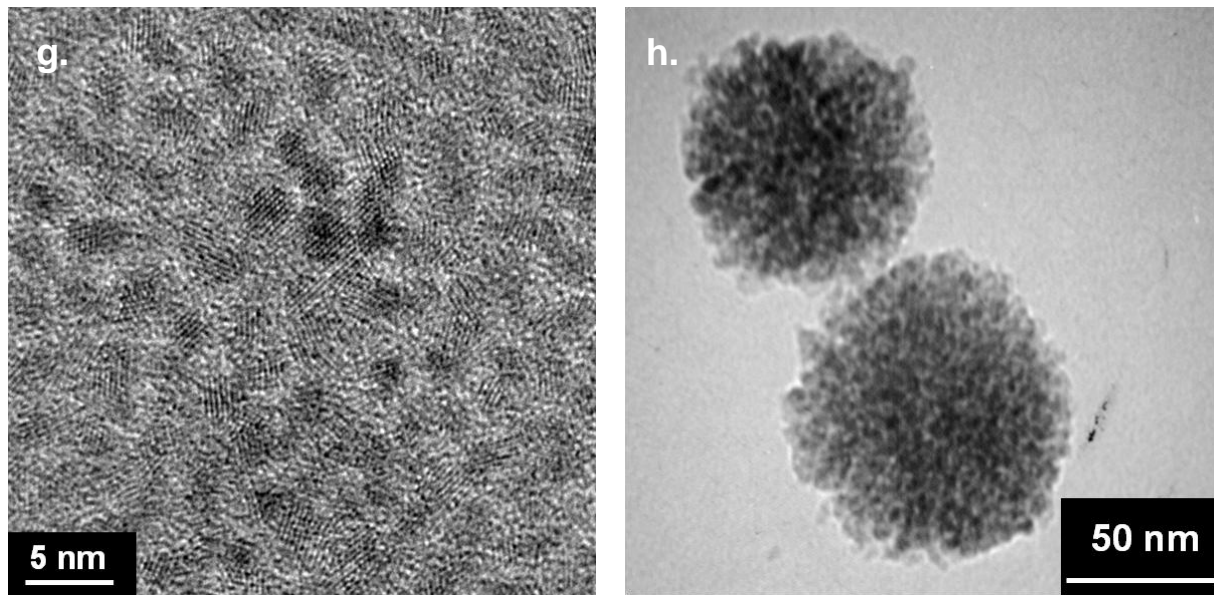


Figure 2.2.48 : Différentes morphologies de céline obtenues par synthèse et fonctionnalisation en milieux fluides supercritiques (voir [Tableau 2.2.5](#) pour les détails des conditions expérimentales).

Le contrôle de la microstructure donne accès au contrôle des propriétés de surface des matériaux (taille, morphologie, facettes). Les importantes surfaces spécifiques ainsi que des types de plans de haute énergie en surface des cristaux exacerbent les propriétés surfaciques. Ainsi les mesures de dilatométrie (réalisées par Dominique Denux) indiquent une frittabilité très importante des poudres, la densification du matériau dépendant effectivement de sa microstructure initiale. Par exemple pour les synthèses effectuées à partir de l'acétate de cérium, les nanocubes obtenus en milieu éthanol/eau 90/10 s'avèrent beaucoup plus réactifs au frittage (départ de frittage vers 1050 °C) que les micro-bâtonnets obtenus dans l'eau (départ de frittage vers 1250 °C) ([Figure 2.2.49](#)).

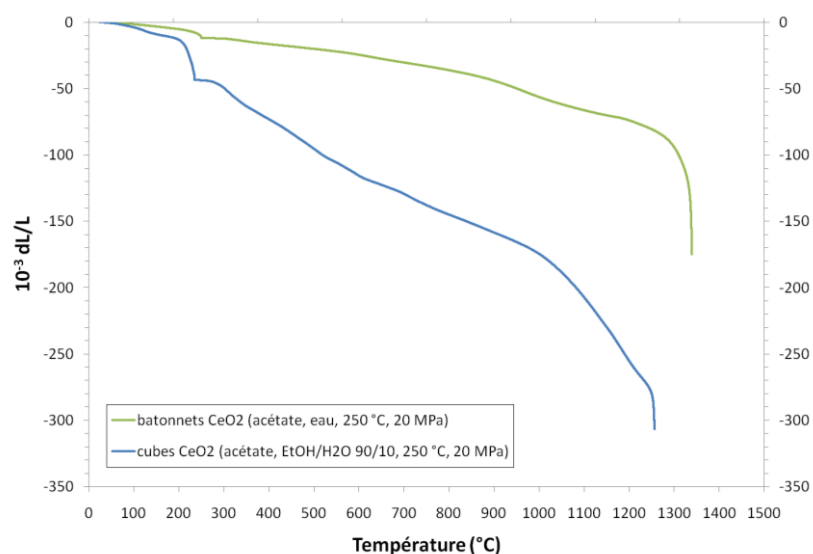


Figure 2.2.49 : Mesures de dilatométrie des bâtonnets et cubes de  $\text{CeO}_2$  synthétisés à 250 °C et 20 MPa dans l'eau et l'éthanol respectivement.

La synthèse et fonctionnalisation en continu en milieux fluides supercritiques est une technique flexible, simple (une étape, une voie d'injection, un solvant, un précurseur et éventuellement un fonctionnalisant, pas besoin de co-solvant, tensioactifs, template, ajout de base...) et rapide (1 à 2 min) permettant un excellent contrôle des propriétés du matériau (cristallinité, taille de particules, morphologie) menant à une grande diversité de nanostructures. Des surfaces spécifiques importantes ont été obtenues (entre 40 et 200 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) mais plus important encore, cette technique permet de produire des nanocristaux exposant les facettes {100} et {110} ce qui permet d'augmenter la réactivité des nanocristaux vis-à-vis des réactions d'oxydation de CO [132] ou d'augmenter la capacité de stockage de l'oxygène par exemple [133]. Les différentes morphologies de cérine sont obtenues par auto-assemblage orienté (nano-bâtonnets, cubes de 50-200 nm), auto-assemblage (nano-pelotes) ou simplement croissance orientée (nanocubes de 5 et 11 nm présentant une orientation cristallographique identique). Des nanoparticules monodisperses non agrégées de 2 et 5 nm sont également obtenues. Les acides carboxyliques sont des fonctionnalisants efficaces, aisément solubles dans l'alcool et parfois dans l'eau. La formation de liaisons en surface des nanocristaux dès leur apparition peut conduire à diriger leur croissance et donc à modifier la forme finale adoptée par les cristaux (nanocubes de 11 nm par fonctionnalisation par l'acide 6-aminohexanoïque en eau) et aussi à limiter leur agrégation afin d'obtenir des nanoparticules bien dispersées ou au contraire promouvoir leur auto-organisation.

Maintenant que cette voie de fonctionnalisation a été développée, il nous reste à estimer expérimentalement si la réactivité importante de ces différentes poudres de cérine (pure et dopée) se traduit effectivement par une amélioration significative des propriétés électrochimiques lorsque ces poudres sont employées en tant que couche interfaciale ou électrolyte. Cette étude n'a pu être menée dans le cadre de nos travaux mais l'état de l'art dressé en introduction en relation avec les orientations cristallines préférentielles et les importantes surfaces spécifiques de ces poudres permettent d'espérer une amélioration. Il reste bien sûr à le valider expérimentalement prochainement.



## Sommaire

### 2.3 Dépôt de couches minces de CeO<sub>2</sub> en CO<sub>2</sub> supercritique

<b>I. Introduction .....</b>	<b>207</b>
<b>II. Dépôt de couches minces en CO<sub>2</sub> supercritique : état de l'art .....</b>	<b>208</b>
1. Présentation du procédé et protocole expérimental.....	208
2. Principaux matériaux déposés sous forme de film par CFD .....	211
3. Solubilité des précurseurs.....	215
4. Conclusions .....	215
<b>III. Dépôt de couches minces de cérine en CO<sub>2</sub> supercritique .....</b>	<b>216</b>
1. Mode opératoire .....	216
2. Couches minces de cérine déposées sur wafers de Si et TaN/Si.....	217
2.1. Résultats.....	217
2.2. Discussion.....	221
2.3. Conclusions.....	225
3. Couches minces de cérine déposées sur électrolyte YSZ.....	226
3.1. Résultats.....	228
3.2. Discussion.....	233
3.3. Conclusions.....	235
<b>IV. Conclusion.....</b>	<b>235</b>

## 2.3 Dépôt de couches minces de CeO<sub>2</sub> en CO<sub>2</sub> supercritique

### I. Introduction

L'élaboration et le dépôt de matériaux pour SOFC sont le plus souvent effectués en deux étapes distinctes : d'abord la synthèse du matériau sous forme de poudre puis le dépôt proprement dit du matériau (électrode ou intercouche de céline) sur l'électrolyte. Par exemple, la technique de dépôt la plus courante consiste en la fabrication d'une encre de formulation complexe à partir de la poudre précédemment obtenue puis l'encre est ensuite appliquée sur l'électrolyte par sérigraphie. Différents traitements thermiques sont nécessaires pour éliminer les composés organiques présents dans l'encre puis pour assurer l'accrochage (frittage) de la couche d'électrode ou de céline sur l'électrolyte, généralement autour de 1000-1300 °C pendant 1-5 h. La microstructure de la couche déposée (d'épaisseur micrométrique) est assez difficilement contrôlable, des pores de taille et forme variables sont aléatoirement distribués entre les grains frittés. Les limitations de cette technique de dépôt sont donc une microstructure poreuse peu contrôlée ainsi que la nécessité d'un traitement thermique haute température provoquant la croissance cristalline et le frittage des grains du matériau déposé. Cette étape entraîne souvent une perte des avantages liés aux voies de synthèse basse température (contrôle de la taille et de la morphologie, par exemple) et des propriétés dépendantes de la taille (surface spécifique).

Nous avons donc choisi de développer une voie de dépôt de couches minces d'oxydes à basse température permettant la formation d'un film cristallin et dense de céline d'épaisseur nanométrique directement en surface de l'électrolyte YSZ. L'objectif est d'éliminer l'étape de traitement thermique à haute température et d'obtenir ainsi des films minces de microstructure contrôlée. De tels films ont été récemment élaborés par ALD (« atomic layer deposition ») [182], PLD (« pulsed laser deposition », ablation laser) [183, 184], pulvérisation cathodique [182, 185] ou voie pyrosol [186, 187] comme détaillé dans l'article de revue très complet de Beckel et al. [188]. Les quelques propriétés de conductivité reportées sont très intéressantes [183, 189] et valident l'intérêt de couches minces denses pour l'application SOFC. Cependant, ces procédés nécessitent des équipements coûteux et des conditions drastiques, les dépôts étant effectués sous atmosphère contrôlée (O<sub>2</sub> pour la PVD et la PLD, Ar pour la pulvérisation cathodique) et sont coûteux en énergie (vide poussé pour la pulvérisation cathodique, ALD, PLD, alimentation du laser pour la PLD, haute tension pour la pulvérisation cathodique). De plus, ils mettent en jeu des températures de dépôt élevées (500-750 °C) ce qui

n'exclut pas systématiquement la nécessité de post-traitements pour obtenir des films denses et cristallins (pulvérisation cathodique).

Cette partie est consacrée au dépôt de films minces de céline en réacteur à paroi froide en CO<sub>2</sub> supercritique. Les expériences ont été réalisées au « Center for Hierarchical Manufacturing » de l'Université du Massachusetts (UMass, Amherst, Etats-Unis) de janvier à mars 2009 en collaboration avec le Pr. James J. Watkins.

## II. Dépôt de couches minces en CO<sub>2</sub> supercritique : état de l'art

### 1. Présentation du procédé et protocole expérimental

Le dépôt de films métalliques et d'oxydes en CO<sub>2</sub> supercritique est un procédé développé depuis une dizaine d'années [190, 191, 192, 193]. Watkins et al. ont introduit le terme CFD (chemical fluid deposition) pour décrire la technique. Les avantages inhérents aux fluides supercritiques sont ici utilisés afin d'obtenir une germination contrôlée uniquement en surface du substrat. Les avantages de cette technique de dépôt sont directement liés aux propriétés des fluides supercritiques, associant les propriétés de transport d'un gaz (faible viscosité, haute diffusivité, pas de tension de surface) une densité élevée (proche du liquide) (Tableau 2.3.1). Ce procédé permet de s'affranchir des limitations du dépôt en phase gaz (volatilité des précurseurs entraînant des réactions limitées par le transfert de masse), l'importante solubilité des précurseurs autorisant des concentrations supérieures de plusieurs ordres de grandeur à la CVD par exemple. Ainsi cette méthode associe un dépôt homogène (induit par une forte concentration en précurseurs) avec des cinétiques de dépôt importantes entraînant un très bon taux de couverture. Le choix du CO<sub>2</sub> supercritique est justifié par son modeste coût, sa non toxicité et ses coordonnées critiques facilement accessibles ( $T_c = 31\text{ °C}$ ,  $p_c = 7,38\text{ MPa}$ ). Les concentrations de précurseurs peuvent être plus importantes que celles utilisées en CVD de plusieurs ordres de grandeur, de plus de nombreux agents réducteurs sont complètement miscibles en CO<sub>2</sub> supercritique, comme H<sub>2</sub> et de nombreux alcools par exemple. La solubilité de nombreux composés organiques ainsi que celle de leurs produits de décomposition dans le CO<sub>2</sub> supercritique permet le transport des réactifs sur la surface à couvrir ainsi que l'élimination efficace des réactifs non consommés et des produits de la réaction. Les films produits sont généralement d'une grande pureté. Les produits de décomposition des précurseurs les plus utilisés (essentiellement des  $\beta$ -dicétones ou des organométalliques tels que les métallocènes ou les cyclooctadiènes) sont des hydrocarbures saturés comme le cyclopentane, l'isobutane, etc... faiblement toxiques. Le Tableau 2.3.1 compare les paramètres

expérimentaux typiques pour le dépôt de métaux (assisté par réduction avec H<sub>2</sub>) par voie liquide, gaz (CVD) et en CO<sub>2</sub> supercritique.

Tableau 2.3.1 : Comparaison des conditions de dépôts de couches minces métalliques pour différentes méthodes [192].

Parameter	Phase		
	Liquid	SCF	Gas (CVD)
Density (g/cm <sup>3</sup> )	1	0.1–1	10 <sup>-3</sup>
Viscosity (Pa · s)	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-4</sup> –10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>
Diffusivity (cm <sup>2</sup> /s)	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-1</sup>
Surface tension (dynes/cm)	20–50	0	0
Precursor conc. (M/cm <sup>3</sup> )	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-8</sup>
Deposition temp. (°C)	25–80	40–250	250+

Les propriétés de transport exceptionnelles (réaction non limitée par le transfert de masse) associées à de faibles températures de dépôts permettent le dépôt sur des supports extrêmement variés (wafers, polymères, silice, alumine), en particulier des supports poreux [194, 195] et des nanotubes de carbone [196] pour former des nanocomposites [193, 197] ou sur des supports à haut facteur de forme [192, 198, 199, 200, 201, 202] (voir Figure 2.3.1). Les faibles températures de dépôt (particulièrement dans le cas des métaux où la température peut être inférieure à 100 °C) réduisent les contraintes thermiques et mécaniques sur les substrats. L'adhésion des films sur ces différents types de support est généralement très bonne [200].

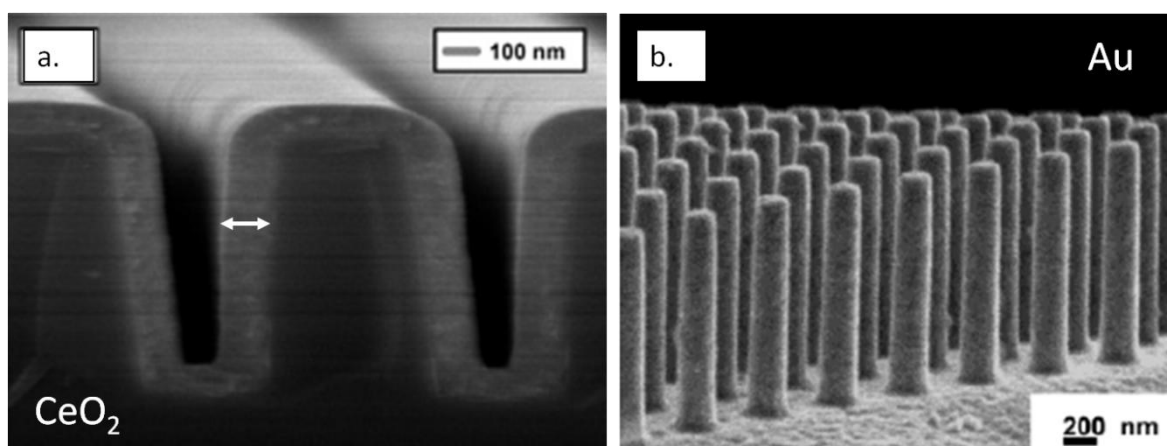


Figure 2.3.1 : Exemples de morphologies particulières de dépôts obtenus en CO<sub>2</sub> supercritique : a. oxyde (CeO<sub>2</sub> [201]), b. métal (Au [199]).

Un schéma du montage expérimental est présenté en Figure 2.3.2. Le principe du réacteur à paroi froide repose sur la régulation thermique indépendante des parois et du fond du réacteur afin d'introduire un fort gradient de température entre la phase fluide (CO<sub>2</sub>) et la surface du substrat [203]. Le substrat est directement chauffé sur le fond du réacteur. La température est

beaucoup plus importante à la surface du substrat que sur les parois ou dans le volume du réacteur ce qui permet la décomposition du précurseur puis le dépôt du film exclusivement en surface du substrat. Les températures de la base du réacteur, des parois du réacteur et du fluide ainsi que la pression à l'intérieur du réacteur sont contrôlées tout au long de la réaction.

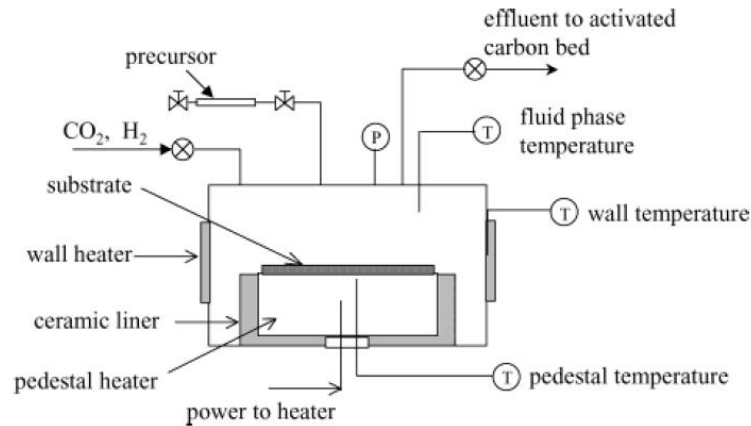


Figure 2.3.2 : Schéma du montage expérimental pour le dépôt de couches minces en CO<sub>2</sub> supercritique dans un réacteur à paroi froide [204].

Le protocole expérimental pour le dépôt d'un film en CO<sub>2</sub> supercritique est simple et consiste essentiellement en 3 étapes :

- **introduction et solubilisation du précurseur en CO<sub>2</sub> supercritique (60 °C, 10-15 MPa, 1 h) :** le(s) substrat(s) et le précurseur (généralement sous forme de poudre mais parfois sous forme liquide) sont introduits dans le réacteur. Ce dernier est purgé avec de l'azote afin d'éliminer toutes traces d'impuretés et d'eau avant introduction du CO<sub>2</sub>. Les parois et le fond du réacteur sont chauffés à température modérée afin de solubiliser le précurseur dans le CO<sub>2</sub> supercritique sans provoquer sa décomposition.
- **décomposition du précurseur et dépôt du film (300 °C, 15-20 MPa, 30 min) :** une rapide montée en température (10-50 °C/min) du substrat posé sur la base du réacteur et l'éventuel ajout d'un agent réducteur (pour les dépôts métalliques) ou d'eau (pour les dépôts d'oxydes) entraînent la formation du film en surface du substrat.
- **dépressurisation du réacteur et récupération du film (60 °C, 10-15 MPa, 20 min) :** la température est réduite autour de 60 °C. Le réacteur est dépressurisé puis balayé par un flux de CO<sub>2</sub> supercritique afin d'éliminer à la fois les produits de la réaction et les réactifs non consommés solubles dans le CO<sub>2</sub> supercritique.

Typiquement, après 30 minutes de réaction (temps de réaction choisi par convenance, la réaction étant généralement complète après quelques minutes) la différence de température

entre 1) les parois et la phase fluide (CO<sub>2</sub>) et 2) la base du réacteur (où le substrat est posé) est de l'ordre de 100-200 °C ; elle assure la décomposition sélective du précurseur à la surface du substrat chauffé. La température de la phase fluide doit être maintenue relativement basse afin d'éviter tout phénomène de germination en dehors de la surface du substrat.

## 2. Principaux matériaux déposés sous forme de film par CFD

Cette méthode permet de déposer à basse température des films métalliques et des films d'oxydes à partir des mêmes types de précurseurs. Les dépôts métalliques sont effectués par réduction assistée, généralement en présence d'hydrogène, alors que les dépôts d'oxydes sont effectués en présence d'eau.

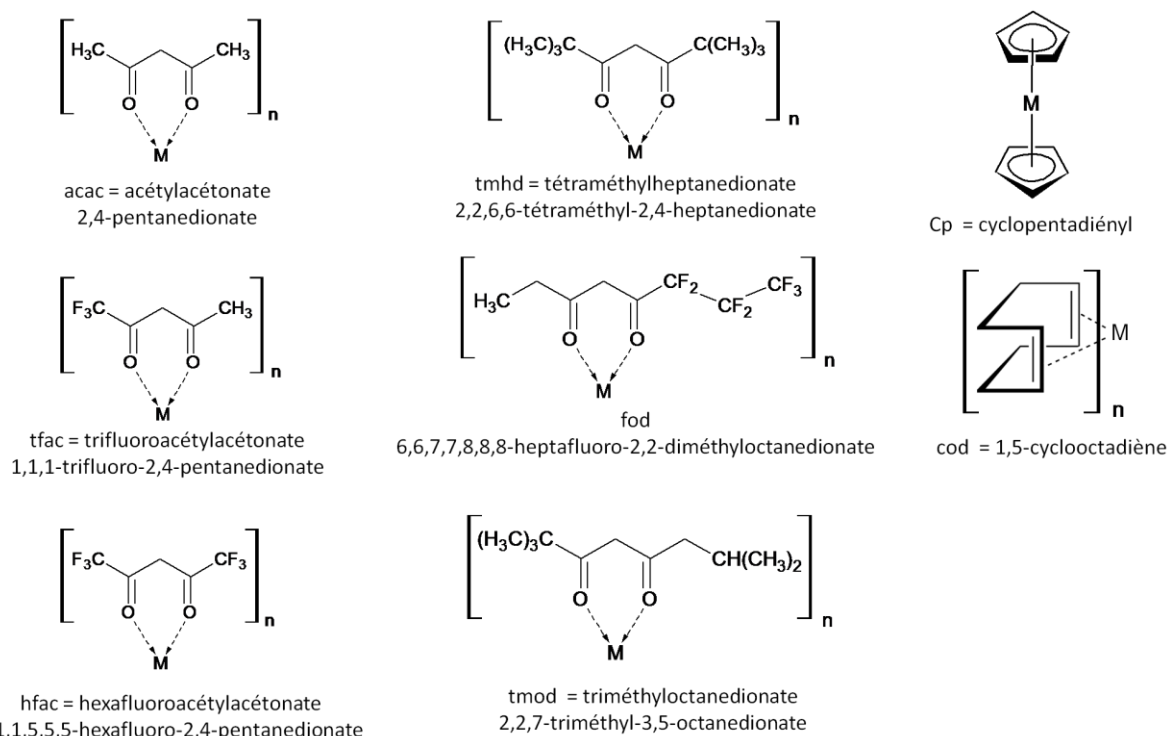


Figure 2.3.3 : Structure de précurseurs utilisés pour le dépôt de couches minces en CO<sub>2</sub> supercritique.

De nombreux précurseurs peuvent être utilisés, les seules conditions étant une solubilité en CO<sub>2</sub> supercritique ainsi que des cinétiques de décomposition thermique ou de réduction raisonnables dans la gamme de température considérée ( $\leq 400$  °C). Les familles de ligands les plus utilisés sont les  $\beta$ -dicétones (acétylacétonates et dérivés, utilisés en CVD), les dithiocarbamates (composés soufrés toxiques), les composés macrocycliques (comme les composés couronnes à base de triazole ou les porphyrines fluorés) ainsi que les composés comme les carbonyles ou les métalloènes. Quelques précurseurs usuels (principalement de type  $\beta$ -dicéto) sont présentés en Figure 2.3.3.

Le **Tableau 2.3.2** regroupe les principaux éléments déposés par cette méthode et démontre la flexibilité de cette méthode pour déposer des couches minces de métaux et d'oxydes.

Tableau 2.3.2 : Liste des différents matériaux déposés en CO<sub>2</sub> supercritique.

Matériau déposé	Température (°C) / pression (MPa)	Précurseur	Référence
<b>Dépôts métalliques par réduction assistée CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub></b>			
<b>Pd</b>	60-80 / 10-14	Pd(II)(hfac) <sub>2</sub> (Cp)Pd(II)(π-C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> )	[198]
<b>Pt</b>	80 / 10-16	(cod)Pt(II)Me <sub>2</sub>	[190, 195]
<b>Ni</b>	60-120 / 14-18 175-200 / 19-23	Ni(II)Cp <sub>2</sub>	[192, 196] [204]
<b>Cu</b>	70-120 / 20 200-250 / 20	Cu(I)(hfac)(2-butyne) Cu(II)(hfac) <sub>2</sub> Cu(II)(tmhd) <sub>2</sub> Cu(I)(hfac)(cod) Cu(I)(hfac)(vinyltrimethylsilane) Cu(I)(hfac)(2-methyl-1-hexene-3-yne)	[192] [192, 205] [192, 206, 207, 208] [207] [207] [207]
	180-400 / 8-15	Cu(II)(hfac) <sub>2</sub>	[202, 209, 210]
	220-270 / 10-23	Cu(II)(tmod) <sub>2</sub>	[211, 212]
<b>Au</b>	60-125 / 14-15	(acac)Au(III)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	[191, 199]
<b>Rh</b>	60 / 17	(acac)Rh(I)(cod)	[191]
<b>Co</b>	285-320 / 22-26	Co(II)Cp <sub>2</sub>	[204]
<b>Ru</b>	200-300 / 20-25 175-250 / 20-25 200-300 / 20-25	Ru(0) <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> Ru(II)(tmhd) <sub>3</sub> Ru(II)(tmhd) <sub>2</sub> (cod)	[200]
	<b>Dépôts métalliques par réduction assistée CO<sub>2</sub>/alcool (éthanol, méthanol, 1-propanol, 1-butanol)</b>		
	<b>Cu</b>	250-300 / 20-23	Cu(II)(tmhd) <sub>2</sub>
<b>Dépôts métalliques par réduction assistée CO<sub>2</sub>/ HF</b>			
<b>Pd</b>	70-150 / 8-20	Pd(II)(hfa) <sub>2</sub> .xH <sub>2</sub> O	[214]
<b>Cu</b>	70-100 / 8-20	Cu(II)(hfa) <sub>2</sub> .xH <sub>2</sub> O	[214]
<b>Ag</b>	70-150 / 8-20	Ag(I)(fod)	[214]
<b>Dépôt métallique par réduction assistée CO<sub>2</sub>/ acétone</b>			
<b>Ag</b>	150-250	Ag(I)(hfac)(cod) (substrats de Ru)	[215]

<b>Dépôt métallique en CO<sub>2</sub> supercritique puis traitement thermique sous air à 200-300 °C</b>			
<b>Ag</b>	100 / 14-34	Ag(I)(hfac)(cod)	[216, 217, 218]
<b>Dépôts d'oxydes par hydrolyse CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O</b>			
<b>CeO<sub>2</sub></b>	250 / 20-25	Ce(IV)(tmhd) <sub>4</sub>	[201]
<b>HfO<sub>2</sub></b>	300 / 20-25	Hf(IV)(tmhd) <sub>4</sub>	[201]
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	300 / 20-25	Zr(IV)(tmhd) <sub>4</sub>	[201]
<b>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	300 / 20-25	Nb(IV)(tmhd) <sub>4</sub>	[201]
<b>TiO<sub>2</sub></b>	300 / 20-25	Ti(IV)(tmhd) <sub>2</sub> (OIp <sub>r</sub> ) <sub>2</sub>	[201]
<b>Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	300 / 20-25	Ta(V)(OEt) <sub>4</sub> (acac)	[201]
<b>Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	350 / 20-25	Bi(Ph) <sub>3</sub>	[201]
<b>Dépôts d'oxydes par oxydation assistée CO<sub>2</sub>/oxydant (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, tert-butyl peroxyde, di-tert-amyl peroxyde)</b>			
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	80-140 / 11-25 80-150 / 12	Al(III)(acac) <sub>3</sub> Al(III)(hfac) <sub>3</sub>	[219, 220, 221] [219, 221]
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	120-200 / 14-27	Zr(IV)(acac) <sub>4</sub>	[219, 220]
<b>HfO<sub>2</sub></b>	120-200	Hf(IV)(acac) <sub>4</sub>	[219]
<b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	80-130 / 13-23	Y(III)(tmhd) <sub>3</sub>	[219, 222]
<b>ZnO<sub>x</sub></b>	150	Zn(IV)(hfac) <sub>4</sub>	[219]
<b>MnO<sub>x</sub></b>	100-150	Mn(II)(hfac) <sub>2</sub>	[219]
<b>RuO<sub>2</sub>/Ru O<sub>3</sub></b>	100-150 / 25 90-180	Ru(III)(tmhd) <sub>3</sub> Ru(II)Cp <sub>2</sub>	[219]
<b>TiO<sub>2</sub></b>	80-120 / 21	OTi(tmhd) <sub>2</sub>	[220]

acronymes utilisés:  $\pi$ -C<sub>4</sub>H<sub>7</sub> =  $\pi$ -2-methylallyl, (CO)<sub>12</sub> = dodecarbonyl, Ph = phenyl C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, OIp<sub>r</sub> = isopropoxyde, OEt = éthoxyde, voir aussi Figure 2.3.3.

Les couches minces métalliques sont déposées par réduction (par l'hydrogène introduit en excès (d'un facteur 50 à 100), ou plus rarement par un alcool primaire ou l'acétone) d'un précurseur organique soluble dans le CO<sub>2</sub> supercritique. L'ajout d'alcool peut abaisser la température de décomposition des précurseurs utilisés ainsi que la température de dépôt de plusieurs dizaines de degrés [206, 213]. Le mécanisme de réduction en présence d'acétone semble impliquer la présence d'un catalyseur métallique tel que Ru [215]. Enfin, la réduction du précurseur peut également être initiée directement à la surface du substrat par l'oxydation préliminaire de la surface de celui-ci par HF [210, 214].



Le mécanisme réactionnel proposé se décompose en trois étapes : 1) adsorption de l'hydrogène et du précurseur métallique en surface du substrat, 2) réduction du précurseur par l'hydrogène directement en surface du substrat et 3) désorption des ligands hydrogénés de la surface du substrat extraits par le CO<sub>2</sub> supercritique (Figure 2.3.4).

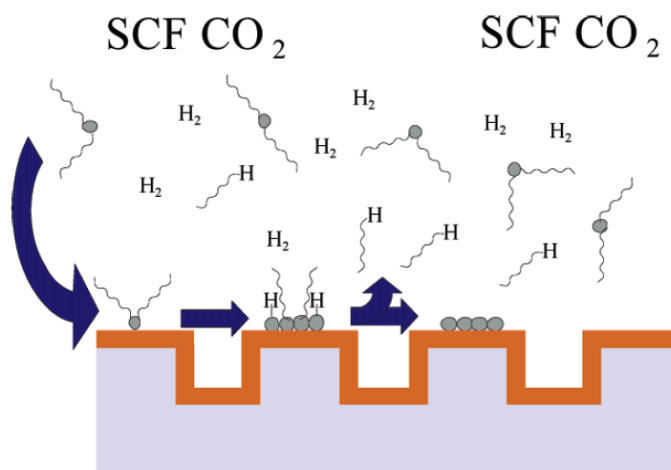


Figure 2.3.4 : Schéma du mécanisme réactionnel du dépôt métallique en CO<sub>2</sub> supercritique par réduction sous H<sub>2</sub> [212].

Les études cinétiques menées montrent une cinétique de dépôt métallique de 5 à 35 nm.min<sup>-1</sup>. L'ordre de la réaction par rapport à la concentration en précurseur ou en H<sub>2</sub> est zéro [212]. D'une manière générale, la couche métallique peut être déposée sélectivement sur les surfaces métalliques à basse température puis sur tous types de surfaces (polymères, wafers de Si...) à une température supérieure de 50-100 °C [192, 199, 206, 207]. Toutefois cette sélectivité dépend de la nature du précurseur, le choix du précurseur est déterminant pour le dépôt du film sur des surfaces non métallisées [200].

Le dépôt de films d'oxydes se fait à température modérée (250-300 °C) par hydrolyse des précurseurs (rapport molaire H<sub>2</sub>O/précurseur = 1-10) [201] ou à plus basse température (80-150 °C) en présence d'un oxydant tel que H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou des peroxydes organiques tels que le *tert*-butylperoxyde et le ditertamyl peroxyde [219, 220, 222]. Dans ce dernier cas, la formation du film est initiée par la décomposition thermique de l'espèce oxydante en espèces radicalaires très réactives causant la fragmentation des ligands du précurseur [222]. Les films d'oxydes déposés par hydrolyse sont généralement cristallisés alors que ceux déposés en présence d'un oxydant sont plutôt amorphes et contiennent un taux d'impuretés (C, F, OH) bien plus élevé ; la cinétique de dépôt est aussi plus importante en présence d'eau au lieu d'oxydants [222].

Typiquement, l'épaisseur des films déposés varie de 100 à 1000 nm en fonction de la température, de la durée de dépôt (5 min-1 h), de la concentration en précurseurs et de la quantité d'agent réducteur (dépôts métalliques) ou d'eau (dépôts d'oxydes) ajoutée. L'épaisseur du film varie proportionnellement à la quantité de précurseur introduite ; le rôle de la température de dépôt est primordial, l'épaisseur peut être multipliée par 4 par une augmentation de température de seulement 15 °C [204].

### 3. Solubilité des précurseurs

Relativement peu d'études sont consacrées à la solubilité en CO<sub>2</sub> supercritique des précurseurs organométalliques, notamment en raison des équipements spécifiques nécessaires à la mesure de solubilité en pression et température et de la complexité de la modélisation de la solubilité dans ces conditions particulières. De ce fait l'approche est empirique, les données de solubilité sont collectées au cas par cas. Il est ainsi courant que des précurseurs soient utilisés pour le dépôt de film en CO<sub>2</sub> supercritique sans que leur solubilité dans ce milieu n'ait été précisément étudiée. Il est admis que la solubilité en CO<sub>2</sub> supercritique est proche de la solubilité dans le n-hexane, c'est-à-dire qu'un composé soluble dans le n-hexane est probablement soluble en CO<sub>2</sub> supercritique et vice-versa. De notables exceptions existent, en particulier les composés fluorés qui sont extrêmement solubles dans le CO<sub>2</sub>.

Les données concernant la solubilité en CO<sub>2</sub> supercritique de précurseurs métalliques (principalement de type β-dicétone en raison de leur disponibilité commerciale et coût modéré) sont regroupées en [Annexe 1](#). La solubilité de deux précurseurs de cérium est disponible dans la littérature, il s'agit du Ce(tmhd)<sub>4</sub> ( $S=42.10^{-5}$  mol/mol<sub>CO2</sub>,  $S_m=6,2$  g/l à 60 °C, 22 MPa) et du Ce(tmod)<sub>4</sub> ( $S=608.10^{-5}$  mol/mol<sub>CO2</sub>,  $S_m=91$  g/l à 60 °C, 22 MPa), plus soluble mais non disponible commercialement. Ces solubilités élevées en font des candidats de choix pour le dépôt de film de céline en CO<sub>2</sub> supercritique.

### 4. Conclusions

Le dépôt de films en CO<sub>2</sub> supercritique est une approche encore récente (développée seulement depuis une dizaine d'années) qui offre de grandes possibilités, comme démontré par les travaux présentés ci-dessus, notamment au niveau de la qualité du dépôt, de son uniformité et du contrôle de l'épaisseur. Cependant de nombreux travaux restent à mener, notamment d'un point de vue fondamental, afin d'expliquer plus précisément le mécanisme réactionnel de dépôt faute d'une connaissance approfondie des interactions entre le CO<sub>2</sub> supercritique, le précurseur et les additifs (hydrogène, eau...). Nous avons choisi d'utiliser les

propriétés uniques des fluides supercritiques pour déposer des couches minces de cérine d'épaisseur nanométrique sur des substrats de zircone yttrée YSZ. Par la suite une couche de cathode sera déposée sur ces objets afin d'étudier l'influence de la couche interfaciale de cérine sur les propriétés électrochimiques (Chapitre 3).

Après une rapide description du mode opératoire, les caractérisations des films déposés sont présentées. La pureté des couches minces est analysée par XPS tandis que la DRX permet d'étudier la cristallinité des films de  $\text{CeO}_2$ , enfin la morphologie du dépôt est observée par MEB. Les films de cérine ont d'abord été déposés sur des wafers de Si et TaN/Si au cours d'expériences préliminaires afin d'optimiser les paramètres expérimentaux en vue du dépôt sur électrolyte.

### III. Dépôt de couches minces de cérine en $\text{CO}_2$ supercritique

#### 1. Mode opératoire

Les conditions expérimentales de départ sont basées sur les travaux précédents de O'Neil et Watkins sur le dépôt d'oxydes sur wafers de Si [201]. Ces auteurs ont reporté le dépôt de films de cérine d'épaisseur contrôlée (21-263 nm suivant la quantité d'eau) après 30 min de réaction à 250 °C et 20-25 MPa à partir de  $\text{Ce}(\text{tmhd})_4$ . Dans les conditions de réaction, la concentration en précurseur est comprise entre  $1.10^{-3}$  et  $1.10^{-2}$  g/g  $\text{CO}_2$  soit  $5.10^{-5}$  à  $50.10^{-5}$  mol/mol $\text{CO}_2$ , ce qui permet de rester dans le domaine de solubilité du précurseur ( $S=42.10^{-5}$  mol/mol $\text{CO}_2$  à 60 °C, 22 MPa), l'étape de solubilisation en  $\text{CO}_2$  supercritique s'effectuant à 150 °C et 10-15 MPa pendant 1 h. Sans ajout d'eau, un dépôt de 20 nm (en milieu  $\text{CO}_2$  déshydraté) ou 60 nm ( $\text{CO}_2$  non déshydraté) est tout de même formé en raison de la présence d'eau résiduelle dans le  $\text{CO}_2$  utilisé (environ 10 ppm) et de la difficulté d'obtenir du  $\text{CO}_2$  anhydre après une seule étape de séchage. L'ajout d'une quantité d'eau précise (2, 5, 10 ou 15  $\mu\text{l}$ , soit des rapports molaires  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ce}$  d'environ 1 à 8) est contrôlé par un système de boucles d'échantillonnage, entraînant pour 30 minutes de dépôt la formation d'un film de 200-260 nm d'épaisseur. La quantité d'eau ajoutée pour des rapports  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ce}$  de 1 à 8 influe peu sur l'épaisseur du film déposé.

Des photos du montage expérimental utilisé pour nos expériences sont présentées en Figure 2.3.5. Le  $\text{CO}_2$  est injecté dans le réacteur grâce à une pompe piston (Figure 2.3.5b), le débit et la pression sont contrôlés par électronique. Les températures des parois et de la base du réacteur sont contrôlées en continu et réglées de manière indépendante (Figure 2.3.5a) ;

un thermocouple plongeant à l'intérieur du réacteur mesure la température de la phase fluide (Figure 2.3.5e). Le réacteur de 75 ml est composé de 2 coques superposées, séparées par un joint de graphite. Les parois sont chauffées à l'aide de bandes chauffantes (Figure 2.3.5c) et la base du réacteur est chauffée par une résistance chauffante enroulée contre sa face externe (Figure 2.3.5d, non visible). Le réacteur est équipé d'un manomètre et d'un disque de rupture pour éviter tout risque de surpression (Figure 2.3.5e).

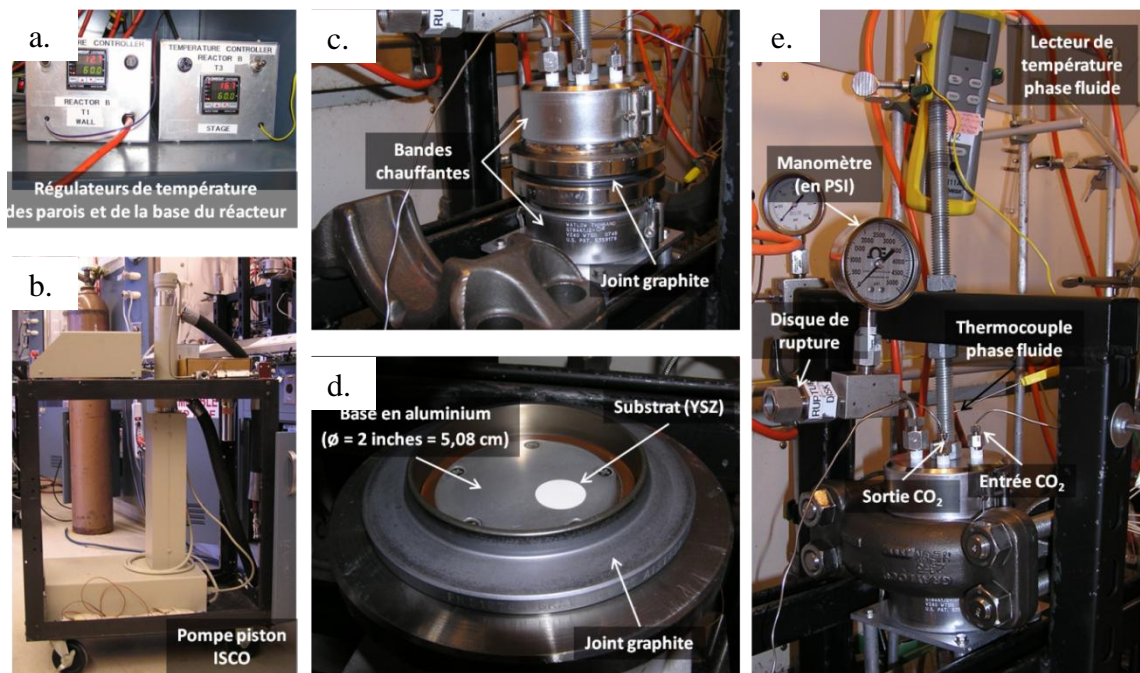


Figure 2.3.5 : Montage expérimental de dépôt en CO<sub>2</sub> supercritique.

Un deuxième réacteur de 80 ml a également été utilisé, il est identique au premier sauf en ce qui concerne le système de fermeture et d'étanchéité qui est assuré par un joint en caoutchouc ; les résultats obtenus sont parfaitement similaires entre les deux réacteurs.

## 2. Couches minces de cérine déposées sur wafers de Si et TaN/Si

### 2.1. Résultats

Les premiers dépôts ont d'abord été effectués sur des wafers de silicium mais aussi sur des wafers de silicium recouvert par une couche de TaN, introduits en même temps dans le réacteur afin d'étudier l'influence de la température, de la présence d'eau et de la nature du substrat sur le film formé. Ces substrats (d'une épaisseur de 700  $\mu\text{m}$  et de largeur comprise entre 1 et 2 cm) sont généralement utilisés dans le groupe de recherche du Pr. Watkins, ils nous ont servi de modèle de départ. Les conditions expérimentales étudiées sont présentées dans le [Tableau 2.3.3](#) (précurseur Ce(tmhd)<sub>4</sub>, dépôt de 30 min).

L'épaisseur des films a été mesurée par profilométrie mécanique ; les résultats sont présentés dans le [Tableau 2.3.3](#). Les défauts visibles à la surface des films sont dus aux méthodes de caractérisation utilisées, les spots proviennent du décapage pour l'analyse par XPS, les rayures en bord d'échantillon ont été effectuées avec une lame de rasoir pour obtenir le niveau 0 pour la mesure par profilométrie. L'adhésion des films a été caractérisée qualitativement avec un test-scotch ainsi qu'en grattant la surface. Dans tous les cas elle est jugée très bonne (il est impossible de décoller même une petite partie des films formés).

Tableau 2.3.3 : conditions expérimentales pour le dépôt de films de CeO<sub>2</sub> sur wafers de Si et TaN/Si, épaisseur des films et photos des échantillons.

	Concentration précurseur (10 <sup>-3</sup> g/gCO <sub>2</sub> )	Rapport molaire H <sub>2</sub> O/Ce	Température (°C)	P (MPa)	Epaisseur (nm)
<b>Ce1<sup>1</sup></b> (Si)	1,0	15,1	300	19,3	45 (Si)
<b>Ce2<sup>1</sup></b> (Si, TaN/Si)	1,0	15,0	250	15,9	40 (TaN)
<b>Ce3<sup>1</sup></b> (Si, TaN/Si)	1,3	11,2	300	20,7	45-75 (Si) 70 (TaN)
<b>Ce4</b> (Si, TaN/Si)	1,3	11,5	300	21,0	100 (Si) 130 (TaN)
<b>Ce5</b> (Si, TaN/Si)	1,1	0 <sup>2</sup>	300	18,3	30 (Si)
<b>Ce6<sup>3</sup></b> (Si, TaN/Si)	1,7	9,6	300	19,3	35 (Si)

<sup>1</sup>base du réacteur en acier au lieu d'aluminium, <sup>2</sup> pas d'eau ajoutée (H<sub>2</sub>O/Ce≈0,06 [201]), <sup>3</sup> solubilisation à 150 °C au lieu de 60 °C.

L'analyse des films par XPS, réalisée par Eunyoung You, a permis d'évaluer la pureté des dépôts. Les [Figure 2.3.6](#) et [Figure 2.3.7](#) montrent l'analyse par XPS des films déposés sur substrats de Si et de TaN ; les pics caractéristiques Ce3d<sub>3/2</sub> et Ce3d<sub>5/2</sub> sont visibles dans la région 875-910 eV. Le décapage progressif sous Ar précédant les analyses XPS permet de suivre la composition de l'échantillon en profondeur jusqu'à atteindre le substrat. Une contamination au carbone ayant été observée, par la suite tous les films ont subi un traitement thermique sous air à 400 °C (6 h). La [Figure 2.3.8](#) présente la composition d'un film après traitement thermique. Ces résultats sont représentatifs de l'ensemble des films déposés.

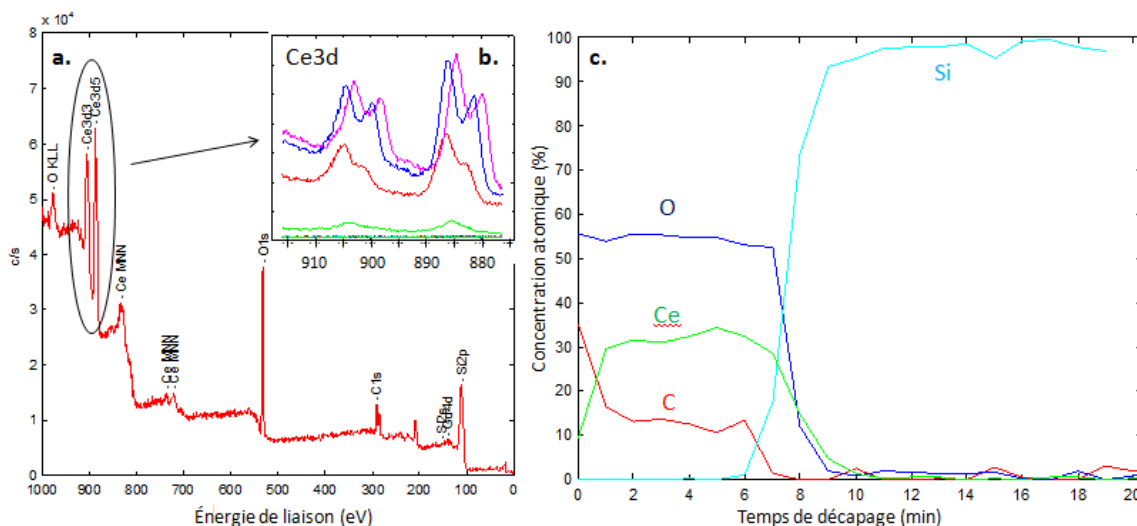


Figure 2.3.6 : Analyse XPS du film de  $\text{CeO}_2/\text{Ce}_1/\text{Si}$ , a. spectre général (survey), b : spectre haute résolution sur la région Ce3d (875-915 eV), b. profil de composition déterminé par décapage sous Ar.

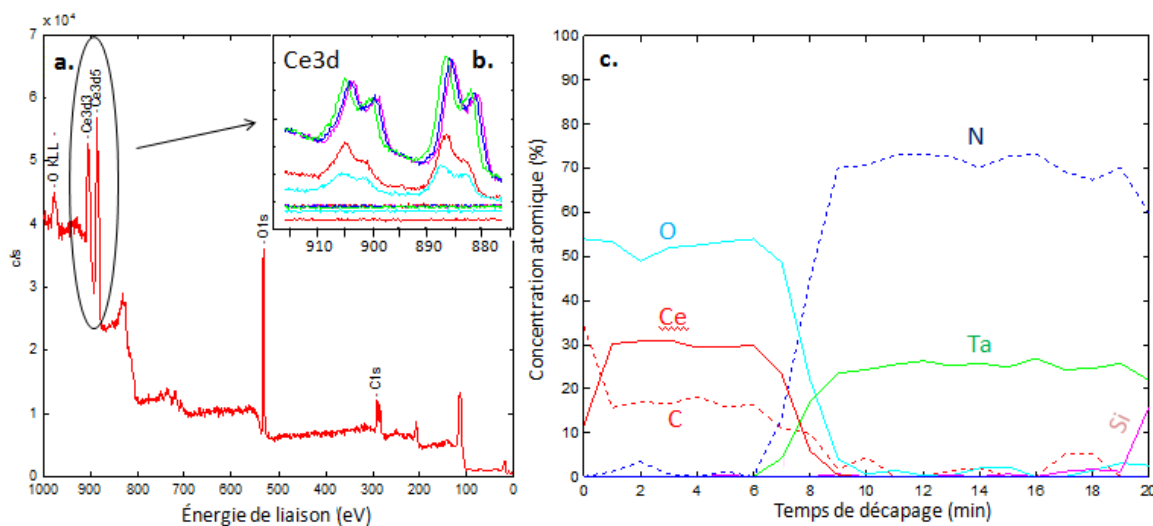


Figure 2.3.7 : Analyse XPS du film de  $\text{CeO}_2/\text{Ce}_2/\text{Ta}_N$ , a. spectre général (survey), b. spectre haute résolution sur la région Ce3d (875-915 eV), c. profil de composition déterminé par décapage sous Ar.

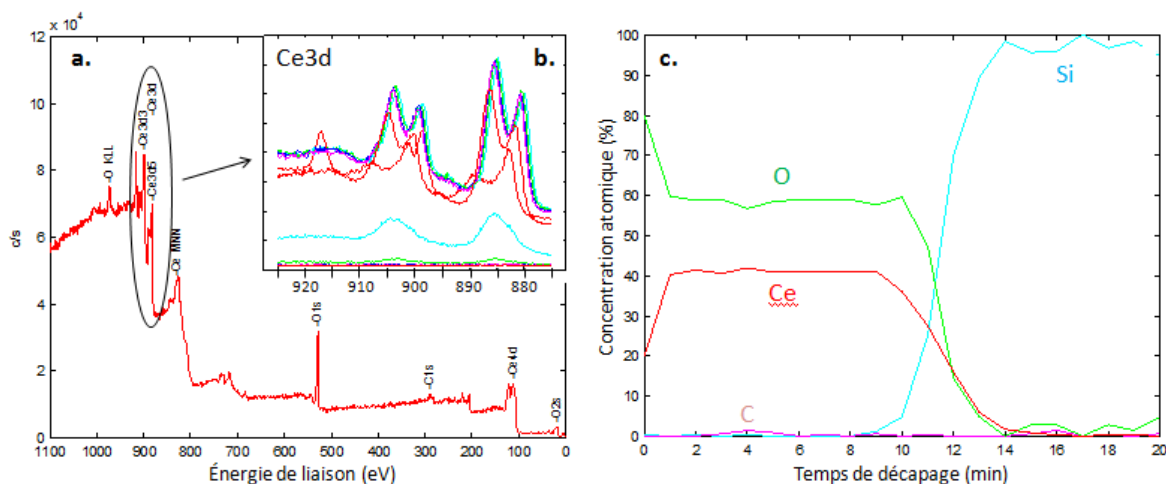


Figure 2.3.8 : Analyse XPS du film de  $\text{CeO}_2/\text{Ce}_2/\text{Si}$ , après recuit sous air à  $400\text{ }^\circ\text{C}$  6 h, a. spectre général (survey), b. spectre haute résolution sur la région Ce3d (875-915 eV), c. profil de composition déterminé par décapage sous Ar.

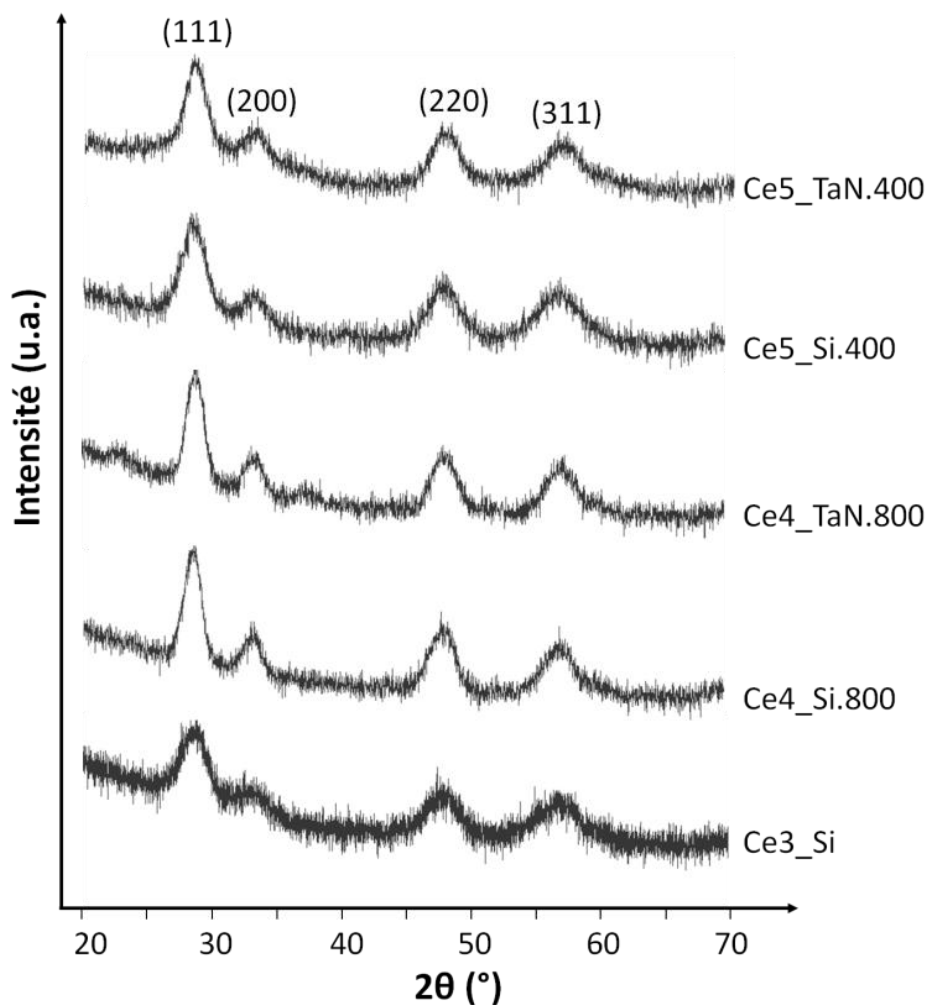


Figure 2.3.9 : DRX des films de  $\text{CeO}_2$  déposés sur wafers de Si et TaN/Si avant et après recuit sous air à 400 °C et 800 °C (les pics de la phase  $\text{CeO}_2$  sont indexés).

Les films ont été analysés par DRX. En configuration  $\theta$ - $\theta$  seul le pic de diffraction (très intense) du substrat est recueilli, la configuration  $\theta$ - $2\theta$  avec un angle d'incidence rasante fixe de  $0,5^\circ$  associé à une fente divergente de  $1/32$  réduisant le faisceau incident permet de limiter la pénétration du faisceau dans le matériau et ainsi de recueillir uniquement le signal de la couche déposée. Les DRX correspondant aux films avant et après recuit à 400 °C et 800 °C sont présentés en [Figure 2.3.9](#).

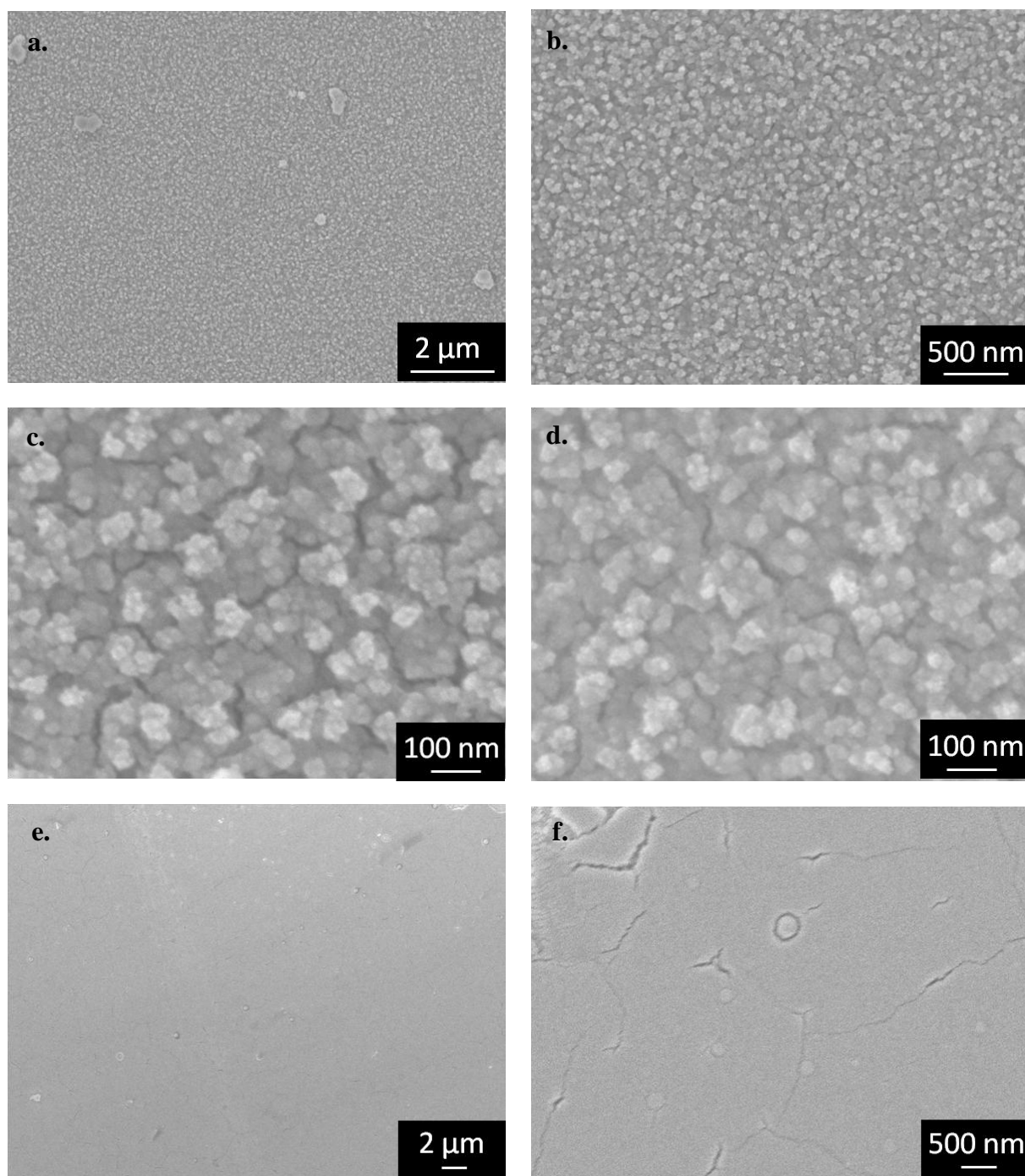


Figure 2.3.10 : Clichés MEB-HR des films déposés en  $\text{CO}_2$  supercritique ( $300\text{ }^\circ\text{C}$ , 18-21 MPa, recuit  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , 6 h) en fonction du rapport molaire  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ce}$  : a., b., c. et d. films  $\text{Ce}_5$ , sans addition d'eau (a., b. et c. wafer de Si, d. wafer de TaN/Si), e. et f. film  $\text{Ce}_4$ ,  $\text{Ce H}_2\text{O}/\text{Ce} = 11,5$  (wafer TaN/Si).

Enfin la morphologie des films de  $\text{CeO}_2$  déposés sur wafers de Si et TaN/Si a été analysée par MEB (Figure 2.3.10).

## 2.2. Discussion

Les films sont tous uniformes et très brillants, leur couleur varie en fonction de l'épaisseur du dépôt déterminée par les conditions expérimentales et la nature du substrat (Tableau 2.3.3).



Les variations de couleur parfois observées au sein d'un même film proviennent de variations d'épaisseur du film de quelques dizaines de nanomètres (présence de points chauds sur la base, une distribution en température plus homogène étant cependant atteinte grâce à l'utilisation d'une base de réacteur en aluminium). Les dépôts sont de très bonne qualité à la fois sur les wafers de Si et ceux ayant une couche de TaN, cependant on note une légère différence d'épaisseur des films en fonction du substrat.

La nature et la température du substrat, ainsi que l'ajout d'eau permettent de contrôler l'épaisseur du film. La comparaison entre les épaisseurs des films Ce2 et Ce3 (Tableau 2.3.3) montre une augmentation significative de l'épaisseur de 40 nm à 70 nm lorsque la température de dépôt varie de 250 °C à 300 °C (la base du réacteur étant en acier). La comparaison entre les films Ce3 (base en acier) et Ce4 (base en aluminium) souligne l'importance de la distribution de la température, l'aluminium présentant une conductivité thermique nettement supérieure à celle de l'acier ( $237 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et  $16 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  respectivement). La température du substrat est plus proche de celle de la base du réacteur pour l'aluminium, favorisant la formation du film (qui augmente de 70 nm à 130 nm pour les dépôts sur TaN/Si, par exemple).

L'ajout d'une certaine quantité d'eau favorise la décomposition du précurseur puis la formation du film comme le montre la comparaison des films Ce4 et Ce5 (l'épaisseur augmente de 30 à 100 nm pour un rapport  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ce}$  variant de 0 à 11,5).

Enfin, la comparaison des films Ce4 et Ce6 souligne l'importance de l'étape de solubilisation du précurseur (effectuée à 150 °C pour Ce6 au lieu de 60 °C pour les autres échantillons) ; la décomposition partielle du précurseur en phase fluide lors de l'étape de solubilisation explique l'épaisseur plus faible (elle diminue de 100 nm à 35 nm pour Ce4 et Ce6 respectivement), l'aspect du film étant également plus mat.

Les analyses XPS (Figure 2.3.6 et Figure 2.3.7) montrent l'absence d'impuretés autres que le carbone et les pics caractéristiques  $\text{Ce}3\text{d}_{3/2}$  et  $\text{Ce}3\text{d}_{5/2}$  confirment le dépôt de cérium à la surface des substrats. Les profils de composition obtenus après décapage sous  $\text{Ar}^+$  montrent que la composition des films en cérium est stable tout au long du film, de plus la diffusion de Ce dans le substrat (qu'il s'agisse de Si ou TaN/Si) n'est pas observée. Ces observations sont vérifiées sur tous les films déposés. Un taux de carbone de 10 à 15% atomique est détecté dans les films déposés à 300 °C, ce taux diminue lorsque la température de dépôt augmente, indiquant que le carbone provient de la décomposition des précurseurs. Un recuit sous air à 400 °C (6h), est nécessaire pour l'éliminer ; le taux de carbone correspondant est alors

inférieur à la limite de détection de l'XPS, quels que soient le support ou les conditions de dépôt (Figure 2.3.8).

La DRX permet de s'assurer que tous les films présentent les pics de diffraction caractéristiques de  $\text{CeO}_2$  (sans impureté cristallisée) avant recuit (Figure 2.3.9). Le recuit à 400 °C modifie peu la cristallinité des films (cependant il est nécessaire à l'élimination du carbone). L'affinement des pics de diffraction observé après recuit à 800 °C traduit une plus importante taille de grains. Celle-ci, estimée à partir de la formule de Debye-Scherrer, est de 2,5-3 nm avant recuit puis 3-4 nm après recuit à 400 °C et finalement 5 nm après recuit à 800 °C. Les films de  $\text{CeO}_2$  déposés sont donc cristallisés avant recuit. La taille de grains est extrêmement faible même après un recuit à haute température (800 °C, valeur maximale à laquelle sera porté un échantillon lors des caractérisations électrochimiques).

Enfin la caractérisation par MEB montre que les films déposés sont continus et uniformes. Les films déposés sans ajout d'eau sont formés de nodules de quelques dizaines de nanomètres. La nature chimique de la surface n'influe pas sur la morphologie du dépôt comme le démontrent les clichés identiques correspondant à la formation du film sur un wafer de Si (Figure 2.3.10c) ou de TaN (Figure 2.3.10d). L'addition d'eau dans le réacteur accélère la décomposition par hydrolyse du précurseur et conduit à la formation de films plus épais et très lisses (seules quelques fissures sont visibles localement à l'échelle nanométrique, Figure 2.3.10e et f), la micro/nanostructure est totalement différente des nodules observés précédemment.

La détermination du degré d'oxydation du cérium au sein des films déposés en  $\text{CO}_2$  supercritique est complexe puisque la DRX indique uniquement la formation de  $\text{CeO}_2$  ( $\text{Ce}^{4+}$ ) alors que l'analyse XPS indique un degré d'oxydation de +III dans les films déposés (Figure 2.3.8) [201]. En fait dans le cas des couches minces comme dans celui des nanoparticules la formation de lacunes d'oxygènes est favorisée, elle correspond à un abaissement du degré d'oxydation moyen du cérium (Chapitre 2.1).

L'analyse XPS est souvent utilisée pour déterminer le degré d'oxydation de Ce grâce à la forme caractéristique des pics  $\text{Ce}3d$ . La comparaison expérimentale du spectre XPS des films déposés en  $\text{CO}_2$  supercritique (avant et après recuit à 800 °C) avec celui d'une poudre commerciale nanocristallisée de  $\text{CeO}_2$  (99,9 %, Sigma-Aldrich, taille de particules inférieure à 25 nm) est présentée en Figure 2.3.11.

De prime abord, les trois spectres présentés (Figure 2.3.11a, b et c) sont identiques dans la région d'énergie correspondant à Ce3d (875-920 eV), semblant indiquer la prépondérance de Ce<sup>3+</sup> (Figure 2.3.11e). Cependant on observe que dans chaque cas le premier scan correspond au degré d'oxydation Ce<sup>4+</sup> (Figure 2.3.11d).

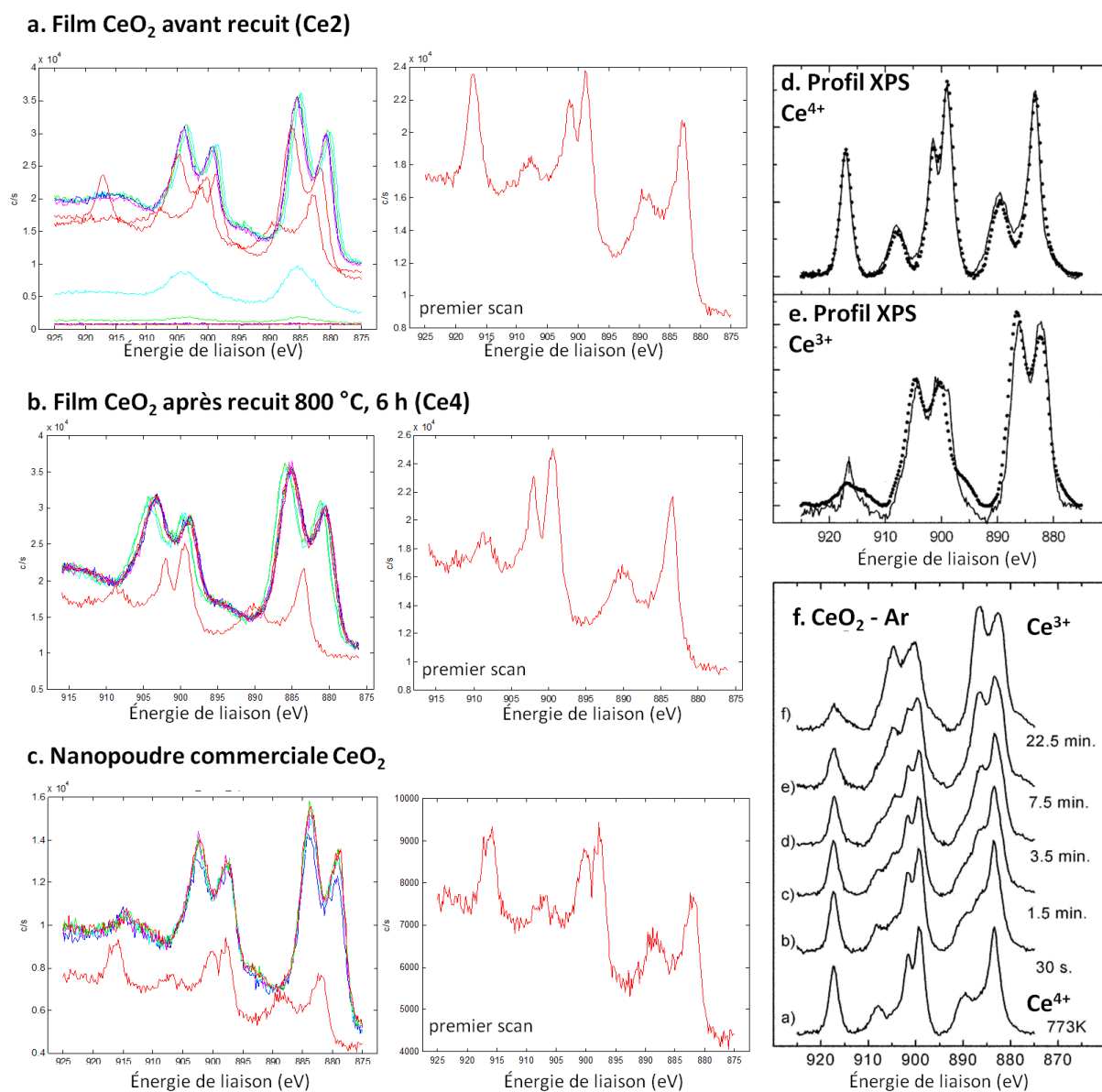


Figure 2.3.11 : a. b. et c. Comparaison des spectres XPS dans la région d'énergie Ce3d (875-920 eV) entre les films déposés en CO<sub>2</sub> supercritique avant recuit (a.), après recuit 800 °C (b.) et une poudre nanocristallisée commerciale de CeO<sub>2</sub> (c.), d. et e. profils XPS Ce3d de CeO<sub>2</sub> (Ce<sup>4+</sup>) et Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ce<sup>3+</sup>) (tirets : données expérimentales, trait plein : données calculées) [223], f. profil XPS Ce3d d'échantillons de CeO<sub>2</sub> après décapage Ar<sup>+</sup> à différentes durées [223].

La composition de la poudre commerciale de CeO<sub>2</sub> est certifiée par le fournisseur et la DRX sur poudre confirme la cristallisation de la phase unique CeO<sub>2</sub>. La DRX sur poudre est une analyse de volume confirmant que la composition de la poudre commerciale est indubitablement CeO<sub>2</sub>. Concernant le film recuit, un traitement thermique sous air de 6 h à

800 °C serait largement suffisant pour oxyder les ions  $\text{Ce}^{3+}$  éventuellement présents en  $\text{Ce}^{4+}$  ; or le spectre XPS est identique au spectre avant recuit (ainsi qu'à celui de la poudre commerciale). L'ensemble de ces données indique clairement que la composition des films déposés, avant et après recuit, est  $\text{CeO}_2$ , en accord avec les caractérisations par DRX.

En réalité, c'est le bombardement ionique sous  $\text{Ar}^+$  lors de l'analyse XPS qui cause la réduction de  $\text{Ce}^{4+}$  en  $\text{Ce}^{3+}$ , c'est pourquoi dans tous les cas (film déposé avant recuit, après recuit, poudre nanocristallisée) le premier spectre XPS (avant décapage ionique par  $\text{Ar}^+$ ) correspond à  $\text{Ce}^{4+}$  et les suivants (après décapage) à  $\text{Ce}^{3+}$ . En effet, des études ont montré que  $\text{Ce}^{4+}$  peut être réduit en  $\text{Ce}^{3+}$  sous bombardement  $\text{Ar}^+$  (Figure 2.3.11f) (mais aussi rayonnement RX ou chauffage sous vide) en raison de l'élimination préférentielle de l'oxygène [224] y compris pour des poudres nanocristallisées [223] et des couches minces [225, 226]. La prépondérance de  $\text{Ce}^{3+}$  observée par XPS ne traduit donc pas la composition originale des films mais plutôt la réduction opérée par le bombardement ionique d' $\text{Ar}^+$  sur les films de  $\text{CeO}_2$  déposés.

### 2.3. Conclusions

Des films uniformes, lisses et brillants de cérine ont été déposés rapidement (30 min) en  $\text{CO}_2$  supercritique sur différents types de wafers à température modérée (250-300 °C). Les analyses des films par XPS et profilométrie démontrent l'importance des paramètres expérimentaux (en particulier la température de dépôt et la quantité d'eau ajoutée (rapport molaire  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ce}=0-15$ )) pour contrôler l'épaisseur du film, qui varie de 40 à 130 nm dans le cadre de cette étude. L'augmentation de la température et de la quantité d'eau favorisent la décomposition du précurseur par hydrolyse entraînant une croissance de film plus rapide. La nature du substrat influence légèrement l'épaisseur du film formé. La quantité d'eau ajoutée contrôle également la morphologie des films qui sont soit composés de nodules nanométriques ( $\text{H}_2\text{O}/\text{Ce} \approx 0$ ) soit extrêmement lisses ( $\text{H}_2\text{O}/\text{Ce} = 10-15$ ). Les films de cérine déposés en  $\text{CO}_2$  supercritique sont directement cristallisés (taille de grains moyenne de 3 nm). Toutefois, un traitement thermique (400 °C, 6 h) s'avère nécessaire pour éliminer la pollution de carbone.

Notre étude a permis de lever l'ambiguïté sur le degré d'oxydation du cérium dans les films déposés, d'étudier précisément l'influence des paramètres expérimentaux sur la morphologie et enfin de confirmer la nature cristalline des films sans traitement thermique additionnel. Une fois l'influence des paramètres expérimentaux étudiée et les conditions de dépôt optimisées grâce aux dépôts sur wafers de Si et TaN/Si, nous nous sommes consacrés au dépôt de

couches minces de cérine sur divers électrolytes YSZ (électrolyte solide le plus utilisé pour les piles SOFC).

### 3. Couches minces de cérine déposées sur électrolyte YSZ

Le dépôt de cérine en CO<sub>2</sub> supercritique sur électrolyte YSZ est un challenge à trois niveaux :

- 1 YSZ est une céramique réfractaire isolant thermique dont la conductivité thermique est 100 fois inférieure à celle des substrats de Si généralement utilisés (2 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> et 149 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> respectivement). Le substrat étant chauffé par sa face inférieure directement en contact avec la base du réacteur, la température en surface des substrats YSZ sera donc moins élevée (et augmentera beaucoup moins vite) qu'à la surface des substrats Si ; ceci va affecter la cinétique de décomposition du précurseur et de dépôt du film. Ce phénomène sera d'autant plus marqué que les substrats seront épais (leur épaisseur varie de 90 µm à 1 mm).
- 2 En vue des caractérisations électrochimiques sur demi-cellules symétriques (cathode/électrolyte/cathode), l'utilisation en tant qu'intercouche électrolyte/cathode nécessite le dépôt d'une couche de cérine des 2 côtés du substrat. Ainsi, les dépôts ont été effectués en 2 étapes, le substrat étant posé sur une face puis retourné pour un dépôt sur la seconde face. Le challenge est d'avoir un dépôt d'épaisseur identique sur les deux faces.
- 3 Le dépôt de cérine doit se limiter aux faces de l'électrolyte, tout dépôt sur la tranche risquant d'entraîner un court circuit lors de la mesure par spectroscopie d'impédance. Le dispositif expérimental a donc été modifié en utilisant des masques : une rondelle d'acier inox est posée à la surface du substrat YSZ et maintenue en place par des ressorts métalliques.

La [Figure 2.3.12](#) présente la disposition des électrolytes et des masques dans le réacteur. Le précurseur est déposé sur le fond du réacteur à côté des substrats ([Figure 2.3.12a et d](#)). Par la suite l'introduction d'une fine feuille de polyimide entre le substrat et la rondelle métallique a permis d'améliorer l'efficacité du masque (feuille orange visible sur la [Figure 2.3.12e](#)). On remarque en fin de réaction le changement de couleur du fond du réacteur (ou des rondelles métalliques) indiquant l'efficacité du dépôt ([Figure 2.3.12b et e](#)).

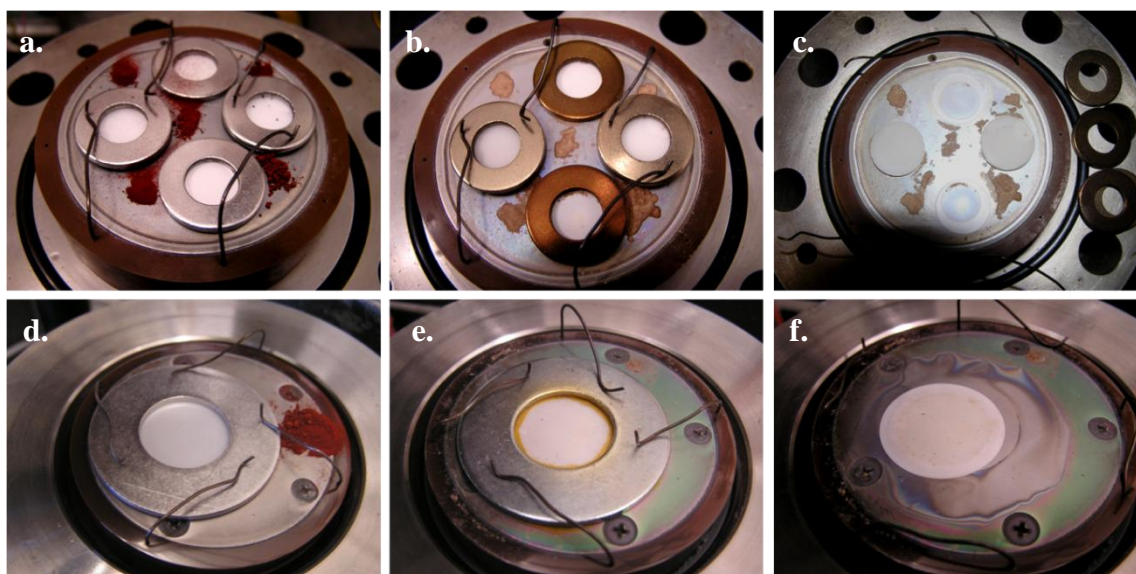


Figure 2.3.12 : Dépôts de  $\text{CeO}_2$  sur différents substrats YSZ : a., b. et c. : substrats 8YSZ de 15 mm de diamètre et d'épaisseur 100  $\mu\text{m}$  (haut et bas) et 1 mm (gauche et droite), d., e. et f. : substrat TZ3Y de 25 mm de diamètre et 90  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

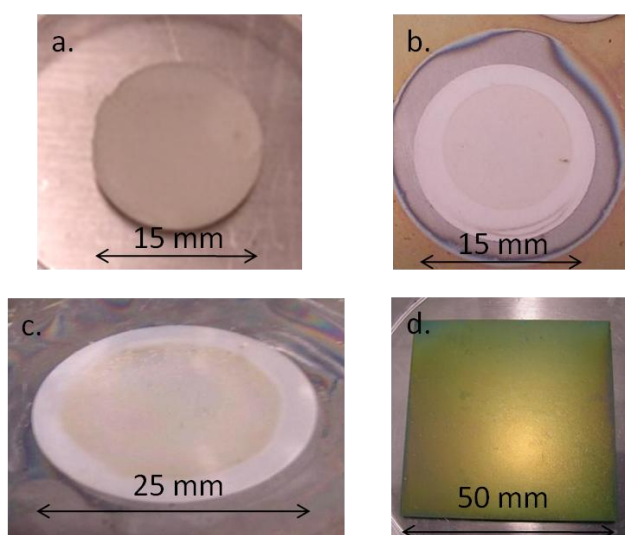


Figure 2.3.13 : Films de  $\text{CeO}_2$  sur les différents substrats de zircone ytriée utilisés : a. pastille de 8YSZ ( $e=1$  mm), b. 8YSZ ( $e=100$   $\mu\text{m}$ ), c. TZ3Y ( $e=90$   $\mu\text{m}$ ), d. anode support NiO-YSZ.

Quatre types de substrats YSZ de dimensions et états de surface différents (visibles en [Figure 2.3.12](#) et [Figure 2.3.13](#)) ont été utilisés :

- support épais de 8YZ de 15 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur. Ces pastilles épaisses ont été élaborées à l'ICMCB à partir d'une poudre commerciale de 8YSZ (0,8  $\mu\text{m}$ , Tosoh, Japon) pressée sous 1 tonne pendant 2 min puis frittée à 1400  $^{\circ}\text{C}$  pendant 4 h ([Figure 2.3.13a](#))
- support fin de 8YSZ (8% molaire de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) de 15 mm de diamètre et 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur élaboré par coulage en bande au CEA ([Figure 2.3.12a-c](#) et [Figure 2.3.13b](#)).

- support fin de TZ3Y (3% molaire de  $Y_2O_3$ ) de 25 mm de diamètre et 90  $\mu m$  d'épaisseur élaboré par coulage en bande à ECN (Energy Research Center of the Netherlands, Pays-Bas), (Figure 2.3.12d-f et Figure 2.3.13c).
- ensemble anode support/électrolyte fourni par ECN constitués de 3 couches, une première couche de 500  $\mu m$  de NiO-YSZ suivie d'une seconde de 5-10  $\mu m$  (composée de grains plus fins) et enfin d'une couche d'YSZ de 5  $\mu m$  (Figure 2.3.13d).

Les conditions expérimentales des dépôts sont rassemblées dans le [Tableau 2.3.4](#).

Tableau 2.3.4 : Conditions de dépôt de  $CeO_2$  sur électrolytes YSZ.

Type de substrat épaisseur, diamètre	Couches minces cérine	Concentration précurseur ( $10^{-3} g/g_{CO_2}$ )	Rapport molaire $H_2O/Ce$	Température ( $^{\circ}C$ )	Pression (MPa)	Durée dépôt
TZ3Y ECN e=90 $\mu m$ , d=25mm	Ce_1	2,3	12,3	300	21,6	30 min
	Ce_2	5,8	27,0		27,6	
	Ce_3	2,3	33,9		24,1	1h45 min
	Ce_4	3,6	35,7		24,1	30 min
8YSZ CEA e=100 $\mu m$ , d=15mm	Ce_5	1,2	0		17,9	
	Ce_6 <sup>1</sup>	4,3	11,3		13,1	
	Ce_1b	2,3	12,3		21,6	
	Ce_7	3,9	20,2		22,1	
	Ce_10	3,7	36,0		25,5	1h30
8YSZ ICMCB e=1mm, d=15mm	Ce_5b	1,2	0		250	17,9
	Ce_1c	2,3	12,3	21,6		
	Ce_8	1,4	16,2	27,9		40 min
	Ce_9	2,1	14,9	300	20,0	3h00
	Ce_6b <sup>1</sup>	4,3	11,3		13,1	30 min
	Ce_7b	3,9	20,2		22,1	
	Ce_10b	3,7	36,0		25,5	1h30

<sup>1</sup> température de solubilisation de 135  $^{\circ}C$  (au lieu de 60  $^{\circ}C$ ).

### 3.1. Résultats

Le dépôt de cérine sur les différents électrolytes YSZ a donc été réussi en dépassant les contraintes listées précédemment.

Pour des conditions de dépôt identiques, les films de  $CeO_2$  déposés sur YSZ sont toujours sensiblement moins épais que sur wafers. De plus, plusieurs dépôts ont été effectués simultanément sur supports de 8YSZ de 100  $\mu m$  et 1 mm d'épaisseur (Ce\_1, Ce\_5, Ce\_6 et Ce\_7) ; le film déposé sur les pastilles YSZ de 1 mm d'épaisseur est systématiquement plus fin que celui déposé sur les substrats YSZ de 90-100 $\mu m$  d'épaisseur. En raison de l'importante rugosité des substrats YSZ utilisés (plusieurs centaines de nanomètres à

comparer à la rugosité des wafers estimée par AFM à moins de 1 nm) les mesures d'épaisseur par profilométrie mécanique ne sont pas pertinentes ; nous nous référons ici aux épaisseurs estimées d'après les profils de composition obtenus par XPS. Pour fixer les idées, pour un dépôt à 300 °C avec un rapport H<sub>2</sub>O/Ce égal à 12, l'épaisseur du film déposé sur wafer de silicium est de 100 nm (Ce<sub>4</sub> sur Si), seulement de 50 nm sur les supports fins de YSZ (Ce<sub>1b</sub> sur 8YSZ 100 µm) et 20-30 nm sur les pastilles épaisses (Ce<sub>1c</sub> sur 8YSZ 1 mm).

Les analyses XPS et DRX des films Ce<sub>1b</sub> et c déposés sur électrolytes 8YSZ 100 µm et 1 mm sont présentées en [Figure 2.3.14](#) (la forme irrégulière de certains pics de diffraction peut provenir de l'incidence rasante et du faisceau incident très pincé).

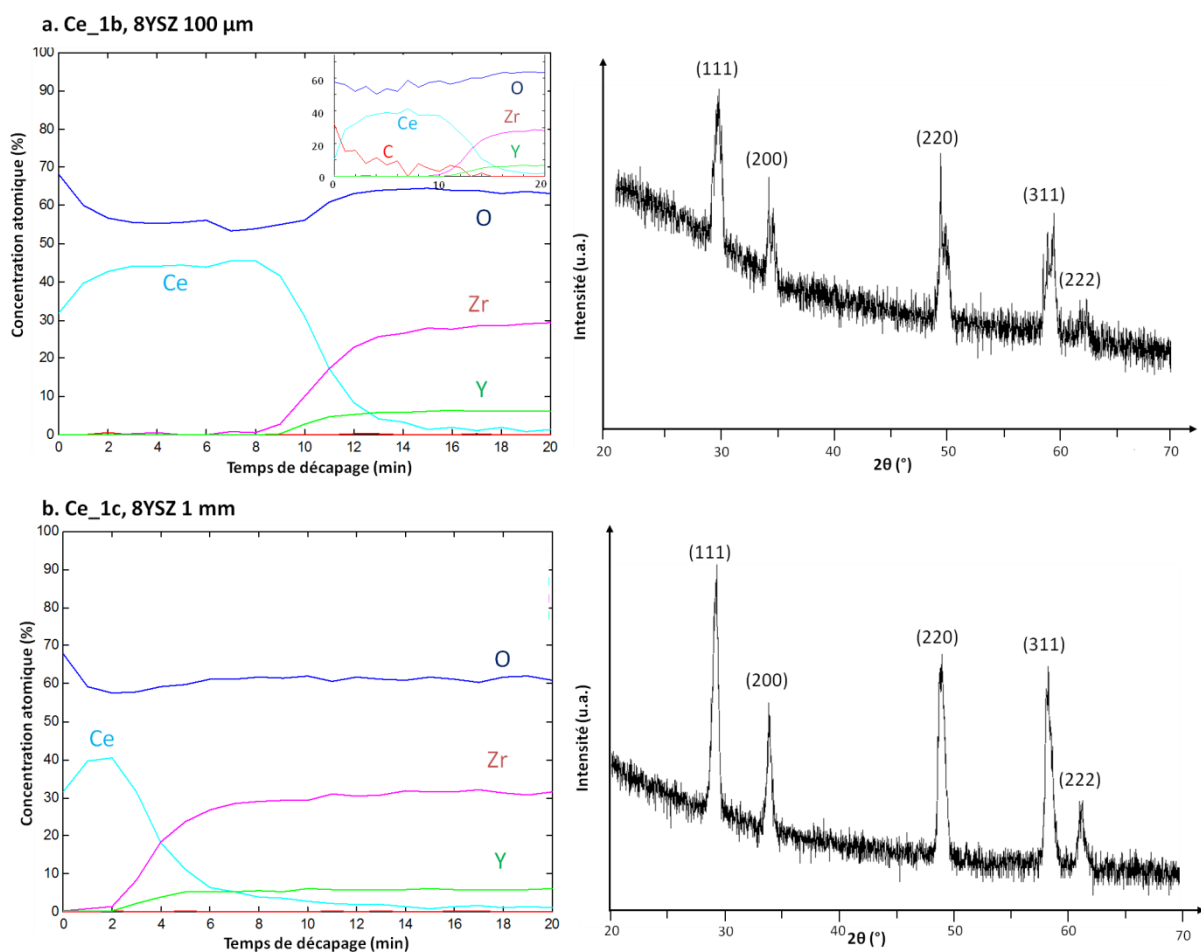


Figure 2.3.14 : Caractérisations XPS (gauche) et DRX (droite) des films de CeO<sub>2</sub> Ce<sub>1</sub> déposés simultanément sur des électrolytes d'épaisseur différente : a. 8YSZ 100 µm et b. 8YSZ 1 mm. Analyses effectuées après recuit sous air à 400 °C (6 h) sauf insert en a : analyse XPS avant recuit.

Les morphologies des films Ce<sub>5</sub> (8YSZ 100 µm) et Ce<sub>5b</sub> (8YSZ 1 mm), déposés sans ajout d'eau, sont présentées à la [Figure 2.3.15](#).



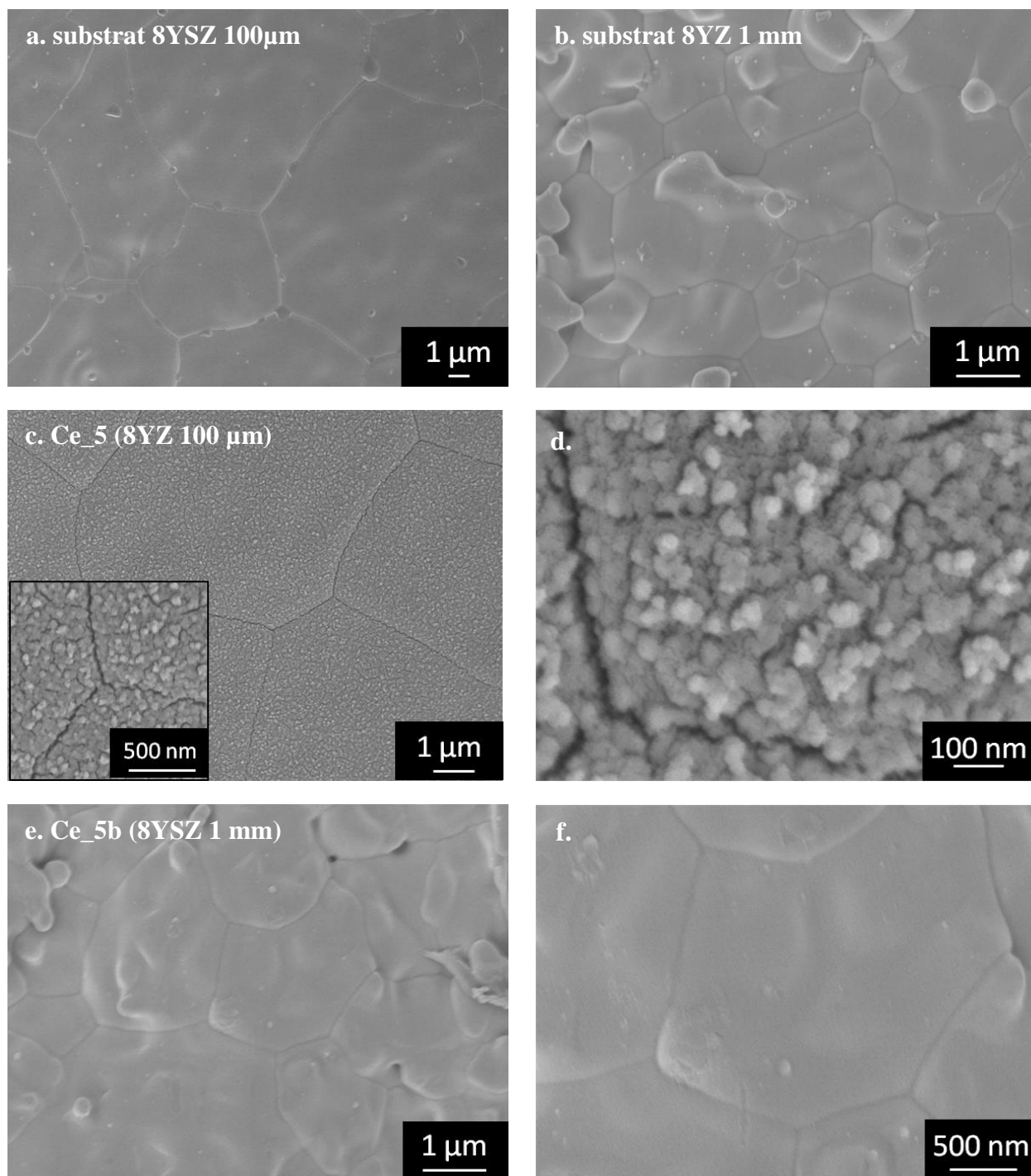


Figure 2.3.15 : Clichés MEB-HR des films Ce\_5 (c. et d.) et Ce\_5b (e. et f.) déposés en CO<sub>2</sub> supercritique sans addition d'eau sur différents substrats YSZ (après recuit à 400 °C, 6 h). Les clichés a. et b. présentent les morphologies des substrats YSZ 100 μm et 1 mm, respectivement.

La morphologie des films est modifiée lorsque le dépôt est effectué en présence d'eau. Les clichés MEB-HR des films Ce\_1b et c sont regroupés à la [Figure 2.3.16](#).

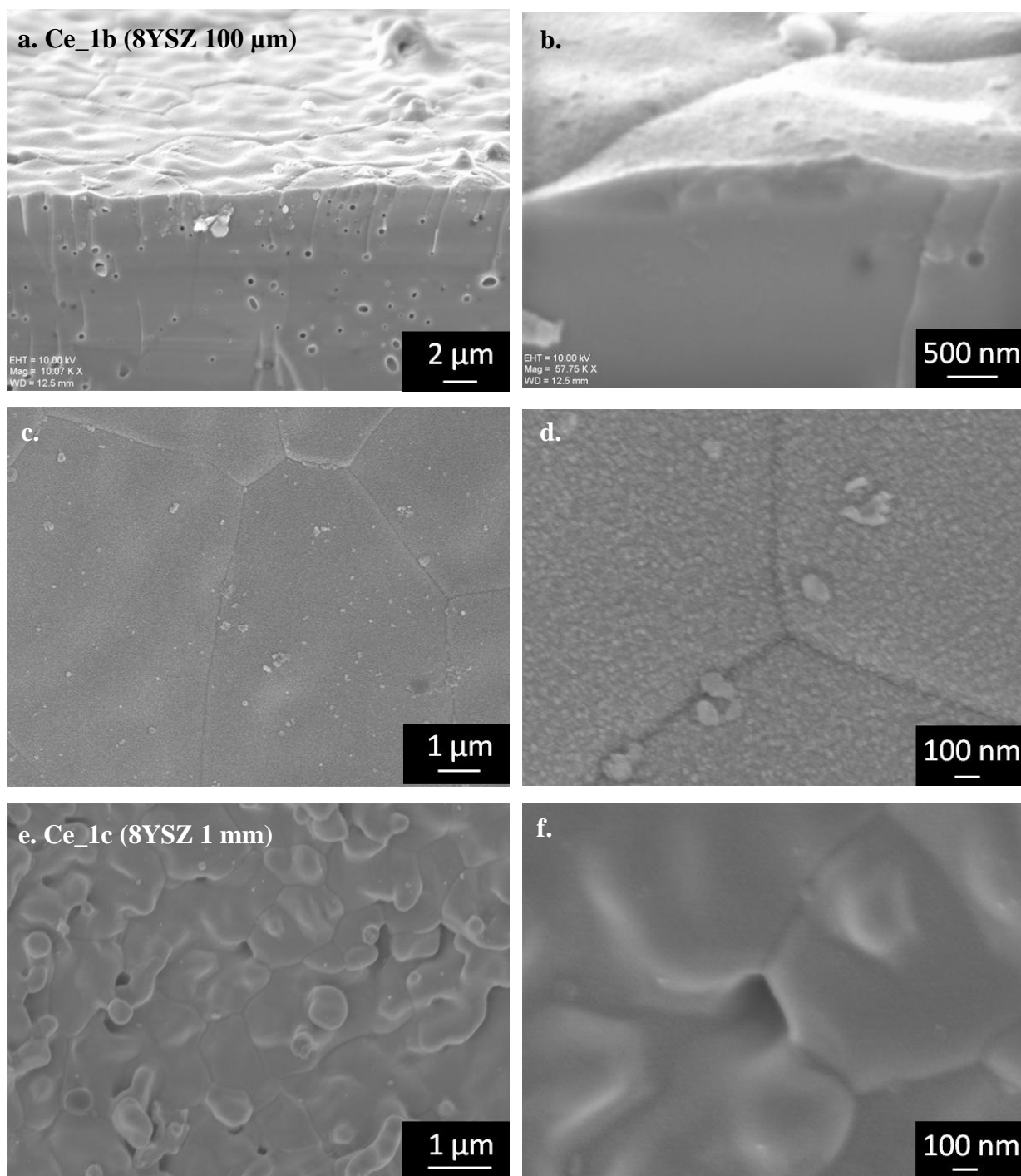


Figure 2.3.16 : Clichés MEB-HR des films Ce\_1b (a.-d.) et Ce\_1c (e. et f.) déposés en CO<sub>2</sub> supercritique avec un rapport molaire H<sub>2</sub>O/Ce = 12 (après recuit 400 °C, 6 h).

Sur les substrats fins de YSZ, le film de CeO<sub>2</sub> déposé est plus lisse pour un rapport molaire H<sub>2</sub>O/Ce égal à 12 (Figure 2.3.16a-d) qu'en l'absence d'eau (Figure 2.3.15c et d), les grains nanométriques sont visibles à très fort grandissement. Les clichés de fractures de l'échantillon (Figure 2.3.16a et b) montrent un dépôt uniforme et continu sur plusieurs micromètres de longueur. La surface du substrat apparaît légèrement ondulée, les quelques aspérités aléatoirement dispersées sont également recouvertes et les joints de grains d'YSZ sont

toujours visibles. Au contraire, les films déposés sur substrats épais de YSZ (Figure 2.3.15e et f et Figure 2.3.16e et f) sont lisses et indiscernables de la surface du substrat (avec ou sans eau). Le film est enrobant, les pores du substrat ne sont pas bouchés et les joints de grains sont toujours marqués.

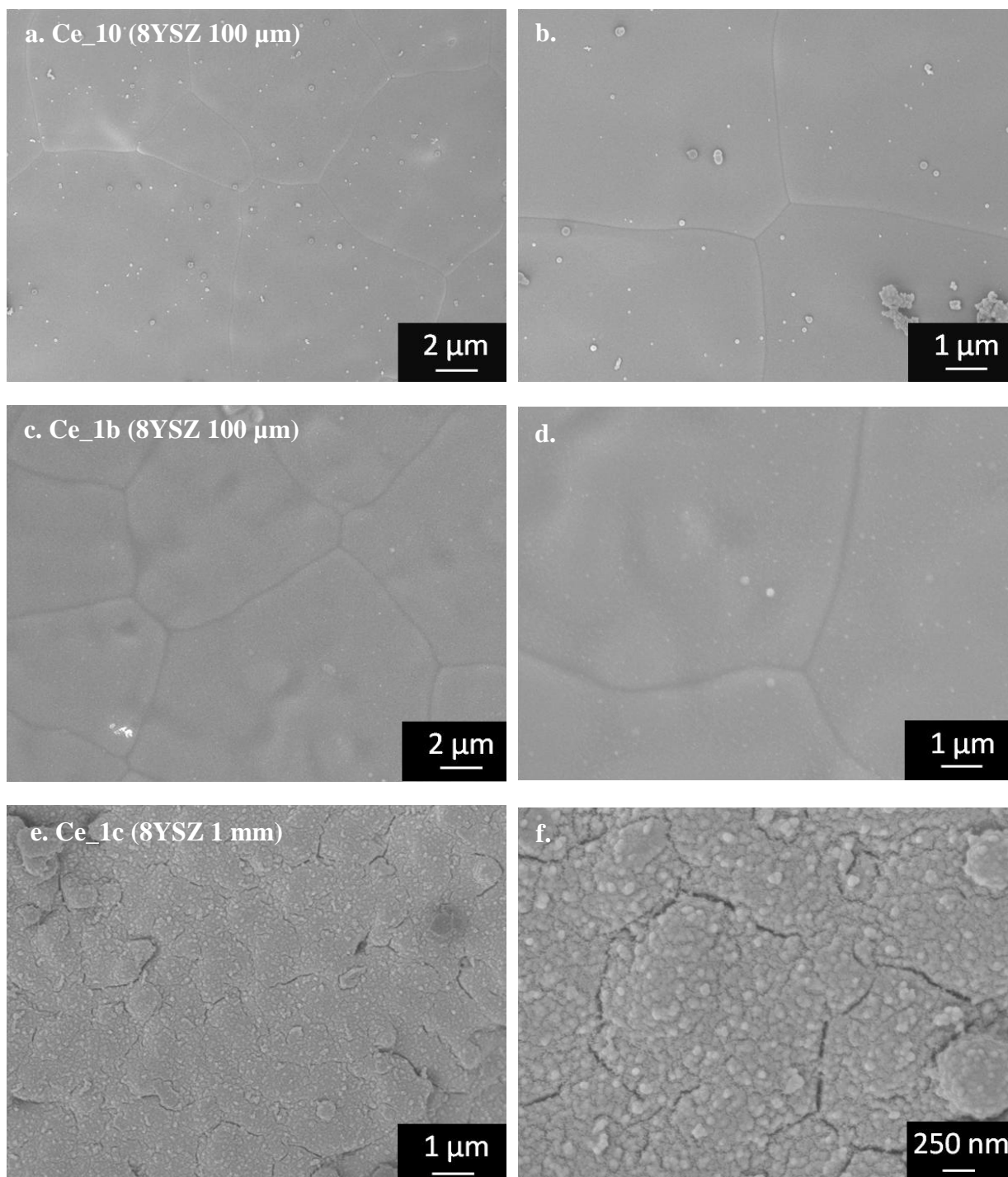


Figure 2.3.17 : Clichés MEB-HR des films Ce<sub>10</sub> (a., b.), Ce<sub>1b</sub> (c., d.) et Ce<sub>1c</sub> (e., f.) avant traitement thermique .

Les clichés MEB précédents (Figure 2.3.15 et Figure 2.3.16) montrent la morphologie des films après recuit, la Figure 2.3.17 présente la morphologie avant traitement thermique de films de cérine déposés sur des substrats fins (Ce\_10 et Ce\_1b) et épais (Ce\_1c). La comparaison des Figure 2.3.16 et Figure 2.3.17c-f permet d'évaluer l'effet du traitement thermique sur les films Ce\_1.

### 3.2. Discussion

L'ensemble des caractérisations confirme le dépôt de films de  $\text{CeO}_2$  à la surface des électrolytes YSZ, les trois contraintes listées précédemment ont été dépassées. Les résultats des analyses par XPS et DRX sont similaires à ceux obtenus pour les films déposés sur wafers. Les films sont cristallisés et aucune impureté n'est détectée par DRX ; la seule pollution observée (carbone) est éliminée après un traitement thermique sous air à 400 °C. Soulignons ici que la rugosité des substrats n'est pas un inconvénient pour le dépôt de films par cette méthode car le dépôt respecte parfaitement la topographie du substrat (voir Figure 2.3.1).

La très faible conductivité thermique de la céramique n'empêche pas le dépôt de films de cérine mais la plus faible température en surface du support limite leur épaisseur. Les pics de diffraction des rayons X sont plus fins et mieux résolus ce qui semble indiquer une meilleure cristallisation de  $\text{CeO}_2$  en surface des substrats d'YSZ (taille de grains de 5 nm) en comparaison avec les résultats obtenus sur les wafers de Si ou TaN/Si (taille de grains de 3 nm, voir Figure 2.3.9) ; le substrat de YSZ pourrait favoriser la cristallisation de la cérine (les deux oxydes possèdent une structure cubique et le même groupe d'espace Fm-3m). Toutefois la comparaison est délicate en raison des différences de hauteur des échantillons pouvant jouer sur la qualité du signal de diffraction recueilli en incidence rasante.

Les analyses par XPS et DRX ont permis de vérifier que la face posée sur la base du réacteur restait bien vierge de tout film lors du premier dépôt. Aucune trace de cérium n'est détectée que ce soit pour un substrat fin ou épais, seul du carbone est détecté en surface lors du premier scan ; le dépôt de cérine sur les 2 faces réalisé en 2 étapes sera donc symétrique.

Enfin, l'efficacité du masque a été vérifiée visuellement (le dépôt n'est pas visible sur les bords des échantillons fins, voir Figure 2.3.13b et c) et confirmée par XPS et MEB. Tout risque de court-circuit entre les deux faces de l'électrolyte est donc écarté.

En microscopie électronique à balayage, on remarque à nouveau que les films formés sont continus, la couverture des substrats est uniforme et la morphologie des films homogène à

l'échelle micrométrique. A plus petite échelle, quel que soit le type de support de zircone yttriée utilisé les grains de l'électrolyte sont toujours visibles après formation du film, ce qui indique une excellente couverture du substrat avec une épaisseur identique en tous points permettant de reproduire les aspérités du substrat. Au-delà de cet aspect concernant les joints de grains, la morphologie des films de cérine déposés sur les supports fins (8YSZ 100  $\mu\text{m}$ ) d'YSZ est assez similaire à celle des films formés sur les wafers.

Le rapport  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ce}$  détermine la microstructure des films de cérine déposés sur supports fins, comme pour ceux formés sur wafers. En l'absence d'eau des nodules de quelques dizaines de nanomètres sont observés (Figure 2.3.15c et d) tandis que des films plus lisses sont obtenus en présence d'eau (Figure 2.3.16a-d).

Un résultat différent est obtenu sur les pastilles épaisses (8YSZ 1 mm) (Figure 2.3.15e et f et Figure 2.3.16e et f). La surface apparaît plus irrégulière mais le film est lisse, les nodules ne sont pas visibles. Par comparaison avec le substrat (Figure 2.3.15b), la formation du film ne semble pas modifier l'aspect de la surface, en fait le film épouse parfaitement la morphologie de surface du substrat. La température moins élevée en surface des substrats épais est responsable d'une diminution de la cinétique de formation des films déposés entraînant la diminution de l'épaisseur des films (par rapport aux supports fins).

L'influence du traitement thermique ultérieur sur la morphologie des films doit être considérée. La comparaison des Figure 2.3.16a-d et Figure 2.3.17c et d ne montre pas de différence entre la surface du film Ce\_1b (8YSZ 100  $\mu\text{m}$ ) avant et après recuit ; la surface reste très lisse. Pour les films déposés sur substrats épais la situation est différente, les Figure 2.3.16e et f et Figure 2.3.17e et f mettent en évidence un changement de morphologie ; la surface est beaucoup moins lisse après le recuit. Enfin certains résultats surprenants ont parfois été observés après recuit de films de cérine formés à la surface de 8YSZ 100  $\mu\text{m}$  (Figure 2.3.18). Le traitement thermique du film Ce\_10b à une température modérée de 400 °C provoque l'apparition de nombreuses fissures dans le film de  $\text{CeO}_2$  principalement situées le long des joints de grain du support YSZ. En dehors des fissures, le film apparaît cependant toujours très lisse et uniforme. Les fissures connectées les unes avec les autres au niveau des joints de grains de l'électrolyte YSZ suggèrent un phénomène lié à la différence de dilatation thermique des deux matériaux (électrolyte YSZ et film de  $\text{CeO}_2$ ) ; en effet la formation de couches minces peut induire de fortes contraintes internes altérant les propriétés thermomécaniques du matériau.

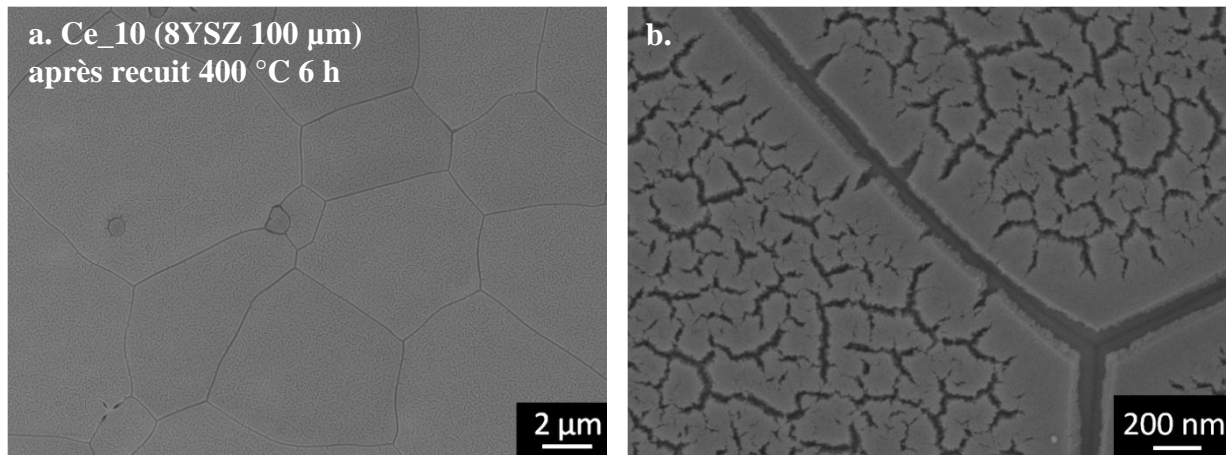


Figure 2.3.18 : Morphologie du film Ce\_10b après traitement thermique à 400 °C, 6 h.

### 3.3. Conclusions

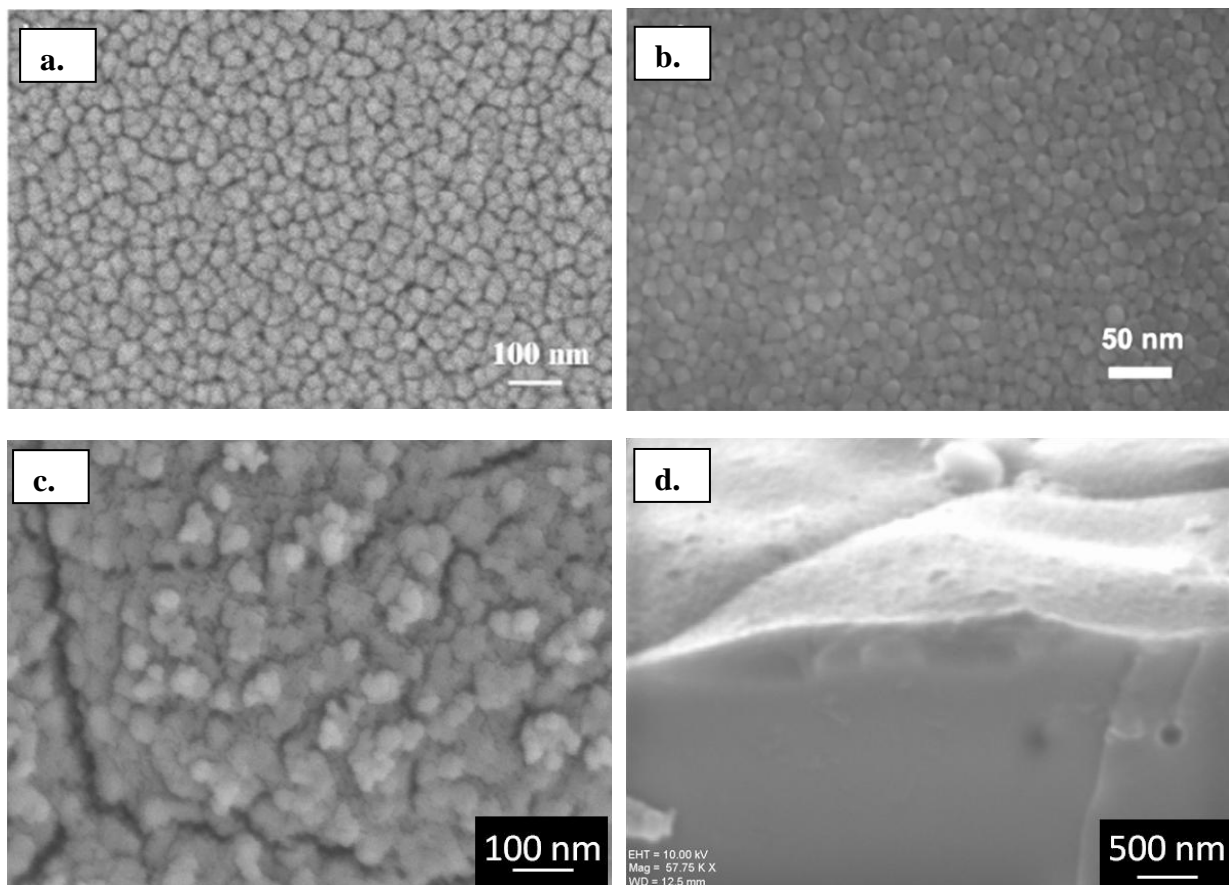
Des films de cérine cristallisés et exempts de toute contamination au carbone (après recuit) ont été déposés en CO<sub>2</sub> supercritique sur des électrolytes YSZ de différentes épaisseurs ainsi que sur des anodes support. Les films de CeO<sub>2</sub> sont déposés sur les deux faces des électrolytes en deux étapes distinctes, les supports étant efficacement masqués afin d'éviter le dépôt sur les bords de l'échantillon. Cette méthode permet de déposer rapidement (30 min de dépôt) et à température modérée (250-300 °C) des films de CeO<sub>2</sub> d'épaisseur nanométrique (20-200 nm). La morphologie des films déposés dépend essentiellement de la nature (et épaisseur) du substrat ainsi que du rapport molaire H<sub>2</sub>O/Ce. Les conclusions issues de la formation de couches minces de cérine sur wafers s'appliquent à nouveau pour les substrats de zircone yttrifiée (composition des films, cristallinité et influence des paramètres expérimentaux).

## IV. Conclusion

En utilisant la méthode de dépôt en CO<sub>2</sub> supercritique à partir du tétraméthylheptanedionate de cérium, nous avons pour la première fois déposé des films de CeO<sub>2</sub> en surface d'électrolytes YSZ. Un temps de dépôt très court de 30 min associé à des températures modérées (300 °C) permet de déposer des films cristallisés en surface de divers types de substrats. Les films sont dans tous les cas continus et recouvrent la surface en respectant sa morphologie d'origine (les positions des joints de grains de YSZ sont toujours visibles après dépôt). Un faible taux de carbone est détecté après dépôt, il est complètement éliminé après un recuit sous air à 400 °C. L'épaisseur (20-130 nm) et la micro/nanostructure des films varient en fonction de la nature du substrat, du rapport H<sub>2</sub>O/Ce et de la concentration en

précurseur. Enfin, quel que soit le substrat utilisé (wafers ou divers supports YSZ), les films présentent toujours une excellente adhérence au support.

La Figure 2.3.19 rappelle les morphologies obtenues par dépôt en CO<sub>2</sub> supercritique en les comparant avec les morphologies des films de céline déposés par ablation laser (PLD). Il faut souligner que les conditions expérimentales utilisées en PLD sont nettement plus drastiques (la pastille servant de cible doit être synthétisée par voie solide puis frittée à haute température (1200-1500 °C), le dépôt est effectuée en chambre à ultra-vide à haute température (750 °C) sous atmosphère d'oxygène (1-4.10<sup>-5</sup> MPa), un laser de 248 nm excité à une fréquence de 10 Hz ou 40 Hz irradiant la cible pendant 1 à 60 min par pulsations de 20 ns ou 30 ns. De plus, les dépôts sont généralement reportés uniquement sur wafers de Si et non sur électrolytes [183, 184]).



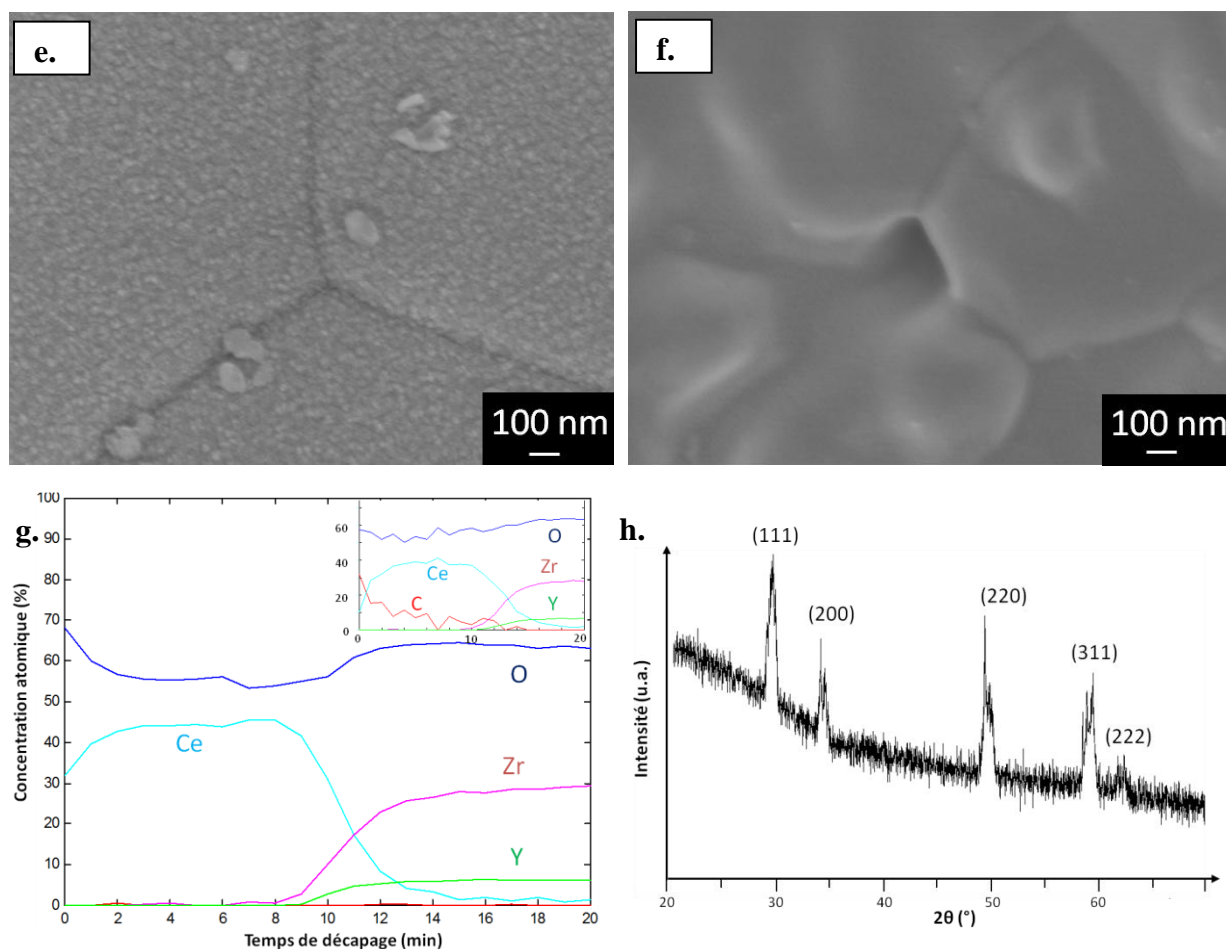


Figure 2.3.19 : a-f. Clichés MEB-HR : a. et b. dépôt de cérite par PLD à 750 °C sur wafer Si (a. [183] et b. [184]), c. film Ce\_5 (8YSZ 100 μm), d. et e. film Ce\_1b (8YSZ 100 μm), f. film Ce\_1c (8YSZ 1 mm), g. profil de composition par XPS du film Ce\_1b après recuit 400 °C (profil avant recuit en insert), h. diffractogramme RX correspondant.

L'objectif initial de ce projet était le dépôt de films de cérite *dopée* en CO<sub>2</sub> supercritique, matériau conducteur ionique utilisé en tant qu'intercouche pour les SOFC. La cérite pure n'est généralement pas utilisée en raison de propriétés de transport différentes (conductivité essentiellement électronique). Malgré de nombreux essais de co-dépôt (puis également le dépôt de l'oxyde d'yttrium (seul) à 80 °C à l'aide d'un nouveau protocole expérimental, voir [Annexe 2](#)), nous n'avons pas obtenu à ce jour de films de cérite dopée. Cependant, le dépôt de films de CeO<sub>2</sub> sur électrolyte YSZ a été accompli avec succès et comme de récentes études montrent des propriétés de conductivité très intéressantes pour les couches minces de cérite, ces films ont ensuite été utilisés en tant que couche interfaciale entre YSZ et une électrode de Nd<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub>. Les caractérisations électrochimiques de ces objets sont présentés dans le [Chapitre 3](#) de ce manuscrit.

Un autre axe de recherche (dont les résultats ne sont pas détaillés ici) a concerné le dépôt de films mésoporeux de cérite. Tout d'abord, des expériences en CO<sub>2</sub> supercritique basées sur



les travaux de Watkins et al. sur la silice mésoporeuse [227, 228, 229, 230, 231] ainsi que ceux de Holmes et al. sur les films de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$  mésoporeux [232, 233] (condensation sélective d'un alkoxyde inorganique dans les parties hydrophiles d'un copolymère à bloc amphiphile) ont été effectuées à partir de l'isopropoxyde de cérium et du méthoxyde de cérium. Les résultats n'ont pas été satisfaisants en raison de la faible solubilité des précurseurs alkoxydes de cérium en  $\text{CO}_2$  supercritique.

Ceci nous a alors amené à explorer le dépôt de films mésoporeux de céline par spin coating sans étape d'imprégnation en  $\text{CO}_2$  supercritique. Ces travaux ont cette fois ci conduit à la formation de films mésoporeux de céline cristallisée. Des structures poreuses ordonnées et régulières ont été obtenues (taille de pores d'environ 10 nm), l'ordre des pores au sein de ces matériaux étant confirmé par les analyses SAXS et les caractérisations AFM. Ces films feront l'objet d'études ultérieures.

## 2.4 Conclusion

Une étude bibliographique poussée nous a permis de décrire les propriétés physico-chimiques de la céline, en insistant plus particulièrement sur l'effet de la diminution de la taille de particules (contrôlée par la voie de synthèse et la mise en forme employées) vis à vis de la conductivité du matériau à l'échelle nanométrique. Les travaux présentés dans ce chapitre ont porté sur l'élaboration de nanopoudres et le dépôt de couches minces de céline en milieux fluides supercritiques. La synthèse et la fonctionnalisation de nanocristaux de céline dans l'eau et dans l'éthanol ont tout d'abord été présentées ; les différentes morphologies obtenues sont déterminées par la nature du solvant et de l'agent fonctionnalisant éventuellement employé. Ensuite, les travaux sur le dépôt de films de céline sur YSZ en CO<sub>2</sub> supercritique sur substrats de zircone yttrée ont été présentés (collaboration avec le Pr J. Watkins (University of Massachusetts) pendant 3 mois). La morphologie des films dépend essentiellement du substrat et du rapport H<sub>2</sub>O/Ce.

La fonctionnalisation des nanocristaux en continu, en une seule étape et pour un court temps de réaction (1-2 min) permet d'obtenir différents types de microstructures, les poudres présentant des surfaces spécifiques très élevées (de 40 jusqu'à 200 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>). Les tailles et morphologies des nanocristaux de céline diffèrent selon la nature du solvant (éthanol ou eau), du précurseur de cérium (acétate, nitrate ou ammonium nitrate) et du fonctionnalisant (acide aminohexanoïque, acide hexanedioïque, acide décanoïque, acide oléique), le contrôle du rapport molaire fonctionnalisant/cérium étant primordial. Cette nouvelle voie permet d'obtenir des bâtonnets micrométriques, des nanocristaux cubiques de 5-11 nm, des nanocubes de 50-100 nm formés par auto-assemblage, des pelotes nanométriques de 50-200 nm ou des nanocristaux non agrégés de 2-3 nm.

Des couches minces de CeO<sub>2</sub> ont été déposées pour la première fois sur des substrats de YSZ de différentes épaisseurs par la méthode de dépôt en CO<sub>2</sub> supercritique en réacteur à paroi froide. Les films sont déposés en présence d'eau en 30 min à 300 °C. Ils sont bien cristallisés. Le taux de carbone détecté après le dépôt est éliminé par un recuit des films sous air à 400 °C. L'épaisseur (comprise entre 20 nm et 200 nm) et la morphologie des films varient en fonction de la nature du substrat, de la concentration en précurseur et du rapport H<sub>2</sub>O/Ce.

Nous avons donc au cours de ce travail développé deux voies en milieux fluides supercritiques pour la synthèse de poudres et de films nanométriques de céline. En particulier,

le nouveau procédé de fonctionnalisation en continu mis au point en milieu éthanol/eau se montre très efficace pour la synthèse de nanocristaux de taille et morphologie contrôlées. De telles poudres présentent une importante réactivité, bien mise en évidence par leur frittabilité accrue, non seulement en raison de leur importante surface spécifique mais également grâce à la stabilisation de certains plans de haute énergie. L'intérêt de ces poudres pour l'application SOFC n'a pas pu être évalué dans le cadre de ces travaux, cependant puisque le procédé a été mis au point cette étude sera prochainement menée en perspectives à ces travaux de thèse. Par ailleurs, les films de cérine déposés sur électrolytes YSZ ont ensuite été utilisés en tant que couche interfaciale entre le support YSZ et une couche de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  déposée ultérieurement. La mesure des propriétés électrochimiques de ces demi-cellules est présentée au [Chapitre 3](#).

## Références

- [1] S. Hull, S. Norberg, I. Ahmed, S. Eriksson, D. Marrocchelli, P. Madden. Oxygen vacancy ordering within anion-deficient Ceria. *J. Solid State Chem.* **2009**, *182*, 2815–2821.
- [2] X. Wei, W. Pan, L. Cheng, B. Li. Atomistic calculation of association energy in doped ceria. *Solid State Ionics* **2009**, *180*, 13–17.
- [3] M. Mogensen, N. M. Sammes, G. A. Tompsett. Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria. *Solid State Ionics* **2000**, *129*, 63–94.
- [4] P. Patsalas, S. Logothetidis, C. Metaxa. Optical performance of nanocrystalline transparent ceria films. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 466–468.
- [5] P. Patsalas, S. Logothetidis, L. Sygellou, S. Kennou. Structure-dependent electronic properties of nanocrystalline cerium oxide films. *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 035104–.
- [6] C. O. Avellaneda, M. A. Berton, L. O. Bulhões. Optical and electrochemical properties of CeO<sub>2</sub> thin film prepared by an alkoxide route. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, *92*, 240–244.
- [7] E. López-Navarrete, A. Caballero, A. R. González-Elipé, M. Ocaña. Low-temperature preparation and structural characterization of Pr-doped ceria solid solutions. *J. Mater. Res.* **2002**, *17*, 797–804.
- [8] H. C. Yao, Y. F. Y. Yao. Ceria in automotive exhaust catalysts : I. Oxygen storage. *J. Catal.* **1984**, *86*, 254–265.
- [9] J. Kaspar, P. Fornasiero, M. Graziani. Use of CeO<sub>2</sub>-based oxides in the three-way catalysis. *Catal. Today* **1999**, *50*, 285–298.
- [10] G. Avgouropoulos, T. Ioannides, C. Papadopoulou, J. Batista, S. Hocevar, H. K. Matralis. A comparative study of Pt/[gamma]-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Au/[alpha]-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen. *Catal. Today* **2002**, *75*, 157–167.
- [11] E. S. Putna, T. Bunluesin, X. L. Fan, R. J. Gorte, J. M. Vohs, R. E. Lakis, T. Egami. Ceria films on zirconia substrates: models for understanding oxygen-storage properties. *Catal. Today* **1999**, *50*, 343–352.
- [12] E. Aneggi, M. Boaro, C. d. Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli. Insights into the redox properties of ceria-based oxides and their implications in catalysis. *J. Alloys Compd.* **2006**, *408-412*, 1096–1102.
- [13] X. Feng, D. C. Sayle, Z. L. Wang, M. S. Paras, B. Santora, A. C. Sutorik, T. X. T. Sayle, Y. Yang, Y. Ding, X. Wang, Y.-S. Her. Converting Ceria Polyhedral Nanoparticles into Single-Crystal Nanospheres. *Science* **2006**, *312*, 1504–1508.
- [14] H. L. Tuller, A. S. Nowick. Doped Ceria as a Solid Oxide Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.* **1975**, *122*, 255–259.
- [15] B. C. H. Steele. Appraisal of Ce<sub>1-y</sub>Gd<sub>y</sub>O<sub>2-y/2</sub> electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C. *Solid State Ionics* **2000**, *129*, 95–110.
- [16] S. R. Hui, J. Roller, S. Yick, X. Zhang, C. Decès-Petit, Y. Xie, R. Maric, D. Ghosh. A brief review of the ionic conductivity enhancement for selected oxide electrolytes. *J. Power Sources* **2007**, *172*, 493–502.

- [17] D.-J. Kim. Lattice Parameters, Ionic Conductivities, and Solubility Limits in Fluorite-Structure MO<sub>2</sub> Oxide [M = Hf<sup>4+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, Ce<sup>4+</sup>, Th<sup>4+</sup>, U<sup>4+</sup>] Solid Solutions. *J. Am. Ceram. Soc.* **1989**, *72*, 1415–1421.
- [18] K. Eguchi, T. Setoguchi, T. Inoue, H. Arai. Electrical properties of ceria-based oxides and their application to solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* **1992**, *52*, 165–172.
- [19] J. A. Kilner. Fast anion transport in solids. *Solid State Ionics* **1983**, *8*, 201–207.
- [20] G. B. Balazs, R. S. Glass. ac impedance studies of rare earth oxide doped ceria. *Solid State Ionics* **1995**, *76*, 155–162.
- [21] T. Mori, J. Drennan, J.-H. Lee, J.-G. Li, T. Ikegami. Oxide ionic conductivity and microstructures of Sm- or La-doped CeO<sub>2</sub>-based systems. *Solid State Ionics* **2002**, *154-155*, 461–466.
- [22] H. Yoshida, T. Inagaki, K. Miura, M. Inaba, Z. Ogumi. Density functional theory calculation on the effect of local structure of doped ceria on ionic conductivity. *Solid State Ionics* **2003**, *160*, 109–116.
- [23] S. Omar, E. D. Wachsman, J. C. Nino. A co-doping approach towards enhanced ionic conductivity in fluorite-based electrolytes. *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 3199–3203.
- [24] Y. Zheng, H. Gu, H. Chen, L. Gao, X. Zhu, L. Guo. Effect of Sm and Mg co-doping on the properties of ceria-based electrolyte materials for IT-SOFCs. *Mater. Res. Bull.* **2009**, *44*, 775–779.
- [25] J. van Herle, D. Seneviratne, A. J. McEvoy. Lanthanide co-doping of solid electrolytes: AC conductivity behaviour. *J. Eur. Ceram. Soc.* **1999**, *19*, 837–841.
- [26] W. Zajac, J. Molenda. Electrical conductivity of doubly doped ceria. *Solid State Ionics* **2008**, *179*, 154–158.
- [27] R. Chockalingam, V. R. Amarakoon, H. Giesche. Alumina/cerium oxide nano-composite electrolyte for solid oxide fuel cell applications. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2008**, *28*, 959–963.
- [28] J. Kilner, C. Waters. The effects of dopant cation-oxygen vacancy complexes on the anion transport properties of non-stoichiometric fluorite oxides. *Solid State Ionics* **1982**, *6*, 253–259.
- [29] R. Gerhardt-Anderson, A. S. Nowick. Ionic conductivity of CeO<sub>2</sub> with trivalent dopants of different ionic radii. *Solid State Ionics* **1981**, *5*, 547–550.
- [30] S. Yamazaki, T. Matsui, T. Ohashi, Y. Arita. Defect structures in doped CeO<sub>2</sub> studied by using XAFS spectrometry. *Solid State Ionics* **2000**, *136-137*, 913–920.
- [31] H. Deguchi, H. Yoshida, T. Inagaki, M. Horiuchi. EXAFS study of doped ceria using multiple data set fit. *Solid State Ionics* **2005**, *176*, 1817–1825.
- [32] H. Yoshida, H. Deguchi, K. Miura, M. Horiuchi, T. Inagaki. Investigation of the relationship between the ionic conductivity and the local structures of singly and doubly doped ceria compounds using EXAFS measurement. *Solid State Ionics* **2001**, *140*, 191–199.
- [33] T. S. Zhang, J. Ma, L. B. Kong, S. H. Chan, J. A. Kilner. Aging behavior and ionic conductivity of ceria-based ceramics: a comparative study. *Solid State Ionics* **2004**, *170*, 209–217.

- [34] L. Aneflous, J. A. Musso, S. Villain, J.-R. Gavarri, H. Benyaich. Effects of temperature and Nd composition on non-linear transport properties in substituted  $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-\delta}$  cerium dioxides. *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 856–865.
- [35] A. Sachdeva, S. Chavan, A. Goswami, A. Tyagi, P. Pujari. Positron annihilation spectroscopic studies on Nd-doped ceria. *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 2062–2066.
- [36] Z. Tianshu, P. Hing, H. Huang, J. Kilner. Ionic conductivity in the  $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  system ( $0.05 \leq \text{Gd/Ce} \leq 0.4$ ) prepared by oxalate coprecipitation. *Solid State Ionics* **2002**, *148*, 567–573.
- [37] F. Ye, T. Mori, D. R. Ou, A. N. Cormack, R. J. Lewis, J. Drennan. Simulation of ordering in large defect clusters in gadolinium-doped ceria. *Solid State Ionics* **2008**, *179*, 1962–1967.
- [38] F. Ye, T. Mori, D. R. Ou, J. Zou, G. Auchterlonie, J. Drennan. Compositional and structural characteristics of nano-sized domains in gadolinium-doped ceria. *Solid State Ionics* **2008**, *179*, 827–831.
- [39] J. Faber, C. Geoffroy, A. Roux, A. Sylvestre, P. Abélard. A Systematic investigation of the dc electrical conductivity of rare-earth doped ceria. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **1989**, *49*, 225–232.
- [40] H. J. Avila-Paredes, T. Shvareva, W. Chen, A. Navrotsky, S. Kim. A correlation between the ionic conductivities and the formation enthalpies of trivalent-doped ceria at relatively low temperatures. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 8580–8585.
- [41] Y. Xiong, K. Yamaji, T. Horita, N. Sakai, H. Yokokawa. Hole and Electron Conductivities of 20 mol %-REO<sub>1.5</sub> Doped CeO<sub>2</sub> (RE = Yb, Y, Gd, Sm, Nd, La). *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A407–A412.
- [42] J.-G. Li, T. Ikegami, T. Mori. Low temperature processing of dense samarium-doped CeO<sub>2</sub> ceramics: sintering and grain growth behaviors. *Acta Mater.* **2004**, *52*, 2221–2228.
- [43] J.-G. Li, Y. Wang, T. Ikegami, T. Ishigaki. Densification below 1000 °C and grain growth behaviors of yttria doped ceria ceramics. *Solid State Ionics* **2008**, *179*, 951–954.
- [44] Y. J. Kang, H. J. Park, G. M. Choi. The effect of grain size on the low-temperature electrical conductivity of doped CeO<sub>2</sub>. *Solid State Ionics* **2008**, *179*, 1602–1605.
- [45] D. Fagg, A. Shaula, V. Kharton, J. Frade. High oxygen permeability in fluorite-type Ce<sub>0.8</sub>Pr<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub> via the use of sintering aids. *J. Membr. Sci.* **2007**, *299*, 1–7.
- [46] E. Pikalova, V. Maragou, A. Demin, A. Murashkina, P. Tsiakaras. Synthesis and electrophysical properties of  $(1-x)\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$  ( $x = 0-0.06$ ) solid-state solutions. *Solid State Ionics* **2008**, *179*, 1557–1561.
- [47] J. Zhu, D. Zhou, S. Guo, J. Ye, X. Hao, X. Cao, J. Meng. Grain boundary conductivity of high purity neodymium-doped ceria nanosystem with and without the doping of molybdenum oxide. *J. Power Sources* **2007**, *174*, 114–123.
- [48] H. L. Tuller. Solid State Electrochemical Systems, Opportunities for Nanofabricated or Nanostructured Materials. *J. Electroceram.* **1997**, *1*, 211–218.
- [49] H. Verweij. Nanocrystalline and Nanoporous Ceramics. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1483–1486.
- [50] J. Schoonman. Nanostructured materials in solid state ionics. *Solid State Ionics* **2000**, *135*, 5–19.

- [51] J. Schoonman. Nanoionics. *Solid State Ionics* **2003**, *157*, 319–326.
- [52] N. Sata, K. Eberman, K. Eberl, J. Maier. Mesoscopic fast ion conduction in nanometre-scale planar heterostructures. *Nature* **2000**, *408*, 946–949.
- [53] K. Singh, S. Acharya, S. Bhoga. Nanosized ceria-based ceramics: a comparative study. *Ionics* **2006**, *12*, 295–301.
- [54] H. L. Tuller. Ionic conduction in nanocrystalline materials. *Solid State Ionics* **2000**, *131*, 143–157.
- [55] S. Kim, J. Maier. On the Conductivity Mechanism of Nanocrystalline Ceria. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, J73–J83.
- [56] J. Maier. Thermodynamic aspects and morphology of nano-structured ion conductors: Aspects of nano-ionics Part I. *Solid State Ionics* **2002**, *154-155*, 291–301.
- [57] J. Maier. Nano-sized mixed conductors (Aspects of nano-ionics. Part III). *Solid State Ionics* **2002**, *148*, 367–374.
- [58] J. Maier. Defect chemistry and ion transport in nanostructured materials: Part II. Aspects of nanoionics. *Solid State Ionics* **2003**, *157*, 327–334.
- [59] J. Maier. Transport in electroceramics: micro- and nano-structural aspects. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2004**, *24*, 1251–1257.
- [60] J. Maier. Ionic transport in nano-sized systems. *Solid State Ionics* **2004**, *175*, 7–12.
- [61] J. Maier. Nanoionics: ion transport and electrochemical storage in confined systems. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 805–815.
- [62] J. Maier. Nanoionics: ionic charge carriers in small systems. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 3011–3022.
- [63] J. Maier. Thermodynamics of Nanosystems with a Special View to Charge Carriers. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2571–2585.
- [64] J. Maier. Ionic conduction in space charge regions. *Progress in Solid State Chemistry* **1995**, *23*, 171–263.
- [65] A. Tschöpe. Grain size-dependent electrical conductivity of polycrystalline cerium oxide II: Space charge model. *Solid State Ionics* **2001**, *139*, 267–280.
- [66] A. Tschöpe. Interface Defect Chemistry and Effective Conductivity in Polycrystalline Cerium Oxide. *J. Electroceram.* **2005**, *14*, 5–23.
- [67] A. Tschöpe, E. Sommer, R. Birringer. Grain size-dependent electrical conductivity of polycrystalline cerium oxide: I. Experiments. *Solid State Ionics* **2001**, *139*, 255–265.
- [68] A. Tschöpe, R. Birringer. Grain Size Dependence of Electrical Conductivity in Polycrystalline Cerium Oxide. *J. Electroceram.* **2001**, *7*, 169–177.
- [69] A. Tschöpe, S. Kilassonia, R. Birringer. The grain boundary effect in heavily doped cerium oxide. *Solid State Ionics* **2004**, *173*, 57–61.
- [70] A. Tschöpe, C. Bauerle, R. Birringer. Numerical analysis of space charge layers and electrical conductivity in mesoscopic cerium oxide crystals. *J. Appl. Phys.* **2004**, *95*, 1203–1210.

- [71] Y. Lei, Y. Ito, N. D. Browning, T. J. Mazanec. Segregation Effects at Grain Boundaries in Fluorite-Structured Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **2002**, 85, 2359–2363.
- [72] N. Sakai, Y. P. Xiong, K. Yamaji, H. Yokokawa, Y. Terashi, H. Seno. Anomalous conductivity and microstructure in gadolinium doped ceria prepared from nano-sized powder. *Solid State Ionics* **2006**, 177, 2503–2507.
- [73] M. Bellino, D. Lamas, N. Walsøe de Reça. Enhanced Ionic Conductivity in Nanostructured, Heavily Doped Ceria Ceramics. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16, 107–113.
- [74] I. Kosacki, T. Suzuki, V. Petrovsky, H. U. Anderson. Electrical conductivity of nanocrystalline ceria and zirconia thin films. *Solid State Ionics* **2000**, 136-137, 1225–1233.
- [75] T. Suzuki, I. Kosacki, H. U. Anderson. Microstructure-electrical conductivity relationships in nanocrystalline ceria thin films. *Solid State Ionics* **2002**, 151, 111–121.
- [76] E. B. Lavik, I. Kosacki, H. L. Tuller, Y.-M. Chiang, J. Y. Ying. Nonstoichiometry and Electrical Conductivity of Nanocrystalline CeO. *J. Electroceram.* **1997**, 1, 7–14.
- [77] S. Kim, J. Maier. Partial electronic and ionic conduction in nanocrystalline ceria: role of space charge. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2004**, 24, 1919–1923.
- [78] A. Tschöpe, S. Kilassonia, B. Zapp, R. Birringer. Grain-size-dependent thermopower of polycrystalline cerium oxide. *Solid State Ionics* **2002**, 149, 261–273.
- [79] S. Swaroop, M. Kilo, A. E. Kossoy, I. Lubomirsky, I. Riess. Fast ion transport in nanoscaled thin film cerium oxide. *Solid State Ionics* **2008**, 179, 1205–1208.
- [80] A. Kossoy, Y. Feldman, E. Wachtel, K. Gartsman, I. Lubomirsky, J. Fleig, J. Maier. On the origin of the lattice constant anomaly in nanocrystalline ceria. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 1111–1115.
- [81] V. V. Kharton, F. M. B. Marques. Mixed ionic-electronic conductors: effects of ceramic microstructure on transport properties. *Current Opin. Solid State Mater. Sci.* **2002**, 6, 261–269.
- [82] S. Zec, S. Boskovic, B. Kaluđerovic, Z. Bogdanov, N. Popovic. Chemical reduction of nanocrystalline CeO<sub>2</sub>. *Ceram. Int.* **2009**, 35, 195–198.
- [83] J. Maier. Mass storage in space charge regions of nano-sized systems(Nano-ionics. Part V). *Faraday Discuss.* **2007**, 134, 51–66.
- [84] S. Kim, R. Merkle, J. Maier. Oxygen nonstoichiometry of nanosized ceria powder. *Surf. Sci.* **2004**, 549, 196–202.
- [85] V. Ivanov, V. Khrustov, Y. Kotov, A. Medvedev, A. Murzakaev, S. Shkerin, A. Nikonov. Conductivity and structure features of Ce<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>2</sub>-[delta] solid electrolytes fabricated by compaction and sintering of weakly agglomerated nanopowders. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2007**, 27, 1041–1046.
- [86] C. Herring. Effect of Change of Scale on Sintering Phenomena. *J. Appl. Phys.* **1950**, 21, 301–303.
- [87] G. B. Jung, T. J. Huang, M. H. Huang, C. L. Chang. Preparation of samaria-doped ceria for solid-oxide fuel cell electrolyte by a modified sol-gel method. *J. Mater. Sci.* **2001**, 36, 5839–5844.
- [88] Y. Zhou, M. N. Rahaman. Effect of redox reaction on the sintering behavior of cerium oxide. *Acta Mater.* **1997**, 45, 3635–3639.



- [89] J. L. Rupp, A. Infortuna, L. J. Gauckler. Microstrain and self-limited grain growth in nanocrystalline ceria ceramics. *Acta Mater.* **2006**, *54*, 1721–1730.
- [90] B. Steele, K. Zheng, R. A. Rudkin, N. Kiratzis, M. Christie. Solid Oxide Fuel Cells IV in: M. Dokiya, O. Yamamoto, T. Tagawa, S.C. Sinhal (Eds.). *Electrochem. Soc. Proc.* **1995**, *95*, 1028.
- [91] W. Huang, P. Shuk, M. Greenblatt. Properties of sol-gel prepared  $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-x/2}$  solid electrolytes. *Solid State Ionics* **1997**, *100*, 23–27.
- [92] V. V. Kharton, F. M. Figueiredo, L. Navarro, E. N. Naumovich, A. V. Kovalevsky, A. A. Yaremchenko, A. P. Viskup, A. Carneiro, F. M. B. Marques, J. R. Frade. Ceria-based materials for solid oxide fuel cells. *J. Mater. Sci.* **2001**, *36*, 1105–1117.
- [93] B. C. H. Steele, A. Heinzl. Materials for fuel-cell technologies. *Nature* **2001**, *414*, 345–352.
- [94] M. Mogensen, D. Lybye, N. Bonanos, P. Hendriksen, F. Poulsen. Factors controlling the oxide ion conductivity of fluorite and perovskite structured oxides. *Solid State Ionics* **2004**, *174*, 279–286.
- [95] J. Chang, O. Guillon, J. Rödel, S.-J. L. Kang. Characterization of warpage behaviour of Gd-doped ceria/NiO-yttria stabilized zirconia bi-layer samples for solid oxide fuel cell application. *J. Power Sources* **2008**, *185*, 759–764.
- [96] V. Gil, J. Tartaj, C. Moure. Chemical and thermomechanical compatibility between Ni-GDC anode and electrolytes based on ceria. *Ceram. Int.* **2009**, *35*, 839–846.
- [97] J. M. Ralph, A. C. Schoeler, M. Krumpelt. Materials for lower temperature solid oxide fuel cells. *J. Mater. Sci.* **2001**, *36*, 1161–1172.
- [98] J. R. Jurado. Present several items on ceria-based ceramic electrolytes: synthesis, additive effects, reactivity and electrochemical behaviour. *J. Mater. Sci.* **2001**, *36*, 1133–1139.
- [99] V. Kharton, F. Marques, A. Atkinson. Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review. *Solid State Ionics* **2004**, *174*, 135–149.
- [100] C. Fu, K. Sun, N. Zhang, X. Chen, D. Zhou. Electrochemical characteristics of LSCF-SDC composite cathode for intermediate temperature SOFC. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 4589–4594.
- [101] S. P. Jiang, W. Wang. Fabrication and Performance of GDC-Impregnated (La,Sr)MnO<sub>3</sub> Cathodes for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, A1398–A1408.
- [102] C. Xia, Y. Zhang, M. Liu. LSM-GDC Composite Cathodes Derived from a Sol-Gel Process. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2003**, *6*, A290–A292.
- [103] N. T. Hart, N. P. Brandon, M. J. Day, N. Lapeña-Rey. Functionally graded composite cathodes for solid oxide fuel cells. *J. Power Sources* **2002**, *106*, 42–50.
- [104] L. Zhang, F. Zhao, R. Peng, C. Xia. Effect of firing temperature on the performance of LSM-SDC cathodes prepared with an ion-impregnation method. *Solid State Ionics* **2008**, *179*, 1553–1556.
- [105] V. Dusastre, J. A. Kilner. Optimisation of composite cathodes for intermediate temperature SOFC applications. *Solid State Ionics* **1999**, *126*, 163–174.

- [106] H. Uchida, H. Suzuki, M. Watanabe. High-Performance Electrode for Medium-Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 615–620.
- [107] P. Datta, P. Majewski, F. Aldinger. Synthesis and characterization of gadolinia-doped ceria-silver cermet cathode material for solid oxide fuel cells. *Mater. Chem. Phys.* **2008**, *107*, 370–376.
- [108] W. C. Chueh, W. Lai, S. M. Haile. Electrochemical behavior of ceria with selected metal electrodes. *Solid State Ionics* **2008**, *179*, 1036–1041.
- [109] C. Ding, H. Lin, K. Sato, T. Hashida. Synthesis of NiO-Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> nanocomposite powders for low-temperature solid oxide fuel cell anodes by co-precipitation. *Scr. Mater.* **2009**, *60*, 254–256.
- [110] P. V. Aravind, J. P. Ouweltjes, J. Schoonman. Diffusion Impedance on Nickel/Gadolinia-Doped Ceria Anodes for Solid Oxide Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, B1417–B1422.
- [111] N. Laosiripojana, W. Sutthisripok, S. Assabumrungrat. Reactivity of high surface area CeO<sub>2</sub> synthesized by surfactant-assisted method to ethanol decomposition with and without steam. *Chem. Eng. J.* **2007**, *127*, 31–38.
- [112] A. Mai, V. A. Haanappel, F. Tietz, D. Stöver. Ferrite-based perovskites as cathode materials for anode-supported solid oxide fuel cells: Part II. Influence of the CGO interlayer. *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 2103–2107.
- [113] N. Jordan, W. Assenmacher, S. Uhlenbruck, V. Haanappel, H. Buchkremer, D. Stöver, W. Mader. Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> - [delta] protecting layers manufactured by physical vapor deposition for IT-SOFC. *Solid State Ionics* **2008**, *179*, 919–923.
- [114] H.-G. Jung, Y.-K. Sun, H. Y. Jung, J. S. Park, H.-R. Kim, G.-H. Kim, H.-W. Lee, J.-H. Lee. Investigation of anode-supported SOFC with cobalt-containing cathode and GDC interlayer. *Solid State Ionics* **2008**, *179*, 1535–1539.
- [115] C. Lalanne, *Synthèse et mise en forme de nouveaux matériaux de cathode pour piles ITSOFC: réalisation et tests de cellules*, th. doct. Université Sciences et Technologies Bordeaux 1, **2005**.
- [116] C. Laberty-Robert, J. W. Long, E. M. Lucas, K. A. Pettigrew, R. M. Stroud, M. S. Doescher, D. R. Rolison. Sol-Gel-Derived Ceria Nanoarchitectures: Synthesis, Characterization, and Electrical Properties. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 50–58.
- [117] C. Laberty-Robert, J. Long, K. Pettigrew, R. Stroud, D. Rolison. Ionic Nanowires at 600 °C: Using Nanoarchitecture to Optimize Electrical Transport in Nanocrystalline Gadolinium-Doped Ceria. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1734–1739.
- [118] B. Bakiz, F. Guinneton, J.-P. Dallas, S. Villain, J.-R. Gavarri. From cerium oxycarbonate to nanostructured ceria: Relations between synthesis, thermal process and morphologies. *J. Cryst. Growth* **2008**, *310*, 3055–3061.
- [119] M. A. Malecka, L. Kepinski, M. Maczka. Structure and phase composition of nanocrystalline Ce<sub>1-x</sub>LuxO<sub>2-y</sub>. *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 2306–2312.
- [120] J. Bai, Z. Xu, Y. Zheng, H. Yin. Shape control of CeO<sub>2</sub> nanostructure materials in microemulsion systems. *Mater. Lett.* **2006**, *60*, 1287–1290.

- [121] J.-G. Li, T. Ikegami, Y. Wang, T. Mori. Nanocrystalline  $Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0.35$ ) Oxides via Carbonate Precipitation: Synthesis and Characterization. *J. Solid State Chem.* **2002**, *168*, 52–59.
- [122] S. Chavan, P. Sastry, A. Tyagi. Fractal and agglomeration behavior in Gd and Sm doped  $CeO_2$  nano-crystalline powders. *J. Alloys Compd.* **2008**, *457*, 440–446.
- [123] R. O. Fuentes, R. T. Baker. Structural, morphological and electrical properties of  $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$  prepared by a citrate complexation method. *J. Power Sources* **2009**, *186*, 268–277.
- [124] P. U. Sastry, D. Sen, S. Mazumder, S. V. Chavan, A. K. Tyagi. Fractal behavior of nanocrystalline ceria-yttria solid solution. *J. Solid State Chem.* **2003**, *176*, 57–61.
- [125] S. T. Mukherjee, V. Bedekar, A. Patra, P. Sastry, A. Tyagi. Study of agglomeration behavior of combustion-synthesized nano-crystalline ceria using new fuels. *J. Alloys Compd.* **2008**, *466*, 493–497.
- [126] W. Chen, F. Li, J. Yu, L. Liu, H. Gao. Rapid synthesis of mesoporous ceria-zirconia solid solutions via a novel salt-assisted combustion process. *Mater. Res. Bull.* **2006**, *41*, 2318–2324.
- [127] J. M. Im, H. J. You, Y. S. Yoon, D. W. Shin. Synthesis of nano-sized gadolinia doped ceria powder by aerosol flame deposition. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2007**, *27*, 3671–3675.
- [128] D. C. Sayle, X. Feng, Y. Ding, Z. L. Wang, T. X. T. Sayle. Simulating Synthesis: Ceria Nanosphere Self-Assembly into Nanorods and Framework Architectures. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7924–7935.
- [129] C.-Y. Chen, T.-K. Tseng, C.-Y. Tsay, C.-K. Lin. Formation of Irregular Nanocrystalline  $CeO_2$  Particles from Acetate-Based Precursor via Spray Pyrolysis. *J. Mater. Eng. Perform.* **2008**, *17*, 20–24.
- [130] S. Komarneni, R. Roy, Q. Li. Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders. *Mater. Res. Bull.* **1992**, *27*, 1393–1405.
- [131] A. Bonamartini Corradi, F. Bondioli, A. Ferrari, T. Manfredini. Synthesis and characterization of nanosized ceria powders by microwave-hydrothermal method. *Mater. Res. Bull.* **2006**, *41*, 38–44.
- [132] K. Zhou, X. Wang, X. Sun, Q. Peng, Y. Li. Enhanced catalytic activity of ceria nanorods from well-defined reactive crystal planes. *J. Catal.* **2005**, *229*, 206–212.
- [133] H.-X. Mai, L.-D. Sun, Y.-W. Zhang, R. Si, W. Feng, H.-P. Zhang, H.-C. Liu, C.-H. Yan. Shape-Selective Synthesis and Oxygen Storage Behavior of Ceria Nanopolyhedra, Nanorods, and Nanocubes. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 24380–24385.
- [134] C. Tang, Y. Bando, B. Liu, D. Golberg. Cerium Oxide Nanotubes Prepared from Cerium Hydroxide Nanotubes. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 3005–3009.
- [135] Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, S. Skrabalak. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics? *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 60–103.
- [136] Q. Yuan, H.-H. Duan, L.-L. Li, L.-D. Sun, Y.-W. Zhang, C.-H. Yan. Controlled synthesis and assembly of ceria-based nanomaterials. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *335*, 151–167.
- [137] J. Conesa. Computer modeling of surfaces and defects on cerium dioxide. *Surface Science* **1995**, *339*, 337–352.

- [138] T. Sayle, S. Parker, C. Catlow. The role of oxygen vacancies on ceria surfaces in the oxidation of carbon monoxide. *Surface Science* **1994**, *316*, 329–336.
- [139] Z. L. Wang, X. Feng. Polyhedral Shapes of CeO<sub>2</sub> Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 13563–13566.
- [140] F. Zhang, Q. Jin, S.-W. Chan. Ceria nanoparticles: Size, size distribution, and shape. *J. Appl. Phys.* **2004**, *95*, 4319–4326.
- [141] J. Zhang, S. Ohara, M. Umetsu, T. Naka, Y. Hatakeyama, T. Adschiri. Colloidal ceria nanocrystals: A tailor-made crystal morphology in supercritical water. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 203–206.
- [142] R. Cui, W. Lu, L. Zhang, B. Yue, S. Shen. Template-Free Synthesis and Self-Assembly of CeO<sub>2</sub> Nanospheres Fabricated with Foursquare Nanoflakes. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 21520–21525.
- [143] A. Bumajdad, J. Eastoe, A. Mathew. Cerium oxide nanoparticles prepared in self-assembled systems. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2009**, *147-148*, 56–66.
- [144] T. Kobayashi, S. Iwamoto, M. Inoue. Properties of the ceria colloidal particles prepared by the solvothermal oxidation of cerium metal. *J. Alloys Compd.* **2006**, *408-412*, 1149–1152.
- [145] J. Joo, S. Kwon, J. Yu, T. Hyeon. Synthesis of ZnO Nanocrystals with Cone, Hexagonal Cone, and Rod Shapes via Non-Hydrolytic Ester Elimination Sol-Gel Reactions. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1873–1877.
- [146] C. Yao, H. Wu, M. Ge, L. Yang, Y. Zeng, Y. Wang, J. Jiang. Triangle-shape ZnO prepared by thermal decomposition. *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 3416–3420.
- [147] R. Si, Y.-W. Zhang, L.-P. You, C.-H. Yan. Rare-Earth Oxide Nanopolyhedra, Nanoplates, and Nanodisks. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 3256–3260.
- [148] Z. Huo, C.-K. Tsung, W. Huang, M. Fardy, R. Yan, X. Zhang, Y. Li, P. Yang. Self-Organized Ultrathin Oxide Nanocrystals. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 1260–1264.
- [149] H. Gu, M. D. Soucek. Preparation and Characterization of Monodisperse Cerium Oxide Nanoparticles in Hydrocarbon Solvents. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1103–1110.
- [150] M. Epifani, J. Arbiol, T. Andreu, J. R. Morante. Synthesis of Soluble and Size-Controlled SnO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub> Nanocrystals: Application of a General Concept for the Low-Temperature, Hydrolytic Synthesis of Organically Capped Oxide Nanoparticles. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 859–862.
- [151] H.-P. Zhou, Y.-W. Zhang, H.-X. Mai, X. Sun, Q. Liu, W.-G. Song, C.-H. Yan. Spontaneous Organization of Uniform CeO<sub>2</sub> Nanoflowers by 3D Oriented Attachment in Hot Surfactant Solutions Monitored with an In Situ Electrical Conductance Technique. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3380–3390.
- [152] S. W. Depner, K. R. Kort, C. Jaye, D. A. Fischer, S. Banerjee. Nonhydrolytic Synthesis and Electronic Structure of Ligand-Capped CeO<sub>2</sub> and CeOCl Nanocrystals. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 14126–14134.
- [153] Z.-X. Li, L.-L. Li, Q. Yuan, W. Feng, J. Xu, L.-D. Sun, W.-G. Song, C.-H. Yan. Sustainable and Facile Route to Nearly Monodisperse Spherical Aggregates of CeO<sub>2</sub> Nanocrystals with Ionic Liquids and Their Catalytic Activities for CO Oxidation. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 18405–18411.

- [154] T. Taniguchi, T. Watanabe, N. Sakamoto, N. Matsushita, M. Yoshimura. Aqueous Route to Size-Controlled and Doped Organophilic Ceria Nanocrystals. *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 3725–3730.
- [155] C. Sun, Z. Xie, C. Xia, H. Li, L. Chen. Investigations of mesoporous CeO<sub>2</sub>-Ru as a reforming catalyst layer for solid oxide fuel cells. *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 833–838.
- [156] C. Sun, J. Sun, G. Xiao, H. Zhang, X. Qiu, H. Li, L. Chen. Mesoscale Organization of Nearly Monodisperse Flowerlike Ceria Microspheres. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 13445–13452.
- [157] R. Yu, L. Yan, P. Zheng, J. Chen, X. Xing. Controlled Synthesis of CeO<sub>2</sub> Flower-Like and Well-Aligned Nanorod Hierarchical Architectures by a Phosphate-Assisted Hydrothermal Route. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 19896–19900.
- [158] S. Yang, L. Gao. Controlled Synthesis and Self-Assembly of CeO<sub>2</sub> Nanocubes. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9330–9331.
- [159] L. Qian, J. Zhu, W. Du, X. Qian. Solvothermal synthesis, electrochemical and photocatalytic properties of monodispersed CeO<sub>2</sub> nanocubes. *Mater. Chem. Phys.* **2009**, *115*, 835–840.
- [160] G. Chen, C. Xu, X. Song, S. Xu, Y. Ding, S. Sun. Template-free Synthesis of Single-Crystalline-like CeO<sub>2</sub> Hollow Nanocubes. *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 4449–4453.
- [161] P. Singh, M. Hegde. Controlled synthesis of nanocrystalline CeO<sub>2</sub> and Ce<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub>-[delta] (M=Zr, Y, Ti, Pr and Fe) solid solutions by the hydrothermal method: Structure and oxygen storage capacity. *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 3248–3256.
- [162] Z. Guo, F. Du, G. Li, Z. Cui. Synthesis and Characterization of Single-Crystal Ce(OH)CO<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub> Triangular Microplates. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4167–4169.
- [163] S. V. N. T. Kuchibhatla, A. S. Karakoti, D. C. Sayle, H. Heinrich, S. Seal. Symmetry-Driven Spontaneous Self-Assembly of Nanoscale Ceria Building Blocks to Fractal Superoctahedra. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 1614–1620.
- [164] K. J. Ziegler, R. C. Doty, K. P. Johnston, B. A. Korgel. Synthesis of Organic Monolayer-Stabilized Copper Nanocrystals in Supercritical Water. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7797–7803.
- [165] N.-C. Wu, E.-W. Shi, Y.-Q. Zheng, W.-J. Li. Effect of pH of Medium on Hydrothermal Synthesis of Nanocrystalline Cerium(IV) Oxide Powders. *J. Am. Ceram. Soc.* **2002**, *85*, 2462–2468.
- [166] T. Adschiri, K. Kanazawa, K. Arai. Rapid and Continuous Hydrothermal Crystallization of Metal Oxide Particles in Supercritical Water. *J. Am. Ceram. Soc.* **1992**, *75*, 1019–1022.
- [167] Y. Hakuta, S. Onai, H. Terayama, T. Adschiri, K. Arai. Production of Ultra-fine Ceria Particles by Hydrothermal Synthesis Under Supercritical Conditions. *J. Mater. Sci. Lett.* **1998**, *17*, 1211–1213.
- [168] T. Adschiri, Y. Hakuta, K. Sue, K. Arai. Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles at Supercritical Conditions. *J. Nanopart. Res.* **2001**, *3*, 227–235.
- [169] A. Cabanas, J. A. Darr, M. Poliakoff, E. Lester. A continuous and clean one-step synthesis of nano-particulate Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> solid solutions in near-critical water. *Chem. Commun.* **2000**, 901–902.

- [170] A. Cabanas, J. Darr, E. Lester, M. Poliakov. Continuous hydrothermal synthesis of inorganic materials in a near-critical water flow reactor; the one-step synthesis of nano-particulate  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$  ( $x=0-1$ ) solid solutions. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 561–568.
- [171] J. Kim, Y.-S. Park, B. Veriansyah, J.-D. Kim, Y.-W. Lee. Continuous Synthesis of Surface-Modified Metal Oxide Nanoparticles Using Supercritical Methanol for Highly Stabilized Nanofluids. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6301–6303.
- [172] B. Veriansyah, H. Park, J.-D. Kim, B. K. Min, Y. H. Shin, Y.-W. Lee, J. Kim. Characterization of surface-modified ceria oxide nanoparticles synthesized continuously in supercritical methanol. *J. Supercrit. Fluids* **2009**, *50*, 283–291.
- [173] S. Takami, S. Ohara, T. Adschiri, Y. Wakayama, T. Chikyow. Continuous synthesis of organic-inorganic hybridized cubic nanoassemblies of octahedral cerium oxide nanocrystals and hexanedioic acid. *Dalton Trans.* **2008**, 5442–5446.
- [174] P. I. Proesmans, L. Luan, S. J. Buelow. Hydrothermal Oxidation of Organic Wastes Using Ammonium Nitrate. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 1559–1566.
- [175] P. Boldrin, A. Hebb, A. Chaudhry, L. Otley, B. Thiebaut, P. Bishop, J. Darr. Direct Synthesis of Nanosized  $NiCo_2O_4$  Spinel and Related Compounds via Continuous Hydrothermal Synthesis Methods. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 4830–4838.
- [176] T. Arii, T. Taguchi, A. Kishi, M. Ogawa, Y. Sawada. Thermal decomposition of cerium(III) acetate studied with sample-controlled thermogravimetric-mass spectrometry (SCTG-MS). *J. Eur. Ceram. Soc.* **2002**, *22*, 2283–2289.
- [177] C. A. Strydom, C. P. J. van Vuuren. The thermal decomposition of cerium(III) nitrate. *J. Therm. Anal. Calorim.* **1987**, *32*, 157–160.
- [178] G. A. M. Hussein. Rare earth metal oxides: formation, characterization and catalytic activity Thermoanalytical and applied pyrolysis review. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1996**, *37*, 111–149.
- [179] A. Corma, P. Atienzar, H. Garcia, J.-Y. Chane-Ching. Hierarchically mesostructured doped  $CeO_2$  with potential for solar-cell use. *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 394–397.
- [180] A. N. Gaivoronskii, V. A. Granzhan. Solubility of Adipic Acid in Organic Solvents and Water. *Russ. J. Appl. Chem.* **2005**, *78*, 404–408.
- [181] K. R. Gopidas, J. K. Whitesell, M. A. Fox. Synthesis, Characterization, and Catalytic Applications of a Palladium-Nanoparticle-Cored Dendrimer. *Nano Letters* **2003**, *3*, 1757–1760.
- [182] E. Gourba, A. Ringuédé, M. Cassir, A. Billard, J. Päiväsari, J. Niinistö, M. Putkonen, L. Niinistö. Characterisation of thin films of ceria-based electrolytes for Intermediate Temperature Solid oxide fuel cells (IT-SOFC). *Ionics* **2003**, *9*, 15–20.
- [183] M. Chmielowska, S. Villain, A. Kopia, J. Dallas, J. Kusinski, J. Gavarri, C. Leroux.  $Ce_{1-x}Nd_xO_2$ -[delta]/Si thin films obtained by pulsed laser deposition: Microstructure and conduction properties. *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 3747–3754.
- [184] N. Pryds, K. Rodrigo, S. Linderöth, J. Schou. On the growth of gadolinia-doped ceria by pulsed laser deposition. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *255*, 5232–5235.
- [185] A. Bieberle-Hütter, H. Tuller. Fabrication and structural characterization of interdigitated thin film  $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ (LSCO) electrodes. *J. Electroceram.* **2006**, *16*, 151–157.

- [186] U. P. Muecke, D. Beckel, A. Bernard, A. Bieberle-Hütter, S. Graf, A. Infortuna, P. Müller, J. L. M. Rupp, J. Schneider, L. J. Gauckler. Micro Solid Oxide Fuel Cells on Glass Ceramic Substrates. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 3158–3168.
- [187] U. P. Muecke, G. L. Messing, L. J. Gauckler. The Leidenfrost effect during spray pyrolysis of nickel oxide-gadolinia doped ceria composite thin films. *Thin Solid Films* **2009**, *517*, 1515–1521.
- [188] D. Beckel, A. Bieberle-Hütter, A. Harvey, A. Infortuna, U. Muecke, M. Prestat, J. Rupp, L. Gauckler. Thin films for micro solid oxide fuel cells. *J. Power Sources* **2007**, *173*, 325–345.
- [189] A. Bieberle-Hütter, M. Søgaaard, H. L. Tuller. Electrical and electrochemical characterization of microstructured thin film La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> electrodes. *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 1969–1975.
- [190] J. J. Watkins, J. M. Blackburn, T. J. McCarthy. Chemical Fluid Deposition: Reactive Deposition of Platinum Metal from Carbon Dioxide Solution. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 213–215.
- [191] D. Long, J. Blackburn, J. Watkins. Chemical fluid deposition: A hybrid technique for low-temperature metallization. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 913–915.
- [192] J. Blackburn, D. Long, A. Cabanñas, J. Watkins. Deposition of conformal copper and nickel films from supercritical carbon dioxide. *Science* **2001**, *294*, 141–145.
- [193] Y. Zhang, C. Erkey. Preparation of supported metallic nanoparticles using supercritical fluids: A review. *J. Supercrit. Fluids* **2006**, *38*, 252–267.
- [194] N. Fernandes, S. Fisher, J. Poshusta, D. Vlachos, M. Tsapatsis, J. Watkins. Reactive deposition of metal thin films within porous supports from supercritical fluids. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2023–2031.
- [195] C. S. Lin, F. L.-Y. Lam, X. Hu, W. Y. Tam, K. M. Ng. Synthesis of Metallic Nanostructures Using Chemical Fluid Deposition. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 10068–10072.
- [196] Q. Peng, J. C. Spagnola, G. N. Parsons. Self-Catalyzed Hydrogenolysis of Nickelocene: Functional Metal Coating of Three-Dimensional Nanosystems at Low Temperature. *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, D580–D582.
- [197] C. Erkey. Preparation of metallic supported nanoparticles and films using supercritical fluid deposition. *J. Supercrit. Fluids* **2009**, *47*, 517–522.
- [198] J. Blackburn, D. Long, J. Watkins. Reactive deposition of conformal palladium films from supercritical carbon dioxide solution. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2625–2631.
- [199] A. Cabanñas, D. Long, J. Watkins. Deposition of gold films and nanostructures from supercritical carbon dioxide. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2028–2033.
- [200] A. O’Neil, J. Watkins. Reactive deposition of conformal ruthenium films from supercritical carbon dioxide. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5652–5658.
- [201] A. O’Neil, J. Watkins. Reactive deposition of conformal metal oxide films from supercritical carbon dioxide. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5460–5466.
- [202] E. Kondoh, J. Fukuda. Deposition kinetics and narrow-gap-filling in Cu thin film growth from supercritical carbon dioxide fluids. *J. Supercrit. Fluids* **2008**, *44*, 466–474.

- [203] X. Shan, D. Schmidt, J. Watkins. Study of natural convection in supercritical CO<sub>2</sub> cold wall reactors: Simulations and experiments. *J. Supercritical Fluids* **2007**, *40*, 84–92.
- [204] E. Hunde, J. Watkins. Reactive Deposition of Cobalt and Nickel Films from Their Metallocenes in Supercritical Carbon Dioxide Solution. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 498–503.
- [205] H. Ohde, S. Kramer, S. Moore, C. M. Wai. Low-Temperature Deposition of Conformal Copper Films in Supercritical CO<sub>2</sub> by Catalytic Hydrogen Reduction of Copper Hexafluoroacetylacetonate. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4028–4031.
- [206] A. Cabañas, X. Shan, J. Watkins. Alcohol-assisted deposition of copper films from supercritical carbon dioxide. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2910–2916.
- [207] A. Cabañas, J. Blackburn, J. Watkins. Deposition of Cu films from supercritical fluids using Cu(I)  $\beta$ -diketonate precursors. *Microelectron. Eng.* **2002**, *64*, 53–61.
- [208] T. Momose, M. Sugiyama, Y. Shimogaki. In situ Observation of Initial Nucleation and Growth Processes in Supercritical Fluid Deposition of Copper. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2008**, *47*, 885–890.
- [209] E. Kondoh, H. Kato. Characteristics of copper deposition in a supercritical CO<sub>2</sub> fluid. *Microelectron. Eng.* **2002**, *64*, 495–499.
- [210] E. Kondoh, K. Shigama. Deposition of Cu thin films from supercritical carbon dioxide using hexafluoroacetylacetonatecopper. *Thin Solid Films* **2005**, *491*, 228–234.
- [211] Y. Zong, X. Shan, J. Watkins. Sacrificial adhesion promotion layers for copper metallization of device structures. *Langmuir* **2004**, *20*, 9210–9216.
- [212] Y. Zong, J. Watkins. Deposition of copper by the H<sub>2</sub>-assisted reduction of Cu(tmod)<sub>2</sub> in supercritical carbon dioxide: Kinetics and reaction mechanism. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 560–565.
- [213] T. Momose, T. Ohkubo, M. Sugiyama, Y. Shimogaki. Effect of liquid additives in supercritical fluid deposition of copper for enhancing deposition chemistry. *Thin Solid Films* **2008**, *517*, 674–680.
- [214] X. R. Ye, C. M. Wai, D. Zhang, Y. Kranov, D. N. McIlroy, Y. Lin, M. Engelhard. Immersion Deposition of Metal Films on Silicon and Germanium Substrates in Supercritical Carbon Dioxide. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 83–91.
- [215] B. Zhao, T. Momose, T. Ohkubo, Y. Shimogaki. Acetone-assisted deposition of silver films in supercritical carbon dioxide. *Microelectron. Eng.* **2008**, *85*, 675–681.
- [216] R. K. Boggess, L. T. Taylor, D. M. Stoakley, A. K. S. Clair. Highly reflective polyimide films created by supercritical fluid infusion of a silver additive. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *64*, 1309–1317.
- [217] J. Rosolovsky, R. K. Boggess, A. F. Rubira, L. T. Taylor, D. M. Stoakley, A. K. S. Clair. Supercritical fluid infusion of silver into polyimide films of varying chemical composition. *J. Mater. Res.* **1997**, *12*, 3127–3133.
- [218] N. Nazem, L. T. Taylor, A. F. Rubira. Metallized poly(etherether ketone) films achieved by supercritical fluid impregnation of a silver precursor followed by thermal curing. *J. Supercrit. Fluids* **2002**, *23*, 43–57.
- [219] T. Gougousi, D. Barua, E. D. Young, G. N. Parsons. Metal Oxide Thin Films Deposited from Metal Organic Precursors in Supercritical CO<sub>2</sub> Solutions. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5093–5100.



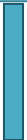
- [220] T. Gougousi, Z. Chen. Low Temperature Deposition of Metal Oxide Thin Films in Supercritical Carbon Dioxide using Metal-organic Precursors. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2007**, *1007*, S04–41.
- [221] D. Barua, T. Gougousi, E. D. Young, G. N. Parsons. Supercritical-carbon dioxide-assisted cyclic deposition of metal oxide and metal thin films. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 092904–3.
- [222] T. Gougousi, Z. Chen. Deposition of yttrium oxide thin films in supercritical carbon dioxide. *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 6197–6204.
- [223] J. P. Holgado, R. Alvarez, G. Munuera. Study of CeO<sub>2</sub> XPS spectra by factor analysis: reduction of CeO<sub>2</sub>. *Appl. Surf. Sci.* **2000**, *161*, 301–315.
- [224] L. Qiu, F. Liu, L. Zhao, Y. Ma, J. Yao. Comparative XPS study of surface reduction for nanocrystalline and microcrystalline ceria powder. *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *252*, 4931–4935.
- [225] J. P. Holgado, G. Munuera, J. P. Espinós, A. R. González-Elipe. XPS study of oxidation processes of CeO<sub>x</sub> defective layers. *Appl. Surf. Sci.* **2000**, *158*, 164–171.
- [226] D. Chadwick, J. McAleese, K. Senkiw, B. C. H. Steele. On the application of XPS to ceria films grown by MOCVD using a fluorinated precursor. *Appl. Surf. Sci.* **1996**, *99*, 417–420.
- [227] S. Nagarajan, M. Li, R. Pai, J. Bosworth, P. Busch, D.-M. Smilgies, C. Ober, T. Russell, J. Watkins. An efficient route to mesoporous silica films with perpendicular nanochannels. *Adv Mater* **2008**, *20*, 246–251.
- [228] S. Nagarajan, J. Bosworth, C. Ober, T. Russell, J. Watkins. Simple fabrication of micropatterned mesoporous silica films using photoacid generators in block copolymers. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 604–606.
- [229] R. Pai, R. Humayun, M. Schulberg, A. Sengupta, J.-N. Sun, J. Watkins. Mesoporous Silicates Prepared Using Preorganized Templates in Supercritical Fluids. *Science* **2004**, *303*, 507–510.
- [230] V. Tirumala, R. Pai, S. Agarwal, J. Testa, G. Bhatnagar, A. Romang, C. Chandler, B. Gorman, R. Jones, E. Lin, J. Watkins. Mesoporous silica films with long-range order prepared from strongly segregated block copolymer/homopolymer blend templates. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5868–5874.
- [231] B. Vogt, R. Pai, H.-J. Lee, R. Hedden, C. Soles, W.-L. Wu, E. Lin, B. Bauer, J. Watkins. Characterization of ordered mesoporous silica films using small-angle neutron scattering and X-ray porosimetry. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1398–1408.
- [232] K. Wang, M. A. Morris, J. D. Holmes. Preparation of Mesoporous Titania Thin Films with Remarkably High Thermal Stability. *Chemistry of Materials* **2005**, *17*, 1269–1271.
- [233] K. Wang, M. A. Morris, J. D. Holmes, J. Yu, R. Xu. Thermally stable nanocrystallised mesoporous zirconia thin films. *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *117*, 161–164.

---

## **Chapitre 3 :**

### **Propriétés électrochimiques de quelques matériaux élaborés**

---



---

# Sommaire

## Chapitre 3

<b>3.1 Caractérisations par spectroscopie d'impédance électrochimique .....</b>	<b>242</b>
I. Principe .....	243
II. Mode opératoire.....	247
III. Résultats .....	249
<b>3.2 Conclusion.....</b>	<b>261</b>
<b>Références .....</b>	<b>XXIV</b>

## Sommaire

### 3.1 Caractérisations par spectroscopie d'impédance électrochimique

<b>I. Principe .....</b>	<b>243</b>
<b>II. Mode opératoire .....</b>	<b>247</b>
1. Résultats obtenus sur les poudres de $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ élaborées par voie pyrosol.....	248
2. Résultats obtenus sur les films de $\text{CeO}_2$ déposés en $\text{CO}_2$ supercritique sur YSZ.....	248
<b>III. Résultats .....</b>	<b>249</b>
1. Poudres de $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ élaborées par voie pyrosol.....	249
1.1 Influence des paramètres de synthèse des poudres pyrosol sur la conductivité des cathodes mises en forme .....	250
1.2 Microstructure des cathodes déposées à partir des poudres pyrosol	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
1.3 Conclusions.....	254
2. Films de $\text{CeO}_2$ déposés en $\text{CO}_2$ supercritique .....	254
2.1 Influence du substrat .....	256
2.2 Influence des paramètres expérimentaux du dépôt de $\text{CeO}_2$ .....	257
2.3 Conclusions.....	258

## 3.1 Caractérisations par spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode de choix pour caractériser les propriétés électrochimiques des matériaux, en particulier ceux élaborés au cours de ces travaux. Elle permet notamment de mesurer les valeurs des résistances de polarisation ( $R_p$ ) des électrodes correspondantes après leur mise en forme, pour en déduire les valeurs de la résistance spécifique (ASR) caractérisant chaque demi-cellule électrolyte/électrode.

Dans ce chapitre, nous avons choisi de nous concentrer sur deux types d'objets correspondant aux deux matériaux étudiés et présentés précédemment. Ainsi, nous exposons les résultats obtenus concernant les dépôts de poudres de  $Nd_2NiO_{4+\delta}$  synthétisées par voie pyrosol ainsi que ceux des films de  $CeO_2$  déposés en  $CO_2$  supercritique sur YSZ en tant que couche interfaciale.

### I. Principe

La SIE est une technique de caractérisation électrique permettant d'accéder aux propriétés de transport et aux propriétés électrocatalytiques des matériaux par l'étude de réactions de type solide/gaz. Dans le cas d'études d'architectures complexes (par exemple un assemblage électrolyte/électrodes), les différentes contributions de chaque élément peuvent être dissociées.

Le principe consiste à appliquer à l'échantillon étudié une tension alternative de faible amplitude  $E(\omega) = E_0 \exp(i\omega t)$  puis à mesurer le courant alternatif résultant  $I(\omega) = I_0 \exp(i\omega t + \varphi)$ . On déduit pour chaque pulsation de mesure l'impédance du système notée  $Z(\omega) = |Z| \exp(-i\varphi)$ , définie comme le rapport de la tension sur le courant (3.1.1) :

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} \quad (3.1.1)$$

$Z(\omega)$  est un nombre complexe pouvant être représenté en coordonnées polaires par son module  $|Z|$  et sa phase  $\varphi$  ou en coordonnées cartésiennes par ses parties réelle  $\text{Re}(Z) = Z'$  et imaginaire  $\text{Im}(Z) = Z''$ .

$$Z(\omega) = Z' + iZ'' = |Z| \cos \varphi + i|Z| \sin \varphi \quad (3.1.2)$$

L'impédance peut être représentée dans le plan complexe de Nyquist  $-Z'' = f(Z')$  où l'extrémité du vecteur impédance décrit, en fonction de la pulsation, une courbe

caractéristique du système étudié. Il est possible de modéliser la courbe obtenue à l'aide de circuits électriques équivalents, ce qui permet de quantifier les différents paramètres de la cellule étudiée. Les systèmes électrochimiques les plus simples peuvent être modélisés par des associations RC correspondant à un diagramme d'impédance en forme de demi-cercle dans la représentation de Nyquist (Figure 3.1.1 et Figure 3.1.2).

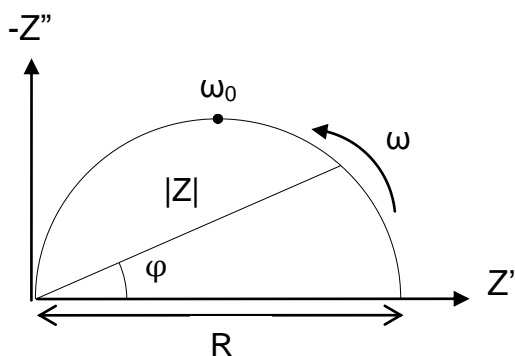


Figure 3.1.1 : Allure d'un diagramme d'impédance.

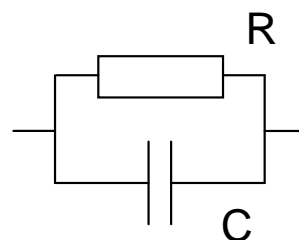


Figure 3.1.2 : Circuit électrique équivalent associé au diagramme de la Figure 3.1.1.

A partir des données de spectroscopie d'impédance, on peut ensuite déterminer par régression les valeurs de  $R$ , de  $C$  et de la pulsation caractéristique  $\omega_0$  (ou  $f_0$  la fréquence de relaxation) associées à chaque élément, ces trois grandeurs étant liées par la relation suivante :

$$\omega_0 = 2\pi f_0 = 1/RC \quad (3.1.3)$$

Dans le cadre de cette étude, les contributions mesurées sont généralement des demi-cercles décentrés par rapport à l'axe des abscisses ( $Z'$ ). Pour en tenir compte, l'impédance équivalente utilisée n'est pas définie à partir d'une capacité pure mais d'un élément de type CPE (Constant Phase Element), pour lequel un terme  $n$  prend en compte l'angle de déviation entre l'axe des réels et le centre du demi-cercle. Une capacité équivalente ( $C_{eq}$ ) peut alors être calculée par la relation suivante :

$$C_{eq} = R^{1-n/n} \times CPE^{1/n} \quad (3.1.4)$$

La valeur de  $f_0$  est alors calculée en combinant les équations 3.1.3 et 3.1.4 :

$$f_0 = 1/(2\pi(R \times CPE)^{1/n}) \quad (3.1.5)$$

Dans le cas de céramiques conductrices ioniques, l'étude des fréquences caractéristiques de chacune des contributions observées en fonction de la température permet d'identifier la nature de chaque élément du système les engendrant, comme démontré par Schouler et al. [1].

La Figure 3.1.3 représente le diagramme d'impédance "théorique" qui serait obtenu en réalisant une mesure sur un échantillon composé d'un électrolyte solide recouvert de part et d'autre par des électrodes identiques. Le diagramme est idéalement composé de quatre contributions. Depuis les plus hautes fréquences vers les plus basses (de gauche à droite), les demi-cercles observés peuvent être attribués aux contributions suivantes :

- phénomènes de transport ionique dans le cœur des grains de l'électrolyte ( $R_g$ )
- phénomènes de transport ionique aux joints de grains de l'électrolyte ( $R_{jdg}$ )
- transfert des ions entre les électrodes et l'électrolyte ( $R_t$ )
- réactions électrochimiques ayant lieu aux électrodes ( $R_e$ )

Chacune de ces contributions est associée à une fréquence de relaxation caractéristique qui lui est propre (respectivement  $f_g$ ,  $f_{jdg}$ ,  $f_t$ ,  $f_e$ ) en fonction de la température.

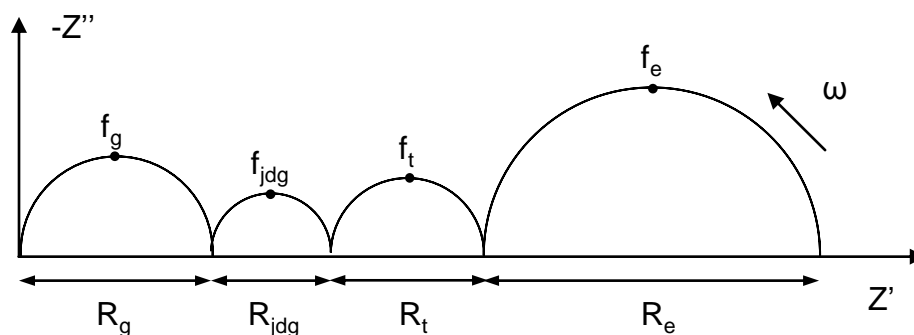


Figure 3.1.3 : Diagramme d'impédance « théorique » d'une cellule composée d'un électrolyte et de deux électrodes déposées symétriquement sur celui-ci.

Lorsque les fréquences sont proches ( $f_1/f_2 < 50$ ), les contributions se chevauchent et leur déconvolution est délicate. La contribution correspondant aux réactions aux électrodes se traduit le plus souvent par un diagramme correspondant à un circuit équivalent plus complexe. Ceci est dû à la multiplicité des étapes élémentaires composant la réponse globale des électrodes. Dans le cas de ce travail, l'analyse des spectres d'impédance nous a permis de séparer les contributions de l'électrolyte ( $R_{\text{électrolyte}} = R_g + R_{jdg}$ ) de celles de l'électrode ( $R_t + R_e = R_p$ , résistance de polarisation). La résistance spécifique de la cathode, notée ASR (Area Specific Resistance), est ensuite calculée par la relation :

$$ASR = \frac{R_p \times S}{2} \quad (3.1.6)$$

avec  $ASR$  la résistance spécifique ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ),  $R_p$  la résistance de polarisation ( $\Omega$ ) et  $S$  la surface de la cathode ( $\text{cm}^2$ ).



La Figure 3.1.4 montre un exemple de diagramme d'impédance expérimental ainsi que le diagramme modélisé correspondant, à l'aide du circuit électrique équivalent représenté qui met en jeu une résistance et deux circuits R/CPE en série. Il est à noter qu'aux plus hautes fréquences une contribution supplémentaire (mais non considérée par la suite) correspond à l'inductance des fils de mesures (valeurs positives de  $Z''$ ).

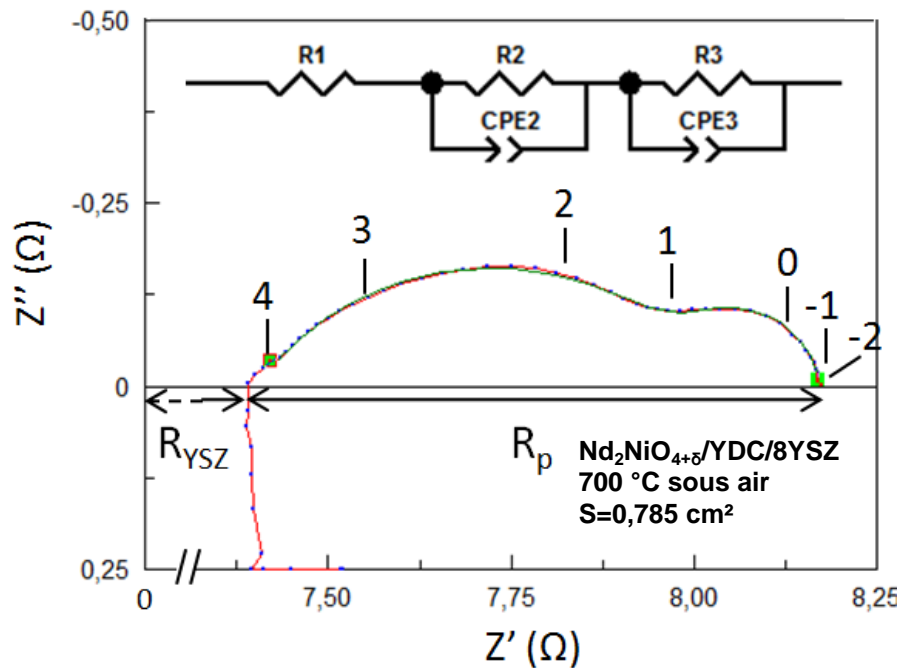


Figure 3.1.4 : Exemple de diagramme d'impédance expérimental avec la courbe de modélisation superposée correspondant au circuit équivalent indiqué (les logarithmes de fréquence sont indiqués).

La valeur de l'ASR est directement liée à celle de la résistance  $R_p$  de l'électrode (normalisée par rapport à sa surface, voir équation 3.1.6) et cette dernière est inversement proportionnelle à la conductivité  $\sigma$  du matériau d'électrode (équation 3.1.7) :

$$\sigma = \frac{1}{R_p} \times \frac{e}{S} \quad (3.1.7)$$

avec  $e$  l'épaisseur de la couche d'électrode et  $S$  sa surface.

Par exemple, l'analyse du diagramme d'impédance présentée en Figure 3.1.4 donne une valeur de  $R_p$  égale à  $0,782 \Omega$  ; la valeur d'ASR correspondante, calculée par l'équation 3.1.6 (avec une surface d'électrode de  $0,785 \text{ cm}^2$ ) est de  $0,307 \Omega \cdot \text{cm}^2$ .

A haute température, l'évolution de la conductivité en fonction de la température suit une loi de type Arrhenius :

$$\sigma \cdot T = \sigma_0 \times e^{-Ea/RT} \quad (3.1.8)$$

avec  $\sigma$  la conductivité,  $\sigma_0$  un terme pré-exponentiel,  $Ea$  l'énergie d'activation de la conductivité,  $R$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température.

Par conséquent, l'évolution de l'ASR en fonction de la température suit également une loi de type Arrhenius.

## II. Mode opératoire

Les mesures d'impédance ont été effectuées à l'aide d'un potentiostat Autolab PGSTAT 302N équipé d'un analyseur de réponse en fréquences. L'analyse des spectres d'impédance a été réalisée avec le logiciel Zview 2 (Scribner Associates®). L'acquisition des spectres d'impédance a été effectuée sous air de 800 °C à 500 °C par pas de 50 °C après équilibre thermique d'au moins 1 heure à chaque palier de température.

Les résultats reportés ici se concentrent sur les valeurs d'ASR obtenues à 600 °C ainsi que sur leur évolution en fonction de la température, mais aussi les valeurs de la fréquence de relaxation et de la capacité correspondant à chaque contribution observée.

Comme souligné au début de ce manuscrit (Chapitre 1.1), la morphologie, la porosité et la microstructure des électrodes influent sur les propriétés électrochimiques mesurées, ainsi donc que la méthode de dépôt employée. Afin que la comparaison entre les différents échantillons soit pertinente, les conditions de mesure (amplitude de la tension sinusoïdale appliquée de 50 mV et fréquence du signal variant de  $10^6$  à  $10^{-2}$  Hz) et de préparation des échantillons ont été identiques.

Les mesures ont été effectuées sur demi-cellules symétriques ; une couche interfaciale de cérine puis une couche de cathode sont systématiquement déposées sur chaque face de l'électrolyte YSZ (Figure 3.1.5). Les dépôts par sérigraphie et les mesures de spectroscopie d'impédance ont été effectués avec l'aide d'Annelise Brüll, Claire Ferchaud et Cécile Lalanne.

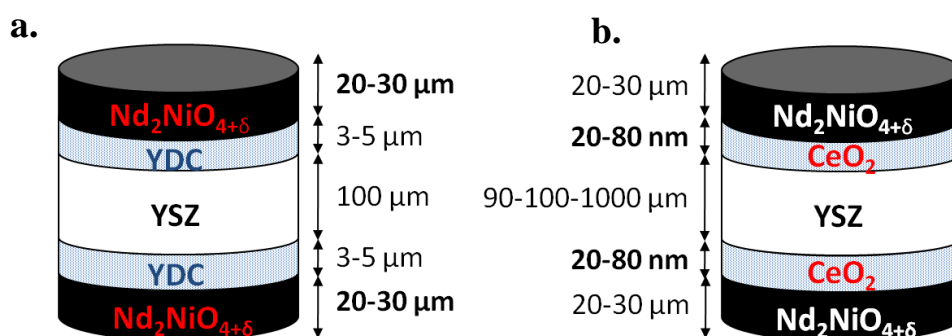


Figure 3.1.5 : Représentation schématique des demi-cellules caractérisées par spectroscopie d'impédance : a. poudres  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  pyrosol, b. films de  $\text{CeO}_2$  déposés en  $\text{CO}_2$  supercritique (par souci de lisibilité les schémas ne sont pas à l'échelle).

## 1. Résultats obtenus sur les poudres de $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ élaborées par voie pyrosol

Une encre de sérigraphie, de composition confidentielle, a été préparée en mélangeant la poudre de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  synthétisée par voie pyrosol ([Chapitre 1.3](#)) avec un liant organique, un dispersant et un solvant jusqu'à l'obtention d'une encre de viscosité satisfaisante. De même, une encre de YDC ( $\text{Ce}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ ) a été préparée à partir d'une poudre commerciale (Marion Technologies, France).

Les encres ont ensuite été déposées par sérigraphie sur l'électrolyte 8YSZ (épaisseur de 100  $\mu\text{m}$ , fourni par ECN). Une couche interfaciale de YDC de 3-5  $\mu\text{m}$  est tout d'abord déposée sur chaque face puis frittée à 1400 °C pendant 1 h. La couche cathodique de 20-30  $\mu\text{m}$  est ensuite déposée puis frittée pendant 3 h à 1100 °C, température choisie par rapport à un travail d'optimisation mené préalablement dans le groupe.

La formulation des encres ainsi que la mise en forme et le cycle d'accrochage thermique des différentes couches sont strictement identiques pour tous les échantillons, l'unique différence entre les demi-cellules est la poudre de départ de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , qui sera soit d'origine commerciale pour l'échantillon de référence, soit synthétisée par voie pyrosol.

De ce fait, nous interprétons les différences observées en termes de propriétés électrochimiques en regard des caractéristiques de la poudre de départ de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (cristallinité, taille de particules...) et des différences éventuellement induites par ces caractéristiques lors de l'accrochage thermique (microstructure de l'électrode, porosité...).

## 2. Résultats obtenus sur les films de $\text{CeO}_2$ déposés en $\text{CO}_2$ supercritique sur YSZ

Les films de cérine ont été déposés en  $\text{CO}_2$  supercritique sur chaque face de différents supports de YSZ ([Chapitre 2.3](#)) :

- pastilles de 8YSZ (15 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur) élaborées à l'ICMCB à partir de poudre 8YSZ (Tosoh Japon, 0,8  $\mu\text{m}$ ) frittée 4 h à 1400 °C,
- supports fins 8YSZ (15 mm de diamètre, 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) fournis par le CEA Grenoble,
- supports fins TZ3Y (25 mm de diamètre, 90  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) fournis par ECN (Pays Bas).

Une encre standard de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (élaborée à partir de la poudre commerciale) a alors été déposée par sérigraphie (épaisseur 20-30  $\mu\text{m}$ ) puis frittée à 1100 °C pendant 3 h.

Les différences entre ces demi-cellules sont donc d'une part la nature de l'électrolyte et d'autre part les paramètres expérimentaux utilisés pour le dépôt de la couche de CeO<sub>2</sub>. Les valeurs d'ASR sont comparées par rapport à trois références : la première où une couche interfaciale standard de YDC puis une couche standard de Nd<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> sont déposées sur une pastille 8YSZ de 1 mm d'épaisseur, la seconde où ces deux mêmes couches sont déposées sur un électrolyte 8YSZ de 100 μm d'épaisseur et la troisième où la couche cathodique est déposée directement sur la pastille 8YSZ de 1 mm (sans couche interfaciale de cériine).

### III. Résultats

#### 1. Poudres de Nd<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> élaborées par voie pyrosol

Le [Tableau 3.1.1](#) présente les valeurs d'ASR obtenues à 600 °C et 700 °C pour différentes poudres de Nd<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> ainsi que les valeurs de référence obtenues par sérigraphie d'une encre de formulation identique élaborée à partir d'une poudre commerciale de Nd<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> (d<sub>0,5</sub>=0,8 μm) sur un électrolyte YSZ avec et sans couche interfaciale de YDC (la présence de la couche interfaciale permet de diviser en moyenne par un facteur 2 la résistance spécifique ASR). L'encre de YDC, la formulation de l'encre de cathode ainsi que les électrolytes sont identiques pour toutes les demi-cellules ; seule la poudre de Nd<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> employée diffère.

Tableau 3.1.1 : Valeurs d'ASR obtenues pour différentes demi-cellules symétriques Nd<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub>/YDC/8YSZ élaborées avec les encres des poudres pyrosol de Nd<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub>.

		Paramètres de synthèse de la voie pyrosol				ASR 600 / 700 °C (Ω.cm <sup>2</sup> )
		T° synthèse (°C)	Concentration (10 <sup>-3</sup> mol.l <sup>-1</sup> )	Fréquence (Mhz)	Taille moyenne de particules (nm)	
Nd <sub>2</sub> NiO <sub>4+δ</sub> pyrosol	NdN 9	700	50	1,7	542	8,65 / 2,25
	NdN 9 recuit 900 °C 1 h		-	-	-	4,08 / 0,93
	NdN 13		50	2,5	-	4,27 / 1,06
	NdN 5		5	1,7	190	4,53 / 1,99
	NdN 21	900	50	1,7	-	2,59 / 0,66
	NdN 12	1100	50	2,5	423	1,80 / 0,48
	NdN 8			1,7	474	1,91 / 0,65
Référence	YSZ/YDC/NdN	-			800	2,03 / 0,31

La [Figure 3.1.6](#) présente (en échelle logarithmique) l'évolution des ASR en fonction de 1000/T. Globalement, l'ASR suit bien une loi de type Arrhenius mais on observe pour certains échantillons une légère déviation à haute température (à partir de 700 °C la pente peut

devenir plus faible). Certaines droites de tendance ont été tracées afin de pouvoir comparer les différentes pentes représentatives de l'énergie d'activation de la conductivité. La valeur de celle-ci peut être déduite de la valeur de la pente de la droite  $\log(\text{ASR})=f(1000/T)$  calculée à partir de l'équation (3.1.8).

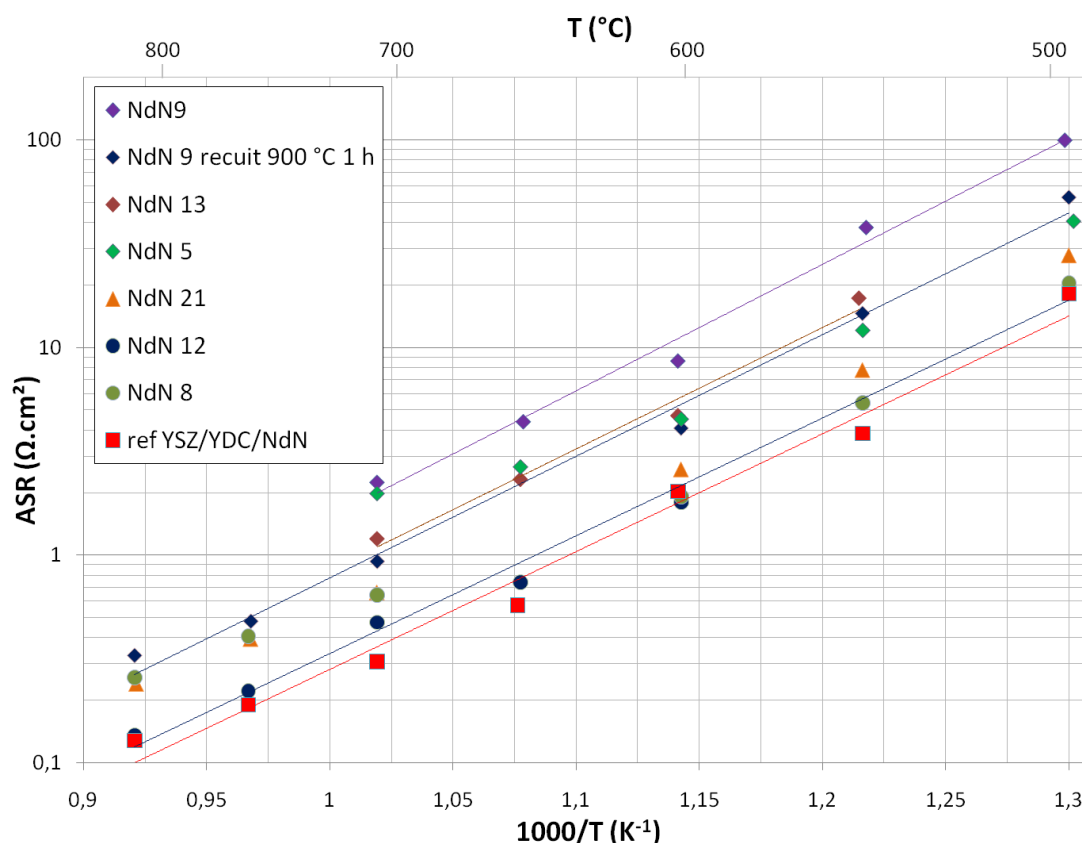


Figure 3.1.6 : Evolution de l'ASR en fonction de  $1000/T$  pour les demi-cellules à base de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  synthétisé par voie pyrosol.

L'énergie d'activation moyenne de  $1,16 \pm 0,04$  eV pour les cathodes élaborées à partir des poudres pyrosol de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  est comparable à celle de l'échantillon de référence (1,13 eV, ref YSZ/YDC/NdN).

### 1.1 Influence des paramètres de synthèse des poudres pyrosol sur la conductivité des cathodes mises en forme

Les seules différences entre les différentes demi-cellules analysées par spectroscopie d'impédance proviennent des paramètres de synthèse de la poudre de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , toutes choses étant égales par ailleurs (électrolyte et couche interfaciale, formulation de l'encre, dépôt et accrochage thermique).

Analysons tout d'abord l'influence de la cristallinité des poudres, paramètre essentiellement relié à la température de pyrolyse comme montré précédemment

(Chapitre 1.3). Les poudres obtenues après pyrolyse à 700 °C sont amorphes mais un court recuit d'1 h à 900 °C entraîne la cristallisation de l'oxyde. Autrement dit, le dépôt par sérigraphie d'une encre de cathode à partir d'une poudre pyrolysée à basse température (700 °C) entraîne la cristallisation *in situ* du matériau  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  sur l'électrolyte YSZ lors de l'étape de frittage/accrochage de l'encre à 1100 °C. Pour une température de pyrolyse de 900 °C l'oxyde commence à être cristallisé tandis que pour une température de pyrolyse de 1100 °C des poudres cristallisées (taille de grain d'environ  $35\pm 3$  nm) de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  sont obtenues (avant dépôt).

La comparaison des valeurs d'ASR pour NdN 9, NdN 21 et NdN 8 (ainsi qu'entre NdN 12 et NdN 13) laisse apparaître que la valeur de l'ASR correspondante diminue lorsque la température de pyrolyse des poudres augmente. Ce résultat indique que des poudres initialement bien cristallisées contribuent à minimiser la résistance de polarisation d'électrode. Ceci est confirmé également sur l'exemple de NdN 9 : après un recuit à 900 °C de la poudre initiale, l'ASR est divisée par 2.

La comparaison des résultats pour les poudres NdN 5 et NdN 9 montre qu'une faible taille de particules de la poudre de départ conduit à une importante diminution de l'ASR de l'électrode (d'environ un facteur 2 dans ce cas). Une faible concentration de la solution de précurseurs permet de minimiser la taille des particules (ainsi que leur dispersion en taille) synthétisées par voie pyrosol, les tailles moyennes de particules pour les poudres NdN 5 et NdN 9 étant respectivement de 190 nm et 542 nm. D'autres comparaisons sont nécessaires pour affirmer l'importance de ce critère de taille, toutefois, une tendance similaire est observée avec l'influence de la fréquence d'atomisation. En effet, la comparaison entre les échantillons NdN 9 et NdN 13 mais aussi NdN 8 et NdN 12 montre que la diminution des tailles et dispersion en taille des particules (entraînée par l'augmentation de la fréquence d'atomisation de 1,7 MHz à 2,5 MHz) conduisent à un léger abaissement de l'ASR des électrodes.

## 1.2 Microstructure des cathodes déposées à partir des poudres pyrosol

La microstructure des électrodes a été observée par MEB (Figure 3.1.7). Les clichés correspondant à la microstructure de la couche de cathode déposée à partir de la poudre commerciale de référence sont présentés en Figure 3.1.7a et b. L'étape de frittage/accrochage à 1100 °C (3 h) conduit à un début de frittage provoquant la percolation des grains de cathode tout en conservant une certaine porosité (Figure 3.1.7b). La Figure 3.1.7c montre

l'empilement de la couche cathodique (à partir de la poudre NdN 12) et de la couche interfaciale de YDC (3  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) sur l'électrolyte dense YSZ.

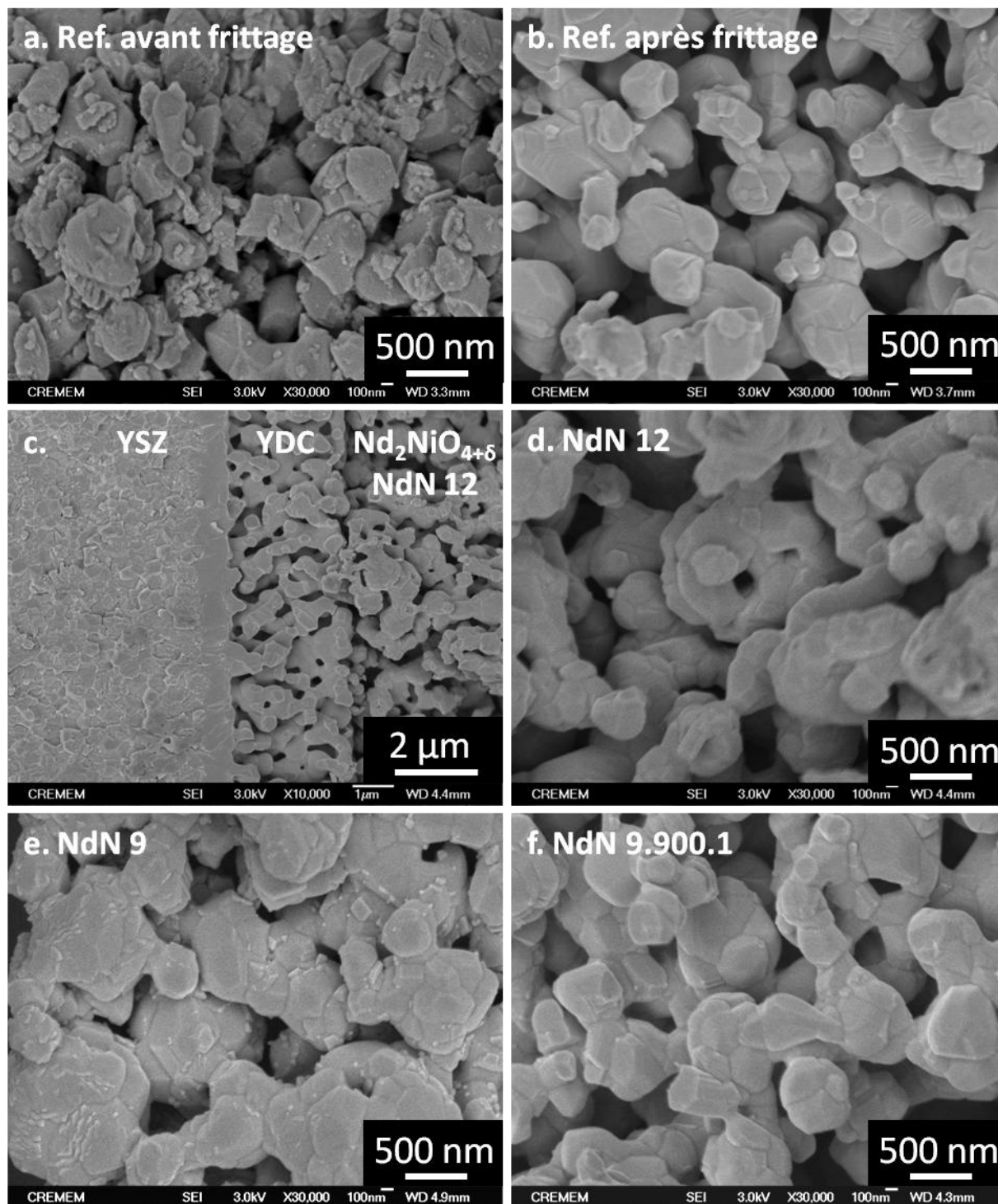


Figure 3.1.7 : clichés MEB des électrodes déposées par sérigraphie sur électrolyte 8YSZ à partir de différentes poudres de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , a. et b. poudre commerciale de référence avant (a.) et après frittage (b.) de la couche, c. et d. poudre NdN 12, profil permettant de visualiser les différentes couches de la demi-cellule (c.) et microstructure (d.), e. et f. poudre NdN 9 déposée sans traitement thermique préliminaire (e.) et avec recuit sous air à 900 °C 1 h préliminaire au frittage(f.).

Les clichés en Figure 3.1.7d, e et f présentent la microstructure des électrodes élaborées à partir des poudres pyrosol. En particulier, on remarque une différence entre les Figure 3.1.7e et f ; la surface des grains est plus irrégulière (présence de nanoparticules en surface) dans le cas où la poudre n'a pas subi de traitement thermique préalable au dépôt par sérigraphie. Ceci montre que le traitement thermique des poudres pyrolysées à 700 °C (comme NdN 9) conduit à une modification de la microstructure des électrodes (après une étape de frittage identique). Cette microstructure différente est sans doute à rapprocher de la valeur d'ASR élevée observée pour NdN 9 (sans recuit préalable).

La réactivité des poudres synthétisées par voie pyrosol est mise en évidence par les mesures de dilatométrie effectuées par Dominique Denux présentées en Figure 3.1.8.

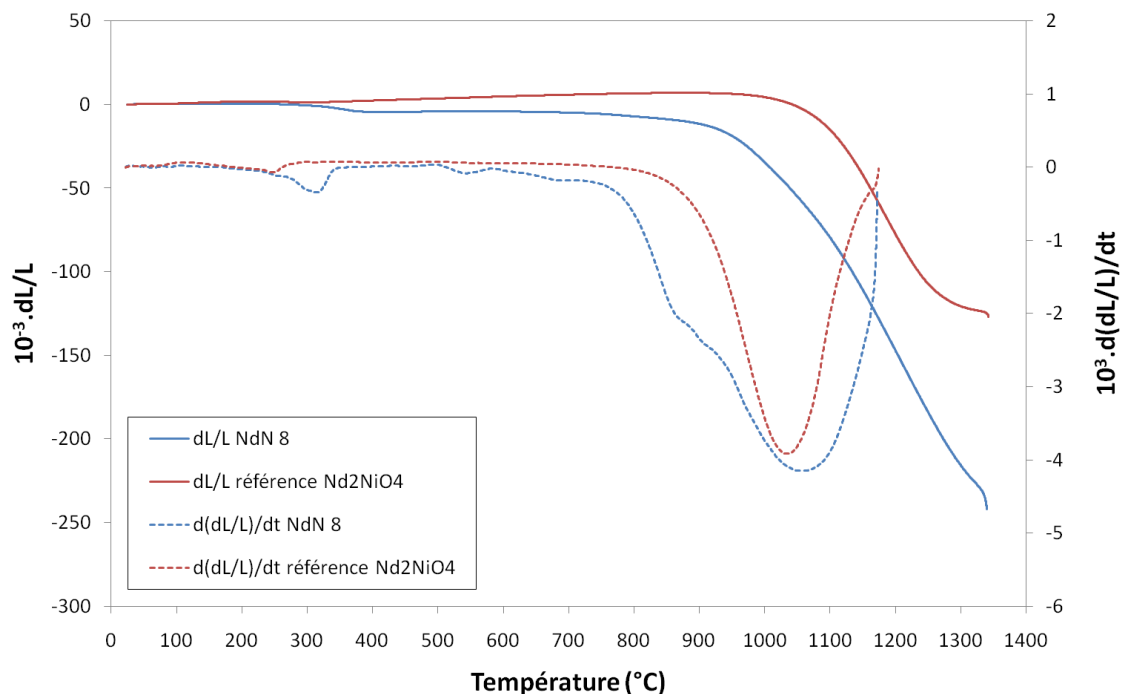


Figure 3.1.8 : Courbes dilatométriques (traits pleins) et dérivée du signal (tirets) pour les poudres de Nd<sub>2</sub>NiO<sub>4+6</sub> NdN 8 (bleu) et de référence (rouge).

Le frittage de la poudre NdN 8 débute environ 100 °C plus tôt que celui de la poudre de référence ; de plus la densification de la poudre pyrosol est nettement plus importante ( $dL/L=236 \cdot 10^{-3}$  contre  $124 \cdot 10^{-3}$  à 1300 °C). Enfin l'analyse de la dérivée du signal met en évidence un frittage en plusieurs étapes pour la poudre pyrosol contrairement à la poudre de référence, ceci étant probablement dû à la dispersion en taille des particules, les plus petites frittant plus tôt que celles de diamètre plus important. En raison de la frittabilité exacerbée des poudres pyrosol, un accrochage des électrodes à plus faible température doit être envisagé afin de conserver une porosité similaire aux échantillons de référence.



### 1.3 Conclusions

Les résultats des mesures électrochimiques montrent qu'une valeur minimale d'ASR a été atteinte pour les électrodes élaborées à partir des poudres de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  bien cristallisées, c'est à dire synthétisées par voie pyrosol à 1100 °C. Une faible concentration en précurseurs ainsi qu'une fréquence élevée d'atomisation contribuent à la diminution de la taille des particules et de l'ASR. La diminution de la taille de particules initiale contribue à l'abaissement de l'ASR toutefois l'effet majeur est bien du à la température de pyrolyse ; seule une température de pyrolyse de 1100 °C permet d'obtenir à 600 °C des électrodes dont les valeurs d'ASR sont inférieures aux valeurs de la demi-cellule de référence. Pour les poudres pyrolysées à 700 °C, une étape préliminaire de traitement thermique à 900 °C conduit à un abaissement de l'ASR des électrodes correspondantes.

Pour des raisons pratiques, la majorité des poudres utilisées pour la mise en forme des électrodes ont été synthétisées pour une concentration en précurseurs de  $5.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ , une concentration de départ assez élevée garantissant un débit massique correct ( $\approx 2 \text{ g.h}^{-1}$  pour  $C=5.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ ) ; il faut souligner qu'une plus faible concentration de précurseurs, entraînant la diminution de la taille des particules, pourrait permettre d'atteindre des valeurs d'ASR encore plus faibles (la plus faible ASR obtenue est de  $1,80 \text{ } \Omega.\text{cm}^2$  à 600 °C pour NdN 12). Cette valeur peut être comparée à la plus faible ASR obtenue pour les poudres élaborées en milieu supercritique éthanol/eau 90/10 à 290 °C qui est de  $3,0 \text{ } \Omega.\text{cm}^2$  à 600 °C (poudre ayant préalablement subi un recuit d'1 h à 1100 °C).

En conclusion la voie pyrosol bénéficie d'un bon rendement massique, permettant de produire en 1 h plusieurs grammes de poudre de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  de cristallinité, taille de particules et morphologie contrôlées menant à des valeurs de résistance spécifique tout à fait intéressantes, légèrement inférieures à celles correspondantes pour la poudre commerciale de référence à 600 °C.

### 2. Films de $\text{CeO}_2$ déposés en $\text{CO}_2$ supercritique

Le [Tableau 3.1.2](#) présente les valeurs d'ASR obtenues à 600 °C et 700 °C pour les films de  $\text{CeO}_2$  déposés sur différents supports de YSZ après dépôt par sérigraphie d'une encre élaborée à partir d'une poudre commerciale de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $d_{0,5}=0,8 \text{ } \mu\text{m}$ ). Trois demi-cellules ont été utilisées comme références ; l'encre de cathode est identique, elle a été déposée sur un support fin ( $100 \text{ } \mu\text{m}$ ) et un support épais (1 mm) de 8YSZ sur lesquels on a préalablement déposé une couche de YDC ainsi que sur un support épais de YSZ sans couche intermédiaire de cérine.

Tableau 3.1.2 : Valeurs d'ASR obtenues pour différentes demi-cellules symétriques élaborées à partir des films de CeO<sub>2</sub> déposés substrats YSZ en CO<sub>2</sub> supercritique.

Type de substrat épaisseur, diamètre	Couches minces cérine	Rapport molaire H <sub>2</sub> O/Ce	Température (°C)	Durée du dépôt	ASR 600 / 700 °C (Ω.cm <sup>2</sup> )
TZ3Y ECN e=90 μm, d=25mm	Ce 1	12	300	30 min	2,16 / 0,32
	Ce 2	27			2,07 / 0,28
	Ce 3	34		1h45	<b>1,64 / 0,26</b>
	Ce 4	36		30 min	1,83 / 0,29
8YSZ CEA e=100 μm, d=15mm	Ce 6*	11	250	30 min	6,97 / 1,76
	Ce 7	20		40 min	6,56 / 1,59
8YSZ ICMCB e=1mm, d=15mm	Ce 8	16	250	30 min	2,99 / 0,56
	Ce 9	15		3h00	2,49 / 0,28
	Ce 6b*	11	300	30 min	2,80 / 0,57
	Ce 7b	20			2,79 / 0,55
	Ce 10b	34		1h30	<b>1,19 / 0,29</b>
<b>Références</b>					
8YSZ CEA 100 μm	YSZ/YDC/NDN				<b>2,03 / 0,31</b>
8YSZ ICMCB 1 mm	YSZ/YDC/NDN		-		<b>1,64 / 0,28</b>
8YSZ ICMCB 1 mm	YSZ/NDN				4,02 / 0,52

\* tous les dépôts sont effectués après une 1 h de solubilisation à 60 °C sauf Ce 6 et Ce 6b (1 h de solubilisation à 135 °C).

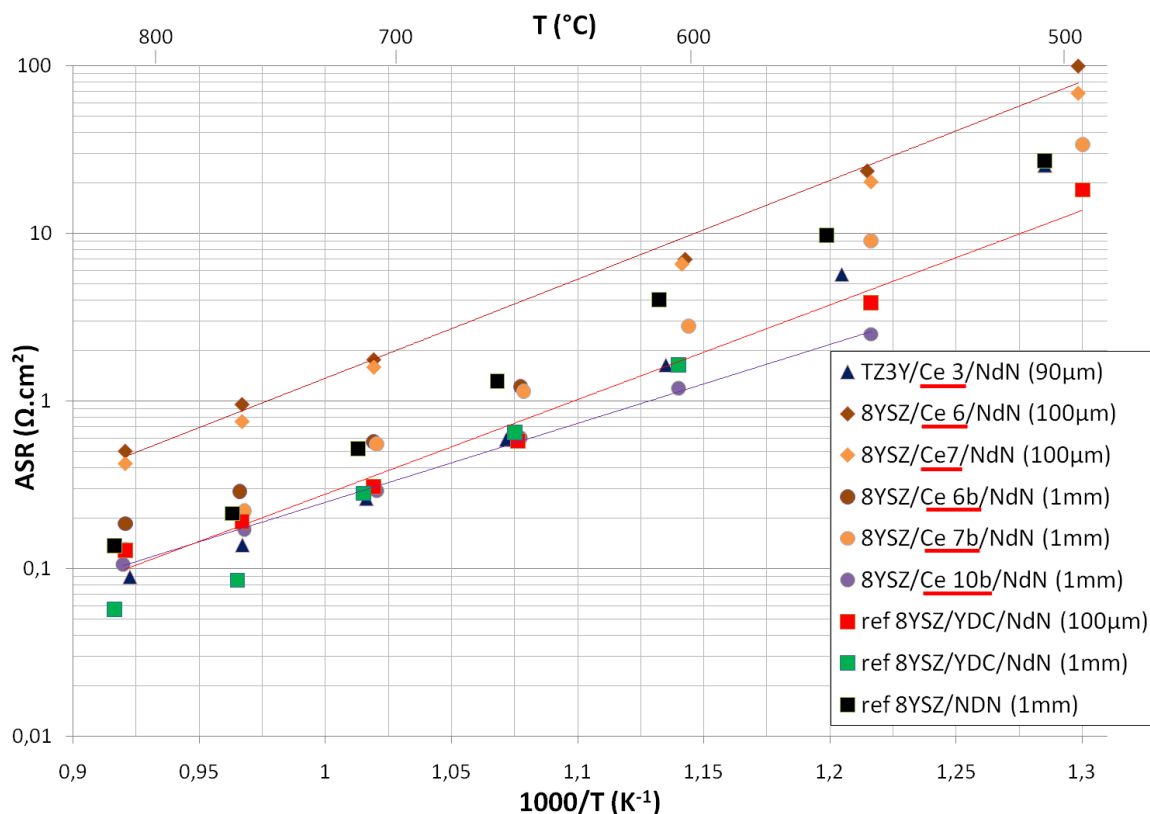


Figure 3.1.9 : Evolution de l'ASR en fonction de 1000/T pour les demi-cellules comprenant un film de cérine déposé en CO<sub>2</sub> supercritique.

Ceci nous permet d'évaluer l'influence des films de cérine déposés en CO<sub>2</sub> supercritique sur l'ASR des demi-cellules.

L'évolution de l'ASR en fonction de 1000/T est reportée en [Figure 3.1.9](#).

## 2.1 Influence du substrat

Nous avons vu précédemment que la nature du support ([Chapitre 2.3](#)), à travers sa rugosité de surface et les joints de grain, influence la morphologie des films de cérine déposés. De plus, YSZ étant un isolant thermique, l'épaisseur du substrat détermine la température en surface du substrat et donc l'épaisseur du film de cérine déposé. La taille du réacteur utilisé en CO<sub>2</sub> supercritique permet d'y introduire simultanément plusieurs électrolytes, ainsi les films de cérine ont-ils été déposés simultanément sur différents types de substrats au cours d'une seule et même expérience.

La comparaison des résultats pour les films Ce 6 et Ce 6b ainsi que Ce 7 et Ce 7b montre que l'ASR est nettement plus élevée lorsque le film de cérine est déposé sur un électrolyte fin de 100 µm ; la valeur est multipliée par un facteur 2 à 3 par rapport au film déposé sur l'électrolyte de 1 mm. Ce résultat est quelque peu surprenant puisque l'on peut supposer qu'une épaisseur importante de support entraîne une plus faible température de surface et donc une décomposition moins aboutie du précurseur de cérium à la base de la formation du film. Toutefois les résultats obtenus sur les supports fins (90 µm) de TZ3Y démontrent que des résultats satisfaisants, comparables à ceux obtenus après dépôt sur support épais, sont également obtenus sur des supports de faible épaisseur, ce qui contrebalance l'observation précédente. En fait les résultats très différents entre substrats fins de 8YSZ et TZ3Y pourraient être dus à la différence de propriétés mécaniques (en particulier le coefficient d'expansion thermique) entre la zircone cubique (8YSZ) et la zircone quadratique (TZ3Y), influant notamment sur l'adhésion du film de cérine déposé après traitement thermique.

Il est donc difficile de conclure sur l'influence de la nature du support, ces résultats indiquent que des paramètres tels que l'état de surface ou les propriétés thermo-mécaniques du support pourraient jouer un rôle déterminant et doivent en conséquent être pris en compte. En effet, si le dépôt de la couche de cérine est effectué à basse température (250-300 °C), il faut également considérer l'étape d'accrochage thermique à 1100 °C de l'encre de cathode sur l'ensemble YSZ/CeO<sub>2</sub>. Nous avons observé après les caractérisations électrochimiques un phénomène de délamination (la couche cathodique se décolle par plaques) particulièrement marqué pour les électrolytes fins 8YSZ. La couche intermédiaire de cérine est très bien

accrochée mais on peut supposer que la rugosité très faible des films ne permet pas un accrochage optimal des encres de cathode déposées par sérigraphie. Ce problème mécanique pourrait être à l'origine des valeurs d'ASR très élevées observées pour ces supports.

### 2.2 Influence des paramètres expérimentaux du dépôt de CeO<sub>2</sub>

Faire varier la température de dépôt de 250 °C à 300 °C ne modifie pas de manière significative l'ASR (comparaison des films Ce 8 et Ce 7b). Pourvu que l'on ait dépassé la température de décomposition des précurseurs (en CO<sub>2</sub> supercritique la température de décomposition n'est pas toujours la même que sous air), l'augmentation de la température (dans la fenêtre de température considérée) ne change pas de manière significative la cinétique de dépôt ni la valeur de la résistance spécifique.

De même, allonger le temps de dépôt au-delà de 30 min n'entraîne pas de variation significative de l'ASR à 600 °C (comparaison des films Ce 3 et Ce 4 ou Ce 8 et Ce 9). Le temps de dépôt de 30 min a été volontairement choisi par convenance, car le temps effectif de dépôt est nettement plus court comme montré expérimentalement (dans des conditions données, l'épaisseur du film est proche de celle obtenue après 30 min pour un temps de dépôt de seulement 5 minutes). Il n'est donc pas étonnant que l'augmentation du temps de réaction ne provoque ni un changement d'épaisseur ni une variation marquée de la résistance spécifique.

Le précurseur étant déjà correctement solubilisé à 60 °C, augmenter la température de l'étape de solubilisation jusqu'à 135 °C (films Ce 6 et Ce 6b) ne conduit pas non plus à une amélioration notable des valeurs d'ASR.

Le véritable paramètre expérimental à prendre en compte pour l'optimisation du dépôt de CeO<sub>2</sub> en vue d'obtenir des valeurs minimales d'ASR est le rapport molaire eau/précurseur (H<sub>2</sub>O/Ce). L'eau est essentielle au mécanisme de décomposition par hydrolyse des précurseurs. Le contrôle de la quantité d'eau ajoutée au système permet de varier l'épaisseur du film mais également sa morphologie (des films plus épais et plus lisses sont obtenus en présence d'eau, le rapport H<sub>2</sub>O/Ce optimal étant proche de 30). Il est clair d'après les résultats rapportés ici qu'un rapport molaire d'environ 30 permet d'obtenir des films de cérine conduisant à un abaissement significatif de la résistance spécifique des demi-cellules, et ce quel que soit le support.

La comparaison des valeurs d'ASR pour les films Ce 1 à Ce 4 (déposés sur électrolyte fin TZ3Y) montre une diminution progressive de l'ASR lorsque H<sub>2</sub>O/Ce augmente de 12 à 27

puis 34 (pour une valeur de 36 l'ASR augmente légèrement mais reste inférieure aux valeurs correspondant à Ce1 et Ce 2). De même pour Ce 8, Ce 7b et Ce 10 (déposés sur électrolyte épais de 8YSZ), l'ASR diminue progressivement lorsque  $H_2O/Ce$  augmente de 16 à 20 puis 34.

La Figure 3.1.10 montre la microstructure d'une demi-cellule  $Nd_2NiO_{4+\delta}/CeO_2/YSZ$  (film Ce7) après dépôt et frittage de la cathode (1100 °C, 1 h).

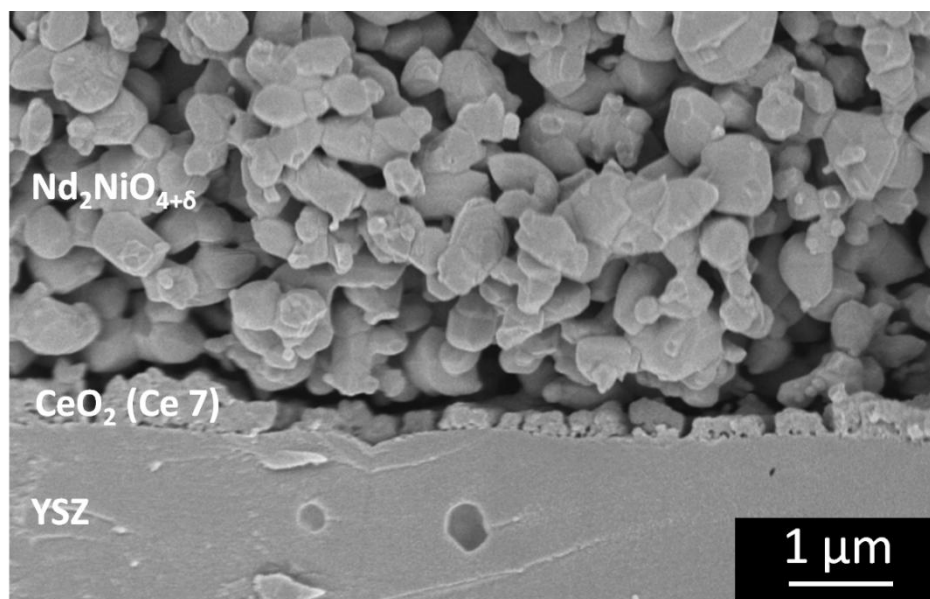


Figure 3.1.10 : Microstructure de la demi-cellule avec dépôt de cériine Ce 7 (cliché MEB).

Le film de cériine apparaît d'épaisseur régulière, bien accroché sur le substrat YSZ, relativement dense mais fissuré. Nous avons vu précédemment que le traitement thermique des films à 400 °C pouvait engendrer une fissuration du film de  $CeO_2$  et il est évident sur ce cliché MEB que la couche interfaciale de cériine (environ 200 nm d'épaisseur) présente, après traitement thermique à 1100 °C, de nombreuses fissures.

### 2.3 Conclusions

Pour tous les films de cériine déposés sur électrolytes TZ3Y ( $e=90\ \mu m$ ) et 8YSZ ( $e=1\ mm$ ), les valeurs d'ASR des demi-cellules symétriques sont inférieures aux valeurs obtenues avec la même encre de cathode en l'absence de couche interfaciale de cériine (référence 8YSZ/NDN). Ces résultats démontrent l'influence positive de la présence d'une couche nanométrique de  $CeO_2$  déposée entre l'électrolyte YSZ et la cathode  $Nd_2NiO_{4+\delta}$ . Pour une raison encore indéterminée les mêmes résultats ne sont pas obtenus pour le dépôt sur électrolyte fin 8YSZ ( $e=100\ \mu m$ ). Mais la microstructure des films de cériine apparaît nettement affectée par le traitement thermique à 1100 °C nécessaire au frittage de la couche cathodique.

Pour les meilleurs résultats obtenus (ASR à 600 °C de 1,64  $\Omega\cdot\text{cm}^2$  pour Ce 3 sur TZ3Y et de 1,19  $\Omega\cdot\text{cm}^2$  pour Ce 10 sur 8YSZ), la valeur de l'ASR de la demi-cellule est inférieure à celle des demi-cellules de référence obtenues avec une encre YDC de composition optimisée. Ceci met en lumière un phénomène très intéressant, non seulement le dépôt d'une couche interfaciale nanométrique assez dense entraîne un abaissement de la résistance cathodique, mais ce résultat est obtenu pour des films de cérine pure  $\text{CeO}_2$ ! L'oxyde  $\text{CeO}_2$  n'est jamais employé en tant que couche interfaciale pour piles SOFC car on recherche avant tout l'optimisation de la conductivité ionique (afin de faciliter la diffusion des ions  $\text{O}^{2-}$  de la cathode à l'électrolyte) c'est pourquoi le choix se porte vers les oxydes de cérium dopés tels que GDC, YDC, SDC etc...

Nous avons déjà évoqué dans ce manuscrit les phénomènes de conductivité à l'échelle nanométrique et ces résultats expérimentaux très positifs nous permettent de penser que la conductivité au sein de ces couches nanométriques de cérine, à la fois ionique et électronique, est élevée. Un conducteur purement électronique serait une barrière au transfert des ions  $\text{O}^{2-}$  vers l'électrolyte, c'est pourquoi nous supposons que nos films de  $\text{CeO}_2$  (en réalité  $\text{CeO}_{2-\delta}$ ) présentent une part importante de conductivité ionique, possiblement induite par une importante concentration de défauts, la présence de lacunes d'oxygènes assurant la conductivité ionique de la cérine. De plus, la très faible épaisseur des films induit des chemins de diffusion très courts. Toutefois l'effet de la couche interfaciale de cérine est encore mal connu et au-delà des propriétés de conductivité, il ne faut pas exclure des effets mécaniques et de mouillabilité à l'interface facilitant le transfert ionique.



## 3.2 Conclusion

Les mesures de spectroscopie d'impédance ont permis d'évaluer les propriétés électrochimiques de demi-cellules symétriques élaborées à partir des poudres  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  pyrosol et des films de cérine déposés en  $\text{CO}_2$  supercritique. Les faibles valeurs d'ASR obtenues permettent de valider expérimentalement l'intérêt des différentes approches développées au cours de ces travaux de thèse.

Les électrodes mises en forme à partir des poudres nanométriques de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  élaborées par voie pyrosol à 1100 °C présentent des valeurs d'ASR comparables, voire inférieures (1,80  $\Omega\cdot\text{cm}^2$  à 600 °C), à celles de l'échantillon de référence préparé à partir d'une poudre commerciale de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . La diminution de la taille de particule initiale (423 nm pour NdN 12), facilement obtenue par la diminution de la concentration de la solution de précurseurs pourrait mener à une diminution supplémentaire de la valeur de l'ASR des électrodes (il conviendrait cependant probablement d'adapter le protocole de frittage en raison de la frittabilité accrue des poudres nanométriques).

Le précurseur de Nd-Ni synthétisé en mélange supercritique éthanol/eau à 290 °C nécessite un traitement thermique d'1 h à 1100 °C afin de cristalliser la phase  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  et d'assurer un accrochage correct avant d'être appliqué par sérigraphie sur un électrolyte. A titre de comparaison, la plus faible valeur d'ASR obtenue par cette voie est de 3,0  $\Omega\cdot\text{cm}^2$  à 600 °C.

Enfin, les films de  $\text{CeO}_2$  d'épaisseur nanométrique (20-200 nm) déposés en  $\text{CO}_2$  supercritique sur différents électrolytes YSZ permettent d'atteindre de très faibles valeurs d'ASR (1,19  $\Omega\cdot\text{cm}^2$  à 600 °C), démontrant l'intérêt des couches minces de cérine *pure* en tant que couche interfaciale pour piles SOFC.

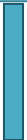
Les points communs de ces méthodes, en plus d'être inédites pour les matériaux concernés, sont les conditions expérimentales modérées associant un court temps de réaction (8 s par voie pyrosol, 50 s par voie supercritique, 30 min pour le dépôt de  $\text{CeO}_2$ ) et/ou de faibles températures (290-300 °C en milieu supercritique que ce soit pour l'élaboration de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ou le dépôt de cérine). Ces voies permettent également un très bon contrôle des propriétés des matériaux élaborés (cristallinité, taille de particules et morphologie pour la voie pyrosol, épaisseur et morphologie pour le dépôt de cérine) ce qui, au vu de cette étude, apparaît essentiel en vue de minimiser à 600 °C les différentes contributions à la résistance de polarisation de l'électrode à air.





## Références

- [1] E. Schouler, N. Mesbahi, G. Vitter. In situ study of the sintering process of yttria stabilized zirconia by impedance spectroscopy. *Solid State Ionics* **1983**, 9-10, 989–996.



# Conclusion générale

Les piles à combustible SOFC sont des dispositifs électrochimiques qui permettent de convertir l'énergie chimique d'un combustible en électricité. La diminution de leur température de fonctionnement de 900 °C vers 700 voire 600 °C permettrait de diminuer les contraintes importantes sur les matériaux. Cependant, les réactions mises en jeu étant thermiquement activées, cette diminution est associée à une importante baisse du rendement électrique associé à des phénomènes de surtensions aux électrodes, notamment l'électrode à air (cathode). Ainsi de nombreux travaux sont consacrés à l'exploration de nouveaux matériaux, plus performants à température intermédiaire mais aussi à l'optimisation de leur synthèse et de leur mise en forme.

En effet, la microstructure de l'électrode influence ses propriétés de conduction, le contrôle des propriétés physico-chimiques de la poudre de départ par l'intermédiaire de la voie de dépôt employée est donc essentiel à l'optimisation des propriétés électrochimiques. Les travaux de thèse présentés ici se sont ainsi focalisés sur l'élaboration de deux matériaux pour piles SOFC :  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (cathode) et la cérine (dopée ou non, électrolyte et par ailleurs couche interfaciale électrolyte/électrode). Plusieurs voies d'élaboration originales pour ces matériaux ont été mises en œuvre dans le but de jouer sur la nano/microstructuration des électrodes : élaboration de poudres en milieux fluides supercritiques et en pyrosol et dépôt de films de cérine d'épaisseur nanométrique.

Le [Chapitre 1](#), dédié à la synthèse du matériau de cathode  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , (conducteur mixte, ionique et électronique), présente deux nouvelles voies de synthèse pour ce matériau :

- la méthode utilisant les milieux fluides supercritiques a été mise en œuvre en bénéficiant des propriétés du mélange éthanol/eau 90/10 en température (290-500 °C) et sous pression (20-23 MPa),
- la voie pyrosol, basée sur la pyrolyse d'un aérosol à des températures variant de 700 à 1100 °C.

Ces deux voies, caractérisées par des temps de réaction très courts (de quelques secondes à la minute), conduisent à la formation de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  après traitement thermique à 900 °C mais seule la voie pyrosol haute température (1100 °C) entraîne la cristallisation de l'oxyde en fin de réaction. La synthèse pyrosol permet un contrôle fin de la cristallinité des poudres (en jouant sur température de pyrolyse) ainsi que de la taille et de la dispersion en taille des

particules (les paramètres pertinents étant cette fois-ci la concentration de la solution de précurseurs et la fréquence d'atomisation) ; la morphologie des particules est essentiellement contrôlée par la solubilité des précurseurs. En milieux fluides supercritiques, la décomposition des précurseurs acétates en mélange éthanol/eau 90/10 à 290 °C conduit à la formation d'un nouveau matériau Nd-Ni (composé de plaquettes riches en néodyme sur lesquelles reposent des nanoparticules de nickel) menant à la cristallisation de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  après un court recuit d'1 h à l'air, à pression ambiante et température modérée (900 °C).

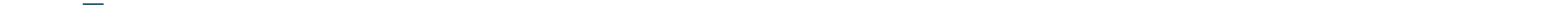
L'intérêt porté à la conduite de réactions en milieux éthanol et éthanol/eau supercritique est renforcé par les résultats présentés dans le [Chapitre 2](#), qui est centré sur l'étude de la cérine et l'élaboration de nanopoudres et couches minces. Des nanocristaux de cérine ont été synthétisés et fonctionnalisés en continu dans l'eau, l'éthanol ou un mélange des deux. Cette voie permet un très grand contrôle de la taille et de la morphologie des nanoparticules et conduit à l'obtention de poudres présentant une très grande surface spécifique et offrant de plus des facettes extrêmement réactives en surface des cristaux. Des films de cérine d'épaisseur nanométrique ont également été déposés en  $\text{CO}_2$  supercritique sur des substrats de zircone yttrée d'épaisseurs variables (de 90  $\mu\text{m}$  à 1mm), illustrant la variété des possibilités offertes par la chimie en milieux supercritiques. Ces films sont cristallisés après 30 min de dépôt et purs après un court recuit à 400 °C.

Ces différentes approches ont été évaluées en rapport avec l'application visée. En effet, des mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique sont présentées dans le [Chapitre 3](#). Des demi-cellules symétriques ont été préparées à partir de poudres de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  issues des synthèses par voie pyrosol et des films de cérine déposés en  $\text{CO}_2$  supercritique. L'emploi des poudres de cathode élaborées à 1100 °C ainsi que des films de  $\text{CeO}_2$  *purs* (non dopés) déposés à 300 °C contribuent à la diminution de la résistance surfacique des demi-cellules correspondantes (en comparaison avec la poudre commerciale de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  de référence et une couche de YDC de 2-5  $\mu\text{m}$  déposée par sérigraphie, respectivement). L'apport de telles couches interfaciales (cérine pure) sur les propriétés électrochimiques est un point positif très intéressant et original, même s'il reste à ce jour à comprendre l'origine de cette amélioration.

Ainsi, nous avons présenté dans ce manuscrit différentes méthodes d'élaboration originales appliquées aux matériaux  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  et  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ). Le contrôle poussé des propriétés physico-chimiques de ces matériaux associé à un court temps de réaction et/ou des

températures modérées conduit à la formation de matériaux nanostructurés très réactifs entraînant une amélioration significative de leurs propriétés électrochimiques.

Enfin, au-delà des travaux présentés, il reste encore de nombreux objets à caractériser par spectroscopie d'impédance électrochimique, en particulier les poudres de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  et les nanocristaux de cérine élaborés en milieux fluides supercritiques. Une telle étude sera conduite à l'ICMCB pour déterminer par exemple l'influence de la nature des facettes de cérine sur sa conductivité. Cette étude a aussi ouvert la voie à une collaboration plus poussée avec le Pr James J. Watkins avec qui nous avons débuté un nouveau projet d'un an concernant le dépôt d'électrodes nanostructurées pour piles  $\mu\text{SOFC}$ . Des films d'électrolyte (cérine dopée, zircone yttrée) et de cathodes (Pt, Ag) seront déposés en  $\text{CO}_2$  supercritique puis une étape de nanolithographie permettra d'assurer la structuration régulière à l'échelle nanométrique de ces matériaux.



# ANNEXES



## Sommaire

### Annexes

<b>Annexe 1 : Solubilité de précurseurs métalliques en CO<sub>2</sub> supercritique .....</b>	<b>A - II</b>
<b>Annexe 2 : Essais de dépôt de cérine dopée en CO<sub>2</sub> supercritique .....</b>	<b>A - VI</b>
I Propriétés thermiques des précurseurs tmhd .....	A - VI
II Dépôt d'oxyde d'yttrium par oxydation assistée en CO <sub>2</sub> supercritique .....	A - X
III Conclusion .....	A- XIII
<b>Références .....</b>	<b>A - XVI</b>

## Annexe 1 : Solubilité de précurseurs métalliques en CO<sub>2</sub> supercritique

Tableau I : Solubilité en CO<sub>2</sub> supercritique de divers précurseurs métalliques ( $\beta$ -dicétones et cyclopentadiényles).

Elément	Composé	Solubilité (fraction molaire $\times 10^{-5}$ )	T (°C) / p (MPa)	Ref.	Solubilité massique (g/l)	T (°C) / p (MPa)	Ref.
Co	Co(acac) <sub>2</sub>	0,0016 0,004	60 / 20 100 / 40	[1] [1]	-	-	-
	Co(acac) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	-	-	-	2,5.10 <sup>-4</sup>	60 / 29	[2]
	Co(acac) <sub>3</sub>	7	60 / 25	[3]	6,2.10 <sup>-4</sup>	60 / 29	[2]
	Co(hfac) <sub>2</sub>	0,027	100 / 40	[1]	-	-	-
	Co(tmhd) <sub>3</sub>	213	60 / 17	[4]	-	-	-
	Co(Cp) <sub>2</sub>	222	60 / 18	[4]	-	-	-
Cr	Cr(Cp) <sub>2</sub>	206	60 / 18	[4]	-	-	-
	Cr(acac) <sub>3</sub>	10 20	40 / 21 60 / 25	[5] [3]	0,7	40 / 21	[5]
	Cr(tfa) <sub>3</sub> cis Cr(tfa) <sub>3</sub> trans	136 197	40 / 21 40 / 21	[5] [5]	13 20	40 / 21 40 / 21	[5] [5]
	Cr(tmhd) <sub>3</sub>	449 >500	40 / 21 60 / 15	[5] [4]	55	40 / 21	[5]
	Cr(hfac) <sub>3</sub>	>800	60 / 20	[6]	-	-	-
Cu	Cu(acac) <sub>2</sub>	1,85 2 10	40 / 21 60 / 20 150 / 22	[5] [4] [7]	2,1.10 <sup>-4</sup> 0,1	60 / 29 150 / 22	[2] [7]
	Cu(acac) <sub>3</sub>	11,3	40 / 21	[5]	0,1	40 / 21	[5]
	Cu(tfa) <sub>2</sub>	42,1	40 / 21	[5]	3	40 / 21	[5]
	Cu(tmhd) <sub>2</sub>	58,2 82	40 / 21 60 / 18	[5] [4]	4	40 / 21	[5]
	Cu(tmod) <sub>2</sub>	114,1	40 / 21	[5]	9	40 / 21	[5]
	Cu(hfac) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	242	40 / 21	[5]	19	40 / 21	[5]
	Cu(hfac) <sub>2</sub>	382	40 / 21	[5]	25	40 / 21	[5]
Ni	Ni(acac) <sub>2</sub>	6	60 / 30*	[4]	-	-	-
	Ni(tmhd) <sub>2</sub>	23	60 / 20	[4]	-	-	-
	Ni(hfac) <sub>2</sub>	800	60 / 20	[6]	-	-	-
	Ni(Cp) <sub>2</sub>	218	60 / 18	[4]	-	-	-
Ti	Ti(tmhd) <sub>3</sub>	>500	60 / 10	[4]	-	-	-
Ce	Ce(tmhd) <sub>4</sub>	42	60 / 22	[8]	6,2	60 / 22	[8]

	Ce(tmod) <sub>4</sub>	608	60 / 21	[8]	91	60 / 21	[8]
<b>Tb</b>	Tb(tmhd) <sub>3</sub>	30	60 / 21	[8]	3,5	60 / 21	[8]
	Tb(tmod) <sub>3</sub>	282	60 / 21	[8]	34	60 / 21	[8]
<b>Zr</b>	Zr(tmhd) <sub>4</sub>	109	60 / 18	[4]	-	-	-
<b>La</b>	La(fod) <sub>3</sub>	108	60 / 15	[9]	-	-	-
<b>Eu</b>	Eu(fod) <sub>3</sub>	155	60 / 15	[9]	-	-	-
<b>Y</b>	Y(acac) <sub>3</sub>	1	150 / 22	[7]	0,1	150 / 22	[7]
	Y(hfac) <sub>3</sub>	30	150 / 22	[7]	5	150 / 22	[7]
<b>Ba</b>	Ba(hfac) <sub>2</sub>	15	150 / 22	[7]	1	150 / 22	[7]
<b>Ga</b>	Ga(acac) <sub>3</sub>	-	-	-	3,0.10 <sup>-3</sup>	60 / 29	[2]
<b>In</b>	In(acac) <sub>3</sub>	-	-	-	2,6.10 <sup>-3</sup>	60 / 29	[2]
<b>Zn</b>	Zn(acac) <sub>2</sub>	-	-	-	1,0.10 <sup>-3</sup>	60 / 29	[2]
	Zn(tmhd) <sub>2</sub>	>500	60 / 15	[4]	-	-	-
<b>Mn</b>	Mn(acac) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	-	-	-	4.10 <sup>-4</sup>	60 / 29	[2]
	Mn(acac) <sub>3</sub>	-	-	-	1,26.10 <sup>-3</sup>	60 / 29	[2]
	Mn(Cp) <sub>2</sub>	8	60 / 20	[4]	-	-	-
	Mn(tmhd) <sub>3</sub>	>500	60 / 15	[4]	-	-	-
<b>Li</b>	Li(acac)	-	-	-	10 <sup>-5</sup>	60 / 29	[2]
<b>Pd</b>	Pd(acac) <sub>2</sub>	4,4	40 / 21	[10]	-	-	-
		4	60 / 20	[4]			
<b>Pt</b>	Pt(acac) <sub>2</sub>	3,8	40 / 21	[10]	-	-	-
<b>Rh</b>	Rh(acac) <sub>3</sub>	8,1	40 / 20	[10]	-	-	-
	Rh(acac)(cod)	23	60 / 20	[4]	-	-	-
<b>Ru</b>	Ru(acac) <sub>3</sub>	7,8	40 / 20	[10]	-	-	-
	Ru(tmhd) <sub>2</sub> (cod)	56	60 / 15	[4]	-	-	-
	Ru(tmhd) <sub>3</sub>	174	60 / 15	[4]	-	-	-
	Ru(Cp) <sub>2</sub>	29	60 / 17	[4]	-	-	-
<b>Ag</b>	Ag(acac)	0,036	40 / 20	[10]	-	-	-
	Ag(tmhd)	0	60 / 10-30	[4]	-	-	-
<b>Fe</b>	Fe(Cp) <sub>2</sub>	250	60 / 18	[4]	-	-	-
	Fe(acac) <sub>3</sub>	26	60 / 21	[8]	1,51	60 / 21	[8]
	Fe(tmhd) <sub>3</sub>	>500	60 / 15	[4]	98	60 / 18	[8]
		1013	60 / 18	[8]			
	Fe(tmod) <sub>3</sub>	1267	60 / 18	[8]	121	60 / 18	[8]

\* insoluble pour p&lt;30 MPa

Les précurseurs  $\beta$ -dicétone sont également très utilisés pour le dépôt par CVD en raison notamment de leur haute volatilité ; leurs propriétés physico-chimiques sont donc assez bien connues [11] ainsi que les synthèses les mettant en jeu. Les données présentées sont issues de travaux expérimentaux publiés ces 20 dernières années [1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 9, 10, 12] ainsi que d'articles de revue [6, 13, 14]. La mesure de la solubilité en  $\text{CO}_2$  supercritique de composés inorganiques peut être effectuée par méthode gravimétrique [2, 4], spectroscopie proche IR [8], spectroscopie UV-visible [3, 5] ou chromatographie liquide haute pression (HPLC) [10]. L'ajout d'alcool ou d'hydrogène dans le  $\text{CO}_2$  facilite la solubilisation (par exemple 10% de méthanol multiplie la solubilité de précurseurs acac et hfac par un facteur 2 [1]), cependant les données présentées dans cette annexe concernent uniquement la solubilité dans le  $\text{CO}_2$  pur.

La solubilité des composés varie de plusieurs ordres de grandeur en fonction principalement de la nature du ligand mais aussi de la nature du métal ; il n'existe pas de règle absolue mais des tendances se dégagent. Ainsi la solubilité des  $\beta$ -dicétones est exacerbée par la substitution de groupements méthyls par des groupements tertiobutyls ou isobutyls (solubilité croissante acac<tmhd<tmod avec des différences d'1 ou 2 ordres de grandeur, voir par exemple dans le [Tableau I](#) les précurseurs de Cr, Co, Cu, Mn, Ni ou Tb).

De même, la substitution de groupements méthyls par des  $\text{CF}_3$  entraîne une augmentation drastique de la solubilité (solubilité croissante acac<tfac<hfac, voir par exemple les composés de Cr, Cu, Y ou Ni). L'importante solubilité des composés fod résulte de la combinaison de ces deux approches.

Les composés tmhd et tmod présentent des solubilités extrêmement importantes qui varient cependant beaucoup en fonction de la nature (et valence) du métal, de  $2 \cdot 10^{-4}$  à  $10^{-1}$  mol/mol de  $\text{CO}_2$  soit de l'ordre de 1 à plus de 100 g/l. Les métallocènes (de formule  $\text{M}(\text{Cp})_2$ ) ont de même une solubilité remarquable en  $\text{CO}_2$  supercritique ; en particulier les métallocènes de Co, Cr, Ni, Cu et Fe ont tous des solubilités supérieures à  $2 \cdot 10^{-3}$  mol/mol de  $\text{CO}_2$ . Un degré d'oxydation important garantit une meilleure solubilité, la solubilité du composé provenant des ligands qui l'entourent. Les ligands servent en effet à écranter la charge positive portée par l'atome central (solubilité accrue de 1 à 3 ordres de grandeur par exemple entre Co/Cu/Mn(acac)<sub>2</sub> et Co/Cu/Mn(acac)<sub>3</sub>). Ainsi, les composés trivalents et tétravalents sont les plus solubles alors que les monovalents (Ag ou Li) sont très peu solubles.

D'une manière générale, la solubilité augmente avec la pression (du fait de l'augmentation de densité du  $\text{CO}_2$  [13]), parfois de manière très marquée. Par exemple la solubilité de In(acac)<sub>3</sub> est (à 60 °C) 800 fois plus importante à 30 MPa qu'à 10 MPa (et plus de 2 fois plus

importante par rapport à 20 MPa) [2]. La solubilité augmente généralement avec la température (sauf pour certains composés fluorés). Enfin, la plupart de ces composés sont hygroscopiques et la teneur en eau diminue grandement leur solubilité, l'adsorption d'eau modifie la symétrie adoptée par les ligands (voir par exemple  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ ).

## Annexe 2 : Essais de dépôt de cériine dopée en CO<sub>2</sub> supercritique

De nombreux essais de dépôt de cériine dopée en CO<sub>2</sub> supercritique ont été effectués. Devant la grande solubilité des précurseurs de type tmhd en CO<sub>2</sub> supercritique (voir [Chapitre 2.3](#) et [Annexe 1](#)) ainsi que le nombre de métaux et d'oxydes déposés à partir de ces précurseurs, notamment par le groupe de James J. Watkins (Cu [[192](#), [206](#), [207](#), [208](#)], Ru [[200](#)], CeO<sub>2</sub> [[201](#)], HfO<sub>2</sub> [[201](#)], ZrO<sub>2</sub> [[201](#)], Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [[201](#)]), le choix d'un précurseur de type tmhd s'est imposé.

Les premières expériences ont consisté à ajouter un certain pourcentage molaire (généralement 10-20% par rapport à Ce) de Gd(tmhd)<sub>3</sub>, Y(tmhd)<sub>3</sub> ou Nd(tmhd)<sub>3</sub> aux quantités de Ce(tmhd)<sub>4</sub> utilisées pour le dépôt de cériine. Pour toutes les conditions expérimentales testées (H<sub>2</sub>O/Ce=0-15, c=1,0-1,7.10<sup>-3</sup> g/gCO<sub>2</sub>, 250-350 °C, 16-21 MPa), le seul élément déposé (tel que vérifié par XPS) était le cérium, quel que soit le support (wafers Si ou TaN/Si ou supports YSZ).

### I. Propriétés thermiques des précurseurs tmhd

Afin de comprendre les raisons de cet échec nous avons envisagé de déposer uniquement les oxydes dopants de la cériine (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mais aussi Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) dans diverses conditions expérimentales (H<sub>2</sub>O/Ce=0-15, c=1,0-5,0.10<sup>-3</sup> g/gCO<sub>2</sub>, 250-400 °C, 16-28 MPa, 30-90 min) à partir des précurseurs tmhd correspondants. Aucun film n'a pu être déposé à partir de ces 6 précurseurs, peut être en raison d'une solubilité insuffisante en CO<sub>2</sub> supercritique (aucune donnée n'étant disponible à l'heure actuelle sur la solubilité de ces composés). On sait que la solubilité des composés dépend également de la nature du métal et, si des tendances sont observées, l'évolution de la solubilité en CO<sub>2</sub> supercritique n'obéit à aucune règle précise. Il est donc difficile de prévoir la solubilité dans ce milieu. De même, l'analyse des températures de fusion et de décomposition thermiques des précurseurs de type tmhd ne permet pas de définir une tendance correspondant à la formation de film dans ces conditions expérimentales. Ces données (issues des fiches de sécurité MSDS des fournisseurs) sont regroupées dans le [Tableau II](#). Les quelques données disponibles ne sont pas toujours en accord les unes avec les autres, on observe par exemple 30 °C d'écart suivant le fournisseur pour la température de fusion de Ce(tmhd)<sub>4</sub> ou Zr(tmhd)<sub>4</sub>. Les températures de décomposition sont rarement fournies, à part par Strem, soulignant le manque de données disponibles sur ces

composés. Elles sont parfois reportées égales à la température de fusion mais aussi de 45 °C à 145 °C supérieures suivant les fournisseurs ( $\text{Cu(tmhd)}_2$ ,  $\text{Ce(tmhd)}_4$  et  $\text{La(tmhd)}_3$ ).

La température de fusion des précurseurs tmhd donnant lieu à la formation de films varie de 198 °C ( $\text{Cu(tmhd)}_2$ ) à 330 °C ( $\text{Zr(tmhd)}_4$ ), leur température de décomposition est de 198-315 °C ( $\text{Cu(tmhd)}_2$ ) / 250-295 °C ( $\text{Ce(tmhd)}_4$ ) à 325 °C ( $\text{Nb(tmhd)}_4$ ). De nombreux précurseurs ayant des températures de fusion et/ou de décomposition dans ces mêmes domaines de température ne permettent pourtant pas de déposer des films.

Tableau II : Température de fusion et de décomposition de différents précurseurs de type tmhd.

Précurseurs	Température de fusion (°C)	Température de décomposition (°C)	Dépôt en $\text{CO}_2$ supercritique
$\text{Cu(tmhd)}_2$	198 (AA, G, S)	198 (G) 315 (S)	Films métalliques
$\text{Ru(tmhd)}_3$	210-213 (G, S)	250 (S)	
$\text{Ni(tmhd)}_2$	219-225 (AA, S, SA)	?	
$\text{Nb(tmhd)}_4$	219-220 (AA, S)	325 (AA, S)	Films d'oxydes
$\text{Ce(tmhd)}_4$	250 (G) 275-280 (S)	250 (G) 295 (S)	
$\text{Hf(tmhd)}_4$	315 (AA, G)	?	
$\text{Zr(tmhd)}_4$	308-310 (G) 318-320 (AA, S) 332-339 (SA)	?	
$\text{Yb(tmhd)}_3$	165-169 (G, S, SA)	300 (S)	Pas de film
$\text{Gd(tmhd)}_3$	167-170 (G) 178-184 (S, SA)	295 (S)	
$\text{Y(tmhd)}_3$	170-175 (AA, G, S, SA)	290 (S)	
$\text{Sm(tmhd)}_3$	191-193 (G, S)	250 (S)	
$\text{Nd(tmhd)}_3$	209-212 (G, S)	270 (S)	
$\text{Pr(tmhd)}_3$	212-214 (G, S) 219-221 (SA)	300 (S)	
$\text{La(tmhd)}_3$	227-234 (G, S) 240 (AA)	230-234 (G) 370 (AA, S)	

AA : Alfa Aesar, G : Gelest, S : Strem, SA : Sigma-Aldrich

Des investigations menées en ATG-ATD sous atmosphère inerte (flux de 60 ml/min de  $\text{N}_2$ ) nous ont permis de découvrir des différences significatives dans les mécanismes de décomposition thermique des précurseurs, faisant apparaître une tendance qui pourrait

permettre de prédire la pertinence des précurseurs choisis pour le dépôt de films en CO<sub>2</sub> supercritique.

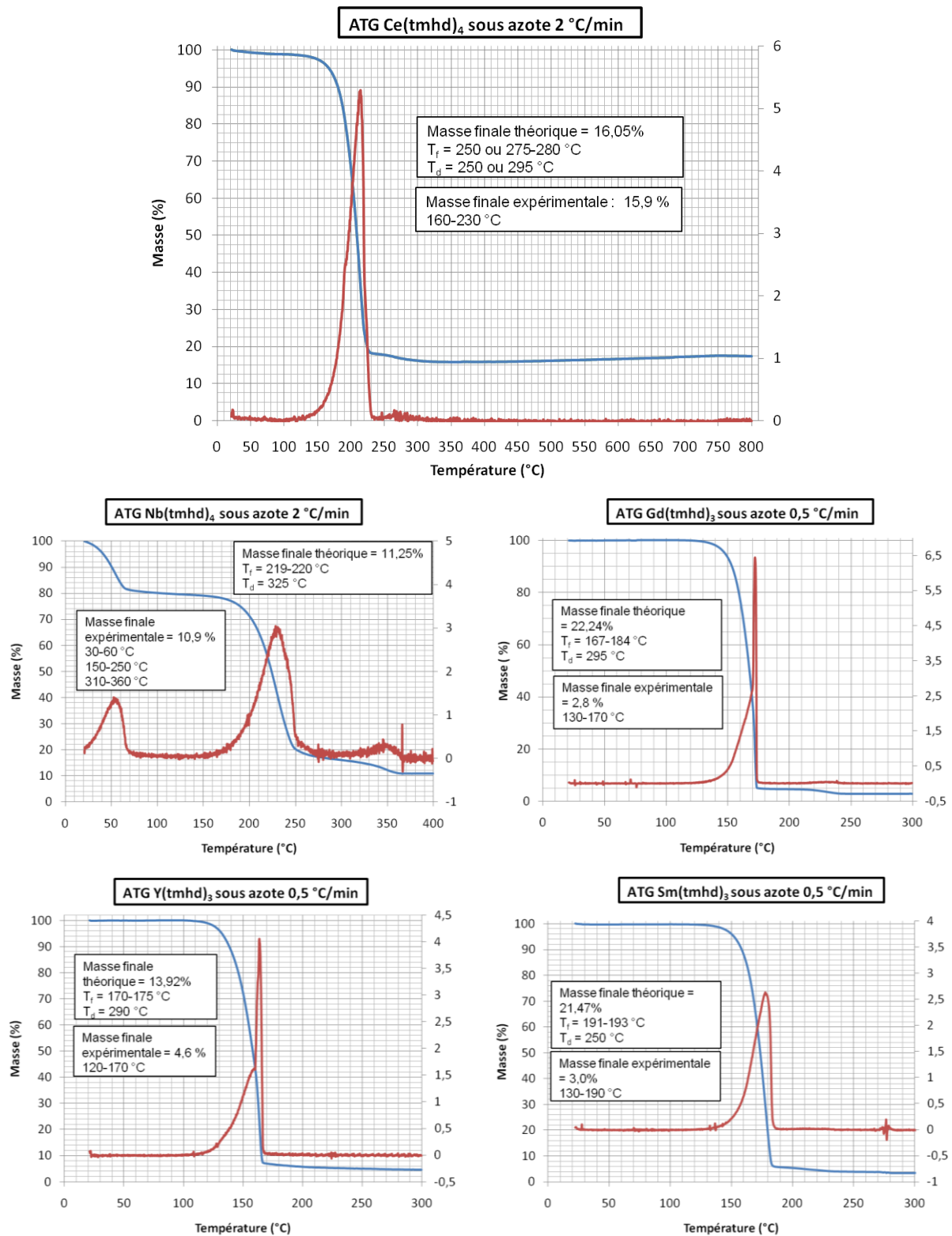


Figure I : ATG/ATD sous azote de différents précurseurs de type tmhd. Les masses finales théoriques correspondent au départ des groupes tmhd, les températures de fusion et de décomposition  $T_f$  et  $T_d$  indiquées sont issues du [Tableau II](#).



On observe que les données recueillies ne sont pas exactement en accord avec les températures de décomposition indiquées par les fournisseurs. Intéressons nous tout d'abord aux précurseurs menant à la formation de films d'oxydes :  $\text{Ce}(\text{tmhd})_4$  et  $\text{Nb}(\text{tmhd})_4$ . Le premier est décomposé en une étape unique de 160 °C à 230 °C (au lieu de 250 °C et 295 °C annoncés). Le second se décompose en trois étapes, une première étape probablement de déshydratation de 30 °C à 60 °C, puis deux pertes principales situées respectivement entre 150 °C et 250 °C (correspondant à la température de fusion annoncée) puis de 310 °C à 360 °C (pour une température de décomposition annoncée de 325 °C). On observe donc un mécanisme de décomposition différent pour ces deux oxydes. Cependant leur point commun est une masse finale expérimentale très proche de la masse finale théorique correspondant au départ des ligands tmhd, respectivement de 15,9% (pour 16,05%) et de 10,9% (pour 11,25%). Ainsi le précurseur tmhd est bien décomposé à la fin de la caractérisation, seul le métal/terre rare demeure. Dans ces deux cas, les pertes de masse (unique pour Ce et la perte principale pour Nb) sont associées à des températures proches des températures de fusion des précurseurs.

Pour les autres précurseurs ( $\text{Gd}(\text{tmhd})_3$ ,  $\text{Y}(\text{tmhd})_3$ ,  $\text{Sm}(\text{tmhd})_3$ , illustrés en [Figure](#) mais aussi  $\text{Nd}(\text{tmhd})_3$ ) on observe une perte de masse abrupte en une seule étape autour de la température de fusion annoncée. Les masses résiduelles sont comprises entre 2% et 5%, bien en deçà des 13-22% théoriques. Cette décomposition abrupte et totale en une seule étape a déjà été reportée pour les précurseurs de type  $\text{Ln}(\text{tmhd})_3\text{phen}$  ( $\text{Ln}=\text{Nd}$ ,  $\text{Sm}$  et  $\text{Er}$  [21],  $\text{Gd}$  [22],  $\text{phen}=1,10\text{phenantroline}$ ),  $\text{Y}(\text{tmhd})_3$  [23],  $\text{Ru}(\text{tmhd})_3$ ,  $\text{Pt}(\text{tmhd})_2$  et  $\text{Pd}(\text{tmhd})_2$  [24] indiquant la sublimation ou l'évaporation des précurseurs malgré des conditions de caractérisation à pression ambiante sous flux d'azote, une faible rampe de chauffage pour une température finale modérée. Le comportement thermique de ces précurseurs peut être différent sous atmosphère réductrice de  $\text{H}_2$  [24]. Lorsque cette décomposition est observée, les précurseurs correspondants ne mènent pas au dépôt de film en  $\text{CO}_2$  supercritique. Notons cependant encore le manque cruel de données physico-chimiques fiables sur ces composés, les différences reportées pouvant également provenir des différents degrés de pureté et méthodes de synthèses utilisées pour ces précurseurs (seulement récemment commercialisés) [25].

Les exemples des précurseurs de Ce et Nb montrent que la décomposition en métal/terre rare peut avoir lieu en une ou plusieurs étapes. La comparaison des différents autres cas met en évidence que la décomposition totale caractéristique des précurseurs de Gd, Y, Sm et Nd ne permet pas d'obtenir des films. Il semblerait que le suivi en température de différents

précurseurs tmhd par ATG pourrait donc permettre de prédire leur aptitude pour le dépôt en CO<sub>2</sub> supercritique (à condition qu'ils soient solubles dans ce milieu) ; une masse résiduelle correspondant au résidu métallique semble indiquer la pertinence du précurseur pour le dépôt de couche mince, au contraire d'une perte de masse totale associée à la décomposition du précurseur.

Une alternative pour le dépôt de cérine dopée en CO<sub>2</sub> supercritique serait l'usage de différents précurseurs solubles en CO<sub>2</sub> supercritique pour les dopants comme les cyclopentadienyls, cyclooctadiènes, tétraméthylcyclooctadiènes ou encore des précurseurs fluorés comme les hexafluoroacétylacétonates ou les heptafluorodiméthylcyclooctadiénates sous réserve qu'ils ne se décomposent pas totalement pour les conditions de dépôt choisies.

## II. Dépôt d'oxyde d'yttrium par oxydation assistée en CO<sub>2</sub> supercritique

Afin de promouvoir le dépôt de l'oxyde Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (dans le but de déposer ensuite la cérine yttriée Ce<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub>), nous avons développé un nouveau protocole expérimental basé sur les récents travaux de Gougousi et al. [219, 221, 220, 222]. L'ajout d'oxydants tels que le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), le tert-butyl peroxyde (C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, voir Figure XI) ou le di-tert-amyl peroxyde (C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>) permet le dépôt à température modérée (80-140 °C) de films d'oxydes en CO<sub>2</sub> supercritique, notamment l'oxyde d'aluminium [219, 220], l'oxyde de zirconium [219, 220] et l'oxyde d'yttrium [222]. Cependant la contamination des films par le carbone est importante (en raison de la faible température de dépôt) et la fenêtre de température menant à la formation d'un film souvent étroite (10-20 °C pour les oxydes de zirconium et d'aluminium par exemple [220]).

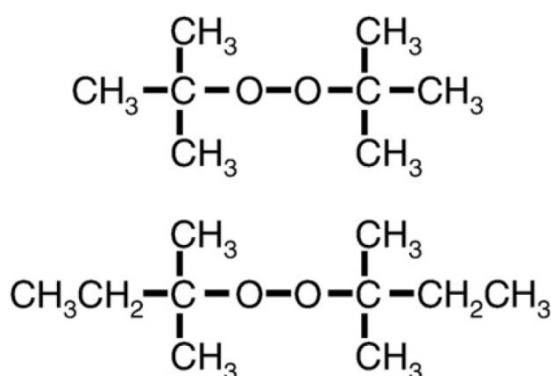


Figure XI : structures du tertbutyl peroxyde (haut) et ditertamyl peroxyde (bas).

La décomposition des oxydants introduits (en particulier les peroxydes organiques reportés solubles en CO<sub>2</sub> supercritique [222]) induit la formation d'espèces radicalaires

extrêmement réactives (telles que t-butoxyl) qui pourrait causer la fragmentation des ligands tmhd et ainsi initier le mécanisme de dépôt des films d'oxydes. Les peroxydes organiques utilisés sont légèrement décomposés autour de 100 °C (par exemple pour le tertbutyl peroxyde,  $T_f = 110$  °C,  $T_d = 190$  °C, demi-vie : 1 h à 149 °C, 10 h à 129 °C) cependant aucune donnée sur leur décomposition en CO<sub>2</sub> supercritique n'est disponible.

Les paramètres essentiels à contrôler sont la température ainsi que le rapport molaire oxydant/précurseur noté o/p et la température d'injection de l'oxydant. Les meilleurs résultats (films d'une épaisseur supérieure à 120 nm) ont été obtenus à partir du tertbutyl peroxyde et du précurseur Y(tmhd)<sub>3</sub> pour une température de dépôt de 80 °C et un rapport o/p égal à 50, le peroxyde étant ajouté après 4-8 min de stabilisation du réacteur à 80 °C (Figure XIIb., e. et h.). Un rapport o/p inférieur à 50 (Figure XIIa., d. et g.) ou supérieur à 100 (Figure XIIc., f. et i.) de même que l'injection du peroxyde en début de réaction en même temps que le précurseur entraîne la formation de films plus fins (20-30 nm). L'ajout d'eau dans le réacteur ne favorise pas la formation de films puisqu'à ces températures très faibles la décomposition du précurseur Y(tmhd)<sub>3</sub> ne s'effectue pas par hydrolyse. Le temps de dépôt standard est d'une heure, des temps de réaction plus longs (jusqu'à 14 h) n'entraînent pas d'augmentation d'épaisseur des films, la réaction est donc relativement rapide. Des températures de réaction supérieures (120-200 °C) ne permettent pas le dépôt de films.

On note que les pics relevés par XPS correspondant aux niveaux d'énergie Y3d sont mieux définis pour un rapport o/p égal à 50 (Figure XIIb), le film obtenu présente également l'épaisseur la plus importante. Le taux de carbone dans les films est variable mais reste important (principalement Figure XIIa et b) mais toute trace de carbone est éliminée après un recuit sous air à 400 °C (6 h).

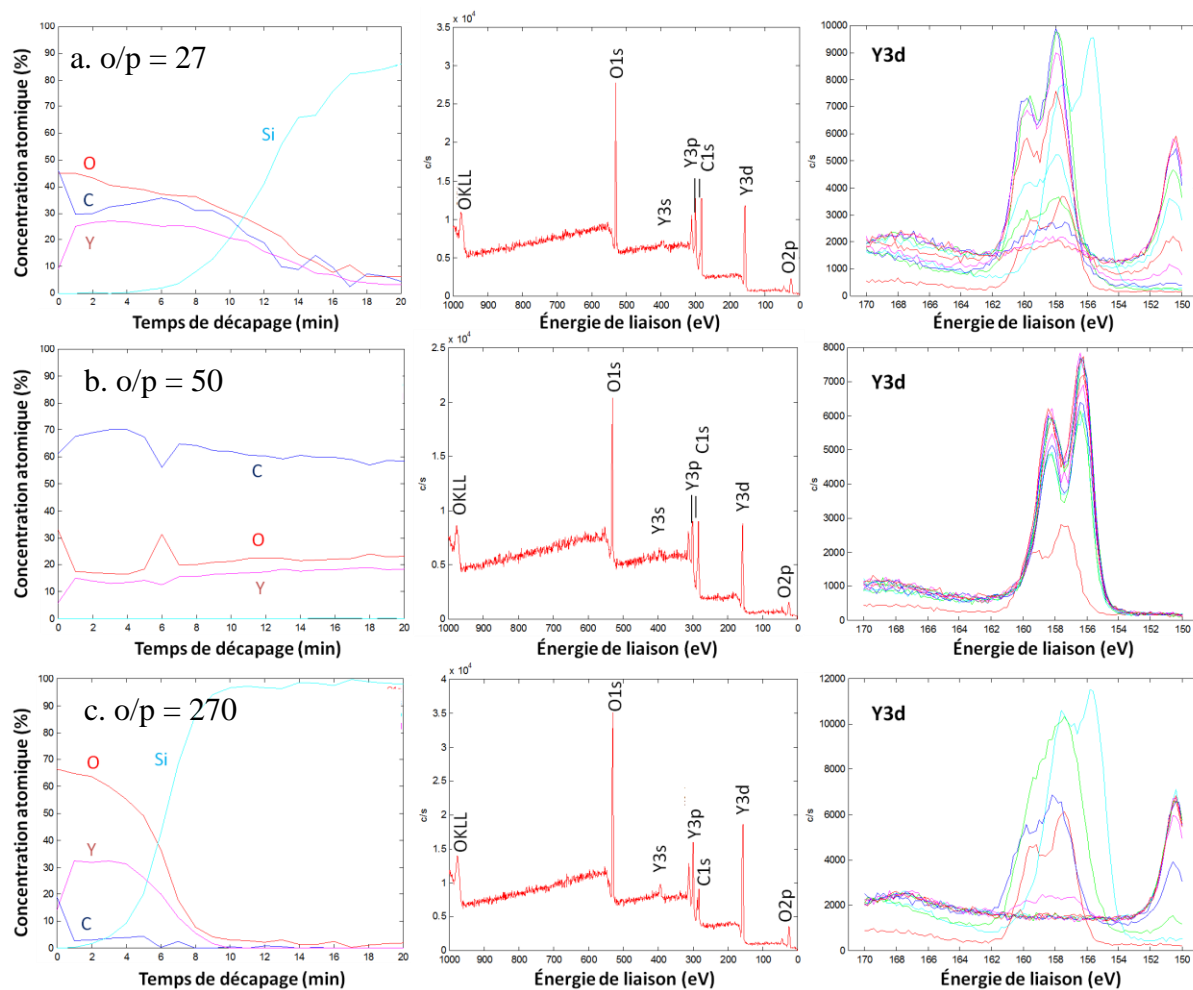


Figure XII : Profil de composition (gauche), spectre général XPS (milieu) et spectre XPS de la région Y3d (droite) de films de  $Y_2O_3$  déposés en 1 h à 80 °C et 16 MPa en  $CO_2$  supercritique en présence de tertbutyl peroxyde pour différents rapports molaire oxydant/précurseur : a. o/p= 27, b. o/p=50 et c. o/p=270. Caractérisation du film avant traitement thermique.

Un protocole original a également été développé ; au lieu d'injecter le peroxyde organique (liquide à température ambiante) quelques minutes après avoir atteint la température de réaction, nous avons préalablement déposé par spin coating une solution contenant de l'éthanol, de l'eau et le tertbutyl peroxyde sur les wafers de Si. Ainsi toute décomposition de l'oxydant dans le volume du réacteur est évitée, sa décomposition se limite à la surface du wafer sur laquelle le film va ensuite être formé lors de l'étape de dépôt en  $CO_2$  supercritique. Des films continus de  $Y_2O_3$  d'une grande pureté ont été obtenus (Figure XIII).

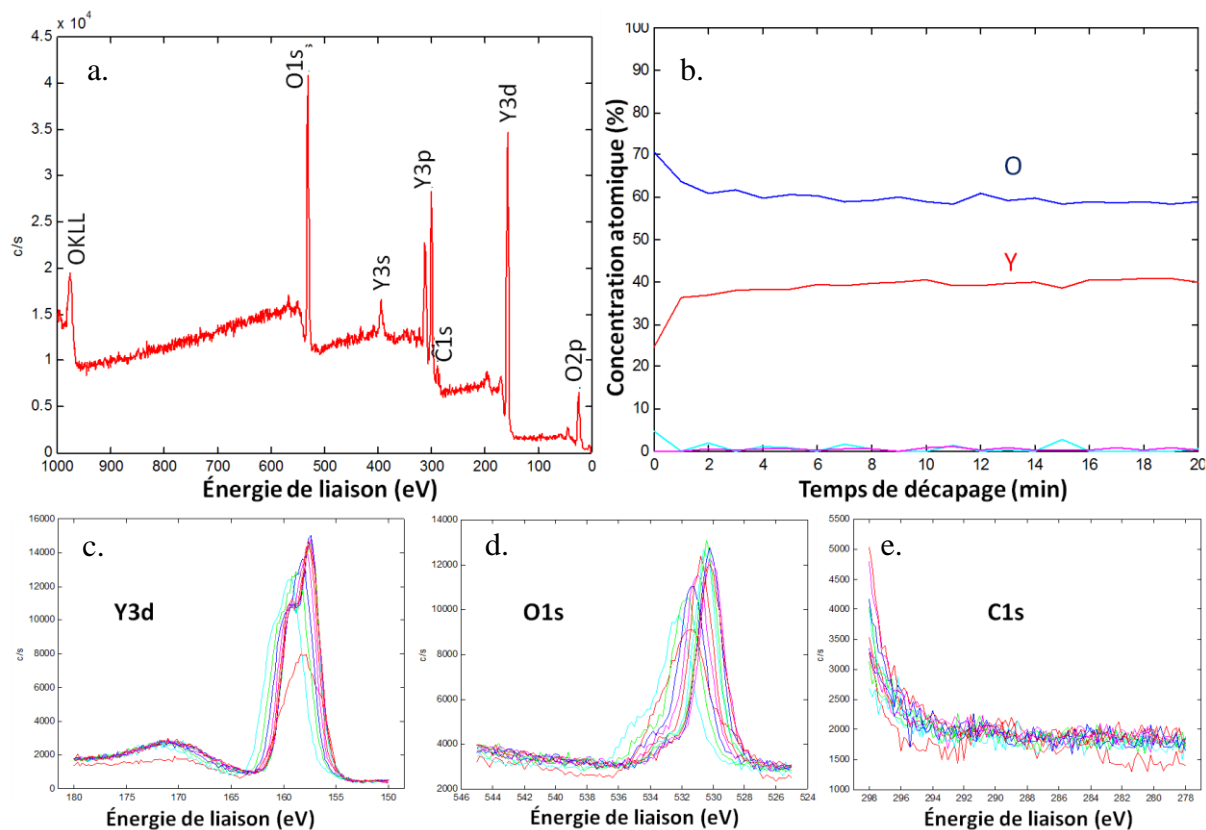


Figure XIII : a. spectre général XPS, b. profil de composition et spectres XPS des régions c.Y3d, d.O1s et e.C1s d'un film de  $Y_2O_3$  déposé en  $CO_2$  supercritique à  $80\text{ }^\circ C$  et 16 MPa sur un wafer de Si préalablement recouvert d'une solution d'éthanol/eau/tertbutyl peroxyde. Caractérisation du film après traitement thermique ( $400\text{ }^\circ C$ , 6 h).

Après recuit le film ne contient plus de traces de carbone, l'yttrium et l'oxygène sont présents dans un rapport 2/3 indiquant la formation de l'oxyde  $Y_2O_3$ .

Nous avons optimisé les paramètres de dépôts par oxydation assistée de films de  $Y_2O_3$  puis développé un nouveau procédé expérimental permettant la formation à basse température ( $80\text{ }^\circ C$ ) du film d'oxyde d'yttrium uniquement à la surface du substrat. Des essais de dépôt de d'oxyde de cérium dans les mêmes conditions expérimentales (à partir du précurseur  $Ce(tmhd)_4$ ) n'ont pas été concluants, nous n'avons donc pas pu déposer de films de cériine dopée à l'yttrium par cette méthode.

### III. Conclusion

D'un point de vue fondamental, une étude poussée des propriétés thermiques des précurseurs tmhd utilisés a permis d'émettre une hypothèse quant à la pertinence du choix de certains précurseurs en fonction de leur décomposition totale ou partielle aux températures considérées ( $200\text{-}400\text{ }^\circ C$ ). D'un point de vue expérimental, nos travaux ont mené d'un côté à la formation de films de  $CeO_2$  (mais pas de  $Y_2O_3$ ) par l'hydrolyse de  $Ce(tmhd)_4$  en  $CO_2$

supercritique à 250-300 °C ([Chapitre 2.3](#)) et d'un autre côté à la formation de films de  $Y_2O_3$  (mais pas de  $CeO_2$ ) par oxydation assistée par le tertbutyl peroxyde en  $CO_2$  supercritique à 80 °C. Le dépôt de films de cérine dopée en  $CO_2$  supercritique par l'une ou l'autre de ces méthodes passe avant tout par un choix judicieux de précurseurs, il convient de trouver pour les deux éléments des précurseurs solubles en  $CO_2$  supercritique ayant un domaine de température de décomposition (par hydrolyse ou par oxydation) compatible. A ce titre les premiers essais de dépôt simultanée de Ce et Y à 300 °C, à partir de respectivement  $Ce(tmhd)_4$  et  $Y(hfac)_3$ , se sont avérés prometteurs.



## Références

- [1] M. Z. Özel, K. D. Bartle, A. A. Clifford, M. D. Burford. Extraction, solubility and stability of metal complexes using stainless steel supercritical fluid extraction system. *Anal. Chim. Acta* **2000**, *417*, 177–184.
- [2] N. Saito, Y. Ikushima, T. Goto. Liquid/Solid Extraction of Acetylacetonate Chelates with Supercritical Carbon Dioxide. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 1532–1534.
- [3] M. Haruki, F. Kobayashi, K. Kishimoto, S.-i. Kihara, S. Takishima. Measurement of the solubility of metal complexes in supercritical carbon dioxide using a UV-vis spectrometer. *Fluid Phase Equilib.* **2009**, *280*, 49–55.
- [4] O. Aschenbrenner, S. Kemper, N. Dahmen, K. Schaber, E. Dinjus. Solubility of [beta]-diketonates, cyclopentadienyls, and cyclooctadiene complexes with various metals in supercritical carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids* **2007**, *41*, 179–186.
- [5] A. F. Lagalante, B. N. Hansen, T. J. Bruno, R. E. Sievers. Solubilities of Copper(II) and Chromium(III) beta-Diketonates in Supercritical Carbon Dioxide. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5781–5785.
- [6] C. Erkey. Supercritical carbon dioxide extraction of metals from aqueous solutions: a review. *J. Supercrit. Fluids* **2000**, *17*, 259–287.
- [7] R. M'Hamdi, J. F. Bocquet, K. Chhor, C. Pommier. Solubility and decomposition studies on metal chelates in supercritical fluids for ceramic precursor powders synthesis. *J. Supercrit. Fluids* **1992**, *5*, 55–59.
- [8] W. C. Andersen, R. E. Sievers, A. F. Lagalante, T. J. Bruno. Solubilities of Cerium(IV), Terbium(III), and Iron(III) Beta-Diketonates in Supercritical Carbon Dioxide. *J. Chem. Eng. Data* **2001**, *46*, 1045–1049.
- [9] Y. Lin, C. M. Wai. Supercritical Fluid Extraction of Lanthanides with Fluorinated beta-Diketones and Tributyl Phosphate. *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 1971–1975.
- [10] S. Yoda, Y. Mizuno, T. Furuya, Y. Takebayashi, K. Otake, T. Tsuji, T. Hiaki. Solubility measurements of noble metal acetylacetonates in supercritical carbon dioxide by high performance liquid chromatography (HPLC). *J. Supercrit. Fluids* **2008**, *44*, 139–147.
- [11] M. Tiitta, L. Niinistö. Volatile Metal beta-Diketonates: ALE and CVD precursors for electroluminescent device thin films. *Chem. Vap. Deposition* **1997**, *3*, 167–182.
- [12] C. M. Cowey, K. D. Bartle, M. D. Burford, A. A. Clifford, S. Zhu, N. G. Smart, N. D. Tinker. Solubility of Ferrocene and a Nickel Complex in Supercritical Fluids. *J. Chem. Eng. Data* **1995**, *40*, 1217–1221.
- [13] N. G. Smart, T. Carleson, T. Kast, A. A. Clifford, M. D. Burford, C. M. Wai. Solubility of chelating agents and metal-containing compounds in supercritical fluid carbon dioxide. *Talanta* **1997**, *44*, 137–150.
- [14] J. A. Darr, M. Poliakoff. New Directions in Inorganic and Metal-Organic Coordination Chemistry in Supercritical Fluids. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 495–542.
- [15] J. Blackburn, D. Long, A. Cabanbas, J. Watkins. Deposition of conformal copper and nickel films from supercritical carbon dioxide. *Science* **2001**, *294*, 141–145.



- [16] A. Cabañas, X. Shan, J. Watkins. Alcohol-assisted deposition of copper films from supercritical carbon dioxide. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2910–2916.
- [17] A. Cabañas, J. Blackburn, J. Watkins. Deposition of Cu films from supercritical fluids using Cu(I)  $\beta$ -diketonate precursors. *Microelectron. Eng.* **2002**, *64*, 53–61.
- [18] T. Momose, M. Sugiyama, Y. Shimogaki. In situ Observation of Initial Nucleation and Growth Processes in Supercritical Fluid Deposition of Copper. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2008**, *47*, 885–890.
- [19] A. O’Neil, J. Watkins. Reactive deposition of conformal ruthenium films from supercritical carbon dioxide. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5652–5658.
- [20] A. O’Neil, J. Watkins. Reactive deposition of conformal metal oxide films from supercritical carbon dioxide. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5460–5466.
- [21] W. Lopes, C. Morais, A. Souza, V. Leite, B. de A. Firmo. Study of isothermal decomposition of lanthanide mixed complexes with 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanodione and 1,10-phenanthroline. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2007**, *87*, 841–845.
- [22] W. S. Lopes, C. R. da S. Morais, A. G. de Souza, V. D. Leite. Synthesis and non-isothermal kinetic study of the thermal decomposition of gadolinium(III) complexes. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2005**, *79*, 343–347.
- [23] M. Putkonen, T. Sajavaara, L.-S. Johansson, L. Niinistö. Low-Temperature ALE Deposition of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Films from Beta-Diketonate Precursors. *Chem. Vap. Deposition* **2001**, *7*, 44–50.
- [24] M. Lashdaf, T. Hatanpää, M. Tiitta. Volatile beta-diketonato Complexes of Ruthenium, Palladium and Platinum. Preparation and Thermal Characterization. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2001**, *64*, 1171–1182.
- [25] A. Souza, M. Tavares, D. Melo, M. Conceição, J. Espinola, C. Airoidi. Kinetic Study of Chelates of 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedione with Some Lanthanide Elements. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2002**, *67*, 351–357.
- [26] T. Gougousi, D. Barua, E. D. Young, G. N. Parsons. Metal Oxide Thin Films Deposited from Metal Organic Precursors in Supercritical CO<sub>2</sub> Solutions. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5093–5100.
- [27] D. Barua, T. Gougousi, E. D. Young, G. N. Parsons. Supercritical-carbon dioxide-assisted cyclic deposition of metal oxide and metal thin films. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 092904–3.
- [28] Gougousi, Z. Chen. Low Temperature Deposition of Metal Oxide Thin Films in Supercritical Carbon Dioxide using Metal-organic Precursors. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2007**, *1007*, S04–41.
- [29] T. Gougousi, Z. Chen. Deposition of yttrium oxide thin films in supercritical carbon dioxide. *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 6197–6204.