



**HAL**  
open science

# Synthèse et caractérisation d'une nouvelle architecture de cathode pour pile à combustible fonctionnant aux températures intermédiaires (ITSFOC)

Jessie M. Hierso

► **To cite this version:**

Jessie M. Hierso. Synthèse et caractérisation d'une nouvelle architecture de cathode pour pile à combustible fonctionnant aux températures intermédiaires (ITSFOC). Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2010. Français. NNT: . tel-00587072

**HAL Id: tel-00587072**

**<https://theses.hal.science/tel-00587072v1>**

Submitted on 19 Apr 2011

**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.

**THESE DE DOCTORAT DE  
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE (Paris VI)**

Spécialité  
**Physique et Chimie des Matériaux (ED 397)**

Présentée par

**Jessie HIERSO**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR de l'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

**Synthèse et caractérisation d'une nouvelle architecture de  
cathode pour pile à combustible fonctionnant aux  
températures intermédiaires (ITSOFC)**

Soutenue le 26 Novembre 2010, devant le jury composé de :

Rose-Noëlle VANNIER	Professeur des Universités	Rapporteur
Philippe PRENE	Ingénieur – HDR	Rapporteur
Michel CASSIR	Professeur des Universités	Président de Jury
Franck BLEIN	Ingénieur	Examineur
Clément SANCHEZ	Professeur au Collège de France	Examineur
Philippe BOY	Ingénieur	Co-Encadrant
Christel LABERTY-ROBERT	Professeur des Universités	Directrice de thèse

**Préparée au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris**





# Remerciements

*Le travail de thèse présenté dans ce mémoire a été réalisé sous la direction de madame le Professeur Christel Laberty-Robert, au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris. Je lui adresse mes vifs remerciements pour son accompagnement durant ces trois années et pour ses nombreuses relectures qui ont permis d'améliorer ce manuscrit.*

*Merci au Professeur Clément Sanchez, directeur du LCMCP, qui m'a également guidée tout au long de ce travail.*

*Je tiens à exprimer mes remerciements aux membres du jury, qui ont accepté d'évaluer cette thèse. Merci à M. Michel Cassir, Professeur des Universités à l'ENSCP, d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse. Merci à Mme Rose-Noëlle Vannier, Professeur des Universités à l'ENSCL, et à M. Philippe Prené, Ingénieur au CEA de Saclay, d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit. Merci également à M. Frank Blein, du CEA Le Ripault, d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse et de m'avoir également permis de bénéficier de l'expertise de son équipe qui a grandement enrichi ce manuscrit.*

*Merci à Philippe Boy, et à travers lui, merci aux membres du Laboratoire Sol-Gel et Analyse du CEA le Ripault, d'avoir contribué à l'avancée de cette thèse.*

*Je tiens à remercier Stephan Borensztajn ainsi que Sandra Casale, du LISE, dont la grande disponibilité et la qualité de travail ont permis de valoriser le travail effectué au cours de cette thèse. Leurs qualités humaines ont fait de nos séances de travail des moments aussi productifs qu'agréables.*

*J'adresse aussi mes remerciements à Armelle Ringuédé du LECIME et Julien Vulliet du CEA le Ripault, pour m'avoir fait bénéficier de leur expertise.*

*Merci également à David Lantiat et Mohamed Selman, pour leur aide technique et leur disponibilité.*

*Un grand merci à tous les membres du LCMCP qui m'ont permis d'effectuer cette thèse dans une ambiance conviviale et chaleureuse. Je tiens particulièrement à remercier mes collègues post-doc qui m'ont accompagnée au cours de ces trois années, aussi bien dans le travail que dans les moments plus « relax » : Ozlem, Sophie, Jadra, Natacha, Olivier... Mes*

*collègues de promo avec qui j'ai partagé, entre autre, le stress des derniers mois de rédaction : Vincent, Julie, Clémence, Hanno (Bazinga!). Les autres doctorants, particulièrement Marco et Benji, pour leurs blagues et leur bonne humeur, ainsi que Guillaume pour son aide ces derniers mois.*

*Un grand merci à Diana – et à ceux et celles qui l'ont aidée – qui m'a préparé un pot de thèse aux couleurs et aux saveurs antillaises... Sa té bel, sa té bon, konsidiré nou té la kay nou. Mèsi an pil !*

*Mes remerciements vont également à mes amis, pour leurs encouragements et leur présence bien que j'aie dû les délaissier ces derniers mois pour me consacrer à la rédaction de ce manuscrit. Mes amies, brillantes, super-women : Anaïs, Gaëlle, Jeanne, Maéva, Régine. Et tous les autres, avec une mention spéciale à Marc.*

*Un merci spécial à Monsieur Pascal Saffache, Président de l'Université des Antilles–Guyane, qui m'a conseillée de continuer mes études jusqu'en doctorat et à qui je dois donc, d'une certaine façon, la réalisation de cette thèse.*

*Aux membres de ma famille, j'adresse toute ma reconnaissance, pour leur soutien indéfectible malgré les quelques 8000 km qui nous ont si longtemps séparés. Particulièrement à celle qui a partagé mes doutes, mon stress, mes erreurs et mes réussites au cours de ces longues études, et pour tout ce qu'elle m'a donné, pour ses prières, son soutien, sa patience : ma mère, Josiane.*

*Enfin, à celui qui a été mon soleil durant ces derniers mois, a éclairé ma route et réchauffé mon cœur, Philip...*

# Table des matières

<b>Introduction .....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1 : Bibliographie .....</b>	<b>5</b>
<b>1.1. Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC).....</b>	<b>5</b>
<b>1.1.1. Principe des piles à combustible .....</b>	<b>5</b>
<i>i) Les différents types de pile .....</i>	<i>5</i>
<i>ii) Principe de fonctionnement .....</i>	<i>7</i>
<b>1.1.2. Avantages et limites des SOFC .....</b>	<b>8</b>
<i>i) Avantages des SOFC .....</i>	<i>8</i>
<i>ii) Limites des SOFC : vers un abaissement de la température – une « IT-SOFC » .....</i>	<i>9</i>
<b>1.2. Intermediate Temperature – SOFC.....</b>	<b>10</b>
<b>1.2.1. Interface cathode–électrolyte .....</b>	<b>12</b>
<i>i) Le point de triple contact.....</i>	<i>12</i>
<i>ii) Choix du matériau de cathode.....</i>	<i>15</i>
<i>iii) Les matériaux d'électrolyte .....</i>	<i>21</i>
<i>iv) Conclusion.....</i>	<i>25</i>
<b>1.2.2. Le matériau de cathode.....</b>	<b>26</b>
<i>i) Microstructure de la couche cathodique .....</i>	<i>26</i>
<i>ii) La cathode composite : voies de synthèse .....</i>	<i>28</i>
<b>1.3. Les méthodes de synthèse.....</b>	<b>31</b>
<b>1.3.1. Elaboration de films minces .....</b>	<b>31</b>
<i>i) La voie « sol–gel » .....</i>	<i>33</i>
<i>ii) Procédé de dépôt : dip–coating .....</i>	<i>34</i>
<i>iii) Traitement thermique et microstructure.....</i>	<i>35</i>
<b>1.3.2. Elaboration de films épais poreux .....</b>	<b>36</b>
<i>i) Synthèse de films épais .....</i>	<i>36</i>
<i>ii) L'imprégnation de billes de latex.....</i>	<i>37</i>
<b>1.3.3. Synthèse de nanaoparticules de LSC.....</b>	<b>39</b>
<b>1.4. Conclusion du chapitre .....</b>	<b>41</b>
<b>Chapitre 2 : Partie expérimentale.....</b>	<b>43</b>
<b>2.1. Les produits utilisés.....</b>	<b>43</b>

2.1.1.	<b>Solvants, précurseurs inorganiques</b> .....	43
2.1.2.	<b>Les copolymères à bloc</b> .....	44
	i) <i>Poly(styrene–b–polyethylene oxide) : PS–b–PEO</i> .....	44
	ii) <i>Poly(butadiene–b–polyethylene oxide) : PB–b–PEO</i> .....	45
2.1.3.	<b>Les substrats</b> .....	45
<b>2.2.</b>	<b>Protocoles expérimentaux</b> .....	<b>46</b>
2.2.1.	<b>Avec le PS–b–PEO</b> .....	46
2.2.2.	<b>Avec le PB–b–PEO</b> .....	47
2.2.3.	<b>Dépôts de films par la méthode dite de trempage–retrait</b> .....	47
<b>2.3.</b>	<b>Techniques de caractérisation utilisées</b> .....	<b>49</b>
2.3.1.	<b>Diffusion Dynamique de la Lumière (DLS : Dynamic Light Scattering)</b> .....	49
2.3.2.	<b>Etude du comportement thermique des solutions hybrides initiales</b> .....	50
2.3.3.	<b>Etude du comportement thermique des films mésostructurés : l’ellipsométrie thermique ou thermo–ellipsométrie</b> .....	54
	i) <i>Ellipsométrie spectroscopique</i> .....	54
	ii) <i>L’ellipsométrie thermique</i> .....	56
2.3.4.	<b>Caractérisation de la porosité des films par l’ellipsométrie porosimétrique</b> .....	56
2.3.5.	<b>Caractérisation microstructurale des films mésostructurés par des techniques de microscopie électronique</b> .....	59
	i) <i>Microscopie électronique à balayage (MEB) à canon à émission de champ</i> .....	59
	ii) <i>Microscopie électronique en transmission haute résolution (MET-HR)</i> .....	60
	iii) <i>Analyse élémentaire par spectroscopie de rayons X (EDX)</i> .....	60
2.3.6.	<b>Caractérisation microstructurale et structurale des films mésoporeux par des techniques de rayons X</b> .....	61
	i) <i>Diffraction des rayons X</i> .....	61
	ii) <i>Diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante (GISAXS)</i> .....	61
2.3.7.	<b>Caractérisation électriques et électrochimiques des films mésostructurés</b> .....	63
	i) <i>Conductivité électronique des films minces mésostructurés</i> .....	63
	ii) <i>Caractérisation électrochimiques des films minces mésostructurés de CGO</i> .....	66

## **Chapitre 3 : Elaboration et caractérisations microstructurales d’interface mésostructurée à base d’oxyde de cérium.....69**

<b>3.1.</b>	<b>Les matériaux mésoporeux</b> .....	<b>70</b>
3.1.1.	<b>Principe. Les différents « agents structurants ou tensio–actifs</b> .....	70
3.1.2.	<b>Formation de films mésoporeux</b> .....	75

i) <i>L'organisation de la phase inorganique autour du tensio-actif</i> .....	75
ii) <i>Synthèse de films mésoporeux : les différentes étapes</i> .....	76
<b>3.2. Synthèse et caractérisations physico-chimiques des films mésostructurés de CGO</b> .....	<b>80</b>
3.2.1. <b>Etude du sol initial : Taille des micelles en solution</b> .....	80
3.2.2. <b>Traitement thermique : création de la microstructure</b> .....	83
<b>3.3. Films minces mésoporeux de CGO</b> .....	<b>87</b>
3.3.1. <b>Caractérisation des parois de CGO</b> .....	88
i) <i>Diffraction des rayons X (DRX)</i> .....	89
ii) <i>Spectroscopie photoélectronique X (XPS : X-Ray Photoelectron Spectroscopy)</i> .....	90
iii) <i>Microscopie Electronique en Transmission à Haute Résolution (MET-HR), Diffraction des électrons, Analyse Dispersive en Energie (EDX : Energy Dispersive X-Ray Spectrometry)</i> .....	92
3.3.2. <b>Caractérisation de la porosité</b> .....	94
i) <i>Microscopie Electronique en Transmission à Haute Résolution (MET-HR)</i> .....	94
ii) <i>Microscopie Electronique à Balayage (MEB) à canon à émission de champ</i> .....	95
iii) <i>Porosimétrie-ellipsométrie</i> .....	98
iv) <i>Diffusion centrale des rayons X en incidence rasante (GISAXS)</i> .....	100
<b>3.4. Réalisation de films épais : multi-couches</b> .....	<b>102</b>
<b>3.5. Caractérisation électrochimiques</b> .....	<b>104</b>
3.5.1. <b>Propriétés électriques des films minces, mésostructurés de CGO par spectroscopie d'impédance : collectage électronique ponctuel</b> .....	105
3.5.2. <b>Tests sur pile complète</b> .....	109
<b>3.6. Conclusion du chapitre</b> .....	<b>112</b>

**Chapitre 4 : Composite CGO-LSC Synthèse et caractérisations de couches de CGO épaisses, à porosité hiérarchique et de nanoparticules de LSC** .....

<b>4.1. Film de CGO macroporeux et à porosité hiérarchique</b> .....	<b>117</b>
4.1.1. <b>Matériaux macroporeux</b> .....	117
i) <i>Synthèse de poly(méthacrylate de méthyle) par polymérisation en émulsion</i> .....	119
a. Principe .....	119
b. Protocole expérimental .....	122
ii) <i>Caractérisations</i> .....	123
a. Détermination de la taille des billes synthétisées .....	123
b. Etude du comportement thermique du PMMA .....	126
iii) <i>Synthèse de matériaux macroporeux sous forme de poudre</i> .....	127

<b>4.1.2. Films macroporeux</b> .....	128
<i>i) Synthèse</i> .....	128
<i>ii) Caractérisations (SEM–FEG)</i> .....	129
<b>4.1.3. Film à porosité hiérarchique</b> .....	132
<i>i) Synthèse de films à porosité hiérarchique : utilisation de billes de PMMA de deux tailles différentes</i> .....	133
<i>ii) Synthèse de films à porosité hiérarchique : utilisation de billes de PMMA et du bloc copolymère PB–b–PEO</i> .....	135
a. Analyse préliminaire par ATD–ATG .....	135
b. Protocole expérimental .....	137
c. Caractérisations structurales (MEB) .....	137
<b>4.1.4. Conclusion sur la synthèse de couches de CGO à porosité hiérarchique</b> .....	139
<b>4.2. Synthèse de nanoparticules de cobaltite de lanthane dopée au strontium :</b>	
<b>LSC... ..</b>	<b>140</b>
<b>4.2.1. Synthèse en milieu polyol</b> .....	140
<i>i) Protocole expérimental</i> .....	142
<i>ii) Caractérisations</i> .....	144
<b>4.2.2. Conclusion</b> .....	152
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>1153</b>
<b>Références bibliographiques</b> .....	<b>157</b>
<b>Annexes</b> .....	<b>175</b>
<b>Liste des figures et des tableaux</b> .....	<b>183</b>

# Abréviations

---

ATD–ATG : Analyse Thermique Différentielle – Analyse Thermogravimétrique

CGO : oxyde de cérium dopé au gadolinium

DLS : Dynamic Light Scattering (Diffusion dynamique de la lumière)

DRX : Diffraction des Rayons X

EDX : Energy Dispersive X-Ray Spectrometry (Analyse élémentaire par spectroscopie de rayons X)

FEG : Field Emission Gun (canon à émission de champ)

GISAXS : Grazing Incidence Small Angle X ray Scattering (Diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante)

ITSOFC : Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell

KPS : persulfate de potassium

LSC : cobaltite de lanthane dopée au strontium

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

MET : Microscopie Electronique en Transmission

PAC : pile à combustible

PB–*b*–PEO : polybutadiène – poly(éthylène oxyde)

PMMA : polyméthacrylate de méthyle

PS–*b*–PEO : polystyrène – poly(éthylène oxyde)

SDS : dodécylsulfate de sodium

XPS : X-Ray Photoelectron Spectroscopy



# *Introduction*

---



L'utilisation des combustibles fossiles est apparue au 19<sup>ème</sup> siècle avec la révolution industrielle et n'a cessé d'augmenter jusqu'à atteindre des quantités considérables. Cette exploitation devenue abusive pose deux problèmes majeurs. Le premier est l'épuisement irréversible de ces ressources naturelles et le second est lié aux rejets de différents gaz qui entraînent une pollution atmosphérique qui se caractérise par de grands bouleversements climatiques de plus en plus visibles.

Afin de respecter les normes environnementales internationales désormais établies, il est primordial de diversifier nos modes de production d'énergie. La recherche se tourne donc vers de nouvelles technologies plus propres, parmi lesquels les piles à combustible (PAC). Elles permettent de convertir directement une énergie chimique en énergie électrique et représentent l'une des technologies les plus prometteuses, capable de concurrencer les systèmes énergétiques actuels. Il existe plusieurs types de PAC qui se différencient par la nature chimique de leur électrolyte qui détermine leur température de fonctionnement (de 60 à 1000°C selon la pile) et leurs domaines d'application. Parmi ces PAC, la pile à oxyde solide (SOFC : Solid Oxide Fuel Cell) qui fonctionne à haute température, entre 800 et 1000°C, est la plus intéressante car présente un rendement global élevé, environ 85%, grâce à une valorisation thermique des rejets. Cependant le développement industriel de cette pile reste limité à cause des problèmes liés à ces températures trop élevées : choix réduit et vieillissement prématuré des matériaux, coût de production élevé.

Les recherches s'orientent donc vers l'élaboration d'une pile à oxyde solide qui fonctionnerait à plus basse température : une ITSOFC (Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell). Abaisser la température de fonctionnement permettrait d'élargir le choix des matériaux, de réduire les dégradations généralement rencontrées chez les SOFC et donc d'augmenter la durée de vie de la pile. Cependant, des conséquences non négligeables de cette diminution de la température sont la chute de conductivité au sein de l'électrolyte et les surtensions qui apparaissent aux électrodes.

Concernant l'électrolyte, la zircone yttrée utilisée pour les SOFC ne remplit pas tous les critères pour une application à 600°C et la recherche de nouveaux matériaux meilleurs conducteurs ioniques reste essentielle. Cependant, il est possible de limiter la chute ohmique à cette température en diminuant l'épaisseur de l'électrolyte YSZ ( $\leq 15 \mu\text{m}$ ).

Concernant les électrodes, les problèmes apparaissent surtout au niveau de la cathode où la cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène est fortement réduite, conséquence de l'abaissement de la température de fonctionnement, et diminue considérablement les performances de la pile. De nombreux matériaux pour SOFC, et plus récemment pour ITSOFC, ont été étudiés. Ces travaux ont mis en évidence l'efficacité des conducteurs mixtes dans l'amélioration des performances de la cathode. Deux matériaux ressortent du lot en présentant des conductivités ioniques et électroniques élevées : les cobaltites de lanthane dopées au strontium (LSC) pour des températures supérieures à 800°C et la cérine dopée au gadolinium (CGO) pour des températures inférieures à 600°C. En revanche, à 600°C, jusqu'à maintenant aucun matériau ne semble remplir toutes les exigences liées à la fonction de cathode. L'élaboration d'un matériau de cathode performant à cette température (de par sa nature et sa mise en forme) et l'optimisation de l'interface cathode-électrolyte constituent donc l'une des clés du développement industriel de la technologie ITSOFC.

Une alternative au manque d'efficacité d'un matériau unique à 600°C serait de former un composite LSC-CGO qui combinerait les propriétés des 2 matériaux en palliant mutuellement leurs lacunes à cette température. De plus, de nombreuses études ont montré que l'efficacité d'un matériau de cathode repose non seulement sur sa composition qui détermine ses propriétés électrochimiques (conductivités ionique et électronique, activité catalytique) mais également sur sa microstructure qui va influencer la cinétique de réaction. Une attention particulière doit donc être donnée à ce paramètre lors de l'élaboration du matériau de cathode, et dans cette optique, les procédés sol-gel offrent une facilité de mise en œuvre et un contrôle de la microstructure intéressant pour la synthèse d'un tel matériau.

L'objectif de ce travail est dans un premier temps d'optimiser l'interface cathode électrolyte par synthèse d'une couche mince intermédiaire de CGO mésostructurée et mésoporeuse, puis d'élaborer un matériau composite LSC-CGO et d'en tester l'efficacité comme cathode d'une ITSOFC fonctionnant à 600°C.

Le premier chapitre constitue une étude bibliographique : les caractéristiques requises pour les matériaux d'électrolyte et de cathode des piles SOFC sont décrites, les matériaux envisagés pour une application aux températures intermédiaires sont passés en revue et un intérêt particulier est donné à la mise en forme de la cathode.

Le deuxième chapitre porte sur les méthodes de caractérisation utilisées, ainsi que sur la synthèse des films minces mésostructurés. En ce qui concerne les méthodes de

caractérisation, une attention particulière portera sur l'ellipsométrie thermique et porosimétrie. Ces deux techniques sont développées au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris. Elles permettent de réaliser des mesures « in-situ ». En particulier, un profil thermique sera déterminé par l'ellipsométrie thermique ce qui permettra par la suite d'obtenir des films cristallins à porosité contrôlée.

Le chapitre trois est consacré à l'élaboration de films, minces mésostructurés à base de cérine dopé au gadolinium (CGO) par des techniques « sol-gel ». Ainsi, nous montrerons qu'en contrôlant les paramètres physico-chimiques de la solution sol-gel et des conditions de dépôt, il est possible de synthétiser des films minces ( $< 1 \mu\text{m}$ ) contenant des pores interconnectés avec un diamètre d'environ 10 nm. Les parois de ces mésopores sont constituées de nanoparticules de CGO, non agglomérées, bien connectées entre elles. Les propriétés électrochimiques de ces nano-architectures seront étudiées par différentes méthodes. En collaboration avec le LECIME (Laboratoire d'Electrochimie, Chimie des Interfaces et Modélisation pour l'Energie), nous avons mesuré la conduction ionique transverse dans ces films. Puis, nous les avons intégrées dans des dispositifs complets et testées, au CEA du Ripault.

L'objectif du chapitre quatre est de décrire les méthodes de synthèse qui permettent de synthétiser une couche épaisse à porosité hiérarchique de CGO. La méthode proposée est basée sur l'assemblage de nano billes suivi d'une étape d'imprégnation. Pour cela, la synthèse de billes de PMMA par polymérisation en émulsion est présentée. Des nano billes de diamètre variable ont été obtenues par ce biais et ont été assemblées. Cet édifice organique est ensuite imprégné par une solution contenant des précurseurs inorganique de CGO. Nous montrerons que des couches à porosité hiérarchique peuvent être obtenue soit *i*) à partir de billes de PMMA de distribution bimodales, *ii*) soit en mettant en œuvre des billes de PMMA et un bloc-copolymère. Dans les deux cas, une optimisation du traitement thermique est nécessaire pour décomposer la matière organique et créer de cette manière le réseau poreux et pour cristalliser de la matrice inorganique, CGO.

La synthèse des nanoparticules de lanthanide de cobalt dopé au strontium a été réalisée par la méthode polyol. Ce travail intervient à la dernière partie du chapitre quatre. Nous présenterons les résultats obtenus, bien que l'étude des paramètres expérimentaux n'ait pas conduit à la synthèse de la phase pérovskite à basse température.



*Chapitre 1 :*

*Bibliographie*

---



### **1.1. Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC)**

La première pile à combustible (PAC) a été conçue en 1839 par Sir William Grove, avocat Anglais et chercheur amateur en électrochimie. Il s'agissait d'une simple cellule électrochimique hydrogène-oxygène réalisée avec des électrodes de platine poreuses et de l'acide sulfurique comme électrolyte.

Ce n'est qu'un siècle plus tard que Francis T. Bacon, scientifique Anglais, développa un dispositif opérationnel sur la base de l'expérience de GROVE. Ce dernier trouva sa première application dans l'alimentation des navettes spatiales en eau et en électricité pour les programmes GEMINI (1965–66) et APOLLO (1968–72). Les travaux de Bacon suscitèrent alors un grand intérêt et des programmes de recherche furent initiés dans les principaux pays développés. Cependant, les nombreux verrous technologiques ainsi que les besoins financiers importants ne permirent pas à l'époque un développement important des piles à combustible. Depuis les années 2000, face à la demande croissante en énergie, à l'épuisement annoncé des ressources fossiles et à la nécessité d'un développement durable de nouveaux modes de production d'énergie, les piles à combustible connaissent un regain d'intérêt.

#### **1.1.1. Principe des piles à combustible**

##### *i) Les différents types de pile*

Une pile à combustible transforme directement une énergie chimique en énergie électrique. Elle se compose d'un électrolyte encadré par deux électrodes. Ces dernières contiennent un électrocatalyseur qui permet soit la réaction de réduction de l'oxygène soit la réaction d'oxydation de l'hydrogène. L'une des électrodes peut être le support de la pile, selon la configuration envisagée. L'électrolyte permet le passage des espèces ioniques entre les électrodes. L'empilement anode-électrolyte-cathode constitue une « cellule élémentaire » et est placé entre deux plaques, métalliques ou non, appelées plaques d'interconnexion. Celles-ci assurent la distribution des gaz aux électrodes et la circulation du courant.

Le tableau 1.1 rassemble les caractéristiques des différents types de piles à combustible étudiés.

Type de pile	Combustible	Electrolyte	Ions mis en jeu	Température de fonctionnement (°C)	Rendement	Applications
AFC	H <sub>2</sub>	Potasse (liquide)	OH <sup>-</sup>	60–90	35%	Spatial Transport
PEMFC	H <sub>2</sub> réformé	Polymère (solide)	H <sup>+</sup>	50–90	35%	Portable Transport Stationnaire
PAFC	H <sub>2</sub> réformé	Acide phosphorique (liquide)	H <sup>+</sup>	160–220	45%	Stationnaire
PCFC	H <sub>2</sub> réformé	Céramique (solide)	H <sup>+</sup>	400 – 600		Stationnaire Transport
MCFC	H <sub>2</sub> /CO réformé	Sels fondus (liquide)	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	580–660	50%	Stationnaire
SOFC	H <sub>2</sub> /CO/CH <sub>4</sub> réformé	Céramique (solide)	O <sup>2-</sup>	800–1000	85%	Stationnaire Transport

**Tableau 1. 1. Caractéristiques des différents types de piles à combustible**

(AFC : Alkaline Fuel cell, PEMFC : Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PAFC : Phosphoric Acid Fuel Cell, PCFC : Protonic Ceramic Fuel Cell, MCFC : Molten Carbonate Fuel Cell, SOFC : Solid Oxide Fuel Cell)

Il existe actuellement six types de piles à combustible qui diffèrent par la nature de leur électrolyte (solide ou liquide, conducteur protonique ou anionique), par leur température de fonctionnement, par la puissance qu'elles peuvent générer et par leurs domaines d'applications potentiels. Elles doivent leur nom à leur type d'électrolyte. Ces différents types de pile couvrent deux grands domaines de température, ce qui permet de les classer en deux catégories :

Les piles « basse température »

- les piles alcalines (AFC : Alkaline Fuel Cell)
- les piles à membrane polymère (PEMFC : Proton Exchange Membrane Fuel Cell)
- les piles à acide phosphorique (PAFC : Phosphoric Acid Fuel Cell)

Les piles « haute température »

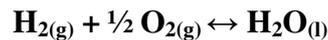
- les piles à carbonate fondu (MCFC : Molten Carbonate Fuel Cell)

- les piles à céramique conductrice protonique (PCFC : Protonic Ceramic Fuel Cell)
- les piles à oxyde solide (SOFC : Solid Oxide Fuel Cell)

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la pile à combustible à oxyde solide (SOFC) qui apparaît comme l'une des plus prometteuses en raison de ces rendements élevés et de sa faible sensibilité aux impuretés.

ii) *Principe de fonctionnement*

Quel que soit le type de pile, le principe de fonctionnement est sensiblement le même : il s'agit d'une réaction électrochimique entre un combustible, l'hydrogène, et un comburant, l'oxygène, avec production simultanée d'électricité, d'eau et de chaleur, selon la réaction globale :

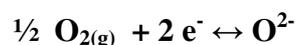


Parmi toutes les piles à combustible, les SOFC sont les plus prometteuses à cause de leur rendement total élevé, de l'ordre de 85% et de leur faible sensibilité aux impuretés présentes dans les gaz. Ces caractéristiques sont rendus possibles car ces systèmes électrochimiques fonctionnent à haute température, c'est-à-dire  $> 700^\circ\text{C}$ .

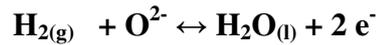
Le rendement électrique d'une SOFC est généralement de l'ordre de 50% mais un rendement global de l'ordre de 85% peut être atteint si la pile fonctionne en cogénération. Dans ce cas, la chaleur produite par la pile est utilisée pour chauffer l'eau, par exemple. Cette valorisation thermique permet, en effet, d'augmenter le rendement global de la pile [1].

De plus, dans le domaine de températures envisagé, les électrocatalyseurs aux électrodes sont peu sensibles au CO, principale impureté présente dans l'hydrogène fabriqué à partir d'hydrocarbures.

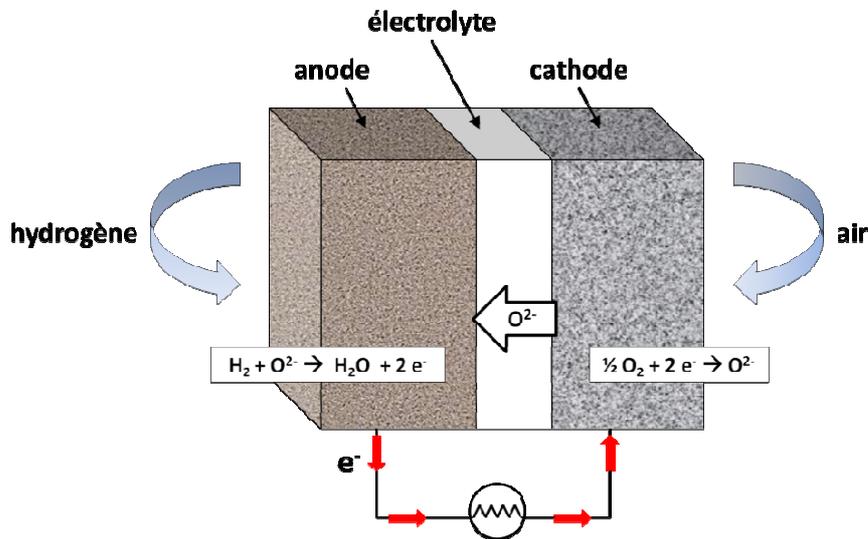
Le schéma de principe d'une cellule élémentaire d'une SOFC est présenté sur la figure 1.1. Dans ce type de pile, l'électrolyte est un oxyde dense, conducteur ionique et isolant électronique. La réduction de l'oxygène s'opère à la cathode selon la demi-équation :



Les ions  $\text{O}^{2-}$  formés diffusent et/ou migrent à travers l'électrolyte puis, arrivés à l'anode, ils réagissent avec l'hydrogène pour former de l'eau selon la réaction suivante :



Au cours de ce cycle électrochimique, des électrons sont formés et sont acheminés de la cathode vers l'anode via un circuit extérieur. Un courant électrique est alors mesuré.



**Figure 1. 1. Principe de fonctionnement de la pile SOFC**

Ces phénomènes physico–chimiques (diffusion des anions,  $\text{O}^{2-}$ , réactions électrochimiques) sont facilités par la température élevée de fonctionnement de ce système électrochimique. Les performances de ce système électrochimique dépendront de la composition chimique des matériaux mis en jeu mais aussi de la microstructure de l'empilement de la cellule élémentaire. Ce point particulier constituera, par la suite, la base de notre travail.

### 1.1.2. Avantages et limites des SOFC

#### i) *Avantages des SOFC*

Parmi toutes les piles à combustible actuellement en développement, les SOFC semblent les plus intéressantes. En effet, leur température de fonctionnement élevée présente plusieurs avantages [1][2][3] :

- elle permet, à cause des cinétiques de réaction élevées, de s'affranchir de l'utilisation de catalyseurs coûteux tels que les métaux précieux (Pt etc...) et donc de réduire le coût de fabrication de la cellule élémentaire,

- elle offre la possibilité d'utiliser d'autres combustibles comme les hydrocarbures, le gaz naturel ou encore le méthanol pour produire de l'hydrogène directement dans la pile. Ce reformage interne permet alors de s'affranchir des problèmes liés au stockage de l'hydrogène,
- elle procure à la pile une plus grande résistance aux impuretés en tout genre, notamment celles résultant de la formation d'hydrogène par reformage interne à l'anode (principalement CO et CO<sub>2</sub> ou encore des résidus soufrés),
- la chaleur produite peut être valorisée via une turbine à gaz et/ou une turbine à vapeur permettant ainsi d'augmenter le rendement global qui peut alors passer d'environ 50%, pour un rendement électrique seul, à 85% en cogénération.

De plus, le fait qu'il s'agisse d'une pile « tout–solide » permet d'éviter les problèmes d'étanchéité et de corrosion que l'on peut rencontrer pour les piles qui mettent en œuvre des électrolytes liquides. Les piles à combustible sont également considérées comme un atout dans la lutte contre la pollution. Les émissions produites dépendent bien sûr du type pile et du carburant utilisé mais la plus part des émissions (NO<sub>x</sub>, CO, SO<sub>x</sub>, poussières...) et particulièrement la production de gaz à effet de serre (CO<sub>2</sub> et le CH<sub>4</sub>) sont minimales comparées aux technologies utilisant des combustibles fossiles comme le moteur à explosion (pétrole) ou les centrales thermiques (gaz naturel ou charbon).

### ii) *Limites des SOFC : vers un abaissement de la température – une « IT-SOFC »*

Les SOFC fonctionnent à haute température, entre 800 et 1000°C. De si hautes températures imposent d'importantes contraintes qui affectent les propriétés physico–chimiques des matériaux. Pour éviter les dégradations mécaniques, il est primordial d'utiliser des matériaux présentant des coefficients de dilatation thermiques proches ce qui réduit considérablement les choix. De plus, ces températures élevées accroissent la réactivité des matériaux et peuvent donner lieu à la formation de phases isolantes aux interfaces électrodes/électrolyte qui diminuent les performances de la pile. Là encore, le choix des matériaux s'en trouve réduit. Ces hautes températures imposent également l'usage d'interconnecteurs onéreux tels que les chromites de lanthane qui sont moins sensibles aux dégradations thermiques que d'autres matériaux.

De plus, les propriétés des matériaux peuvent être altérées par les gradients en température ( $\pm 200^\circ\text{C}$ ) et en pression partielle en oxygène et en hydrogène qui règnent dans la

cellule. Par exemple, certains matériaux se réduisent sous de faibles  $PO_2$  ce qui modifie considérablement leurs propriétés de conduction. De même, les conductivités et les propriétés mécaniques sont modifiées par la température et tout ceci diminue les performances de la cellule.

Pour palier ces inconvénients, les travaux de recherche s'orientent vers le développement de piles à oxyde solide fonctionnant à de plus basses températures : les IT-SOFC (Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell) [4][5]. Réduire la température de fonctionnement autour de  $600\text{ }^\circ\text{C}$  doit permettre d'élargir la gamme de matériaux utilisables et d'en prolonger le temps de vie en diminuant les dégradations aux interfaces. Aux températures intermédiaires, les avantages d'une SOFC classique (rendement élevé, pas de métaux nobles comme catalyseur etc.) seraient maintenus tout en s'affranchissant des limites précédemment citées. Parallèlement, cela permettrait d'étendre leur domaine d'application à un large choix, qui jusque là, était réservé aux piles dites « basse température ».

## **1.2. Intermediate Temperature – SOFC**

Abaisser la température de fonctionnement de la SOFC, entraîne des modifications importantes des propriétés électrochimiques des différents constituants de la pile. Les performances de cette dernière s'en trouvent donc modifier. L'abaissement de la température de fonctionnement s'accompagne en effet d'une chute ohmique au sein de l'électrolyte et d'une surtension aux électrodes. Celles-ci affectent la tension de la cellule. En effet, la tension d'une cellule élémentaire en régime stationnaire s'écrit :

$$U = E - R I - \eta_a - |\eta_c|$$

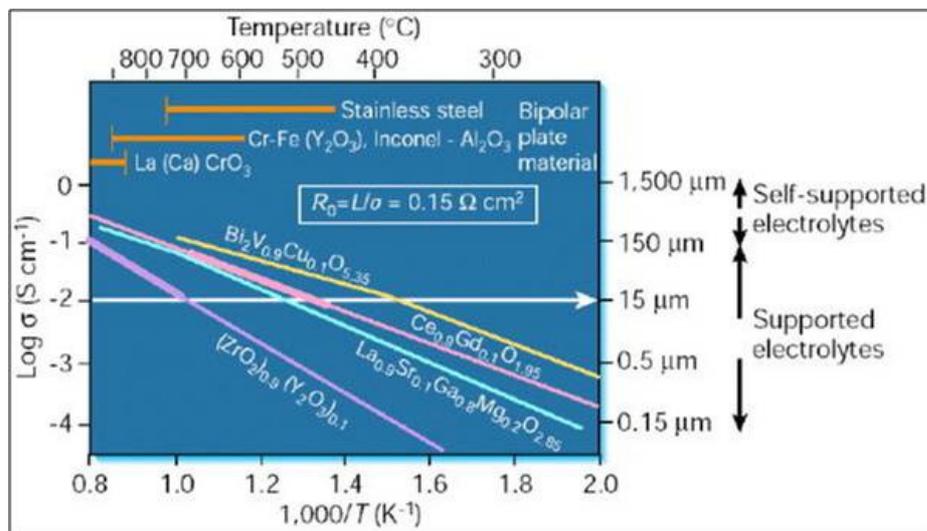
où  $E$  est la force électromotrice de la pile,  $R$  l'ensemble des résistances apparaissant dans la cellule élémentaire (dans l'électrolyte et dans les électrodes) et  $\eta_a$  et  $\eta_c$  sont respectivement les surtensions anodique et cathodique.

Lorsque la température de travail diminue,  $R$  augmente, principalement à cause de l'augmentation de la résistance dans l'électrolyte. Les cinétiques aux électrodes qui sont activées thermiquement diminuent ce qui augmente les surtensions. Ces deux phénomènes réduisent les performances de la cellule.

L'élaboration d'une pile ITSOFC (600°C) passe donc par l'élaboration de matériaux d'électrodes performants aux températures de fonctionnement souhaitées mais aussi par l'optimisation des interfaces électrode-électrolyte.

La chute ohmique au sein de l'électrolyte peut être maîtrisée en diminuant l'épaisseur de l'électrolyte. Sur la figure 1.2, Steele et Heinzl [6] montrent que la chute ohmique est d'autant plus importante que l'épaisseur du conducteur ionique est importante pour quatre matériaux :  $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,1}$ ,  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ ,  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$  et  $\text{Bi}_2\text{V}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{5,35}$ . En effet, la résistance  $R_o$  est inversement proportionnelle à la conductivité du matériau et proportionnelle à son épaisseur, selon la réaction suivante :  $R_o = L / \sigma$

En considérant que la contribution de l'électrolyte ( $R_o$ ) à la résistance totale de la cellule ne doit pas dépasser  $0,15 \Omega \cdot \text{cm}^2$  et une température de  $700^\circ\text{C}$ , la conductivité d'un électrolyte YSZ d'épaisseur  $L = 150 \mu\text{m}$  doit être supérieure à  $10^{-1} \text{ S/cm}$  alors que pour un électrolyte d'épaisseur inférieure  $L = 15 \mu\text{m}$ , la conductivité minimale devient  $10^{-2} \text{ S/cm}$ . L'emploi d'un électrolyte de plus faible épaisseur permet donc de limiter la chute ohmique et d'abaisser la température de fonctionnement. Il est généralement admis qu'un électrolyte de  $10\text{--}15 \mu\text{m}$  conduit à des chutes ohmiques raisonnables au sein de la pile pour une température de fonctionnement de l'ordre de  $700^\circ\text{C}$ .



**Figure 1. 2. Conductivité ionique en fonction de la température pour une sélection de matériaux électrolytes.**

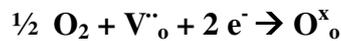
Pour diminuer la chute ohmique on choisit donc d'utiliser un électrolyte mince (~  $10 \mu\text{m}$ ). Un autre problème demeure cependant : les surtensions à la cathode. En effet,

l'abaissement de la température de fonctionnement ralentit les cinétiques associées aux transports de charge et à la réaction de réduction de l'oxygène ce qui a pour effet d'augmenter les surtensions à la cathode [5][7]. Ces surtensions limitent les performances du système global. Pour les diminuer, nous nous sommes intéressés, dans ce travail, à l'optimisation de l'interface cathode–électrolyte.

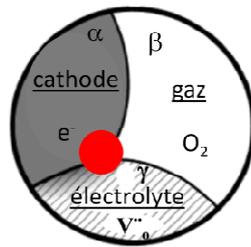
### 1.2.1. Interface cathode–électrolyte

#### i) *Le point de triple contact*

La cathode est le siège de la réaction de réduction de l'oxygène selon la réaction :



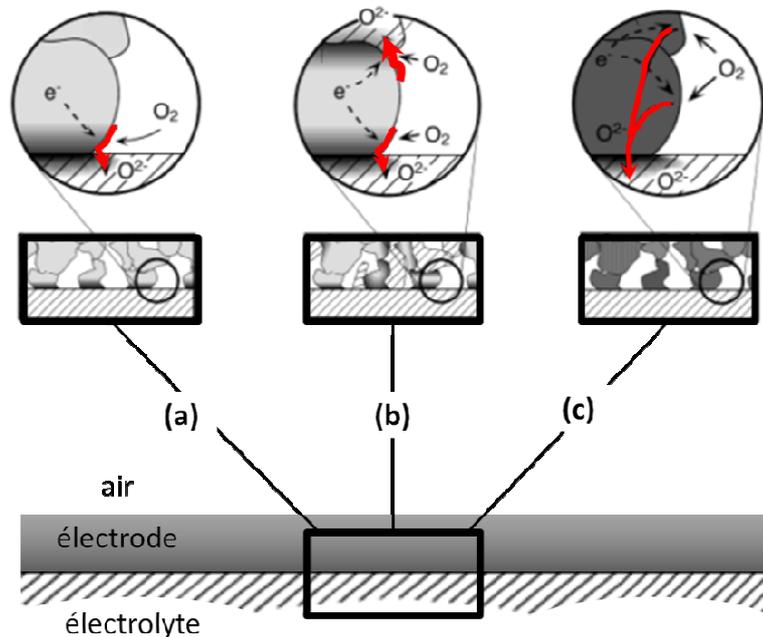
où  $\text{V}''_{\text{o}}$  représente une lacune dans le réseau d'oxygène de l'électrolyte, et  $\text{O}^{\text{x}}_{\text{o}}$  un atome d'oxygène en position normale dans le réseau d'oxygène de l'électrolyte, selon la notation de Kröger–Vink. L'oxygène gazeux a besoin des électrons fournis par la cathode pour se réduire et diffuser ensuite sous la forme d'ions  $\text{O}^{2-}$  à travers l'électrolyte. Cette réaction a lieu au « point de triple contact » (TPB : Triple Phase Boundary) [7] défini comme la zone électrochimiquement active à l'interface cathode–électrolyte–air. Elle est représentée par le point rouge sur la figure 1.3. Dans cette zone, sont simultanément présents les électrons du matériau conducteur électronique (phase  $\alpha$ ), l'oxygène gazeux (phase  $\beta$ ) et les lacunes en oxygène du matériau conducteur ionique (phase  $\gamma$ ).



**Figure 1. 3. Schématisation de la zone de triple contact (TPB)**

L'étendue de la zone de réduction de l'oxygène dépend de la nature du matériau. Adler *et al.* [7] en font une représentation schématique (figure 1.4) selon qu'il s'agisse d'un conducteur électronique, d'un composite constitué d'un conducteur électronique et d'un conducteur ionique, ou d'un matériau conducteur mixte (à la fois conducteur électronique et ionique). Quel que soit le type de cathode, il est important que de bons contacts existent entre

les phases  $\alpha$  et  $\gamma$ , et ce sur toute la longueur de l'interface. De plus, cette interface doit être accessible au gaz afin de créer des zones de contact  $\alpha / \beta / \gamma$  où la réduction de l'oxygène peut se produire.



**Figure 1. 4. Zone de réduction de l'oxygène à l'interface cathode-électrolyte pour (a) une cathode conductrice électronique, (b) une cathode composite et (c) une cathode conductrice mixte [7]**

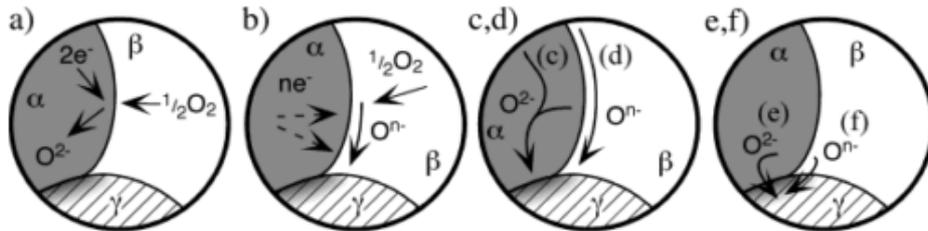
Quand le matériau de cathode est un **conducteur électronique**, la réduction de l'oxygène ne peut avoir lieu que sur les lignes de contact entre la cathode et l'électrolyte puisque c'est la seule zone où l'oxygène gazeux est simultanément en contact avec la phase conductrice électronique (cathode) et la phase conductrice ionique (électrolyte). Cette configuration (figure 1.4.a) présente une zone électroactive considérablement limitée qui ne favorise pas la formation d'anions  $O^{2-}$  et les performances de la pile s'en trouvent réduites.

Afin d'augmenter cette zone de triple contact, une stratégie consiste à créer un **composite avec un conducteur électronique ( $\alpha$ ) et un conducteur ionique ( $\gamma'$ )** (généralement le matériau d'électrolyte). Dans ce cas, le TPB ne se trouve plus uniquement à l'interface entre la cathode et l'électrolyte mais aussi à l'interface entre  $\alpha$  et  $\gamma'$  (figure 1.4.b).

Une autre approche pour augmenter les performances de la cathode consiste à utiliser un matériau **conducteur mixte, c'est-à-dire à la fois conducteur électronique et ionique**. Par rapport aux deux premières configurations, ce matériau possède, en plus de sa

conductivité électronique, une conductivité ionique intrinsèque qui élargit la zone électroactive au volume de l'électrode (figure 1.4.c). Cette configuration conduit généralement à de meilleures performances électrochimiques.

Les différents mécanismes répertoriés dans la littérature et qui entrent en jeu lorsque l'oxygène s'adsorbe à la surface d'un conducteur mixte sont présentés sur la figure 1.5 :



**Figure 1.5. Mécanismes régissant la réduction de l'oxygène à la cathode d'une SOFC, cas d'un conducteur mixte [8]**

- a. Adsorption de l'oxygène et réduction des anions  $O^{2-}$  à l'intérieur du matériau,
- b. Adsorption et/ou réduction partielle de l'oxygène à la surface de la cathode,
- c. Diffusion dans la cathode de l'oxygène adsorbé ( $O^{2-}$  ou  $O^{n-}$ ) jusqu'à l'interface  $\alpha \parallel \gamma$ ,
- d. Diffusion en surface de l'oxygène adsorbé jusqu'à l'interface  $\alpha \parallel \gamma$ ,
- e. Transfert de  $O^{2-}$  à l'interface  $\alpha \parallel \gamma$ ,
- f. Transfert de  $O^{n-}$  et des électrons à l'interface  $\alpha \parallel \gamma$ .

Le choix du matériau de cathode reposera dans un premier temps sur **sa composition chimique** qui déterminera, en particulier, ses propriétés électrochimiques : activité électrocatalytique, conductivité électronique et ionique.

Sa **microstructure** jouera également un rôle important dans les performances de l'électrode. En effet, il est nécessaire que cette dernière soit dotée d'une porosité abondante afin de permettre une bonne diffusion des gaz vers les sites électrochimiquement actifs vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène. Cette zone électrochimiquement active doit être la plus vaste possible. Généralement, elle est favorisée par des particules de petite taille, qui conduisent à de nombreux contacts entre le matériau conducteur ionique et le matériau conducteur électronique. Parallèlement, les contacts entre ces particules doivent être

les plus intimes possibles afin de permettre des chemins de conduction efficaces des espèces chargées au sein de l'électrode.

ii) *Choix du matériau de cathode*

Pour avoir une cathode performante, le matériau choisi doit remplir plusieurs critères :

- 1) il doit être chimiquement stable à haute température et sous atmosphère oxydante ainsi que chimiquement stable vis-à-vis des autres matériaux (électrolyte et interconnecteurs),
- 2) sa conductivité électronique doit être suffisante ( $>10^2$  S/cm), qu'il s'agisse d'un conducteur électronique ou d'un conducteur mixte, afin d'assurer une bonne diffusion des électrons vers les zones de triple contact et des anions vers l'électrolyte,
- 3) sa porosité doit être suffisante pour permettre le transport de l'oxygène jusqu'aux sites réactionnels
- 4) il doit présenter de bonnes propriétés électrocatalytiques vis-à-vis de la réduction de l'oxygène ainsi qu'une large zone électrochimiquement active,
- 5) son coefficient de dilatation thermique doit être voisin de celui des autres matériaux afin d'assurer une bonne tenue mécanique de l'ensemble.

Ces différents critères restreignent considérablement le choix des matériaux. Les premiers matériaux étudiés ont été **les métaux nobles ou semi-nobles** comme le platine, l'argent (perméable à l'oxygène) et le palladium. Mais les coûts trop importants ont orienté la recherche vers des matériaux moins onéreux présentant des propriétés similaires : les oxydes conducteurs.

En alternative à ces métaux, les oxydes de métaux transition ont été étudiés en raison de leur activité catalytique par rapport à la réduction de l'oxygène, de leur coût de revient beaucoup moins élevé, de leur bonne conductivité électrique, de leur coefficient de dilatation thermique proche de celui de la zircone yttrée (matériau d'électrolyte usuel pour les piles SOFC) et de leur bonne stabilité chimique. Les matériaux généralement utilisés comme cathode d'une pile SOFC sont **les oxydes de structure pérovskite**. Ils ont pour formule générale  $ABO_3$ , où les cations des sites A sont des terres rares ou des alcalino-terreux et les cations des sites B sont des métaux de transition. Un choix approprié de cations permet d'avoir un matériau présentant un bon transport ionique pour les anions  $O^{2-}$ , en plus de la

conductivité électronique. De plus, ils présentent une bonne stabilité chimique et mécanique dans les conditions de fonctionnement de la pile.

Parmi les pérovskites, **les manganites de lanthane dopés au strontium** (LSM :  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ) [9][10] sont ceux qui ont fait l'objet du plus grand nombre d'études en raison de leur forte activité catalytique vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène et de leur conductivité électronique à haute température ( $\sigma \sim 200 \text{ S/cm}$  à  $T = 850\text{--}900^\circ\text{C}$ ) [11][12][13]. Pour une pile SOFC, la zircone yttrée (8% mol d' $\text{Y}_2\text{O}_3$  dans  $\text{ZrO}_2$ ) est le matériau d'électrolyte usuel et les manganites de lanthane ont des coefficients de dilatation thermique (compris entre  $10$  et  $12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  selon le taux de strontium) proches de celui d'YSZ ( $10,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) [8]. Ceci assure une bonne tenue mécanique à la cellule en fonctionnement.

Dans un matériau de type LSM, la substitution du lanthane par le strontium augmente la conductivité électronique cependant elle réduit la stabilité chimique du matériau. En effet, seules les compositions pour lesquelles  $x = 0,3$  à  $0,4$  sont stables à  $1000^\circ\text{C}$  et les autres réagissent avec YSZ à haute température et donnent lieu à la formation de phases isolantes à l'interface cathode-électrolyte [14][15][16]. Ces dernières diminuent les performances de la cellule avec le temps. De plus, quelque soit le taux de dopage, LSM n'est pas un bon conducteur ionique [12] et ceci limite considérablement la zone de réduction de l'oxygène et donc les performances de la cathode.

Afin d'élargir la zone de triple contact, les travaux de recherche s'orientent désormais vers des matériaux qui présentent une conductivité mixte. Cette conductivité mixte peut-être obtenue de deux manières : *i*) soit en optimisant la composition chimique des matériaux pérovskites par le dopage, *ii*) soit en mélangeant un conducteur ionique et un conducteur électronique.

**Le dopage** joue un rôle essentiel dans les propriétés du matériau car il permet, par substitution d'un ou plusieurs atomes, d'insérer des lacunes anioniques ou cationiques dans la structure. Ces lacunes vont alors permettre d'augmenter la conductivité ionique et/ou électronique du matériau. Par exemple, un dopage du manganèse par le fer (LSMF :  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ) ou par le cobalt (LSMC :  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ ) dans les oxydes à structure pérovskite permet d'augmenter la conductivité ionique du matériau [12][17][18] tout en conservant une conductivité électronique satisfaisante. Ainsi la zone de réduction de l'oxygène est augmentée. Parallèlement, LSMC et LSMF présentent une activité

électro-catalytique plus élevée que LSM. Toutefois, ce type de dopage entraîne une modification du coefficient de dilatation thermique du matériau, ce qui peut dans certains cas fragiliser la tenue mécanique de l'empilement complet et modifier les interfaces électrodes/électrolyte [17][18].

D'autres pérovskites qui, elles, présentent une conductivité mixte intrinsèque sont à l'étude pour une application comme cathode d'une pile SOFC [19][20][21].

**Les cobaltites (LnSC :  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ )**, également de structure pérovskite, présentent une bonne activité électro-catalytique vis-à-vis de la réduction de l'oxygène. De plus, elles possèdent des propriétés de conductivités ionique et électronique satisfaisantes pour une application comme cathode d'une IT-SOFC [22][23]. Cette famille de pérovskite a été testée sous de nombreuses compositions avec des lanthanides (La, Gd, Sm, Pr), du strontium ou du calcium en site A et avec Mn, Fe, Co, Ni sur les sites B [24][25]. Ces matériaux présentent de bonnes conductivités électroniques comme par exemple  $\text{Sm}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_3$  pour qui  $\sigma = 800 \text{ S/cm}$  à  $600^\circ\text{C}$  [26]. Cependant les coefficients de dilatation thermique des pérovskites à base de cobalt sont encore trop élevés, de  $15$  à  $24 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , et ils réagissent avec YSZ pour former des phases isolantes. Malgré ces inconvénients, **les cobaltites de lanthane** présentent des valeurs de conductivité électronique élevées, de l'ordre de  $10^3 \text{ S/cm}$  à  $1000^\circ\text{C}$  [24][27] et de faibles surtensions cathodiques. Des tests électrochimiques ont montré des valeurs de conductivité électronique élevées et de faibles surtensions cathodiques pour un dopage au cobalt :  $x = 0,4$  –  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ . Néanmoins, les coefficients de dilatation thermique des cobaltites de lanthane demeurent éloignés de celui de YSZ [24][26] et leur réactivité avec ce matériau reste importante [20].

Une substitution d'une partie du cobalt par du fer (LSCF :  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ) permet toutefois de limiter cette réactivité [20][27]. Ces matériaux dopés conservent une bonne activité électro-catalytique ainsi qu'une bonne conductivité électronique et leur coefficient de dilatation thermique diminue pour s'approcher de celui de YSZ [24][28][29][30]. En revanche, la diminution en lacune anionique due au dopage quand on passe de LSC à LSCF entraîne une réduction de la conductivité ionique [24].

**Les oxydes de Ruddlesden-Popper (R-P)** [31], de formule générale  $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$  ont une structure dérivée de la structure pérovskite. Elle peut-être décrite comme l'empilement de blocs  $(\text{ABO}_3)_n$  constitués de  $n$  couches pérovskites consécutives, ces blocs

étant séparés par un feuillet (AO) de structure type-NaCl. A est généralement un terre rare (Ba, Sr, Ca, Ln) et M est un métal de transition (Ti, Mn, Fe, V, Co, Ni...). L'empilement se fait suivant la direction cristallographique c et une phase R-P peut être représentée par la formule (AO)(ABO)<sub>n</sub>. Le nombre de couches de pérovskite liées varie de 0 à ∞ ; par exemple pour n = ∞, la structure pérovskite (AMO<sub>3</sub>) est obtenue, pour n = 1 la structure (A<sub>2</sub>MO<sub>4</sub>), type-K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> se forme. Il est rare de synthétiser des oxydes R-P avec n > 3 car les phases obtenues sont généralement instables d'un point de vue thermodynamique. A cause de la différence de taille entre les cations A et B (r<sub>Ln</sub> << r<sub>M</sub>), la structure des oxydes A<sub>2</sub>MO<sub>4</sub> est soumise à de fortes contraintes d'extension dans le plan A<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et de compression dans le plan MO<sub>2</sub>. L'une des solutions pour la relaxation de ces contraintes est l'insertion d'atomes d'oxygènes dans le plan A<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. L'oxydation partielle des cations métalliques M<sup>2+</sup> en M<sup>3+</sup> est observée et favorise le relâchement des contraintes dans le plan, MO<sub>2</sub>. Une sur-stœchiométrie en oxygène est alors observée pour certains matériaux Ln<sub>2</sub>MO<sub>4</sub> qui sont alors formulés Ln<sub>2</sub>MO<sub>4+δ</sub>.

**Les nickelâtes de lanthanide Ln<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub>** (avec Ln = La, Pr, Nd) sont les matériaux les plus étudiés comme cathode d'une ITSOFC, parce qu'ils présentent une conductivité mixte satisfaisante. En effet, leur conductivité ionique est élevée [32]. A 700°C, elle est comparable à celle observée pour YSZ. En revanche, les valeurs de conductivité électronique sont faibles par rapport à celles requises pour une cathode de SOFC (σ ~ 10<sup>2</sup> S/cm). Ces dernières peuvent toutefois être légèrement améliorées en créant des lacunes cationiques par substitution de Ln par un cation de plus faible valence. Par ailleurs, ces oxydes sont stables chimiquement par rapport à YSZ pour des températures < 650°C et leur coefficient de dilatation thermique est proche de celui de YSZ [32][33].

Les différentes caractéristiques physico-chimiques des oxydes précédemment discutés sont reportées dans le tableau 1.2. Dans ce tableau sont rassemblés le coefficient de dilatation thermique, α, la conductivité électronique, σ<sub>e</sub>, le coefficient de diffusion de l'oxygène, D\*, ainsi que le coefficient d'échange, k. Ces données montrent que, parmi les oxydes à structure pérovskite, les cobaltites de lanthanes sont les matériaux les plus intéressants en termes de conductivité mixte. Ils présentent une conductivité électronique élevée ainsi qu'un coefficient de diffusion de l'oxygène, D\*, satisfaisant. Par ailleurs, leur

coefficient d'échange,  $k$ , est important ce qui témoigne d'une bonne activité électro-catalytique. Cependant, leur coefficient de dilatation thermique est relativement éloigné de celui d'YSZ, ce qui peut à terme entraîner une dégradation mécanique de l'interface. De plus, ils présentent une réactivité élevée vis-à-vis d'YSZ, conduisant à la formation de phases isolantes aux interfaces. Ainsi, il est difficile d'associer les cobaltites de lanthane avec YSZ. Néanmoins, les résultats rassemblés dans le tableau 1.2, montrent qu'il est difficile pour un **seul** matériau d'assurer l'ensemble des exigences requises pour être un bon matériau de cathode pour une IT-SOFC, c'est-à-dire une conductivité électronique et une conductivité ionique élevées, un coefficient d'échange,  $k$ , important et un coefficient de dilatation thermique proche d'YSZ.

	$\alpha$ ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) Valeur moyenne $T_{\text{amb}}-1000^{\circ}\text{C}$	$\sigma_e$ (S/cm) $700^{\circ}\text{C}$	$D^*$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) $700^{\circ}\text{C}$ $900^{\circ}\text{C} *$	$k$ (cm/s) $700^{\circ}\text{C}$	Réf.
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$	20,5	2000	$\sim 10^{-7}$	$2.10^{-5}$	[24][34]
$\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{CoO}_3$	25	900	$3.10^{-6} *$	.	[24]
$\text{Sm}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_3$	19,5	800	.	.	[35]
$\text{Dy}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{CoO}_3$	19	500	.	.	[35]
$\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$	17,5	360	$3,3.10^{-9}$	$1,5.10^{-6}$	[26][28][36]
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$	15,3	159	$5.10^{-7} *$	$5.10^{-7}$	[26][28]
$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	13,6	50	$6.10^{-7}$	$8.10^{-5}$	[37][38]
$\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	.	100	$5.10^{-7}$	$9,5.10^{-5}$	[38]
$\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	11,6	35	$7.10^{-7}$	$8.10^{-6}$	[38][39]

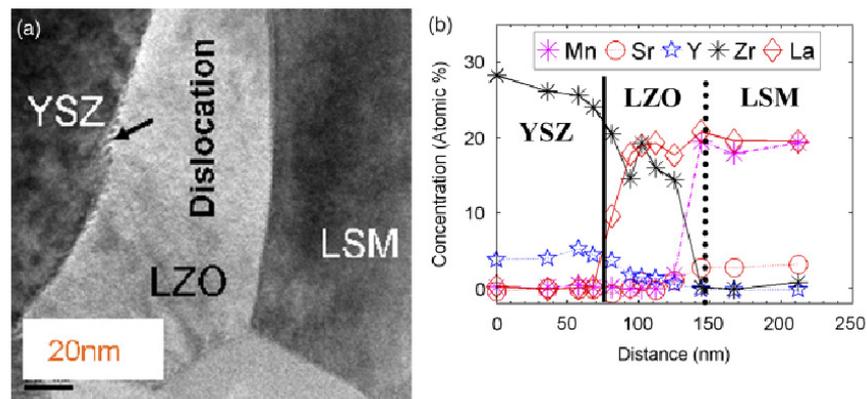
**Tableau 1. 2. Caractéristiques physico-chimiques de matériaux de cathode pour pile IT-SOFC**

Comme il est difficile pour un seul matériau d'assurer toutes ces propriétés, une solution est de développer des cathodes composites à conductivité mixte. Ce composite est réalisé « en mélangeant » un bon conducteur électronique avec un bon conducteur ionique.

Dans le cas d'une cellule élémentaire composée d'une anode (NiO-YSZ), d'YSZ comme électrolyte et de LSM comme cathode, la réduction de l'oxygène a lieu sur la ligne de contact entre YSZ et LSM. L'étude de la réactivité chimique entre ces deux matériaux a mis

en évidence la diffusion de cations de LSM vers YSZ à haute température. Il en résulte la formation de phases résistives,  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (LZO) de structure pyrochlore et  $\text{SrZrO}_3$  de structure pérovskite. Ces phases bloquent les réactions électrochimiques à l'interface [40][41], ce qui conduit à une dégradation des performances au cours du temps.

La figure 1.6 présente les résultats obtenus par Chen *et al.* lors de l'analyse de l'interface LSM || YSZ d'une cellule symétrique frittée à  $1200^\circ\text{C}$ , et met en évidence la formation de LZO.



**Figure 1. 6. Analyse par MET (a) et EDS (b) de l'interface YSZ || LSM d'une cellule symétrique préparée par screen-printing, après 1h de calcination à  $1200^\circ\text{C}$ . Formation de zirconate de lanthane, LZO [42]**

Pour améliorer, les performances électrochimiques et la réactivité chimiques de ces électrodes, la préparation d'électrode **composite, LSM-YSZ**, a été largement exploitée [14][41][43][44][45]. Cette approche présente plusieurs avantages :

- 1) Elle augmente la conductivité ionique de la couche active ; celle-ci est apportée par le matériau YSZ.
- 2) Elle limite la croissance des grains. Ainsi, les points de contact entre le matériau conducteur électronique, le matériau conducteur ionique et la phase gaz sont plus nombreux, facilitant les zones électrochimiquement actives. La surface du point de triple contact s'en trouve donc élargie ce qui améliore les performances de la cellule [43].
- 3) Elle limite la formation de phases isolantes à l'interface cathode-électrolyte, qui est dans cette configuration répartie dans le volume de l'électrode. Leur présence est alors beaucoup moins restrictive pour la réduction de l'oxygène et la diffusion des anions formés, de la cathode dans l'électrolyte.

D'autres conducteurs ioniques ont été explorés pour synthétiser des matériaux composites comme interface électrochimiquement active dans les IT-SOFC. En particulier, des composites LSM-CGO (cérine dopée au gadolinium ; CGO) ont été étudiés comme matériaux d'électrode [46][47] et les résultats ont mis en évidence une diminution de la résistance de polarisation. D'autres travaux associent CGO avec des matériaux à conduction mixte, comme par exemple les cobaltites de lanthane [48][49][50][51]. L'intérêt de ce type de composite est d'améliorer les propriétés de conduction ionique de LSC par l'ajout de CGO.

Ainsi, les résultats de la littérature mettent en évidence la possibilité de préparer différents matériaux composites. Le choix du couple électrode/électrolyte devra prendre en compte les problèmes de compatibilité chimique et mécanique et devra associer les meilleures performances en termes de conductivités électronique et ionique.

### *iii) Les matériaux d'électrolyte*

L'électrolyte d'une SOFC doit être un bon conducteur ionique pour les ions  $O^{2-}$  et un parfait isolant électronique. Il doit en effet, permettre l'acheminement des anions  $O^{2-}$  de la cathode jusqu'à l'anode tout en bloquant le passage des électrons qui pourrait créer un court-circuit dans la cellule. L'électrolyte doit être stable dans un large domaine de pressions partielles d'oxygène ( $10^{-21} < P_{O_2} < 0,21$  atm). Il doit aussi être imperméable au gaz et assurer une séparation étanche entre les deux compartiments anodique (combustible) et cathodique (oxygène). Cette densification a lieu au cours de son élaboration. Enfin, il doit être thermiquement stable et compatible chimiquement et mécaniquement avec les autres constituants de la pile.

Le matériau le plus utilisé est **la zircone yttriée, YSZ**, de structure fluorine. La substitution de cations  $Zr^{4+}$  par des cations  $Y^{3+}$  crée des lacunes dans le réseau d'oxygène qui augmentent la conductivité ionique du matériau. Diverses études sur ces zircons yttriés avec des teneurs en oxyde d'yttrium variées ont montré que les meilleures performances en termes de conductivité ionique, de stabilité chimique et de tenue mécanique sont obtenues pour un dopage molaire de 8 à 10 % en yttrium. A 1000°C, la conductivité de YSZ est de l'ordre de  $10^{-1} S.cm^{-1}$ . Néanmoins, cette dernière diminue fortement avec la température, ce qui entraîne une augmentation de sa résistivité et accroît la chute ohmique au sein de la cellule élémentaire.

Précédemment, les résultats de la littérature montrent clairement qu'une diminution de l'épaisseur de l'électrolyte permet de remédier à cette chute ohmique. Cette approche est microstructurale, d'autres approches dites « matériaux » ont été aussi largement exploitées. La recherche de nouveaux matériaux d'électrolyte meilleurs conducteurs ioniques qu'YSZ aux températures intermédiaires a également été explorée. De bonnes conductivités ioniques ont été déterminées pour plusieurs types de céramiques : les matériaux à base de cérine, les gallates de lanthane, les oxydes mixtes de bismuth et de vanadium (BIMEVOX), les dérivés du molybdate de lanthane (LAMOXY) ou encore les oxydes de structure apatite.

**Les gallates de lanthane dopés au strontium et au manganèse (LSGM :**  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_y\text{Mg}_{1-y}\text{O}_3$  avec  $x = 0,10$  à  $0,2$  et  $y = 0,15$  à  $0,20$ ) de structure pérovskite, sont également étudiés comme alternative à la zircone yttrée car ils ont pour avantage d'être stables chimiquement, que le milieu soit réducteur ou oxydant. De plus, ils présentent une résistance ionique plus faible que YSZ à  $700^\circ\text{C}$  [52][53][54][55]. Cependant, le prix élevé de l'oxyde de gallium, la température de synthèse élevée et la réactivité chimique de LSGM avec les matériaux classiques de cathode, ne favorisent pas l'utilisation des gallates de lanthane comme électrolyte d'une IT-SOFC. Une substitution supplémentaire du manganèse par du cobalt (LSGMC) peut toutefois permettre de répondre en partie à ces problèmes. Les techniques d'élaboration doivent encore être améliorées afin de mettre en jeu des températures de synthèse moins élevées qui permettront de diminuer leur réactivité ainsi que le coût de production.

**Les oxydes mixtes de bismuth et de vanadium** sont des candidats intéressants. Il a été constaté une réduction de l'ion vanadium  $\text{V}^{5+}$  en  $\text{V}^{4+}$  aux températures intermédiaires, ce qui engendre une conductivité électronique à l'intérieur du matériau. Cependant, le vanadium peut être substitué partiellement ou totalement par d'autres métaux pour limiter la conduction électronique et permettre ainsi au matériau de conserver une bonne conductivité ionique. Les matériaux formés constituent la famille des **BIMEVOX** où Me représente le métal substituant. De nombreux métaux ont été étudiés (Cu, Ni, Co, Y, Mg, Ti, Zn, Pb ...) [56][57][58][59][60][61][62][63] et plusieurs compositions mettent en évidence des conductivités ioniques élevées à des températures  $< 700^\circ\text{C}$  [64][65]. Toutefois, ces oxydes de bismuth se réduisent dans les conditions de fonctionnement de la pile. Pour palier ces inconvénients, le dépôt d'une couche d'un matériau plus stable en milieu réducteur a été

envisagé. Par exemple, dans certaines configurations, le dépôt d'une couche micrométrique dense de YSZ a été utilisé afin de prévenir la réduction de la couche et d'augmenter sa tenue mécanique [66].

Les matériaux de la famille des **LAMOX** [67][68] sont dérivés du molybdate de lanthane ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ). De nombreuses substitutions sont étudiées : sur le site du lanthane [ $(\text{La}_{2-x}\text{A}_x)\text{Mo}_2\text{O}_9$  avec  $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{K}, \text{ou Bi}$ ] ou sur le site du molybdène [ $\text{La}_2(\text{Mo}_{2-x}\text{B}_x)\text{O}_9$  avec  $\text{B} = \text{Re}, \text{S}, \text{W}, \text{Cr}$  ou  $\text{V}$ ] de façon à stabiliser le matériau à température ambiante dans sa phase la plus conductrice. Cette dernière n'apparaît qu'autour de  $580^\circ\text{C}$  pour un matériau non dopé. Un problème persistant des LAMOX concerne la faible stabilité de  $\text{Mo}^{6+}$  sous de faibles pressions partielles d'oxygène. Ce dernier se réduit partiellement et des couples  $\text{Mo}^{6+}/\text{Mo}^{5+}$  sont créés, ce qui confère au matériau de la conductivité électronique. Remplacer le molybdène par un élément moins réductible pourrait limiter ce problème et permettre de conserver une conductivité ionique satisfaisante.

**Les oxydes de structure apatite** [69][70][71] ont une formule générale  $\text{A}_{10-x}(\text{MO}_4)_6\text{O}_{3\pm\delta}$  où  $\text{A}$  est un cation de terre rare, alcalino-terreux ou un métal de transition et  $\text{M}$  est soit du silicium soit du germanium. De nombreux éléments ont été étudiés pour le cation  $\text{A}$  et les meilleurs résultats de conduction anionique ont été obtenus pour le lanthane. Les silicates de lanthane ( $\text{La}_{10-x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2\pm\delta}$ ) présentent des propriétés de conduction nettement supérieures à celles d'YSZ. Néanmoins, un inconvénient majeur pour ce type d'oxyde est leur température de synthèse élevée ( $T > 1500^\circ\text{C}$ ). De plus, l'obtention d'électrolyte dense nécessite des températures de frittage très élevées qui conduisent souvent à la précipitation de phases isolantes aux joints de grains comme la silice. Les propriétés de conduction ionique s'en trouvent diminuer, ce qui limitera par la suite les performances électrochimiques de la cellule élémentaire.

La cérine pure ( $\text{CeO}_2$ ), de structure fluorine est très peu stable dans les conditions de  $\text{Po}_2$  faibles et sa réductibilité est également modifiée avec la température. Elle présente souvent une conductivité mixte et ne peut pas être utilisée comme électrolyte. Pour stabiliser sa structure, une substitution du  $\text{Ce}^{4+}$  par un cation trivalent est envisagée. Cette substitution

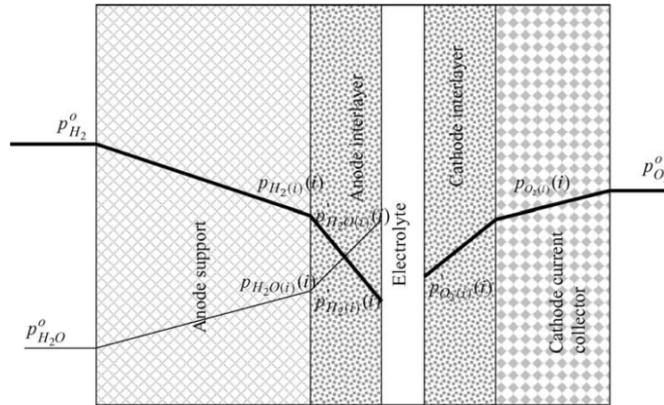
permet d'accroître la conductivité ionique du matériau tout en diminuant sa conductivité électronique. De nombreux éléments sont étudiés comme dopant pour la cérine. Nous pouvons citer l'yttrium, le néodyme, le samarium ou le gadolinium [19][72][73][74][75][76]. Les matériaux obtenus :  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$  (où M est le cation dopant) possèdent une meilleure conductivité que YSZ pour des températures intermédiaires [46][77] et une meilleure compatibilité chimique avec les matériaux de cathode usuels (LSM et LSC). Leurs caractéristiques sont rassemblées dans le tableau 1.3.

	$\alpha$ ( $10^{-6} K^{-1}$ ) $T_{amb}$ - 1000°C	$\sigma_i$ (S/cm) 600°C	$\sigma_i$ (S/cm) 700°C	$\sigma_e$ (S/cm) 700°C	$D^*$ ( $cm^2/s$ ) 700°C	k (cm/s) 700°C	Références
$Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$	12,4 – 13,4	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$\sim 5 \cdot 10^{-2}$	0,054	$\sim 2 \cdot 10^{-7}$	$10^{-9}$	[13][46][77] [78]
$Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,95}$	11,8 – 12,5	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$\sim 4 \cdot 10^{-2}$	0,08	.	$2 \cdot 10^{-8}$	[13][46][77] [72][78][79]
$Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,95}$	8-10	$9 \cdot 10^{-3}$	$\sim 4 \cdot 10^{-2}$	0,06	.	.	[77][72][79] [80]
$Ce_{0,8}Y_{0,2}O_{1,95}$	.	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$\sim 3 \cdot 10^{-2}$	.	.	$10^{-8}$	[77][72][79]
YSZ	10 – 10,8	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	.	$\sim 10^{-10}$		[46][81]

**Tableau 1. 3. Caractéristiques de matériaux d'électrolyte à base de cérine, comparaison avec le matériau d'électrolyte usuel YSZ**

Les meilleurs résultats de conductivité ionique sont obtenus pour un dopage au gadolinium (**CGO** ou **GDC**) ou au samarium (SDC), avec des teneurs molaires de 10 ou 20%, selon les méthodes de synthèse envisagées [46][77]. Notons qu'en dessous de 500°C, cette conductivité devient trop faible, favorisant la chute ohmique, et qu'au-delà de 600°C, le cérium  $Ce^{4+}$  se réduit en  $Ce^{3+}$  créant une conductivité électronique à travers l'électrolyte, ce qui provoque un court circuit dans la pile. La température de fonctionnement d'une cellule dont l'électrolyte est à base de cérine dopée doit être strictement comprise entre 500 et 600°C pour que le matériau conserve les propriétés adéquates [19][79]. Ces conditions sont difficiles à maintenir lors du fonctionnement de la pile. En effet, de nombreux travaux de la littérature

mettent en évidence d'importants gradients de température de l'ordre de  $\pm 200^\circ\text{C}$  et de pression partielle en oxygène (figure 1.7). Dans ces domaines, le CGO ne sera plus un simple conducteur ionique, mais il pourra présenter une conductivité électronique. L'utilisation de ce matériau comme électrolyte demeure donc délicate.



**Figure 1.7. Variation des pressions partielles en hydrogène ( $\text{PH}_2$ ) et en eau ( $\text{PH}_2\text{O}$ ) dans l'anode et en oxygène ( $\text{PO}_2$ ) dans la cathode pour une cellule à (a) anode support et (b) cathode support [82]**

iv) *Conclusion*

Pour la conception d'une pile à oxyde solide fonctionnant à basse température ( $600 - 800^\circ\text{C}$ ), nous trouvons dans la littérature de nombreux travaux qui portent sur la synthèse de nouveaux matériaux d'électrolyte et d'électrodes performantes aux températures envisagées.

Parmi les nouveaux matériaux d'électrolyte étudiés, beaucoup présentent de meilleures propriétés de conduction que la zircone yttrée, matériau couramment employé comme électrolyte des piles SOFC. Cependant aucun d'eux ne remplit tous les critères de l'électrolyte, en effet, certains présentent une conductivité électronique sous atmosphère réductrice (LAMOX, CGO) ou une réactivité avec les matériaux de cathode (LSGM, BIMEVOX) ou encore un coût de fabrication élevé (LSGM, SDC). Aujourd'hui, il semble difficile de remplacer YSZ qui, même s'il présente une résistivité plus importante aux températures intermédiaires, apparaît encore comme le matériau le plus performant dans ses conditions de fonctionnement, c'est-à-dire température élevée ( $\sim 700^\circ\text{C}$ ) et pressions partielles en oxygène variables.

Concernant la cathode, aucun matériau ne semble répondre au cahier des charges de façon pleinement satisfaisante, toutefois les cobaltites de lanthane se distinguent par leurs

propriétés de conductivité mixte intéressantes et une bonne activité électro-catalytique. Un inconvénient demeure : LSC réagit avec YSZ, même à 700 °C. Néanmoins des solutions existent pour limiter la formation de phases isolantes néfastes pour le fonctionnement de la pile.

Deux directions principales sont envisagées :

- 1) l'amélioration du matériau,
- 2) l'optimisation de l'interface électrode/électrolyte.

Pour améliorer ses propriétés de conductivité ionique, la fabrication d'un composite est envisagée. De cette manière, une couche électro-active dans laquelle sont réunies simultanément de bonnes propriétés électro-catalytiques et de bonnes propriétés de conduction ionique et électronique est synthétisée.

En ce qui concerne la réactivité de LSC avec YSZ, l'insertion d'une couche intermédiaire peut remédier à l'apparition de phases isolantes à cette interface. Le matériau choisi doit bien sûr être compatible avec LSC et YSZ, et être un bon conducteur ionique pour permettre la diffusion des anions  $O^{2-}$  de la cathode vers l'électrolyte. Parmi, les différents matériaux étudiés la cérine dopée au gadolinium constitue un bon matériau.

### **1.2.2. Le matériau de cathode**

#### *i) Microstructure de la couche cathodique*

Précédemment, nous avons présenté les différentes compositions étudiées comme matériaux d'électrode. Basée sur cette étude bibliographique, nous avons choisi de travailler avec des cobaltites de lanthane car ces matériaux présentent de bonnes propriétés électro-catalytiques bien qu'ils réagissent avec YSZ, matériau d'électrolyte choisi. Cette réactivité peut-être limitée en contrôlant, en particulier, la microstructure de l'empilement par l'élaboration de couche composite ou la synthèse de couche fine à l'interface YSZ||cathode à base d'oxyde conducteur ionique. Néanmoins, avant de discuter des configurations d'électrode sur lesquelles nous avons choisi de travailler, nous souhaiterions discuter dans ce paragraphe, qu'outre la composition du matériau d'électrode, la microstructure de cette dernière affecte grandement ses propriétés électrochimiques. Par exemple, Virkar *et al.* [82][83] montrent que des cellules élémentaires construites à partir de matériaux de compositions équivalentes mais de microstructures différentes conduisaient à des densités de

puissance variant de  $1\text{W}/\text{cm}^2$  à  $2\text{W}/\text{cm}^2$ . Ces différences sont obtenues seulement en modifiant la microstructure de la cathode, en particulier par l'utilisation d'une structure « bicouches ». En effet, la cathode est composée d'une couche composite, LSM-YSZ d'épaisseur  $20\ \mu\text{m}$  et d'une couche électro-active, LSM d'épaisseur  $20 - 30\ \mu\text{m}$ . L'utilisation de ce type d'architecture permet de diminuer les résistances de polarisation et d'activation ainsi que la chute ohmique dans le matériau d'électrode. Par ailleurs, cette configuration a été mise en œuvre avec plusieurs matériaux électro-actifs et les résultats montrent des densités de puissance à  $800^\circ\text{C}$  sous  $0,7$  volts, comparables et élevées de l'ordre de  $2\ \text{W}/\text{cm}^2$ . Ces résultats mettent en évidence, qu'outre la composition chimique du matériau, la microstructure de l'empilement est un paramètre important. En d'autres termes, si le matériau présente des propriétés intrinsèques suffisantes basées sur les caractéristiques physico-chimiques précédemment décrites, et si sa microstructure est contrôlée, il est possible d'obtenir des performances électrochimiques importantes. Outre le choix de la composition du matériau, sa microstructure et son assemblage dans le dispositif complet sont donc des paramètres importants.

*Ainsi, nous avons choisi de travailler dans le cadre de ce travail avec une structure « bi-couches » côté cathodique. Notons que la difficulté sera d'estimer l'épaisseur de chacune de ces couches afin d'obtenir des propriétés électrochimiques optimales.*

Un autre point concernera la composition de la couche composite. Pour obtenir des propriétés optimales, la phase conductrice électronique doit représenter au moins  $33\%$  [84] du volume de la couche sans quoi les chemins de percolation pour la circulation des électrons ne seraient pas continus. Cette composition est étroitement liée aux méthodes de mise en forme et de synthèse envisagées.

Parallèlement, d'autres études ont montré que l'insertion de films minces ( $< 1\ \mu\text{m}$ ) conducteurs ioniques à base de cérine côté cathodique améliore les performances de ces systèmes électrochimiques [85][86]. L'oxyde de cérium dopé au gadolinium (CGO) a beaucoup été étudié à cause de sa conductivité ionique élevée dès  $600^\circ\text{C}$  ( $\sim 2.10^{-2}\ \text{S}/\text{cm}$  à  $600^\circ\text{C}$ ) [46][77][87][88][89][90][91][92]. Son coefficient de dilatation thermique, compris entre celui de YSZ et celui de LSC [46], en fait un bon candidat comme couche intermédiaire car sa présence réduit les contraintes mécaniques à l'interface. Dans la littérature, aucune réaction entre CGO et LSC n'est répertoriée [20]. Par contre, si les températures de mise en

forme sont élevées (1400°C pendant 4 heures), Tsoga *et al.* [91][93] ont mis en évidence la formation de phases secondaires à l'interface YSZ || CGO. Ces phases secondaires, identifiées comme l'oxyde  $Ce_{0,37}Zr_{0,38}Gd_{0,18}Y_{0,07}O_{1,87}$ , sont localisées dans la couche d'YSZ interfaciale et sont dues à la diffusion des cations  $Ce^{4+}$  et  $Gd^{3+}$  dans cette couche. Compte tenu de leur composition, la conduction ionique dans ces phases est inférieure à celles observées dans YSZ ou CGO. Parallèlement, à cause des coefficients de diffusion cationique différents, une porosité se forme dans la couche de CGO interfaciale. Ces phénomènes entraînent donc une modification structurale, microstructurale de l'interface qui à terme affecte les performances électrochimiques. Néanmoins, la formation de ces phases peut être évitée en mettant en œuvre des températures de mise en forme peu élevées, c'est-à-dire inférieures à 1200°C [91][92][93][94]. Ces résultats soulignent l'importance des méthodes de synthèse des matériaux et de mise en forme de la cellule élémentaire. Dans certains cas, elles peuvent entraîner des modifications structurales et/ou microstructurales, qui par la suite diminuent les performances électrochimiques du système ou accélère son vieillissement.

*Ces travaux soulignent qu'outre la composition de la cathode, sa microstructure influence les performances du système complet. Dans notre approche, nous travaillerons avec des matériaux connus et nous proposerons des architectures originales afin d'améliorer les performances du système complet, en optimisant seulement la microstructure cathodique. Pour réaliser cette étude, un point particulier de notre travail portera sur le choix des méthodes de synthèse des matériaux et des méthodes de mise en forme de la cellule élémentaire, anode/électrolyte/cathode.*

ii) *La cathode composite : voies de synthèse*

L'élaboration d'une électrode composite poreuse peut se faire de différentes manières :

- 1) soit par le « mélange » de deux matériaux,
- 2) soit par l'élaboration d'une cathode à gradient de composition,
- 3) soit par l'insertion d'un composé actif dans une matrice poreuse.

La première méthode a été étudiée, pour différentes compositions aussi bien pour l'optimisation de l'anode [95] que celle de la cathode [14][41][47][51][96]. Cette approche a également été explorée pour le développement d'électrolyte à double couche [93]. Par exemple pour un composite « LSM-YSZ », un mélange de poudres YSZ et LSC est déposé

sur l'électrolyte dense. Ce dépôt est réalisé soit par « spin-coating » ou « sérigraphie ». L'étape suivante, obligatoire, est un traitement thermique à haute température ( $\geq 1000^\circ\text{C}$ ) qui permet de créer les contacts entre YSZ de la cathode et YSZ de l'électrolyte afin de limiter les problèmes de transfert d'espèces chargées à l'interface et donc de diminuer la chute ohmique. Cette température de mise en forme élevée, mais nécessaire afin de limiter la chute ohmique, peut conduire à la formation de phases secondaires. Pour éviter la formation de phases secondaires, plusieurs solutions sont envisagées : *i*) la synthèse d'une couche intermédiaire et/ou *ii*) la mise en œuvre de méthode de synthèse dite « basse température ».

L'élaboration d'une cathode à gradient de composition a été étudiée dans la littérature pour préparer des électrodes composites [43][44][97]. Les couches se superposent dans un ordre qui permet une transition progressive d'un matériau pur à un autre : du matériau conducteur électronique à l'interface électrode/gaz vers un matériau conducteur ionique à l'interface électrode || électrolyte. Néanmoins, cette approche est compliquée et difficile à mettre en œuvre. Nous pouvons constater, en particulier, la difficulté à contrôler l'épaisseur de chacune des couches ainsi que la nécessité de plusieurs traitements thermiques puisque les couches sont déposées successivement.

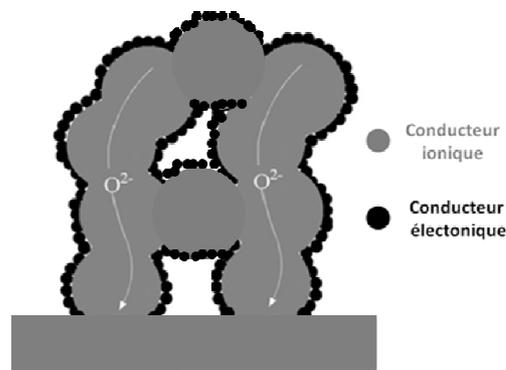
La troisième méthode de synthèse de cathode composite est plus récente, elle consiste à insérer un matériau électro-actif dans une matrice poreuse, conductrice d'anions,  $\text{O}^{2-}$ .

Cette imprégnation peut se faire par infiltration d'une solution de précurseurs de la phase électro-active [98][99][100][101][102][103]. Généralement, les sels des métaux de transition sont insérés dans la couche poreuse par capillarité. Un traitement thermique est ensuite réalisé pour éliminer les solvants et former la phase électrochimiquement active. Cette méthode permet d'introduire une grande quantité d'oxyde dans la matrice en répétant les étapes d'imprégnation et d'obtenir ainsi une distribution uniforme de particules dont la taille peut varier de quelques dizaines de nanomètres à quelques centaines de nanomètres, selon le traitement thermique appliqué. Dans cette approche, le choix du traitement thermique est donc un point clef. En effet, ce dernier doit être suffisant pour permettre la formation de la phase électro-active et pas trop élevé afin d'éviter une altération de la porosité de la couche.

Une autre voie d'imprégnation consiste à insérer directement dans les pores de la matrice poreuse des nanoparticules pré-formées de l'oxyde électro-actif [104][105]. Dans ce cas, les étapes de calcination des différents éléments constitutifs de la cathode sont indépendantes ce qui a pour avantage d'éviter la dégradation du volume poreux et la

formation de phases secondaires. De plus, cette méthode permet d'insérer des particules de taille nanométrique. C'est intéressant car des études récentes portant sur la modélisation de la microstructure des cathodes composites pour piles SOFC [106][107] montrent l'intérêt d'insérer des particules de taille nanométrique pour élargir la zone de réduction de l'oxygène afin d'améliorer les performances de la cellule.

Des trois modes de synthèse présentés, celle par infiltration de nanoparticules semble la plus intéressante. En effet, cette dernière fait intervenir peu d'étapes dans la synthèse du composite, réduit les risques de formation de phases isolantes et permet un élargissement de la zone de triple contact.



**Figure 1. 8. Schéma de la microstructure issue de l'infiltration de nanoparticules**

Dans cette configuration d'électrode, la porosité de la matrice ionique doit être suffisante pour permettre l'imprégnation et donc une bonne répartition des nano-particules dans la couche poreuse. Cette répartition doit être homogène afin de répartir les points de contact dans tout le volume de l'électrode. Les particules seront donc plutôt de taille nanométrique et non agrégées. De plus, une « certaine porosité » doit être maintenue après imprégnation pour assurer la diffusion de l'oxygène gazeux. Cette porosité doit donc être contrôlée et le choix de la méthode de synthèse pour préparer cette matrice conductrice poreuse aura toute son importance.

*Pour cette étude, nous avons choisi de travailler avec une couche poreuse d'oxyde de cérium dopé au gadolinium (CGO,  $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{2-\delta}$ ) dans laquelle seront dispersées des nanoparticules d'espèces électro-actives, LSC. Notre choix s'est orienté vers CGO plutôt que vers YSZ, parce qu'il présente de bonnes propriétés de conduction ionique, son coefficient de dilatation thermique est proche de celui de LSC et enfin, il ne présente aucune réactivité vis-à-vis de LSC. Nous avons également inséré une couche de CGO d'épaisseur contrôlée (~ 200*

*nm), entre l'électrolyte et la couche composite électrochimiquement active, afin de modifier l'interface YSZ //CGO–LSC. Cette configuration devrait faciliter les transferts de charges et conduire à des électrodes plus performantes.*

### **1.3. Les méthodes de synthèse**

#### **1.3.1. Elaboration de films minces**

Dans la littérature, plusieurs techniques de synthèse [108] sont répertoriées pour élaborer des films d'épaisseur et de porosité contrôlées. Ces méthodes peuvent être classées en trois catégories : les méthodes chimiques, les méthodes physiques et enfin les méthodes céramiques. Les méthodes céramiques conduisent généralement à la préparation de films d'épaisseur supérieure à 1  $\mu\text{m}$ . *Nous avons fait le choix de ne présenter ici que certains procédés physiques et chimiques qui concernent l'élaboration de couches à conduction ionique, type CGO.*

Pour la synthèse de films minces de CGO, sont donc utilisées des méthodes physiques comme *i*) l'ablation laser (PLD : *Pulsed Laser Deposition*) [109][110][111], *ii*) les techniques de dépôt en phase vapeur (PVD : *Physical Vapor Deposition*) [92][94], les méthodes chimiques telles que *i*) le dépôt chimique en phase vapeur (CVD : *Chemical Vapor Deposition*), *ii*) le dépôt par couche atomique (ALD : *Atomic Layer Deposition*) [112], *iii*) les procédés « sol–gel » (*dip–coating, spin–coating*) [113][114], *iv*) les procédés pyrosols (*Spray Pyrolysis*) [109][115].

**L'ablation laser (PLD : pulsed laser deposition)** consiste à diriger un faisceau laser sur une cible constituée du matériau à déposer. Sous l'effet du laser, de la matière va s'arracher et former un plasma. Cette matière viendra se déposer sur le substrat placé, généralement, en face de l'impact laser. Un traitement thermique est généralement nécessaire après le dépôt pour améliorer la cristallinité du film. Cette technique permet de réaliser des films denses, uniformes, sur de grandes surfaces. Néanmoins, cette technique est très directive et est difficilement utilisable sur des substrats d'architecture complexe.

**Les dépôts chimiques en phase vapeur (CVD)** consistent à provoquer une réaction entre des précurseurs en phase gazeuse. Les produits formés vont se déposer à la surface du substrat et former un dépôt solide. Fréquemment, les films obtenus sont denses, fins,

homogènes et présentant une bonne adhésion au substrat. Cette méthode permet de déposer des matériaux sous formes variées : monocristallins, polycristallins, amorphes, épitaxiés sur des substrats de formes diverses. Cependant des températures élevées sont nécessaires pour effectuer les dépôts et lors de la phase de refroidissement, d'importantes contraintes peuvent apparaître, en fonction des caractéristiques mécaniques du substrat et de la couche déposée, affectant l'homogénéité du film.

**Le dépôt par couche atomique (ALD)** est une technique comparable à la CVD mais dans laquelle le substrat est exposé successivement aux différents précurseurs chimiques afin d'obtenir des couches ultra-minces. L'avantage de cette technique est qu'elle permet de déposer des monocouches sur des surfaces présentant de très forts rapports d'aspect parce que la réaction CVD se déroule directement à la surface, sur une monocouche de gaz précurseurs adsorbés. Néanmoins, il est difficile d'effectuer des dépôts épais et poreux en utilisant cette méthode de synthèse.

**Les procédés « sol-gel »** mettent en œuvre des précurseurs liquides. Le dépôt est effectué sur un substrat par trempage-retrait (*dip-coating*) ou par enduction-centrifuge (*spin-coating*). Fréquemment, le réseau oxyde est généré par des réactions de polycondensation inorganiques qui sont thermiquement activées. Cette méthode permet de contrôler l'épaisseur et la porosité du film déposé via une optimisation des caractéristiques physico-chimiques du sol initial, des conditions de dépôt et du traitement thermique. De plus, elle peut être utilisée sur des substrats de forme, de nature et de dimensions variées.

La technique de dépôt par **pulvérisation-calcination (Spray Pyrolysis)** consiste à pulvériser à l'aide d'un atomiseur une solution contenant des sels métalliques (en milieu aqueux ou alcoolique) sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés de la solution et l'obtention d'un film d'oxyde métallique. Des films denses ou poreux peuvent ainsi être obtenus sur des substrats de grande surface et à des températures assez basses (<500°C). Un traitement thermique complémentaire est cependant nécessaire pour obtenir un dépôt bien cristallisé.

*Parmi ces méthodes de synthèse, le procédé « sol-gel » semble le plus facile à mettre en œuvre. En effet, les autres techniques imposent un équipement onéreux, une haute température de travail ou un travail sous vide. De plus, il est possible de contrôler la porosité de la couche. Nous avons donc choisi cette méthode pour réaliser nos couches cathodiques ;*

i) La voie « sol-gel »

La méthode « sol-gel » est un procédé de « chimie douce » en solution qui permet d'élaborer de nombreux composés inorganiques ou hybrides (organique/inorganique) de différentes structures (films minces, verres monolithiques, nanoparticules...).

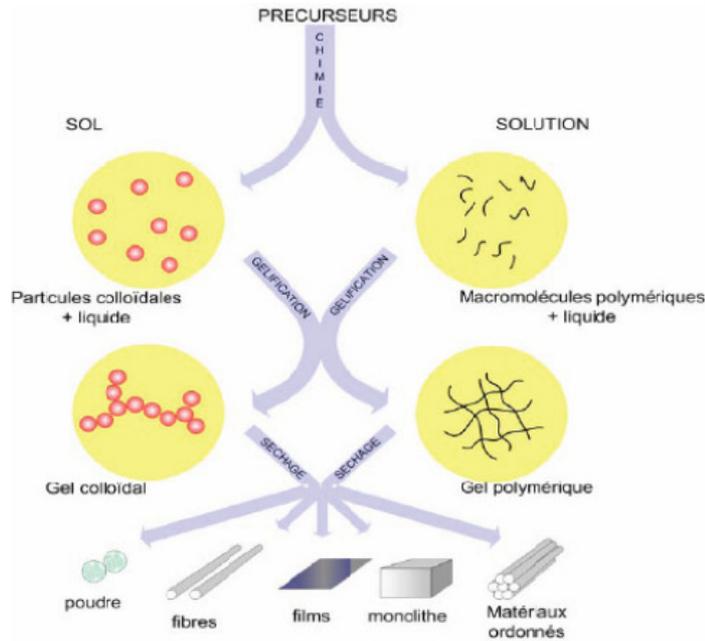


Figure 1. 9. Potentiel de la chimie « sol-gel »

Le terme de « chimie douce » est lié au fait que les réactions chimiques en solution ont lieu à température proche de l'ambiante. Pour l'élaboration d'oxydes métalliques, une solution est préparée à partir des précurseurs contenant les atomes métalliques du matériau souhaité, entourés de ligands organiques ou minéraux.

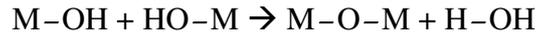
Les précurseurs utilisant des ligands minéraux sont généralement des sels inorganiques tels que des nitrates, des sulfates ou des chlorures.

Les précurseurs contenant un ligand organique les plus utilisés sont les alkoxydes métalliques de formule  $M(OR)_n$ , où M désigne un métal de valence n et OR est un groupement alkoxy. Ils sont solubilisés dans l'alcool ROH et par hydrolyse-condensation des colloïdes ou des polymères inorganiques sont formés. Cette polycondensation s'apparente à celle utilisée pour former des polymères organiques et peut se décrire en plusieurs étapes :

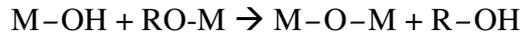
- une hydrolyse : l'ajout d'eau dans le milieu initie la réaction d'hydrolyse d'un groupement alkoxy via une réaction de substitution nucléophile qui entraîne la formation d'un groupement hydroxyle sur le monomère et l'élimination de l'alcool



- et des réactions de condensation qui s'opèrent
  - par oxolation, avec élimination d'une molécule d'eau :



- par alcoxolation, avec élimination d'une molécule d'alcool :



- par olation, lorsque la coordinence du métal n'est pas saturée :

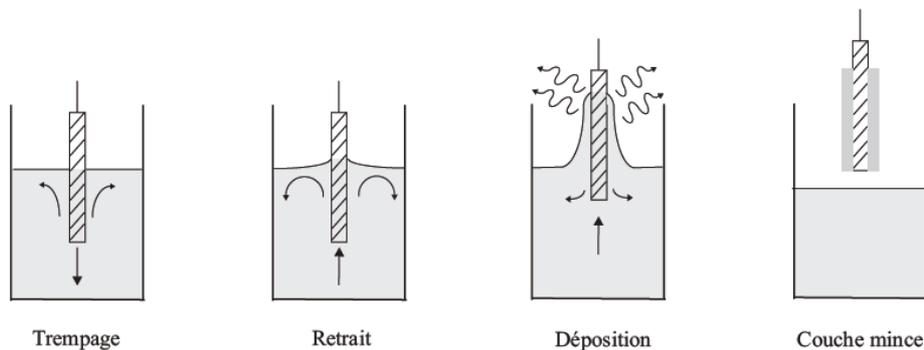


Ces réactions d'hydrolyse et de condensation sont compétitives et simultanées.

La diversité de mise en forme et le faible coût de mise en œuvre font de la voie « sol-gel » une méthode de synthèse attractive.

ii) *Procédé de dépôt : dip-coating*

La méthode utilisée pour réaliser le dépôt de la couche intermédiaire de CGO est appelée « dip-coating » (« trempage-retrait » en français). Elle consiste à immerger un substrat dans un sol puis à le retirer à vitesse contrôlée.



**Figure 1. 10. Les différentes étapes du dépôt par la méthode dite de trempage-retrait**

Lors du retrait, le liquide déposé sur le substrat évolue rapidement. Les précurseurs et les espèces hydrolysées sont concentrés à la surface du substrat par drainage et par

évaporation des solvants, ce qui augmente les cinétiques de polymérisation. Il se forme alors un réseau tridimensionnel de chaînes polymériques rempli de solvant ; ce dernier est ensuite éliminé par séchage. L'épaisseur du dépôt dépend de plusieurs paramètres relatifs au sol (viscosité, concentration, tension de surface), au substrat (rugosité, énergie de surface) et aux conditions du dépôt (vitesse de retrait, température, flux d'air). Cette technique conduit à des revêtements homogènes sur des substrats de géométries complexes, ce qui n'est pas envisageable pour d'autres méthodes de dépôts telles que le spin-coating, par exemple, qui ne se fait que sur un substrat plan.

*iii) Traitement thermique et microstructure*

Le séchage du dépôt commence dès l'étape de retrait avec le début de l'évaporation des solvants, en raison de la faible quantité de liquide déposé, et contribue à améliorer l'adhésion du film sur le substrat. Néanmoins, un traitement thermique complémentaire est généralement nécessaire. A basse température, il permet d'éliminer les résidus de solvant et à haute température il induit divers phénomènes tels que la cristallisation, la croissance cristalline et la densification du film. Cette étape de calcination doit faire l'objet d'un contrôle précis, en effet, le film subit d'importantes contraintes liées à son évolution structurale (retrait volumique, croissance cristalline...) qui peuvent conduire à la formation de fissures.

Si dans la plus part des cas, l'étape d'hydrolyse a principalement lieu dans le sol, pour la cérine en revanche, l'hydrolyse est activée thermiquement. Le traitement thermique est donc particulièrement important dans notre cas. La vitesse de montée en température est notamment une donnée influente puisque plus elle est faible, plus l'évolution du film sera progressive et moins les contraintes seront importantes.

*Néanmoins, cette méthode de synthèse conduit à la fabrication de films poreux dont l'épaisseur excède rarement 1  $\mu\text{m}$ . D'autres méthodes doivent être envisagées pour la préparation de films plus épais.*

### 1.3.2. Elaboration de films épais poreux

La matrice de CGO doit être un film épais (~10 µm) avec une porosité suffisamment abondante, large et interconnectée pour permettre l'imprégnation facile de nanoparticules de LSC. La méthode de synthèse doit donc permettre à la fois de réaliser des films épais et d'en contrôler la porosité.

#### *i) Synthèse de films épais*

Les méthodes classiques pour réaliser des films épais mettent souvent en jeu des poudres céramiques [108]. Le coulage en bande et la sérigraphie sont les plus utilisées pour réaliser des films dont les épaisseurs peuvent varier de quelques dizaines de microns à plus de 200 µm.

**Le coulage en bande (*tape printing*)** est une technique qui nécessite la réalisation d'une barbotine, c'est-à-dire d'une suspension de poudre céramique dans un milieu contenant des solvants organiques auxquels des agents dispersants, liants et épaississants sont ajoutés. Cette barbotine est ensuite déposée sur un support plat et c'est l'évaporation des solvants qui permet la formation d'une couche épaisse. Un contrôle des propriétés rhéologiques de la barbotine (viscosité, tension superficielle) est nécessaire pour maîtriser l'homogénéité et l'épaisseur du dépôt ainsi que sa reproductibilité. Plusieurs techniques sont utilisées pour réaliser le dépôt :

1) il est formé au cours du déplacement du substrat ; la barbotine est déposée par mouillage et capillarité (coulage par entrainement). La vitesse de déplacement détermine, dans ce cas, l'épaisseur de la couche.

2) le dépôt se forme lors du passage de la barbotine sous un couteau. La hauteur du couteau détermine, ici, l'épaisseur du dépôt.

Quelque soient les méthodes employées, la couche déposée est ensuite soumise à un traitement thermique qui selon la température mise en jeu, pourra éliminer les agents organiques et fritter la couche.

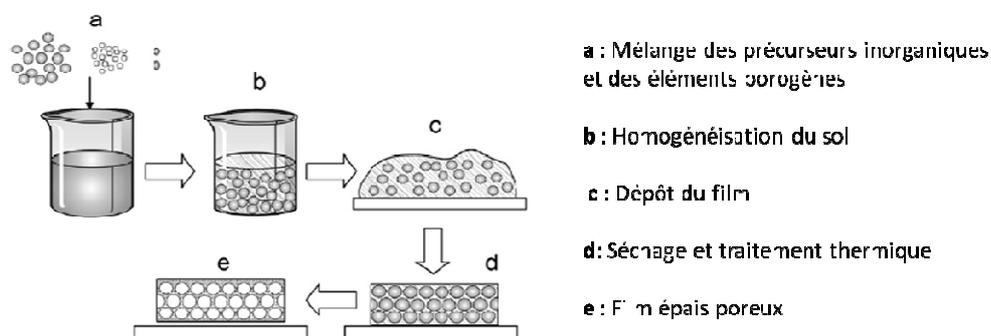
**La sérigraphie (*screen-printing*)** repose sur la préparation d'une pâte très visqueuse appelée « encre » composée d'un mélange de poudres céramiques très fines, de solvants et de liants organiques. Cette encre est pressée à travers un masque afin d'obtenir un film d'épaisseur contrôlé qui est ensuite séché puis recuit à haute température.

Ces deux méthodes permettent de réaliser des films d'épaisseur contrôlée c'est-à-dire de 10 à 15  $\mu\text{m}$ . Elles ont également pour avantage, un faible coût de production. Néanmoins, elles ne permettent pas de réaliser des dépôts sur des supports de géométries complexes et de contrôler le réseau poreux dans la couche formée. Cette dernière se crée par le départ des organiques au cours du traitement thermique. Ainsi, pour contrôler la porosité finale du dépôt effectué, nous avons préféré une autre technique d'élaboration qui est l'imprégnation de bille de latex.

ii) *L'imprégnation de billes de latex*

Des matériaux macroporeux ou à porosité hiérarchique (c'est-à-dire avec deux types de pores : des mésopores et des macropores, par exemple) ont été réalisés sous de nombreuses formes : poudre, feuillet, films minces, monolithes, particules...[116][117][118][119][120][120][121][122]. Les précurseurs utilisés pour créer les macropores sont généralement des billes de latex : de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) ou de polystyrène (PS).

Le principe de formation de ces matériaux repose sur l'encapsulation des billes organiques dans une matrice inorganique. Un traitement thermique permet ensuite de décomposer les billes organiques et de créer, ainsi, des macropores. Cette encapsulation peut se faire de différentes façons [123][124] comme par exemple en déposant sur un substrat une solution contenant les billes de latex et les précurseurs inorganiques (Figure 1.11) ou encore en imprégnant une couche poreuse formée par des billes de latex, d'une solution contenant les sels inorganiques (Figure 1.12).



**Figure 1. 11. Exemple de synthèse d'un film épais macroporeux [125]**

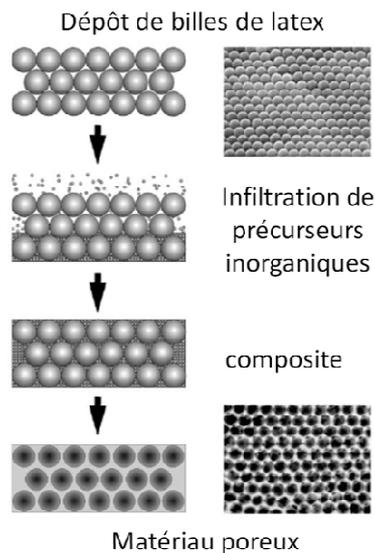
Dans ce dernier cas, les précurseurs inorganiques sont imprégnés dans les espaces vides créés par les billes de latex. La décomposition de la partie organique par traitement thermique laisse alors place à un réseau de macropores interconnectés.

L'imprégnation de billes de PMMA par des solutions de sels de cérium a été explorée dans la littérature et conduit à la formation de matériaux macroporeux [126][127]. Ces matériaux macroporeux se présentent, généralement, sous la forme de poudre.

Dans cette étude, nous avons choisi d'évaluer la possibilité de réaliser des films épais (~10  $\mu\text{m}$ ) par cette méthode, en la combinant à une solution « sol-gel ». Cette approche devrait permettre de synthétiser un matériau, qui présente une porosité hiérarchique. Plusieurs facteurs seront déterminants :

- 1) l'épaisseur et l'homogénéité du dépôt de billes de latex conditionnera l'épaisseur finale de la couche poreuse,
- 2) les conditions d'infiltration devront être telles que les précurseurs inorganiques occupent les « pores » entre les billes,
- 3) le traitement thermique : les couches d'oxydes d'épaisseur supérieure à 1  $\mu\text{m}$  se fissurent lors du séchage à cause de tensions internes. Ces dernières sont liées à l'importante quantité de matière déposée (décomposition des organiques, cristallisation, etc...), aux contraintes mécaniques du substrat (coefficient de dilatation thermique).

Le traitement thermique choisi devra donc tenir compte de toutes ces contraintes liées à la nature même de la solution (solvants, précurseurs organiques et inorganiques) et du substrat.



**Figure 1. 12. Synthèse de matériaux macroporeux par infiltration [123]**

### 1.3.3. Synthèse de nanaoparticules de LSC

En fonction de la méthode de synthèse choisie, la taille moyenne et la morphologie des nanoparticules pourront être contrôlées. Ces paramètres physico-chimiques vont influencer sur l'adsorption et la réduction de l'oxygène à la surface de la cathode. Il existe de nombreux modes de synthèse permettant d'obtenir des particules à structure pérovskite. Nous en présenterons quelques unes et nous les illustrerons par des exemples de formation de particules nanométriques non agglomérées qui nous paraissent significatives.

**La méthode par citrate-EDTA** : elle est réalisée à partir de nitrates métalliques en présence d'acide citrique et d'acide éthylène diamine tétra acétique (EDTA). Afin de réduire l'agglomération des particules, une petite quantité d'éthylène glycol est ajoutée. Le gel précurseur est ensuite réalisé en séchant la solution puis il est calciné à 900°C pendant 3h afin d'obtenir la phase pérovskite. La poudre obtenue présente des particules faiblement agglomérées d'environ 60 nm [128].

**La méthode Péchini** : les sels sont dissous dans de l'eau dans les proportions stoechiométriques requises, puis de l'éthylène glycol et de l'acide citrique sont ajoutés à la solution de cations métalliques. Après polymérisation puis séchage, le résidu est calciné à haute température pour obtenir la structure pérovskite. Après calcination à 800°C pendant 4h, Kim *et al.* obtiennent des poudres agrégées contenant des particules de taille comprise entre 100 à 500 nm [129]. Pour une température de calcination de 650°C pendant 4h, Wang *et al.* obtiennent des particules de plus petite taille, comprise entre 50 et 100 nm. Elles sont toutefois agglomérées [130]. Ces auteurs montrent l'influence du pH de la solution et de la température de calcination sur la taille des particules. Néanmoins, quelque soient les paramètres étudiés, les poudres obtenues sont agglomérées.

**La co-précipitation** : des sels métalliques, principalement des nitrates de métaux de transition (e.g. La, Sr et Co), sont dissous dans une solution aqueuse. Le pH de cette solution est, ensuite, ajusté par l'addition d'une solution ammoniacale, NH<sub>4</sub>OH. L'utilisation d'un oxydant puissant comme l'eau oxygénée, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, est également utilisée pour faciliter la co-précipitation des différents éléments sous la forme d'une poudre amorphe. Cette poudre est séchée puis calcinée à 600°C sous air. L'analyse par diffraction des rayons X met en évidence une phase mal cristallisée avec des nanoparticules de taille ~ 87 nm. La phase cristalline est

obtenue seulement après un traitement thermique à 900°C. Malheureusement, ce traitement a pour effet d'augmenter la taille des particules [131].

**La synthèse par combustion** : cette synthèse correspond à une réaction chimique entre un combustible, la glycine et un comburant, les sels métalliques de métaux de transition. Après avoir dissous les sels métalliques et la glycine dans l'eau, la solution est chauffée à 400°C sous air, pour amorcer la réaction d'auto-combustion. Bien que la température de l'enceinte ne soit que de 400°C, localement la température peut monter jusqu'à 1000°C pendant quelques minutes, selon les conditions opératoires (concentration en sels métalliques, le rapport molaire glycine/sels métalliques, etc...). Cet apport thermique est nécessaire pour former la phase pérovskite. Cependant, les poudres obtenues sont souvent mal cristallisées et des traitements thermiques à haute température avec des temps de palier élevés sont souvent nécessaires et la poudre obtenue est constituée de particules agglomérées [132].

Ces méthodes permettent, dans des conditions contrôlées, de synthétiser des particules de cobaltites de lanthane de taille  $\leq 100$  nm. Mais, ces particules sont souvent agglomérées et la taille des agglomérats est souvent  $> 500$  nm et parfois micronique.

Parce que ces méthodes conduisent à la formation de poudre agglomérée, nous nous sommes intéressés à une autre voie de synthèse pour la préparation de nanoparticules inorganiques de structure pérovskite : **le procédé polyol**. Cette méthode de synthèse est une méthode de préparation par « chimie douce » développée par F. Fievet *et al.* [133]. Ce procédé consiste à mettre en suspension dans un polyol liquide (le plus souvent un  $\alpha$ -diol) un précurseur du métal considéré (hydroxyde, acétate, oxyde,...) et à chauffer jusqu'à une température pouvant atteindre la température d'ébullition du polyol. L'intérêt des  $\alpha$ -diol/polyols est leur caractère à la fois polaire et réducteur et leur point d'ébullition élevé, qui leur permet de solubiliser un grand nombre de sels métalliques et de les réduire à une température ajustable dans un intervalle assez grand.

Les travaux antérieurs montrent que cette synthèse permet de produire des particules sphériques de taille contrôlable [134]. Mais, il est possible d'orienter la synthèse vers la formation de particules anisotropes, par l'addition de tensioactif. Ainsi des particules sous la forme de bâtonnets, cubes, d'étoiles ont pu être préparées [135]. Dans le cadre de ce travail, nous avons recherché à synthétiser en milieu polyol des nanoparticules sans avoir recours à des surfactants afin d'obtenir des surfaces propres.

Les résultats antérieurs montrent également que plusieurs oxydes métalliques ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ...) peuvent être ainsi synthétisés sous forme finement divisée à partir de mélange de précurseurs convenablement choisis, par réduction et précipitation. Les oxydes obtenus présentent des tailles nanométriques,  $\leq 50$  nm [134][135][136] ou  $\leq 10$  nm [137][138] selon les conditions opératoires.

Les réactions s'effectuent en solution. A condition de bien comprendre et maîtriser les mécanismes de nucléation et de croissance des particules en solution, il est possible d'obtenir des particules d'oxydes monodisperses de structure, de composition variées. L'intérêt de ce procédé réside dans le rôle multiple du polyol liquide. Il est à la fois le solvant des ions métalliques, le réducteur, le milieu de croissance des particules solides et dans certains cas un agent complexant des cations métalliques.

*Un axe de ce travail a consisté à préparer des oxydes à structure pérovskite, LSC, qui présentent des particules de taille  $\sim 10$  nm, monodisperses, non agglomérées. L'étude du mécanisme de synthèse possible sera discutée au chapitre 4 de cette thèse.*

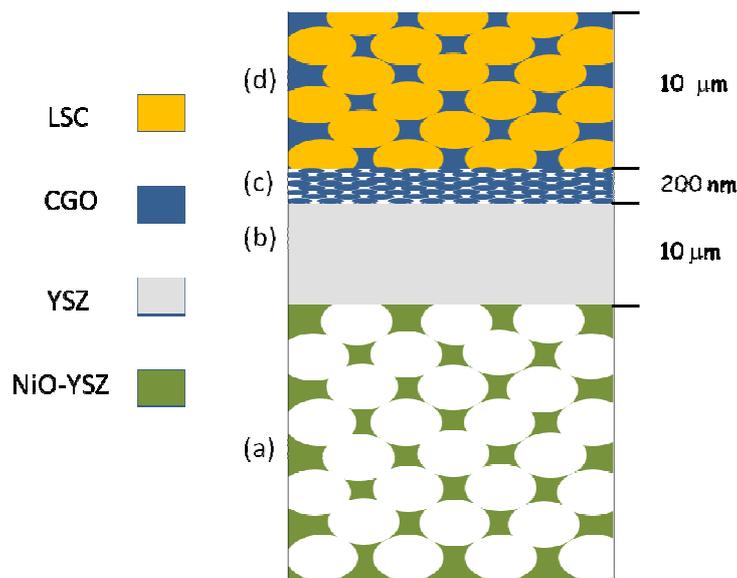
### **1.4. Conclusion du chapitre**

Nous venons de voir que l'abaissement de la température de fonctionnement des piles SOFC de  $1000$  °C vers  $600$  °C entraîne une augmentation de la résistivité de l'électrolyte et des surtensions aux électrodes. Les performances de la pile sont donc diminuées. Pour limiter les problèmes de surtension cathodique, il est nécessaire de développer des cathodes « bi-couches ».

Dans ce qui suit, nous allons synthétiser et étudier cette architecture d'électrode. De nombreuses méthodes autant physiques que chimiques ont été mises en œuvre pour préparer des couches cathodiques dans les IT-SOFC de microstructure et de structure contrôlées. Les synthèses chimiques présentent l'avantage d'être simples, souvent quantitatives et peu coûteuses. Les couches préparées dans cette étude ainsi que les poudres de nanoparticules de morphologie, de structures contrôlées feront appel à des réactions d'hydrolyse et de condensation. Ces dernières pourront être thermiquement activées et/ou pourront avoir lieu dans des milieux de synthèse originaux comme les liquides, polyols.

A partir des données recueillies dans la littérature nous avons choisi de synthétiser un matériau composite constitué d'un conducteur électronique et d'un conducteur ionique. Nous avons choisi la composition suivante : LSC–CGO. Notre choix s'est orienté vers ce couple de matériaux parce : *i*) ces matériaux sont compatibles entre eux d'un point de vue chimique et mécanique, *ii*) LSC présente une conductivité mixte intéressante et enfin *iii*) la conductivité ionique de CGO est importante aux températures envisagées.

Comparés aux résultats de la littérature, l'architecture de l'électrode proposée diffère. La couche composite sera obtenue par l'infiltration de nanoparticules de LSC, de taille ~10 nm dans une matrice de CGO à porosité hiérarchique. La forte porosité du support poreux et la taille réduite des particules infiltrées devraient permettre d'élargir la zone de réduction de l'oxygène, ce qui permettra de diminuer les surtensions cathodiques. La figure 1.13 présente le schéma de la pile complète que nous avons étudiée.



**Figure 1. 13. Schéma de la pile étudiée : (a) anode poreuse, (b) électrolyte dense, (c) couche d'interface cathodique, (d) cathode composite à architecture**

*Chapitre 2 :*

*Partie expérimentale*

---



Pour mener à bien le travail réalisé dans ce mémoire, différentes techniques ont été utilisées afin de caractériser les films mésostructurés ainsi que les interfaces d'électrodes mésoporeuses (structure, texture et morphologie). Cette partie présente la description des produits utilisés, des méthodes de caractérisation des films mésostructurés ainsi que le protocole employé pour leur synthèse. Les techniques d'analyse mises en œuvre dans cette étude sont généralement décrites. Pour finir, les différentes techniques électrochimiques utilisées dans le cadre de ce travail sont également présentées.

## **2.1. Les produits utilisés**

*Notons que l'ensemble des produits a été utilisé sans modifications préalables (purification, recristallisation...). Le matériel utilisé (verrerie, étuve, bains...) est présent dans tout laboratoire de chimie conventionnelle.*

### **2.1.1. Solvants, précurseurs inorganiques**

De l'éthanol absolu et du THF (tétrahydrofurane) fournis par Aldrich ont été utilisés comme solvants. A cause de sa grande miscibilité dans l'eau, il est difficile de conserver le THF sec, il a donc été stocké dans des flacons d'environ ~ 100 ml. Le produit stocké dans ces flacons a été consommé rapidement (quelques semaines à partir de la première utilisation) pour éviter une hydratation trop importante par contact avec l'air ambiant lors des ouvertures répétées. Cette hydratation non contrôlée modifie la quantité d'eau dans les sols et entraîne des changements au niveau des caractéristiques physico-chimiques des sols.

Les précurseurs inorganiques utilisés (tableau 2.1) sont des sels métalliques fournis par Aldrich ; les chlorures de cérium et de gadolinium hydratés.

Précurseur	Formule	Fournisseur	Pureté
chlorure de cérium	CeCl <sub>3</sub> . 7H <sub>2</sub> O	Aldrich	≥ 99,9 %
chlorure de gadolinium	GdCl <sub>3</sub> . 6H <sub>2</sub> O	Aldrich	99 %

**Tableau 2. 1. Précurseurs utilisés pour la synthèse de films de CGO**

### 2.1.2. Les copolymères à bloc

Les agents texturants sont des copolymères à bloc fournis par Polymer Source Inc. Ce sont tous des di-blocs, c'est-à-dire qu'ils sont formés d'une chaîne polymérique hydrophobe (1<sup>er</sup> bloc) et d'une autre hydrophile (2<sup>ème</sup> bloc). Chaque copolymère est nommé en fonction des deux homopolymères qui le constituent. Nous avons utilisé deux types de di-blocs : la chaîne hydrophile est constituée dans les deux cas du groupement, polyoxyéthylène (PEO), la chaîne hydrophobe est soit du polystyrène (PS) soit du polybutadiène (PB). Le premier type de copolymère à bloc sera noté, PS-*b*-PEO, et le deuxième, PB-*b*-PEO. Différentes compositions ont été utilisées ; c'est-à-dire des copolymères avec des longueurs de chaîne variables pour chaque homopolymère.

i) *Poly(styrene-b-polyethylene oxide) : PS-b-PEO*

La figure 2.1 présente la structure des PS-*b*-PEO utilisés et leurs caractéristiques sont regroupées dans le tableau 2.2.

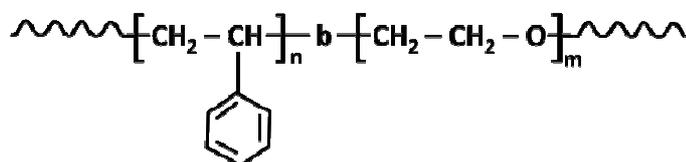


Figure 2. 1. Copolymère à bloc : PS-*b*-PEO

Produit	Mn (PS) (g/mol)	Mn (PEO) (g/mol)	% massique (PEO)
P4718-SEO	38000	102000	73 %
P4740-SEO	40000	45000	53 %

Tableau 2. 2. Caractéristiques des PS-*b*-PEO employés

Nous avons utilisé des PS-*b*-PEO avec des longueurs de chaînes différentes pour étudier l'influence de la longueur et de la nature de la chaîne sur la taille, la répartition des pores. Par la suite, nous avons principalement travaillé avec le P4740-SEO.

ii) Poly(butadiene-*b*-polyethylene oxide) : PB-*b*-PEO

Nous avons utilisés des PB-*b*-PEO présentant une 1,4-addition. La figure 2.2 en présente la structure et le tableau 2.3 en donne les compositions.

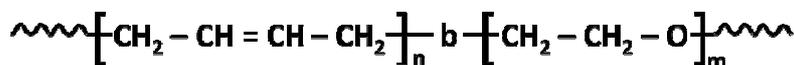


Figure 2. 2. Copolymère à bloc : PB-*b*-PEO

Produit	Mn (PB) (g/mol)	Mn (PEO) (g/mol)	% massique (PEO)
P1945C-BdEO	11800	61000	84 %
P2325-BdEO	32000	43500	58 %
P3902-BdEO	5500	30000	85 %
P4515-BdEO	11800	13500	53 %

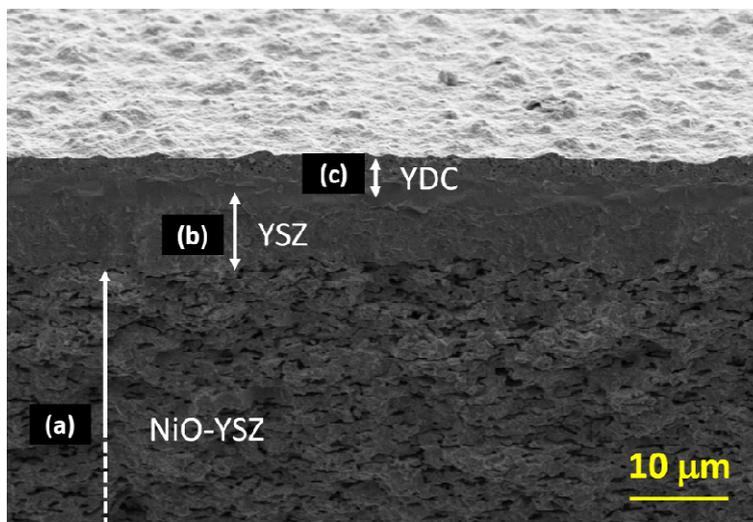
Tableau 2. 3. Caractéristiques des PB-*b*-PEO employés

### 2.1.3. Les substrats

Des wafers de silicium de dimensions (1cm x 3cm) ont été découpées, puis immergées dans de l'acide nitrique pendant 24h afin d'éliminer les dépôts organiques et d'augmenter le caractère hydrophile de la surface. Ces conditions sont nécessaires pour une meilleure tenue du dépôt. Ces substrats ont été utilisés, en particulier, pour les caractérisations par ellipsométrie (poro-ellipsométrie et thermo-ellipsométrie) qui nécessitent des surfaces parfaitement planes. Cependant, le coefficient de dilatation thermique de ce matériau ( $\alpha \sim 2,6.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) étant éloigné de celui de la cérite dopée au gadolinium ( $\alpha \sim 13.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), nous avons utilisé d'autres matériaux afin de réduire les contraintes mécaniques subies par les films au cours des traitements thermiques. Des plaques d'alumine  $\alpha$  ( $\alpha \sim 7.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , Good Fellow (Réf : LS331013/1 - 99,6% - 2 cm x 4 cm)) ont donc été utilisées. Aucun traitement n'a été effectué avant le dépôt des films de CGO.

Des substrats d'acier fournis par Good Fellow ont été utilisés pour réaliser des mesures d'impédance complexe sur les films mésostructurés. Pour réaliser les tests en pile complète,

des films de CGO mésoporeux ont été déposés sur des demi-cellules (réf. ASC4) de 60 mm de diamètre fournies par HC Stark (figure 2.3). Elles sont composées d'un support anodique poreux NiO/YSZ (475 – 575  $\mu\text{m}$ ) sur lequel est frittée une couche électrolyte dense YSZ (4 – 6  $\mu\text{m}$ ) surmontée d'une couche de cérine dopée à l'yttrium YDC (2 – 4  $\mu\text{m}$ ).



**Figure 2. 3. Cliché MEB d'une demi-cellule ASC4 composée d'un support anodique poreux (a), d'une couche dense électrolyte (b) et d'une couche protectrice YDC.**

## 2.2. Protocoles expérimentaux

Nous avons travaillé dans un premier temps avec le PS-*b*-PEO. Puis, dans le but de nous affranchir de l'usage du THF, nécessaire en raison de la présence du bloc polystyrène, et en prévision de l'utilisation de poly(méthacrylate de méthyle) (voir chapitre 3) comme agent structurant, nous avons adapté le protocole expérimental précédent à l'utilisation du PB-*b*-PEO. Pour tous les sols étudiés, la concentration en sels métalliques, notée  $C_{\text{sels}}$  inorganiques est de 0,25 mol/l et la concentration en tensio-actif, notée  $C_{\text{tensio-actif}}$  est  $1,5 \cdot 10^{-4}$  mol/l. Le protocole utilisé pour la synthèse des sols est décrit ci-dessous.

### **2.2.1. Avec le PS-*b*-PEO**

Deux solutions ont été préparées : la première, notée A, contient le tensio-actif, le PS-*b*-PEO et la seconde, notée B, contient les précurseurs inorganiques.

(A) : le tensio-actif (PS-*b*-PEO) est dissous dans le THF (2,2 g). Pour accélérer le processus, la solution est chauffée dans une étuve à 70°C pendant une minute puis

refroidie ; le mélange est ensuite agité à température ambiante pendant environ une heure.

(B) : les chlorures de cérium et de gadolinium sont dissous dans un mélange hydro-alcoolique (eau :  $V = 0,75$  ml ; éthanol :  $V = 4,5$  ml). Pour parfaire cette dissolution, le mélange est laissé sous agitation pendant une heure, à température ambiante.

La solution (A) est ensuite mélangée à la solution (B) pour former le sol 1.

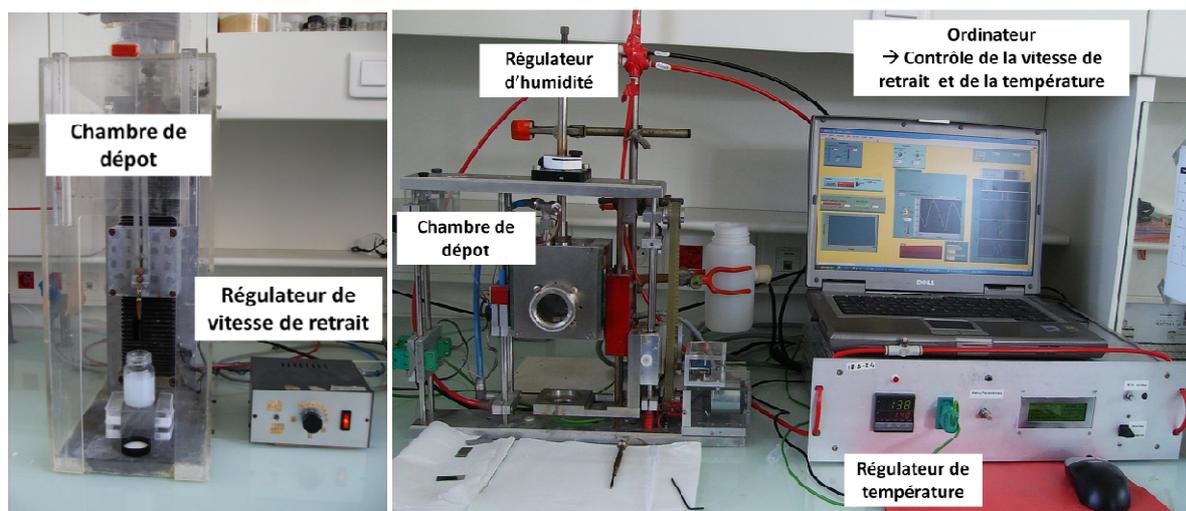
### **2.2.2. Avec le PB-*b*-PEO**

Comme précédemment, deux solutions sont préparées : i) la première (A') contient le tensio-actif, PB-*b*-PEO dans un mélange hydro-alcoolique (eau :  $V = 0,50$  ml ; éthanol :  $V = 4$  ml) ; ii) la seconde (B') contient les précurseurs inorganiques dissous dans l'éthanol ( $V = 3,5$  ml). Après agitation pendant une heure à température ambiante, les deux solutions sont mélangées pour former le sol 2.

Dans les conditions de synthèse décrites précédemment (sol 1 et sol 2), les micelles se forment dans la solution. Ces dernières s'organisent à la surface du substrat lors du dépôt par la méthode dite trempage-retrait.

### **2.2.3. Dépôts de films par la méthode dite de trempage-retrait**

Nous avons choisi la méthode de dépôt par trempage-retrait (dip-coating) à cause de sa facilité de mise en œuvre. De plus, l'optimisation des paramètres expérimentaux permet de contrôler la quantité de sol déposée et *in-fine* l'épaisseur des films. Nous avons utilisé des « dip-coater », *faits maison*, constitués d'un moteur pas à pas qui permet de contrôler la vitesse de retrait (figure 2.4). Dans ces dispositifs expérimentaux, un contrôle de l'humidité et de la température dans la chambre de travail est également possible.



**Figure 2.4. Photos des Dip-coater utilisés**

Après une homogénéisation pendant 24h du sol à température ambiante, nous effectuons un 1<sup>er</sup> dépôt. Cette étape d'homogénéisation est nécessaire de façon à obtenir des films homogènes d'épaisseur contrôlée. En effet, les films réalisés après seulement quelques heures d'agitation (< 6 h) sont inhomogènes en épaisseur et ne présentent pas une qualité optique suffisante.

De façon générale, les sols préparés sont conservés à température ambiante et évoluent peu au cours du temps. Néanmoins, nous constatons au cours du temps une légère augmentation de la viscosité due à l'évaporation des solvants. L'utilisation de ces sols vieillissants conduit à des films qui présentent une dispersion dans la taille des pores et dans certains cas à des inhomogénéités. Le vieillissement des sols entraîne une modification des rapports molaires entre les différents constituants, ce qui influence directement la taille des micelles en solution.

*Dans un souci de reproductibilité, nous avons utilisé des sols vieillissants de moins de deux semaines.*

Les appareils de dépôt utilisés permettent de contrôler la température et l'humidité dans la chambre. Nous avons fait varier ces paramètres autour de la température ambiante (entre 18 et 25 °C) pour un même bloc copolymère et nous avons défini les conditions opératoires qui conduisent à des films d'épaisseur homogène et de microstructure contrôlée.

*Pour nous affranchir des contraintes de réglage de l'appareil et d'attente avant manipulation, nous avons choisi d'effectuer nos dépôts dans les conditions ambiantes (~25°C) de température et sous des taux d'humidité faibles (RH <10%).*

### **2.3. Techniques de caractérisation utilisées**

#### **2.3.1. Diffusion Dynamique de la Lumière (DLS : Dynamic Light Scattering)**

La caractérisation d'objets à l'échelle nanométrique est très délicate et nécessite l'utilisation de méthodes adaptées. La plus couramment utilisée est la technique de diffusion de la lumière. En effet, la Diffusion Dynamique de la Lumière (DLS) permet de visualiser de façon concrète le milieu. Elle permet, entre autre, de déterminer la taille des particules en suspension dans un solvant. Plus précisément, le rayon hydrodynamique de ces particules est déterminé en tenant compte de leur forme et de leur couche d'hydratation. La détection se fait dans une gamme qui varie de la dizaine de nanomètres à quelques micromètres.

Les particules en solution sont soumises à une diffusion constante en raison des fluctuations thermiques dans la solution. Ce phénomène de diffusion, appelé « mouvement Brownien » est d'autant plus grand que les particules sont petites et est caractérisé par le coefficient de diffusion,  $D$ . Pour une particule de rayon hydrodynamique,  $R$ , le coefficient de diffusion est donné par la formule de Stokes–Einstein :

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R}$$

où  $k$  est la constante de Boltzmann,  $T$  la température et  $\eta$  la viscosité du solvant.

Lors d'une analyse par DLS, les fluctuations d'intensité de la lumière émise par les particules en solution sont suivies en fonction du temps. Plus les particules sont petites, plus elles se déplacent rapidement et plus l'intensité de la lumière émise fluctue. Cette intensité diffusée dépend de la distance moyenne parcourue par les particules entre deux instants successifs  $t$  et  $(t + \tau)$ . Les fluctuations de l'intensité lumineuse avec le temps sont mesurées par la fonction de corrélation en intensité,  $G$ , qui s'écrit, pour une suspension de particules sphériques, monodisperses :

$$G = I_0 \exp(-Dq^2\tau)$$

où  $q$  est la norme du vecteur de diffusion.

A partir de la mesure de  $G$ , le coefficient de diffusion  $D$  est évalué puis, grâce à la relation de Stokes–Einstein, le diamètre hydrodynamique des particules est déterminé.

Les mesures ont été réalisées sur un ZetaSizer Nanno-ZS90, de marque Malvern Instruments, muni d'un laser à 663 nm et d'une photodiode Avalanche. L'instrument est piloté par le logiciel ZetaSizer. La solution est placée dans une cuvette en plastique ou en verre si elle contient du THF. Sa température est stabilisée à 25°C pendant 120 secondes avant analyse. Cette dernière consiste à effectuer successivement trois mesures. Chacune de ces mesures correspond à une quinzaine d'acquisitions de 10 secondes. La modélisation des corrélations en intensité est réalisée automatiquement par le logiciel qui trace la fonction  $G$  et permet d'obtenir une taille moyenne des micelles en solution.

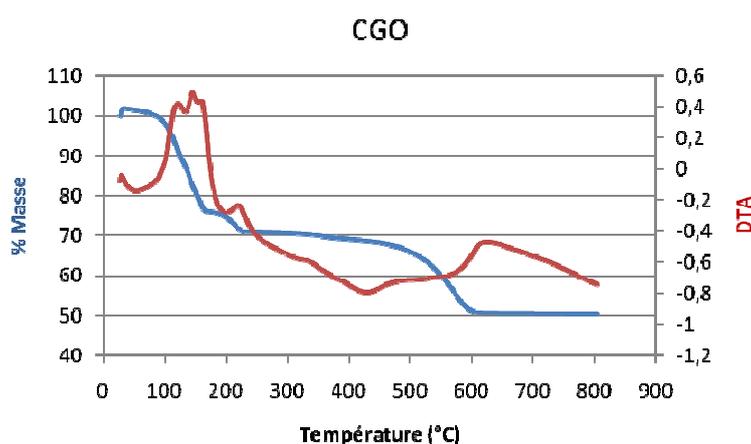
### **2.3.2. Etude du comportement thermique des solutions hybrides initiales**

Une étude par ATD–ATG (Analyse Thermique Différentielle – Analyse Thermogravimétrique) a été menée sur le sol initial et sur ses différents constituants. L'ATG fournit des informations sur les températures des phénomènes physiques, chimiques ou physico–chimiques et les variations de masse qu'ils engendrent avec une grande précision mais ne permet pas l'observation de réactions n'entraînant pas de variations massiques. L'ATD apporte des informations sur les réactions de l'échantillon avec l'environnement, ainsi que sur les transformations structurales. Elle détecte les transformations exothermique et endothermique. Cette étude préliminaire, sur poudre a été réalisée de manière à étudier la décomposition thermique des éléments qui constituent notre sol initial. Bien que ces informations soient obtenues sur des poudres, elles serviront de base à l'interprétation des résultats obtenus directement sur films par des techniques originales « in-situ » comme l'ellipsométrie thermique.

Les copolymères ont été analysés pour déterminer les températures de décomposition des différents blocs : PS, PB et PEO. Une solution a été préparée avec les précurseurs de cérium et de gadolinium dissous dans un mélange hydro–alcoolique. Cette solution a été séchée à l'étuve à 70°C pendant 72 h de manière à éliminer les solvants et obtenir une poudre. La décomposition thermique de cette poudre a ensuite été analysée par ATG–ATD pour déterminer la température de cristallisation de CGO. Ce protocole a été répété plusieurs fois en intégrant les blocs copolymères, c'est-à-dire le PS–*b*–PEO et le PB–*b*–PEO.

L'appareil utilisé est un STA 409 de marque NETZSCH. Il est composé *i)* d'une enceinte étanche permettant de contrôler l'atmosphère, *ii)* d'un four, *iii)* d'un thermocouple pour mesurer et contrôler la température durant l'analyse, *iv)* d'une microbalance pour détecter les variations de masse de l'échantillon, *v)* d'un ordinateur qui contrôle et enregistre l'ensemble des données. Les mesures ont été effectuées, sous flux d'air ( $60 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ), sur des échantillons de masse initiale  $\sim 20 \text{ mg}$ , avec une température initiale de  $25^\circ\text{C}$ , une rampe de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  et une température finale de  $800^\circ\text{C}$ .

Le thermogramme représentatif de la décomposition thermique du sol de CGO seul calciné à  $70^\circ\text{C}$  est reporté sur la figure 2.5 et les différents phénomènes thermiques sont reportés dans le tableau 2.4. La première perte de masse observée, correspondant à un pic endothermique, peut être associée à l'élimination simultanée d'eau (dont la quantité initiale est principalement liée à la nature des précurseurs inorganiques utilisés) et des solvants de synthèse. Un pic endothermique entre  $160$  et  $220^\circ\text{C}$ , accompagné d'une perte de masse de  $5,5\%$  est observé et est suivi par un large pic endothermique. Cette dernière étape s'accompagne d'une faible perte de masse ( $1,6 \%$ ). A ce stade, il reste probablement des espèces carbonatées qui se décomposent entre  $355$  et  $600^\circ\text{C}$  pour donner lieu à la formation de l'oxyde de cérium. Cette étape s'accompagne d'un pic endothermique puis exothermique. Le premier correspond à la décomposition des espèces carbonatées alors que le deuxième correspond à la cristallisation de l'oxyde de cérium.

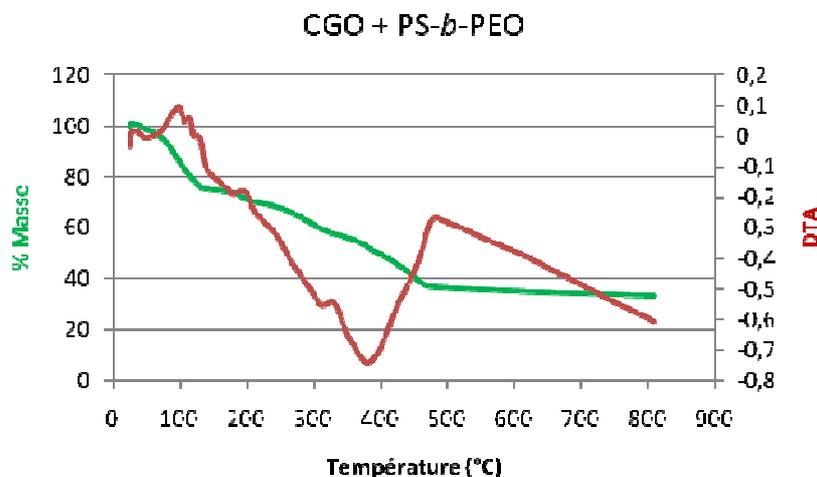


**Figure 2.5.** ATD/ATG sous air du précurseur « CGO » issu de la décomposition du sol initial ne contenant que les précurseurs inorganiques

Températures (°C)	25 – 160	160 – 220	220 – 355	355 – 600	600 – 800
Perte de masse (%)	23	5,5	1,6	19	1,3

**Tableau 2. 4. Phénomènes thermiques observés pour le précurseur de CGO précédemment analysé en fonction de la température**

Dans le cas où le bloc copolymère est ajouté au sol précédent, nous constatons que les thermogrammes obtenus sont plus complexes (Figure 2.6 et tableau 2.5). Nous observons, en particulier, que la perte de masse entre 125 et 460°C, est complexe car plusieurs pics endothermiques apparaissent sur la courbe ATD. Par ailleurs, cette étape s’accompagne d’une forte perte de masse, environ 40%. Une étude préliminaire concernant la décomposition thermique des bloc-copolymères met en évidence, dans ce domaine de température la décomposition des blocs PEO et PS. Ainsi, cette étape correspond simultanément à la décomposition des blocs organiques du bloc copolymère mais aussi à la cristallisation du précurseur de CGO. Notons que pour conserver une certaine porosité, cette dernière étape doit se faire entre la décomposition du bloc PEO et du PS.

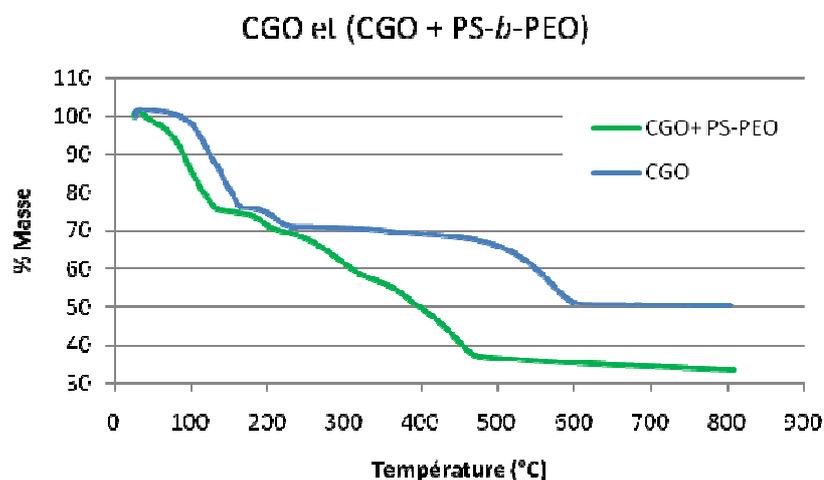


**Figure 2. 6. ATD/ATG sous air de « CGO + PS-b-PEO » issu de la décomposition du sol 1**

Températures (°C)	25 – 125	125 – 200	200 – 315	315 – 385	385 – 460	460 – 800
Perte de masse (%)	22,5	5,2	12,7	7	13,1	5,1

**Tableau 2. 5. Phénomènes thermiques observés pour « GCO + PS-b-PEO » en fonction de la température**

Pour mieux comprendre les différents phénomènes thermiques observés, nous avons comparé les courbes ATG des deux résultats précédents (figure 2.7).



**Figure 2. 7. Comparaison des courbes ATG de « CGO + PS-*b*-PEO » et de « CGO »**

Nous constatons que les deux premières pertes de masses sont comparables pour les deux échantillons, environ 28 % au total. Ces étapes correspondent certainement à la déshydratation et à l'élimination des solvants résiduels. Nous constatons que la présence du PS-*b*-PEO accélère le processus de cristallisation puisqu'aucune perte de masse n'est observée après 460°C pour l'échantillon contenant le bloc copolymère alors que pour l'échantillon « CGO », elle n'a lieu que vers 600°C. Entre 200 et 460°C le mélange CGO/PS-PEO subit trois pertes de masses de 12,7 - 7 et 13,1 %. La décomposition des deux blocs organiques ainsi que la cristallisation du CGO a lieu dans cette gamme de température. Le PEO est le premier à se décomposer, vers 200°C. Un changement de pente est visible vers 315°C qui laisse supposer que la cristallisation du CGO s'opère. Un autre changement de pente est observé vers 460°C, correspondant certainement à la décomposition du bloc PS. Néanmoins, la température de début de cristallisation ne peut pas être clairement définie.

Il est probable que les fenêtres de températures correspondant aux trois phénomènes (décomposition du PEO, dégradation du PS et cristallisation du CGO) se superposent.

Les analyses menées sur le sol 2 contenant le PB-*b*-PEO sont comparables et présentées en annexe.

### 2.3.3. Etude du comportement thermique des films mésostructurés : l'ellipsométrie thermique ou thermo-ellipsométrie

L'analyse par thermo-ellipsométrie est une méthode de caractérisation « in-situ » qui permet de suivre l'évolution de la microstructure (épaisseur, porosité) d'un film mince au cours du traitement thermique, par la mesure de l'état de polarisation de la lumière et l'intensité du rayonnement réfléchi. Cette méthode d'analyse présente l'avantage d'être simple et rapide à mettre en œuvre, d'être non destructive et de permettre des suivis *in-situ* et en temps réel. De plus, elle est applicable à une très large gamme d'échantillons, à condition que ces derniers présentent une qualité optique suffisante.

#### i) Ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie est une technique de caractérisation de surface qui repose sur l'analyse du changement d'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane. Quand un faisceau incident atteint la surface d'un échantillon plan, une partie est réfléchi et l'autre est transmise (réfractée) (figure 2.8), ce qui modifie son état de polarisation. De ce principe découle une très grande sensibilité de la mesure.

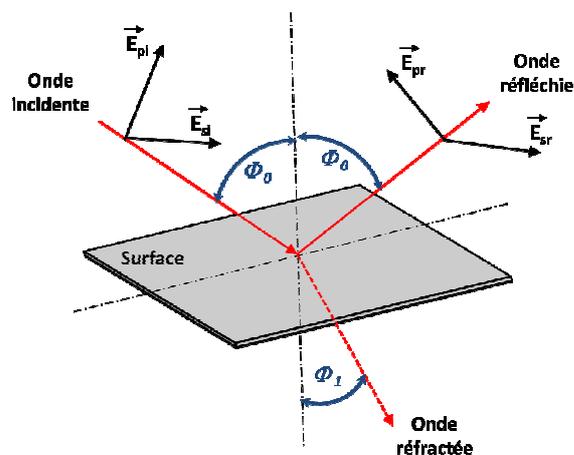


Figure 2. 8. Réflexion et réfraction d'une onde plane sur une surface plane

$E_{pi}$ ,  $E_{si}$ ,  $E_{pr}$ ,  $E_{sr}$ , sont les composantes parallèles et perpendiculaires des faisceaux incidents et réfléchis.  $\phi_0$  et  $\phi_1$  sont les angles que forment les faisceaux incidents, réfléchis et réfractés avec la normale à la surface.

Après réflexion sur la surface, la polarisation du faisceau devient elliptique. Ce changement de polarisation est caractérisé par les paramètres  $\psi$  et  $\Delta$ , appelés angles ellipsométriques, qui sont spécifiques à la surface étudiée. Les deux paramètres  $\psi$  et  $\Delta$  sont mesurés lors de l'analyse ellipsométrique et permettent de déterminer l'indice de réfraction,  $n$ , et l'épaisseur,  $e$ , de l'échantillon.

Les analyses ellipsométriques dans cette étude sont réalisées avec un ellipsomètre spectroscopique UV-visible à angle variable de marque Wollman (M-2000U, EC-4000). Il est couplé au logiciel de traitement de données WVASE 32. Les mesures sont effectuées à température ambiante, avec un angle d'incidence de  $70^\circ$  et dans une gamme de longueur d'onde 400 – 1000 nm.

Le calcul des paramètres ellipsométriques s'effectue à l'aide du produit matriciel décrivant la propagation de la lumière dans le système étudié : air ambiant, film mince et substrat. Il est nécessaire d'émettre un certain nombre d'hypothèses de départ quant aux profils d'indice de réfraction et de coefficient d'absorption ainsi que sur les valeurs d'épaisseur du revêtement à analyser (les paramètres du substrat étant connu, ici il s'agit du wafer de silicium). Ces paramètres de départ sont alors ajustés de manière à minimiser l'écart avec la mesure. Tous les films observés sont donc déposés sur le même type de substrat.

Les profils d'indices de réfraction et de coefficient d'absorption sont décrits pour les matériaux étudiés ici par une loi de CAUCHY. A chaque mesure, un calcul de l'erreur relative noté MSE (Mean Squared Error) est également réalisé. Il permet de quantifier la cohérence entre l'estimation faite par le modèle choisi en début d'analyse et la valeur expérimentale de l'unité observée (épaisseur et indice de réfraction). Nous avons estimé qu'un  $MSE < 15$  correspondait à un bon accord entre valeur théorique et valeur expérimentale. Notons que les modèles peuvent être complétés par d'autres paramètres comprenant des mélanges, des gradients de propriété, de la rugosité, de la porosité, des pics d'absorption et des interfaces.

ii) *L'ellipsométrie thermique*

Pour permettre l'étude des couches minces au cours de leur chauffage, le LCMCP a développé un dispositif de mesure couplant une mesure d'ellipsométrie spectroscopique à un dispositif de chauffe. Ici, les modifications de la microstructure et de la structure du revêtement sont obtenues par la mesure du changement des propriétés optiques (indices de réfraction) du matériau. La précision de la mesure reste correcte, puisque la mesure ellipsométrique est effectuée en quelques secondes, temps inférieur à la modification de la température de l'échantillon. Cette technique a été utilisée afin d'identifier les processus chimiques thermiquement activés tels que la décomposition des agents structurants et la cristallisation du réseau inorganique.

Pour réaliser le montage de thermo-ellipsométrie, l'ellipsomètre est équipé d'une plateforme chauffante contrôlée par un régulateur de température. Après avoir choisi le traitement thermique désiré, l'analyse est réalisée. L'évolution de la température et l'enregistrement des données sont contrôlés automatiquement par ordinateur.

Cet ellipsomètre thermique mesure l'évolution des propriétés optiques et de l'épaisseur d'un matériau au cours d'un cycle thermique où la température de l'échantillon est progressivement augmentée puis diminuée. L'atmosphère utilisée est l'air. Pour effectuer une analyse, un film est déposé sur un substrat de silicium avec une vitesse de retrait de 3 mm/s, puis placé directement dans la cellule de l'ellipsomètre dont la température a préalablement été réglée à 70°C. Nous avons estimé cette température initiale afin d'assurer une tenue mécanique du film suffisante. En effet, pour des analyses faites avec une température de départ  $T < 70^\circ\text{C}$  le film a tendance à perdre ses propriétés optiques ce qui rend l'analyse par ellipsométrie difficile. Puis, les mesures sont effectuées en augmentant la température avec une rampe de 10°C par minute. Les données recueillies à l'aide du logiciel WVASE sont des données brutes dont l'exploitation consiste à tracer et à interpréter les spectres de variation de l'indice  $n$  et  $e$  avec la température.

#### **2.3.4. Caractérisation de la porosité des films par l'ellipsométrie porosimétrique**

Les films mésostructurés se caractérisent avant tout par l'étendue du volume poreux. Ce volume dépend soit de la taille des particules des parois inorganiques, soit de la taille des pores et de leur connectivité, ou des deux phénomènes à la fois. Afin de déterminer cette

grandeur, des mesures par poro-ellipsométrie ou ellipsométrie porosimétrie peuvent être réalisées. Comme dans le cas de l'analyse BET, l'allure des isothermes d'adsorption permet de révéler les caractéristiques texturales du film mince.

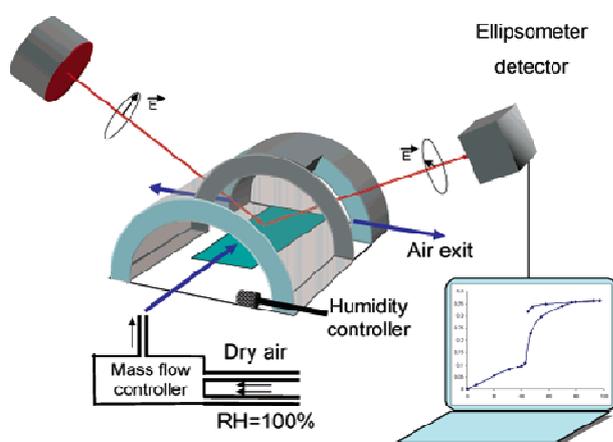
L'avantage principal de cette technique, en comparaison avec d'autres méthodes, est son caractère non destructif qui permet une caractérisation directe de la porosité (taille, forme des pores, volume poreux) dans les films minces. Cette technique consiste à coupler une mesure d'ellipsométrie spectroscopique à un système d'adsorption. Si le dispositif expérimental est inspiré des dispositifs d'adsorption classiques, la quantité adsorbée au cours de l'expérience n'est plus obtenue par une pesée ou par la mesure d'un différentiel de pression, mais par le changement des propriétés optiques (indice de réfraction du matériau). Ainsi, la précision de la mesure est bonne même pour des quantités de matière très faible ; des couches d'une épaisseur aussi faible que 10 nm peuvent être ainsi caractérisées. Combiné à la taille du faisceau optique (environ 1 mm<sup>2</sup>), un volume de 10<sup>-8</sup> cm<sup>3</sup> de matériau peut être analysé.

Le porosimètre ellipsomètre atmosphérique (EEP) mesure l'évolution des propriétés optiques et de l'épaisseur du film poreux au cours d'un cycle où l'humidité relative (RH% au voisinage de l'échantillon est progressivement augmentée puis diminuée. L'adsorbable (le composé utilisé pour réaliser l'adsorption au sein du matériau poreux) est l'eau, ce qui permet d'effectuer la mesure à température ambiante. Un cycle d'adsorption/désorption est réalisé sur l'échantillon en effectuant une augmentation progressive de l'humidité relative de 0 à 100% puis une diminution progressive jusqu'à RH = 0%. A partir des isothermes d'adsorption en indice et en épaisseur, les caractéristiques physico-chimiques du film telles que la distribution en taille de pores, le volume poreux peuvent être déterminées à partir de l'équation de Kelvin. L'isotherme en indice est immédiatement traduite en une isotherme d'adsorption « classique ». Il faut noter qu'au cours de cette étape aucune hypothèse quant à l'indice (et donc à la densité) du matériau poreux n'est nécessaire.

La mesure d'ellipsométrie spectroscopique permet également de déterminer la variation d'épaisseur des couches au cours de l'adsorption (isotherme en épaisseur). Cette variation d'épaisseur est interprétée comme un effet des forces capillaires sur le squelette du matériau poreux et donne accès au Module de Young des couches.

Le dispositif expérimental est simple et comprend :

- l'ellipsomètre spectroscopique,
- une cellule de mesure à température ambiante, alimentée par un flux d'air ( $2,5 \text{ l.min}^{-1}$ ) d'humidité contrôlée,
- un contrôleur de flux qui permet d'insuffler l'air dans la cellule,
- un ordinateur doté du logiciel V.A.S.E. qui permet de lancer les mesures, de contrôler l'humidité dans la cellule et d'analyser les données recueillies.



**Figure 2. 9. Schéma du montage de Poro-ellipsométrie**

Avant d'effectuer une mesure sur un film, ce dernier est « nettoyé ». Pour cela, il est soumis à un flux d'air dont on augmente rapidement l'humidité jusqu'à un  $RH > 95\%$  puis on redescend à  $RH < 3\%$ . Cette étape consiste à éliminer les impuretés et l'eau physisorbée à la surface et dans les pores du film.

Cette technique, bien que très intéressante, possède un certain nombre de limitations. En effet, le film mésostructuré possède une microstructure complexe engendrant des résultats très différents. Un pore peut être en effet pris en compte lors de l'analyse suivant son degré d'accessibilité et sa taille. On pourra ainsi déterminer grâce à cette méthode uniquement les pores ouverts et de diamètre compris entre 1 et 20 nm.

Précédemment, il a été montré que les parois inorganiques possèdent une structure microporeuse dont une grande partie des pores ne peut être atteinte lors de la réalisation d'isothermes d'adsorption. Cette technique est donc entachée d'une incertitude et les résultats

doivent être considérés avec précaution. Cependant, notre objectif étant d'évaluer le volume poreux de l'électrode, nous cherchons principalement à définir les pores accessibles au gaz.

### **2.3.5. Caractérisation microstructurale des films mésostructurés par des techniques de microscopie électronique**

Les techniques de microscopie électronique sont des méthodes de caractérisation directes des films mésostructurés à la différence des techniques précédemment décrites qui nécessitent une exploitation des données. La morphologie des films mésostructurés (homogénéité du film, taille des pores, épaisseur) sont obtenus par microscopie électronique à balayage alors que la microscopie électronique à transmission permet une observation plus fine, telle que la taille des particules et leur cristallinité.

#### *i) Microscopie électronique à balayage (MEB) à canon à émission de champ*

Cette technique consiste à balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'un faisceau d'électrons de très haute énergie. L'interaction entre les électrons et le matériau conduit à l'émission d'électrons rétrodiffusés, de rayons X ainsi que d'électrons secondaires. Ces derniers sont de faible énergie et proviennent des régions superficielles de l'échantillon, ils sont donc sensibles à la topographie du matériau. Ces électrons sont collectés ; le signal électrique qui en résulte, permet, après traitement, de restituer une image de la surface balayée.

L'appareil utilisé est un microscope électronique à effet de champs (MEB–FEG ; FEG pour *Field Emission Gun*). Le microscope utilisé est un Zeiss Ultra 55 et ces travaux ont été menés au LISE sous la responsabilité de Stephan Borensztajn. Ce microscope a été utilisé pour répondre à des besoins de grossissements plus importants. Il permet un grossissement maximal de 500000 x, de cette manière, des objets de l'ordre de la dizaine de nanomètre peuvent être observés. Cette observation est possible car dans ce type de microscope, les électrons sont extraits d'une pointe métallique très fine et l'utilisation d'un champ électrique permet d'extraire les électrons de cette pointe, par effet tunnel. On obtient alors une sonde plus fine et plus brillante que pour un MEB classique et ainsi, une résolution plus élevée.

Dans ce travail, les échantillons ont été coupés à la taille du porte-échantillon (~ 1 cm x 1 cm) et ont été analysés sans aucun prétraitement (comme par exemple, le dépôt d'une fine couche d'or) afin de ne pas modifier la microstructure des films étudiés.

ii) *Microscopie électronique en transmission haute résolution (MET-HR)*

L'image obtenue par microscopie électronique à transmission provient des interactions se produisant lors du passage d'un faisceau d'électrons accélérés par une forte tension à travers l'échantillon. Selon la densité et l'épaisseur du matériau, l'intensité des électrons transmis au travers de l'échantillon varie, produisant ainsi la variation de contraste observée sur l'image. Cette technique permet d'observer la taille des particules et dans certains cas l'organisation des pores. Avec cette technique, nous nous sommes intéressés également à la diffraction des électrons. En se plaçant dans le plan focal du faisceau et non plus dans le plan image, nous avons réalisé la diffraction des électrons, afin d'étudier la cristallinité de nos échantillons. Notons que cette technique ne se substitue pas à la diffraction des rayons X qui donne une vue globale de la structure des composés. Le microscope utilisé est un JEM 2010 (200 KV), équipé d'un analyseur EDX.

L'observation des films mésostructurés par cette technique demande une préparation particulière. En effet il n'est pas possible d'observer, par cette méthode, un film dans son ensemble. Le film a donc été gratté à la surface du substrat, afin d'en détacher de petites parties, puis broyé dans quelques gouttes d'éthanol qui ont ensuite été déposées sur une grille de carbone. Après séchage, les « morceaux » de films ont été observés au microscope en transmission. Simultanément des analyses par diffraction des électrons et par EDX ont été effectuées.

iii) *Analyse élémentaire par spectroscopie de rayons X (EDX)*

Dans le cas de la microscopie électronique à balayage et à transmission, nous avons couplé ces études avec la spectrométrie en énergie (EDX). Cette technique permet de cartographier et de déterminer la composition chimique de l'échantillon. Ainsi, nous avons pu évaluer le dopage du cérium par le gadolinium dans ces films et mettre en évidence d'éventuelles ségrégations de phases.

### **2.3.6. Caractérisation microstructurale et structurale des films mésoporeux par des techniques de rayons X**

#### *i) Diffraction des rayons X*

L'étude structurale et microstructurale des films de CGO a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre D8 Advance de marque Bruker, opérant en mode Bragg–Brentano. Il est équipé d'un détecteur à scintillation, de fentes variables et il est commandé par le logiciel DIFFRAC<sup>plus</sup>. Ce diffractomètre permet de déterminer la pureté des phases (la limite de détection étant de quelques pourcents), d'identifier les phases cristallisées à l'aide du logiciel EVA pour calculer la position, l'aire, la hauteur et la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction. L'enregistrement est effectué à température ambiante à l'aide d'un détecteur LinxEye; l'intervalle  $2\theta$  est compris entre  $20^\circ$  et  $60^\circ$  par pas de  $0,02^\circ$ .

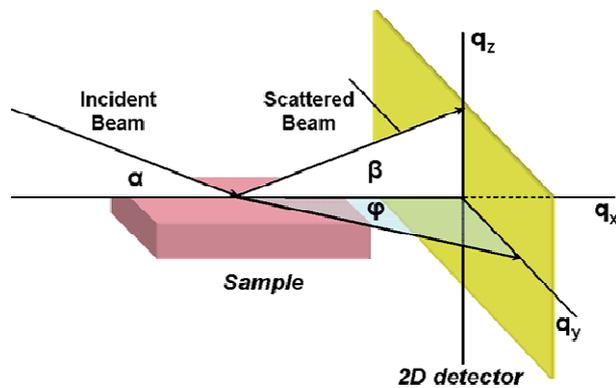
La diffraction des rayons X aux petits angles a également été utilisée pour identifier la structure des films mésoporeux. L'enregistrement est effectué pour  $0,5 < 2\theta < 2^\circ$  avec un pas de  $0,01^\circ$ . Les matériaux organisés obtenus dans cette étude présentent, une structure vermiculaire. Dans le cas de matériaux qui présentent un arrangement vermiforme des canaux sont caractérisés par des diffractogrammes constitués d'une seule raie large et par l'absence de réflexion secondaire. La position de cette raie représente la distance moyenne entre les pores.

#### *ii) Diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante (GISAXS)*

La diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante est une technique non destructive qui permet d'accéder à des informations statistiques sur la morphologie (taille et forme) et sur l'organisation d'objets mésoscopiques (nanoparticules, trous, rugosité...) répartis sur une surface ou à sa proximité (quelques dizaines de nanomètres). Elle est basée sur les différences de densités électroniques entre les objets diffusants et le milieu continu.

Selon l'angle du faisceau de rayons X incident il est possible de sonder soit la surface de l'échantillon, soit son épaisseur. En effet il existe une valeur de l'angle incident, appelée angle critique,  $\alpha_c$ , au dessous de laquelle le faisceau ne peut plus pénétrer la couche mais est totalement réfléchi. Au cours d'une analyse par GISAXS, un faisceau de rayons X est envoyé sur un échantillon plan, sous une incidence rasante, c'est-à-dire avec un angle incident  $\alpha$

légèrement supérieur à l'angle critique  $\alpha_c$ , de sorte que le faisceau puisse se propager dans la couche. Lorsqu'il rencontre une entité possédant un contraste électronique avec la matrice (dans notre cas il s'agit des pores dans la couche), le faisceau est diffusé. Un détecteur bidimensionnel, placé perpendiculairement au faisceau incident, collecte ensuite le faisceau diffusé et enregistre les projections du réseau réciproque associées aux différents domaines qui diffractent ou diffusent dans la couche. Le faisceau diffusé est collecté dans les directions  $\beta$  dans le plan et  $\gamma$  hors du plan qui correspondent aux directions  $q_y$  et  $q_z$  de l'espace réciproque. On obtient alors des clichés de diffusion, d'intensité  $= f(q)$ , dans l'espace réciproque, dont l'analyse permet, grâce à des modèles théoriques, de déterminer la morphologie des pores (taille, forme, distribution, distance inter-pores).



**Figure 2. 10. Schéma de principe d'analyse par GISAXS [139]**

Cette technique est donc particulièrement bien adaptée à la caractérisation structurale de couches minces en raison de l'angle d'incidence très faible ( $0 < \theta < 2^\circ$ ). En effet, ce dernier permet de sonder la couche mince sur toute son épaisseur tout en évitant les perturbations liées à la présence du substrat (épaisseur, cristallinité...).

L'appareil utilisé est un GISAXS –Rigaku S–max 3000 équipé d'un détecteur 2D de type Gabriel placé à 1480 mm de l'échantillon et d'un beam–stop vertical. Les mesures sont effectuées avec un angle d'incidence de  $0,4^\circ$  pendant une nuit.

### 2.3.7. Caractérisation électriques et électrochimiques des films mésostructurés

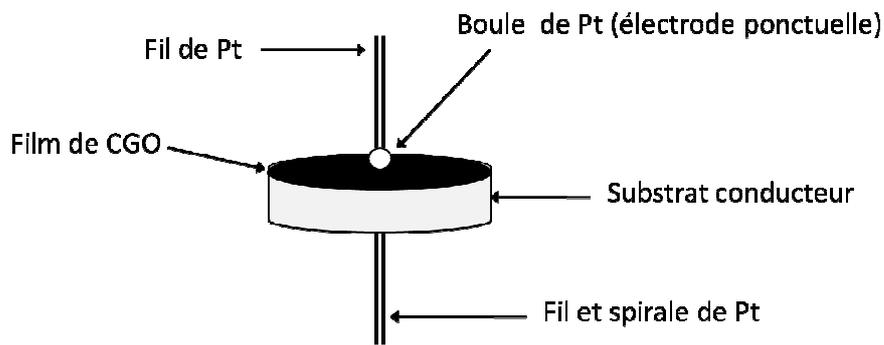
#### i) *Conductivité électronique des films minces mésostructurés*

Plusieurs méthodes et configurations de mesure sont envisageables pour mesurer la conductivité d'un matériau. Dans certaines conditions expérimentales, la spectroscopie d'impédance complexe présente l'avantage de pouvoir distinguer la résistance intrinsèque du matériau, l'effet de blocage additionnel de la conduction dû aux interfaces internes (joints de grains, phases secondaires, porosité) et les contributions résistives dues aux processus d'électrode.

Le montage le plus couramment utilisé pour caractériser les films minces est une cellule à quatre électrodes. Cette configuration permet de s'affranchir des surtensions d'électrodes et de la résistance du circuit externe. La conductivité électrique surfacique est ainsi déterminée après avoir déterminé avec précision le facteur géométrique. Pour cette étude, nous avons choisi d'utiliser une cellule à deux électrodes, dont l'une des électrodes est une électrode ponctuelle. Contrairement à la configuration quatre électrodes, ce type de configuration permet *i)* d'évaluer la conductivité transversale, valeur significative des conditions de fonctionnement de ces couches comme interfaces dans les SOFCs ; *ii)* de limiter les complications géométriques liées à la porosité de l'électrode. Le principal inconvénient de cette morphologie d'électrode est que les contributions résistives sont importantes, à cause d'une faible aire de contact électrode/électrolyte. De fortes résistances peuvent rendre les mesures électriques plus sensibles au bruit et aux vibrations extérieures au dispositif. Le contrôle systématique par spectroscopie d'impédance complexe de la valeur de la résistance totale entre l'électrode de travail et la contre électrode permet de tenir compte des éventuelles modifications de l'aire de la surface de contact électrode/électrolyte. Cette étude a été réalisée au LECIME, sous la responsabilité du Dr. Armelle Ringuédé.

Le film mésostructuré est déposé sur une des faces d'un substrat conducteur (1 cm<sup>2</sup>) d'acier ou de platine. La collecte du courant a été assurée par une électrode ponctuelle de Pt (surface de contact électrode/électrolyte :  $S = 1,98 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$ ) et une grille de Pt. Compte tenu de la différence importante entre l'aire de contact d'une électrode ponctuelle et celle de la grille de Pt, cette dernière tenait lieu d'électrode de référence en potentiel et donc de contre électrode. Le contact entre l'électrode ponctuelle et la couche a été assuré par une pression exercée par un ressort. Les mesures sont effectuées à partir d'un potentiostat (PGSTAT20, Autolab Ecochemie B.V PGSTAT20) qui fonctionne dans une gamme de fréquence de

$10^{-3}$  Hz à  $10^6$  Hz et qui délivre une tension sinusoïdale d'amplitude pouvant varier de 0 à 350 mV. Les mesures sont réalisées dans une configuration à deux électrodes : par rapport à un montage à trois électrodes, l'électrode de référence et la contre électrode du potentiostat ont été, court-circuitées. Le montage utilisé permet de travailler dans une large gamme de température allant de l'ambiante à plus de 600°C. Les mesures sont effectuées sous air, entre  $10^{-2}$  et  $10^6$  Hz. L'amplitude du signal varie entre 50 et 150 mV. La figure 2.11 est une représentation du montage utilisé.

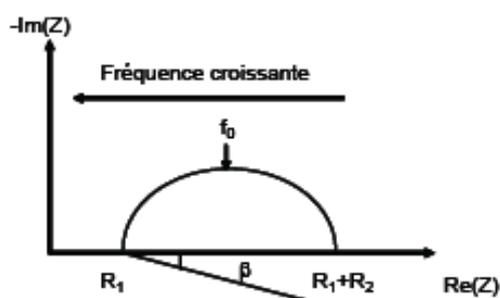


**Figure 2. 11. Schéma représentant la cellule de mesure mettant en œuvre une électrode ponctuelle de Pt**

La décomposition des diagrammes d'impédance est réalisée à l'aide du logiciel Zview, commercialisé par SOLARTRON. Les diagrammes expérimentaux que nous avons obtenus dans le plan de Nyquist sont composés d'un ou plusieurs arcs de cercle plus ou moins décentrés par rapport à l'axe des réels. La distribution en fréquence des impédances sur chaque arc de cercle obéit à l'équation :

$$Z = R_1 + \frac{R_2}{\left[ 1 + \left( j \frac{f}{f_0} \right)^{\left( 1 - \frac{2\beta}{\pi} \right)} \right]}$$

où  $R_1$  est le point d'intersection hautes fréquences du demi-cercle avec l'axe des réels,  $R_2$  est la différence entre le points d'intersection basses fréquences et  $R_1$ ,  $f$  est la fréquence du signal de mesure alternatif,  $f_0$  est la fréquence de relaxation et  $\beta$  représente le paramètre angulaire de « décentrage » du demi-cercle.



**Figure 2. 12. Diagramme d'impédance caractéristique dans la représentation de Nyquist des électrochimistes**

Pour chaque arc de cercle observé, les paramètres caractéristiques mesurables qui lui sont associés sont : i) la résistance  $R_2$ , ii) la fréquence de relaxation  $f_0$ , iii) la capacité  $C$ , iv) l'angle de « décentrage »  $\beta$ .

**La résistance  $R$**  est obtenue en effectuant la différence entre les valeurs des deux points d'intersection du demi-cercle considéré avec l'axe des réels. Par exemple, pour l'électrolyte, à partir de la valeur de la résistance, il est possible de calculer la conductivité selon :

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S}$$

où  $l$  est l'épaisseur de l'échantillon et  $S$  la surface de l'échantillon. Le rapport  $\frac{l}{S}$  constitue le facteur géométrique de l'échantillon.

**La fréquence de relaxation,  $f_0 = \frac{\omega_0}{2\pi}$** , où  $\omega_0$  représente la pulsation de résonance, est déterminée au sommet de l'arc de cercle considéré. Schouler [140] a montré que le diagramme d'Arrhenius des fréquences de relaxation  $f_0$  constitue une sorte de « signature d'identification » des phénomènes mesurés.

**La capacité moyenne  $C$** , peut être déduite de la fréquence de relaxation,  $f_0$  selon la relation suivante :  $RC_0f_02\pi = 1$ . Il est important de calculer ce paramètre dans l'exploitation des diagrammes d'impédance. Sa première utilisation est l'identification des phénomènes analysés. La céramique conductrice par les ions oxydes la plus étudiée est la zircone dopée à l'oxyde d'yttrium, 8YSZ. 8YSZ présente une constante diélectrique de 27

$\text{F.cm}^{-1}$ . A partir de cette constante diélectrique, il est possible de déduire la capacité spécifique moyenne des grains du matériau selon :  $C = \epsilon \epsilon_0 (1/S)$  où  $\epsilon_0$ ,  $S$  et  $l$  représentent respectivement la permittivité du vide ( $8,8542 \cdot 10^{-14} \text{ F.cm}^{-1}$ ), la surface et l'épaisseur de l'échantillon étudié.

**L'angle de décentrage,  $\beta$** , mesure le décentrage d'un demi-cercle sur un diagramme d'impédance. Ce paramètre traduit le comportement non idéal des composantes résistives et/ou capacitives de la relaxation considérée. Il est lié à l'hétérogénéité du matériau céramique étudié.

*ii) Caractérisation électrochimiques des films minces mésostructurés de CGO*

Des cellules SOFC complètes ont été réalisées puis leurs performances électrochimiques ont été analysées par galvanométrie. Une cellule complète se compose d'un support de type ASC4 (présenté précédemment) sur lequel est déposé un film de CGO puis une couche cathodique de cobaltite de lanthane dopée au strontium (LSC). Les mesures par galvanométrie consistent à imposer un courant continu et à mesurer la réponse en tension. De cette façon, nous pouvons tracer la courbe courant/tension, caractéristique des performances électrochimiques de la cellule testée. De cette courbe de polarisation, nous pouvons distinguer les phénomènes limitant le fonctionnement de la pile comme *i*) les surtensions de concentration liées à des phénomènes de diffusion, *ii*) les surtensions d'activation liées aux réactions électrochimiques aux électrodes, *iii*) la chute ohmique.

Un banc de test a été réalisé au CEA du Ripault pour étudier les caractéristiques électrochimiques de cellules élémentaires SOFC de géométrie planaire (figure 2.13). Il est composé d'un four cloche à ouverture motorisée, des galvanostats/analyseurs d'impédance et d'une unité de commande. La cellule est placée au centre de ce four, dans un dispositif que décrit la figure 2.14.



**Figure 2. 13. Photographie du banc de test pour cellule SOFC**

Une spirale permet la distribution de l'hydrogène du côté cathodique et un gaufrier constitué de picots maintient la cellule en place et assure l'alimentation en air du côté anodique. Ces diffuseurs de gaz sont en Haynes 230, alliage à base de nickel, chrome et tungstène, hautement résistant aux hautes températures et à l'oxydation. Ils servent également de collecteurs de courant. L'étanchéité est assurée du côté anodique par un joint en verre. Le banc test est automatisé. Le four, les électrovannes (qui permettent l'alimentation de la cellule en gaz) ainsi que les débits de gaz sont contrôlés par ordinateur. Des mesures de tension et de température sont également enregistrées. Les tensions sont mesurées grâce à des fils de platine soudés sur les collecteurs de courant. Ils sont différents des fils de passage du courant afin de s'affranchir de la chute ohmique présente dans ces derniers. La mesure de la température se fait grâce à un thermocouple qui traverse le plancher du four et est connecté au système d'acquisition.

Les appareils utilisés pour déterminer les courbes de polarisation sont des potentiostat/galvanostat (SOLARTRON 1260 / 1287). Au cours de la mesure, le débit d'hydrogène ( $Q_{H_2} = 12 \text{ ml/min.cm}^2$ ) et la température ( $800^\circ\text{C}$ ) sont maintenus constants. Le courant est augmenté par pas de 2 A avec un temps de stabilisation de 15–30 min, jusqu'à atteindre  $I \sim 25 \text{ mA}$ .

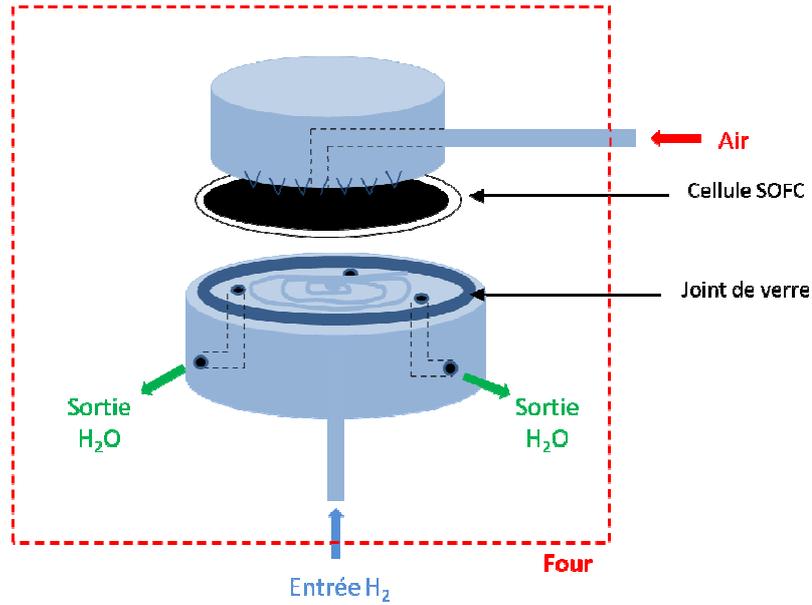


Figure 2. 14. Schéma du montage utilisé pour les tests de cellule SOFC

Différentes configurations de piles ont été analysées et le descriptif de chacune d'entre elles est rassemblé dans le tableau 2.6.

Echantillon	Monocouche	Monocouche	Multicouches	Couche cathodique
	CGO dense	CGO mésoporeux	CGO mésoporeux	LSC
1	.	.	.	X
2	X	.	.	X
3	.	X	.	X
4	X	X	.	X
5	.	.	X	X

Tableau 2. 6. Configurations des piles étudiées

## *Chapitre 3 :*

*Elaboration et caractérisations  
microstructurales d'interface  
mésostructurée à base d'oxyde de cérium*

---



Le mécanisme d'auto assemblage de micelles a été exploité pour synthétiser des films mésoporeux organisés d'épaisseur inférieure à 1  $\mu\text{m}$  à base d'oxyde de cérium dopé au gadolinium,  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_2$  (CGO). Dans le but de mieux comprendre et d'identifier les paramètres clés qui induisent l'organisation du matériau, différents tensio-actifs non ioniques de type  $\text{Cm}(\text{EO})_n$  à fort contrastes hydrophobe/hydrophile ont été utilisés.

Dans ce chapitre est développée l'étude des relations entre les propriétés physico-chimiques de ces tensio-actifs et les caractéristiques des matériaux mésoporeux, notamment en termes de structure et de texture. Pour cela, des techniques de caractérisation originales « *in-situ* », non destructives sur films ont été utilisées. Parmi ces techniques, nous pouvons citer l'ellipsométrie thermique et la porosimétrie-ellipsométrie. La première de ces techniques a permis, en particulier de mettre au point le profil thermique adéquat pour synthétiser des films mésostructurés de structure et de microstructure contrôlées. La porosimétrie-ellipsométrie nous a permis de caractériser la taille des pores, le volume et la répartition des pores dans ces films. Différents systèmes à base de bloc polystyrène ou polybutadiène ont été étudiés, afin de déterminer l'influence des longueurs des chaînes hydrophobes, hydrophiles, de la stabilité de la phase micellaire sur la nature des mésostructures synthétisées. Un point particulier concerne la synthèse de films plus épais. Nous décrivons les différents points qui ont été exploités et les difficultés rencontrées.

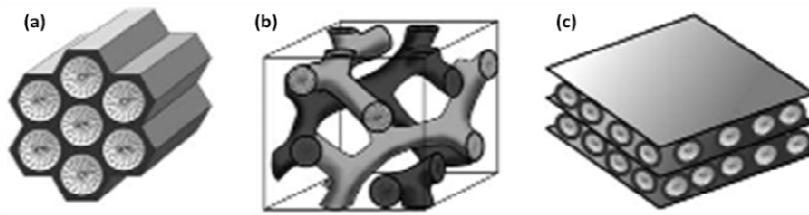
Dans ce chapitre sont également étudiées les propriétés électrochimiques de ces films mésostructurés qui présentent une épaisseur  $\leq 1\mu\text{m}$ . L'objectif de cette étude est d'évaluer l'opportunité d'utiliser ces films mésostructurés comme couches d'interface cathodique dans des systèmes électrochimiques haute température, type SOFC. Cette étude s'est faite en plusieurs étapes. Tout d'abord, la résistivité transverse de ces films minces (épaisseur  $\leq 1\mu\text{m}$ ) a été évaluée par des mesures d'impédance complexe. Ce type d'approche peu commune dans la littérature présente l'avantage de donner des informations directes sur la conductivité électrique et donc sur leur activité électro-catalytique dans des conditions proches du fonctionnement de la pile. Puis, nous les avons intégrées dans des cellules complètes et nous avons réalisé des courbes de polarisation. Afin de mettre en évidence l'intérêt de ces films mésostructurés dans une pile à combustible, plusieurs configurations ont été synthétisées et étudiées. En particulier, nous avons comparé des cellules complètes intégrant des couches d'interface de CGO denses et mésostructurées.

### **3.1. Les matériaux mésoporeux**

#### **3.1.1. Principe. Les différents « agents structurants ou tensio-actifs**

Le procédé sol-gel est une méthode de synthèse qui a été largement explorée ces dernières années dans les domaines industriels et académiques car il permet différentes mises en forme des matériaux (i.e. poudre, fibres, films, monolithes) avec des moyens simples et peu coûteux. Si aucun contrôle des conditions de synthèse et de mise en forme n'est réalisé, les matériaux obtenus présentent une porosité abondante et aléatoire. Les propriétés physico-chimiques de ces matériaux et donc leur domaine d'application sont étroitement liées à cette porosité (taille et forme des pores, volume poreux, connectivité). Un contrôle de cette dernière est donc nécessaire pour leur conférer les propriétés adéquates selon l'application visée.

Ces dernières décennies, plusieurs méthodes de synthèse ont été développées pour la préparation de matériaux poreux. Néanmoins, parmi ces méthodes, seule celle qui fait intervenir un agent structurant permet de contrôler simultanément la taille, la forme, et la distribution des pores dans le matériau final. Cette méthode consiste à polymériser des précurseurs inorganiques autour d'un « agent structurant » organique ou inorganique, de taille et de géométrie définies. Généralement, ces agents structurants s'organisent sous la forme de micelles, qui après élimination, forment la porosité du matériau final [141][142]. Cette méthode a d'abord été employée pour la synthèse de zéolithes [143] où des amines, des éthers, des complexes organométalliques servaient d'agents structurant moléculaires. Dans ce cadre, les matériaux obtenus sont microporeux (pores < 2 nm). Ce n'est que dans les années 70 que sont apparues les premières synthèses faisant intervenir des agents structurants de plus grande taille pour synthétiser des matériaux mésoporeux (entre 2 et 50 nm) [144]. Les premières caractérisations confirment la présence de mésopores dans ces matériaux, mais ces résultats ne sont publiés qu'en 1992 par les chercheurs de Mobil [145]. Pour cette synthèse, des ammoniums quaternaires  $[C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3]^+$  (avec  $n = 8-18$ ) assemblés en structure supramoléculaire ont été utilisés. Cette étude a permis la synthèse de matériaux mésoporeux de grande surface spécifique ( $>1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) avec des arrangements poreux différents : a) MCM-41, organisation hexagonale (P6m) ; b) MCM-48, organisation cubique (Ia3d) ; d) MCM-50, organisation lamellaire. Les différentes structures obtenues sont présentées sur la figure 3.1.



**Figure 3. 1. Représentation des trois familles de matériaux mésoporeux : organisation (a) hexagonale, (b) cubique et (c) lamellaire**

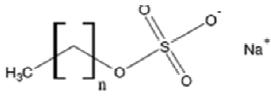
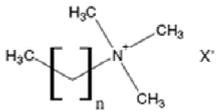
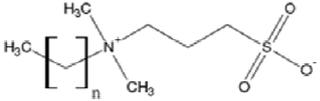
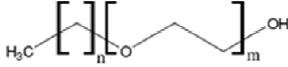
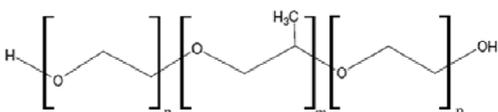
Aujourd'hui, une large gamme d'agents structurants est utilisée pour synthétiser des matériaux mésoporeux. Il peut s'agir de molécules amphiphiles (composés tensio-actifs) [146][147], d'organismes vivants [148] ou encore des billes de latex [149] ou de céramiques [150][151]. Nous nous sommes limités, dans ce travail, à l'emploi de molécules amphiphiles et de billes de latex pour contrôler la porosité du matériau final. Ainsi, nous avons pu synthétiser des films qui présentent des micropores, des mésopores et des macropores.

Les propriétés des tensio-actifs sont étroitement liées à leur structure amphiphile. Cette structure leur confère une affinité particulière pour les interfaces organique/inorganique, ce qui modifie par la suite les énergies libres des interfaces. Dans la littérature, différents types de tensio-actifs sont répertoriés et sont généralement classés selon la nature de la partie hydrophile et leur balance hydrophobe/hydrophile (*HBL*). Cette dernière est donnée par la méthode de Davis [152] et est décrite par la relation ci-dessous :

$$HLB = \sum HLB_{groupes\ hydrophiles} - \sum HLB_{groupes\ hydrphobes} + 7$$

Généralement, un tensio-actif hydrophobe présente une HBL comprise entre 1 et 6 alors qu'un tensio-actif hydrophile présente une HBL supérieure à 10.

Selon la nature de la partie hydrophile, quatre types de tensio-actifs sont répertoriés (Tableau 3.1) : a) tensio-actifs anioniques, b) tensio-actifs cationiques, c) tensio-actifs zwitterioniques ou amphotères, d) tensio-actifs non-ioniques. Dans les trois premiers cas, la partie hydrophobe est constituée de chaînes alkyles et la partie hydrophile est soit un anion, soit un cation, soit un zwitterion. Dans le dernier cas, la molécule tensio-active ne comporte aucune charge nette et contient deux ou trois « blocs » dont l'un au moins est hydrophobe. Dans ce cas, on parle alors de di-blocs ou de tri-blocs.

Catégorie	Exemples	Structures
Anioniques	Alkyl sulfates	
Cationiques	Alkyl ammoniums quaternaires	
Zwitterions	Alkyl sulfobétaïnes	
Non-ioniques	Di-blocs (Brij®)	
	Tri-blocs (Pluronic®)	

**Tableau 3. 1. Les différentes familles de tensio-actifs**

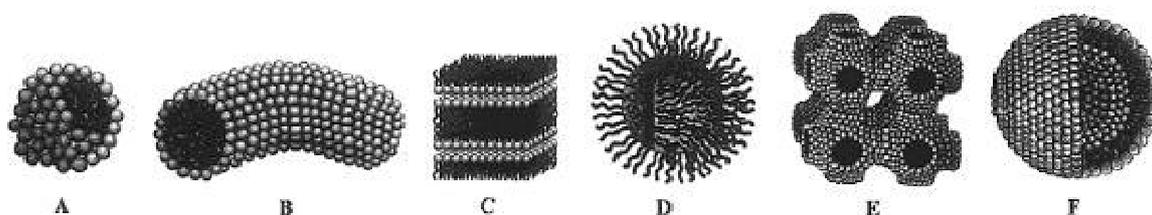
En solution, ces molécules tensioactives s'organisent sous forme de micelles lorsque leur concentration dépasse une valeur seuil appelée **concentration micellaire critique (CMC)**. La formation de ces micelles est étroitement liée à une modification importante de l'entropie du système qui est due simultanément à l'agrégation de molécules dispersées qui conduit à une diminution d'entropie [ $\Delta S_{\text{agrégation}} < 0$ ], et à la destruction de la structure formée par l'eau autour des chaînes alkyles de chaque monomère isolé qui donne lieu à une augmentation d'entropie [ $\Delta S_{\text{destruction}} > 0$  (effet hydrophobe)]. Comme le deuxième terme prédomine le premier terme ( $|\Delta S_{\text{destruction}}| > |\Delta S_{\text{agrégation}}|$ ), la variation d'entropie liée à la formation de micelle est positive [ $\Delta S_{\text{micellisation}} > 0$ ]. Ainsi dans certaines conditions expérimentales, la formation de micelles est spontanée. Quand la concentration en tensio-actif ( $C_{\text{tensio-actif}}$ ) du milieu augmente et que la CMC est dépassée, les micelles se forment et sont approximativement sphériques pour des concentrations légèrement supérieures à la CMC. Pour observer une modification importante de la morphologie des micelles (cylindriques puis sphériques indirectes), la  $C_{\text{tensio-actif}}$  doit être bien supérieure à la CMC.

Bien que la concentration en tensio-actif soit un des facteurs importants dans la formation de micelles, d'autres paramètres physico-chimiques comme la température, la nature même du tensio-actif interviennent également. Une théorie prédictive de la structure micellaire en milieu dilué a été développée dans les années 70 par Israelachvili *et al.* [153].

Elle définit, en particulier, la structure micellaire en fonction d'un paramètre d'empilement ( $g$ ) qui prend en compte le volume occupé par la partie hydrophobe ( $V$ ), l'aire de la partie polaire ( $a$ ) ainsi que la longueur de la chaîne alkyle ( $l$ ) :

$$g = \frac{V}{a \cdot l}$$

Le paramètre  $g$  varie avec l'inverse du rayon de courbure des micelles et l'organisation micellaire est alors sphérique pour  $g < 1/3$ , cylindrique pour  $1/2 < g < 1/3$  et lamellaire pour  $g = 1$  et inverse pour  $g > 1$  (figure 2.2). [154] Les différentes organisations micellaires ainsi décrites sont reportées sur la figure 3.2.



**Figure 3.2. Organisations (A) micellaires sphérique, (B) cylindrique (C) lamellaire, (D) sphérique inverse, (E) bi-continue, (F) liposome [155]**

La double affinité des composés tensio-actifs conduit à une auto-organisation de ces molécules en volume selon différentes géométries afin de limiter les contacts entre le milieu continu et la partie du tensio-actif d'affinité différente. Ces structures varient en fonction de la concentration en tensio-actif et de la température et s'accompagne d'une variation de la courbure de l'interface entre les domaines hydrophile et hydrophobe. Ainsi, à partir de la CMC, les molécules de tensio-actif s'auto-organisent en formant des agrégats appelés micelles directes (organisation A) au cœur desquelles les parties hydrophobes sont regroupées. A très forte concentration en tensioactif, des micelles dites inverses (notées D) sont formées, le milieu continu formé par les chaînes alkyles est apolaire et les parties hydrophiles et éventuellement l'eau sont regroupées au centre de l'agrégat et la courbure est négative. Ces phases micellaires sont caractérisées par leur absence d'ordre à grande distance, une isotropie optique et bien souvent une faible viscosité. Une troisième phase micellaire (notée E) de structure bi-continue est également observée et est constituée de deux milieux continus, polaire et apolaire, enchevêtrés mais séparés par des bicouches de tensio-actifs

courbées. Pour des  $C_{\text{tensio-actif}}$  comprises entre les domaines micellaires direct et inverse, les molécules tensio-actives s'auto-organisent généralement selon des structures de type cristal liquide (ou mésophase), mises en évidence par une forte viscosité ainsi que par des propriétés optiques spécifiques. Ces mésophases présentent une organisation à grande distance mais gardent des propriétés liquides à l'échelle moléculaire. Dans la littérature, une riche variété de mésophases sont répertoriées et peuvent être d'ordre uni- bi- ou tridimensionnel. Les structures observées dépendent à la fois de la concentration de chaque constituant et de la température. Dans la figure 3.3 sont répertoriées les différentes phases observées en fonction de la proportion en tensio-actif défini par Borish *et al.* [156]. Notons que les différentes phases observées apparaissent toujours selon la même séquence en fonction de la concentration en tensio-actif, ce qui correspond finalement à une diminution de la courbure du film interfacial.

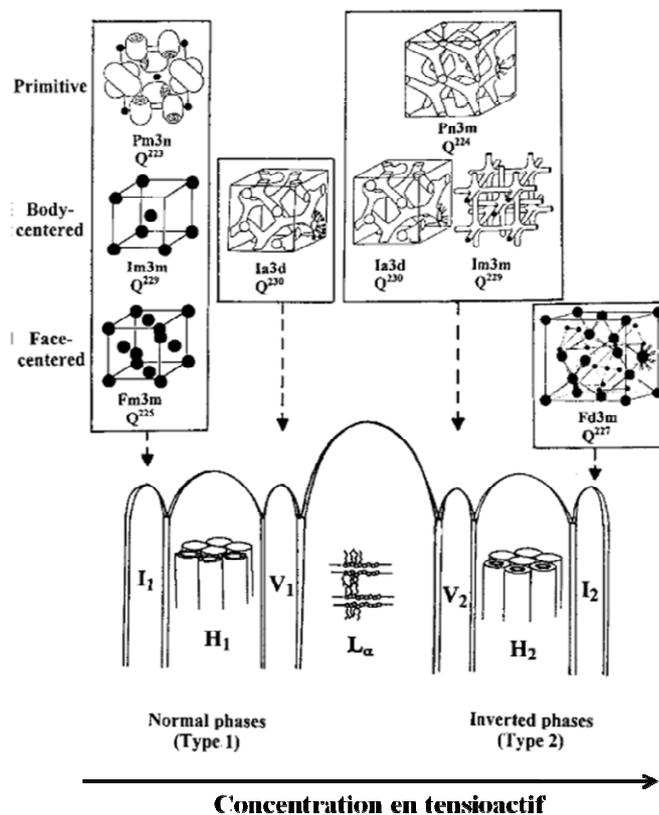
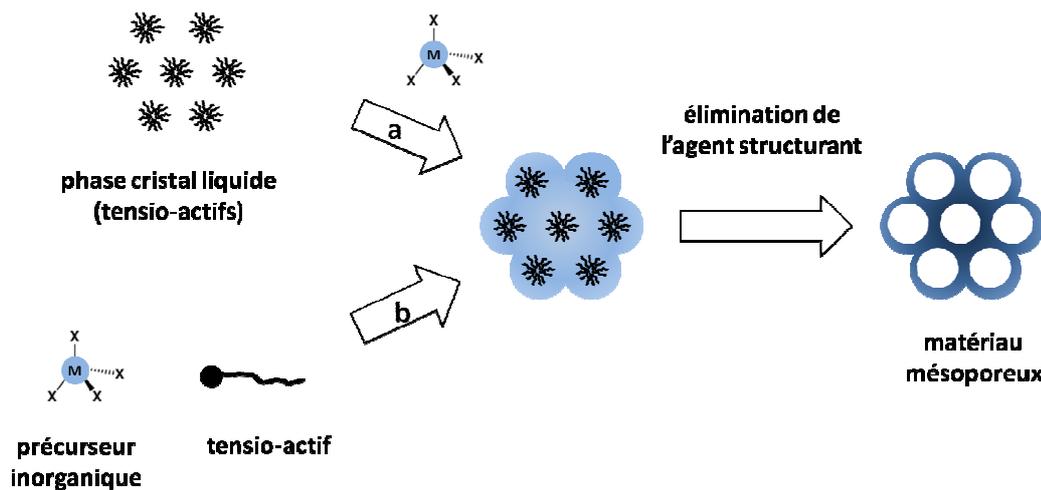


Figure 3.3. Principales phases lyotropes (1) normales et (2) inverses : (I) cubique discontinue, (H) hexagonale colonnaire, (V) cubique bi-continue, (L) lamellaire [156]

### 3.1.2. Formation de films mésoporeux

#### i) L'organisation de la phase inorganique autour du tensio-actif

Les premières études qui concernent les matériaux mésoporeux mettent en évidence deux propositions de mécanisme de synthèse (figure 3.4). Dans le premier mécanisme, appelé **la polymérisation en phase cristal liquide ou Liquid Crystal Templating (LCT)** [145][157], le précurseur inorganique se condense directement dans le milieu continu aqueux d'une phase cristal liquide formée par les molécules tensio-actives. Dans le second mécanisme, décrit comme **Mécanisme Coopératif d'auto-assemblage** [158][159][160][161][162][163][164][165], le tensio-actif et les précurseurs inorganiques forment ensemble la phase cristal-liquide.



**Figure 3. 4. Mécanismes proposés pour la formation de matériaux mésoporeux en présence de tensio-actifs : polymérisation en phase cristal liquide (a) et mécanisme coopératif d'assemblage (b)**

Selon la nature des précurseurs inorganiques, du tensioactif et des conditions de synthèse, le mécanisme de synthèse diffère. Par exemple, Vartuli *et al.* [166] expliquent la formation de silice MCM-41 par un mécanisme de type coopératif d'auto-assemblage basé sur des méthodes de caractérisation ex-situ et in-situ. Plus récemment, Attard *et al.* [167] proposent le mécanisme transcriptif LCT pour expliquer la synthèse de silices organisées de symétrie hexagonale à partir de tensio-actifs non ioniques de type  $C_m(EO)_n$  (avec  $m = 12$  ou

17 et  $n = 8$ ). Bien que les travaux cités ne concernent que des matériaux à base de silice, ces différentes études associées à celles de la littérature mettent en évidence que les caractéristiques des matériaux mésoporeux dépendent fortement de l'association agent structurant/précurseur inorganique/solvant.

Bien que les premières synthèses aient été effectuées à partir de précurseurs inorganiques silicatés, le principe initié par les chercheurs de la Mobil Oil Company a vite été étendu à d'autres systèmes et notamment aux oxydes de métaux de transitions, tels que  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , etc... [139]. Ces composés suscitent un réel intérêt de par leurs applications potentielles dans différents domaines tels que la catalyse, la photocatalyse, l'optique, etc... Comme dans le cas des matériaux silicatés, les mécanismes de synthèse sont de deux types et dépendent étroitement de la nature même du tensio-actif et du solvant de synthèse.

#### *ii) Synthèse de films mésoporeux : les différentes étapes*

Plusieurs méthodes (trempage-retrait, la tournette, les méthodes électrochimiques) dans la littérature sont décrites pour synthétiser des films minces de structure et de microstructure contrôlées. Nous nous limiterons ici à la description de la méthode dite de trempage-retrait, souvent décrite en anglais par le terme « dip-coating », car c'est la méthode que nous avons choisie dans la suite de ce travail pour préparer les films mésostructurés de CGO.

Ce procédé, décrit tout d'abord par Brinker *et al.* [168], comporte plusieurs étapes : *i*) la synthèse du sol initial, *ii*) le dépôt par trempage-retrait, *iii*) les différents traitements (chimique et/ou thermique). Chacune de ces étapes est importante et doit être contrôlée afin d'obtenir un film homogène avec des pores de taille uniforme, bien définis et répartis dans l'épaisseur du film. Nous allons décrire ci-dessous chacune de ces étapes en mettant en évidence les points clefs.

- **Synthèse du sol initial**

La composition du sol initial joue un rôle important dans la formation mais aussi dans l'organisation des micelles qui conduira par la suite à l'organisation des pores dans le

matériau final. Ce sol est, généralement, constitué de précurseurs inorganiques, organiques dissous dans un solvant organique.

Le choix du tensio-actif est important puisque que c'est lui qui permet de contrôler principalement la taille des pores dans le matériau final. Comme nous l'avons vu précédemment, il existe des tensio-actifs de natures différentes qui conduisent à des organisations micellaires variées. La nature du tensio-actif est également importante, puisque selon qu'il soit ionique ou non ionique, l'affinité de certains précurseurs métalliques sera plus ou moins grande.

*Dans le cadre de cette étude, nous avons choisi de préparer les films mésostructurés à partir de tensio-actifs non ioniques. En effet, l'utilisation de tensio-actifs non ioniques présentent plusieurs avantages : i) l'élimination du tensio-actif est facilitée car les interactions entre les têtes polaires et le matériau (liaisons hydrogène) sont faibles, ii) la taille des murs est généralement importante, ce qui confère au matériau une meilleure stabilité [169][170].*

Le solvant de synthèse contrôle à la fois la dissolution des précurseurs inorganiques et la formation et la stabilité des micelles dans le sol initial. Le plus couramment utilisé est l'éthanol, en raison de sa mouillabilité vis-à-vis des substrats usuels et de sa volatilité. De plus, il présente une bonne miscibilité avec les divers précurseurs pouvant être utilisés (sels métalliques, alcoxydes, molécules tensio-actives...).

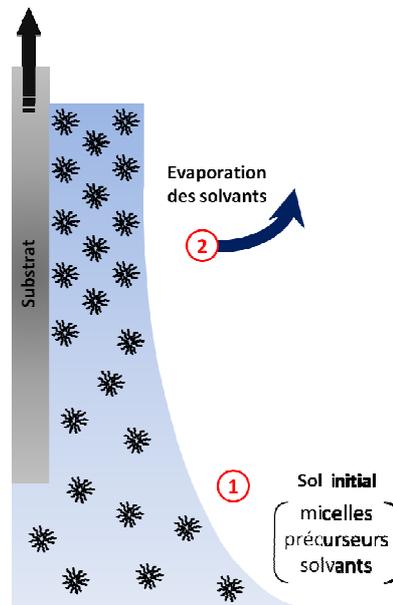
Le pH du sol initial est un facteur important qui influence la cinétique de polymérisation des précurseurs inorganiques. En effet, les vitesses des réactions d'hydrolyse et de condensation du précurseur inorganique sont très sensibles à l'acidité/basicité du milieu. Par exemple, dans le cas de précurseurs silicatés, un pH basique favorise la condensation et accélère donc la gélation. Cependant, des valeurs de pH élevées peuvent conduire à une dissolution et re-précipitation de la silice et entraînent un réarrangement du réseau de la silice. Ainsi, un travail en milieu acide est préféré pour augmenter le temps de stabilité du sol et éviter des réorganisations éventuelles du réseau. Pour cela, l'ajout d'un catalyseur acide comme l'acide chlorhydrique permet de contrôler ces réactions. L'avantage de ce système est qu'il peut être éliminé par simple évaporation. Notons également que la variation de pH modifie la charge portée par les particules formées et donc par la suite peut influencer l'état d'agrégation.

*Dans le cas présent qui concerne la synthèse de films mésostructurés d'oxyde de cérium, nous avons constaté que les cinétiques des réactions d'hydrolyse et de condensation sont très lentes quelque soit les pH envisagés. Elles ne peuvent se faire directement en solution, un traitement thermique est donc nécessaire. Ainsi, le pH de la solution n'a pas été contrôlé.*

- **Le trempage–retrait**

La deuxième étape de la synthèse de films mésostructurés concerne le dépôt du film par la méthode dite de trempage–retrait. Ce processus est complexe et est le résultat d'une succession d'étapes faisant intervenir : *i)* le dépôt du sol initial, *ii)* l'évaporation du solvant, *iii)* l'auto–organisation. La stabilité du sol initial ainsi que les cinétiques d'évaporation du solvant et l'auto–organisation des micelles contrôleront, pour partie, la qualité de la mésostructure finale. Les différentes étapes sont schématiquement décrites sur la figure 3.5.

*Contrairement aux nombreux travaux de la littérature qui concernent l'auto-assemblage induit par évaporation (AAIE), dans le cas présent, du fait de l'utilisation de tensio-actif à forte balance hydrophile/hydrophobe, de la concentration micellaire en solution, les étapes sont différentes. Nous avons choisi de décrire, ici l'auto-assemblage induit par évaporation qui concerne des systèmes faiblement polymérisables en solution.*



**Figure 3. 5. Auto-Assemblage Induit par Evaporation (AAIE) dans le cas de tensio-actif non ionique à fort contraste hydrophobe/hydrophile et de précurseurs inorganiques faiblement polymérisables**

- 1) Le sol initial est un milieu alcoolique contenant les précurseurs et le tensio-actif, organisé sous la forme de micelle directe sphérique. Cette organisation est obtenue car le tensio-actif présente un fort contraste hydrophobe/hydrophile et que la concentration en tensio-actif est supérieure à la concentration micellaire critique ( $C_{\text{tensio-actif}} \gg \text{CMC}$ ). Les précurseurs inorganiques sont piégés dans la couronne hydrophile des micelles sphériques.
- 2) Ce sol est déposé au cours du retrait du substrat de la solution. Au cours de ce dépôt, les espèces volatiles s'évaporent à l'interface avec l'air. Le milieu s'enrichit alors en tensioactifs et en oligomères inorganiques ce qui induit le processus d'auto-assemblage. Les micelles s'organisent naturellement en structure compacte, c'est-à-dire cubique face centrée ou hexagonale compacte. Notons que les mésophases préparées par cette méthode sont généralement de moins grandes variétés, puisque plusieurs degrés de libertés ont été perdus. A ce stade le système est dans un état que l'on qualifie de modulable à cause de la faible condensation des oligomères.

- **Les post-traitements**

Parce qu'il est difficile dans le cas d'oxyde à base de cérium de polymériser en solution même en modifiant les conditions de pH, les films obtenus après l'étape d'évaporation ne peuvent être utilisés tels quels, des post-traitements sont nécessaires afin de stabiliser le matériau mésoporeux sous la forme adaptée à l'application souhaitée.

Il est nécessaire, dans un premier temps, de parfaire la condensation pour favoriser une adhésion maximale du film au substrat. En effet, si un film réalisé par dip-coating était utilisé dans un milieu liquide, immédiatement après retrait, il risquerait de se dissoudre. Il s'agit en général d'un traitement thermique modéré ( $< 150 \text{ }^\circ\text{C}$ ) ou d'une exposition à des vapeurs d'ammoniac pour amorcer les réactions d'hydrolyse/condensation. Ces deux traitements modérés limitent les dommages causés à la phase organique.

Pour créer la porosité, l'élimination du tensio-actif peut se faire de plusieurs façons, en fonction de la nature de ce dernier. Les espèces ioniques, comme par exemple le CTAB, peuvent être éliminés par rinçage à l'éthanol. Les tensio-actifs non-ioniques plus stables sont éliminés généralement par une décomposition thermique [171]. D'autres méthodes de décomposition peuvent être employées pour dégrader les parties organiques des films telles que l'irradiation UV sous ozone [172].

L'utilisation des copolymères à bloc entraîne la formation d'une microporosité résiduelle due à la digitation des chaînes polyoxyéthylène dans les parois inorganiques au moment de la formation du film. Il est possible de moduler la porosité globale du film en agissant sur cette microporosité qui peut, par un traitement thermique approprié, et selon les applications envisagées : *i)* soit être éliminée pour isoler les mésopores et créer des porosités fermées [173], *ii)* soit permettre d'interconnecter les mésopores pour améliorer leur accessibilité [174][175].

Enfin, un traitement thermique plus élevé permet de cristalliser les parois et de stabiliser la mésostructure du film. Si la température est trop élevée, ce traitement peut s'accompagner d'une altération de l'organisation poreuse voire d'une perte de la porosité [176]. Cependant, ceci peut être évité par un contrôle minutieux de la rampe de température au cours du traitement thermique [169][170][174][175].

### **3.2. Synthèse et caractérisations physico-chimiques des films mésostructurés de CGO**

Cette partie décrit la synthèse et la caractérisation physico-chimique des films mésostructurés de CGO obtenus à partir de tensioactif non ionique. Dans cette partie, nous montrerons l'influence de la nature du tensio-actif sur les caractéristiques physico-chimiques des films.

#### **3.2.1. Etude du sol initial : Taille des micelles en solution**

La taille des micelles dans le sol initial est un paramètre important dans notre travail. En effet, la dimension des pores dans le matériau final dépendra pour partie de la taille de micelles formées en solution. De plus, la préparation des matériaux poreux par le mécanisme AAIE décrit précédemment nécessite que le tensio-actif forme des micelles directes dans le solvant de synthèse. Il est donc nécessaire de déterminer la taille des micelles dans le solvant de synthèse en fonction des différents blocs hydrophile/hydrophobe étudiés. Cette taille a été déterminée par des mesures de DLS à 25°C pour des concentrations en tensio-actifs de  $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$  et les résultats sont reportés dans le tableau 3.2.

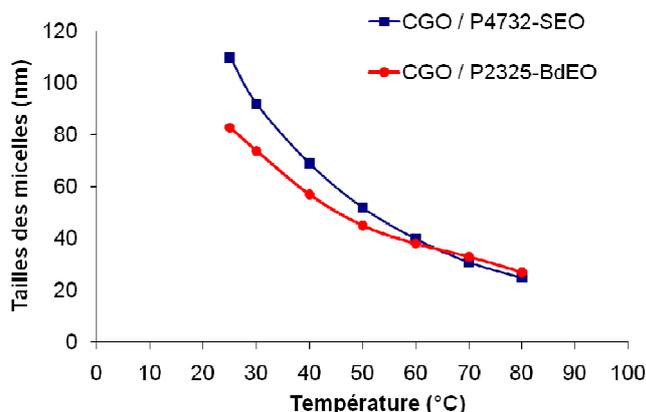
Copolymère	Noté	Mn <sub>PS</sub> ou Mn <sub>PB</sub>	Mn <sub>PEO</sub>	Taille des micelles (nm)
P4740-SEO	PS2	PS : 40000	45000	110
P4515-BdEO	PB1	PB : 11800	13500	26
P2325-BdEO	PB2	PB : 32000	43500	83
P3902-BdEO	PB3	PB : 5500	30000	22
P1945C-BdEO	PB4	PB : 11800	61000	46

**Tableau 3. 2. Comparaison des tailles des micelles des copolymères en solution.**  
**Conditions expérimentales :  $C_{\text{tensio-actifs}} = 1,5 \cdot 10^{-4}$  mol/l ; T = 25°C**

On constate que pour des longueurs de chaînes polybutadiène identiques, les micelles sont plus grosses pour des tensio-actifs dont les chaînes PEO présentent des poids moléculaires moyens élevés (PB4/PB1). En effet, les chaînes PEO de poids moléculaire moyen élevé adoptent une conformation méandre autour du cœur hydrophobe formé par les chaînes polybutadiène. Ainsi chaque objet possède sa propre sphère d'hydratation et les rayons hydrodynamiques calculés par DLS sont donc importantes. En revanche, quand les chaînes PEO sont plus courtes, elles ont tendance à se déplier ce qui détruit la sphère d'hydratation autour de la micelle. Les valeurs des rayons hydrodynamiques calculées sont alors plus petites puisque les micelles sont moins hydratées.

On observe également que les micelles formées par PB1 et PB3 sont de tailles comparables, malgré leurs compositions différentes. Le comportement des précurseurs inorganiques autour de ces micelles sera évalué par la suite, lors de l'analyse des films mésoporeux correspondants.

Dans la partie introduction de ce chapitre, nous avons clairement mis en évidence que la formation des micelles est étroitement liée à la concentration micellaire mais également à la température. Dans ce cadre, il nous a semblé intéressant d'observer le comportement des micelles en fonction de la température de la solution (Figure 3.6). Nous avons suivi la variation de la taille des micelles en fonction de la température pour deux tensio-actifs différents : *i*) le PS-*b*-PEO de composition P4740-SEO et *ii*) le PB-*b*-PEO de composition P2325-BdEO.



**Figure 3. 6. Tailles des micelles du P4740–SEO et du P3525–BdEO en solution en fonction de la température**

Nous constatons que la taille des micelles diminue avec la température. Ce phénomène s'explique, principalement par une conformation différente des chaînes hydrophiles avec la température. Ce phénomène est gouverné par les interactions entre les têtes polaires des tensio-actifs non ioniques et les précurseurs inorganiques à l'interface organique/inorganique. A basse température, les chaînes hydrophiles adoptent plutôt une conformation méandre et les interactions répulsives contribuent à l'éloignement des objets en conservant une distance intermicellaire importante, chaque objet ayant sa propre sphère d'hydratation. Cela explique donc que lorsque la température est la plus basse, le diamètre des micelles est plus important. En revanche, lorsque la température augmente, le dépliement des chaînes hydrophiles entraîne une destruction des sphères d'hydratation qui entourent les objets, diminuant ainsi la distance intermicellaire. De plus, le caractère hydrophile des groupements polyoxyéthylène proches de l'interface hydrophile/hydrophobe des micelles diminue avec la température. De ce fait, ces motifs sont peu hydratés et la taille des micelles en solution, calculée par DLS, est plus petite.

A cela, se superpose l'évaporation du solvant ( $T_{\text{Ébullition}} = 66^{\circ}\text{C}$  pour le THF contre  $79^{\circ}\text{C}$  pour l'éthanol) qui entraîne une variation de la  $C_{\text{tensio-actif}}$  dans le sol initial. Cette modification de la concentration entraîne également une variation de la taille des micelles en jouant cette fois-ci sur la taille de la partie apolaire du tensio-actif, soluble dans le THF.

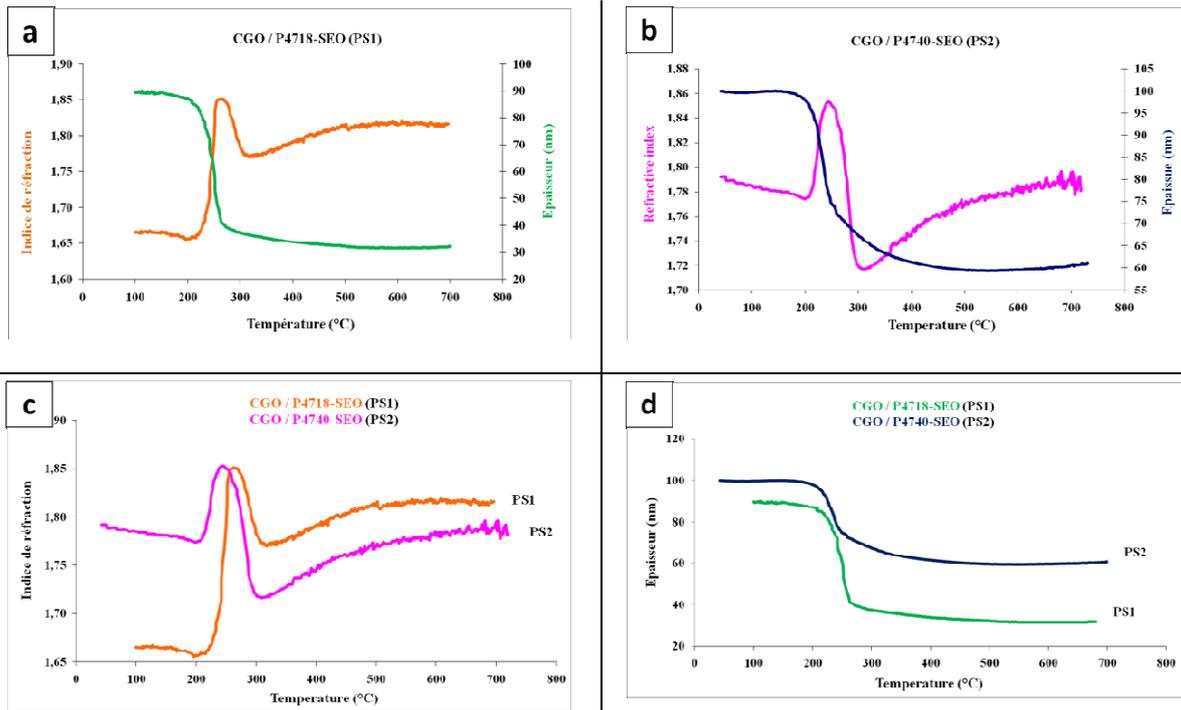
*A partir de ces résultats, nous avons choisi de réaliser nos dépôts à température ambiante afin de se placer dans des conditions de synthèse reproductibles. Les deux familles de*

*tensio-actifs étudiés précédemment ont été utilisées pour la synthèse de films mésostructurés via la méthode de « dip-coating ». Ces films ont été préparés à partir de sols initiaux contenant  $C_{tensio-actifs} = 1,5.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $C_{sels \text{ inorganiques}} = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$  et à  $pH = 4 - 5$ . La température du dépôt a été fixée à l'ambiante et la vitesse de retrait à 3 mm/s sous des taux d'humidité faibles. Le traitement thermique juste après dépôt a été fixé à 70°C afin de stabiliser le film ainsi formé. Pour synthétiser les films mésostructurés de CGO, les réactions d'hydrolyse et de condensation ne se produisent que sous l'effet de la température. La difficulté ici est de mettre en œuvre une température de calcination qui initie la polymérisation des précurseurs inorganiques sans détruire l'agent structurant. Ce traitement thermique devrait permettre d'améliorer la condensation du réseau de cérium et d'obtenir un matériau plus stable.*

### **3.2.2. Traitement thermique : création de la microstructure**

Le traitement thermique dans la synthèse de ces films mésostructurés est une étape clef dans le but d'obtenir des films de structure et de microstructure bien définies. Pour cela, nous avons utilisé une méthode de caractérisation « *in-situ* » **la thermo-ellipsométrie** [177]. Cette technique de caractérisation originale permet de suivre les modifications structurales (amorphe, cristallin) et microstructurales (films poreux, écroulement de la porosité, densification du film) de films minces lorsque ce dernier est soumis à un traitement thermique sous air.

Ce suivi se fait par la mesure de l'indice de réfraction et de l'épaisseur du film en fonction de la température. La figure 3.7 présente l'évolution de l'indice de réfraction du film ainsi que la variation d'épaisseur des films au cours du chauffage des films entre 70°C et 700°C.



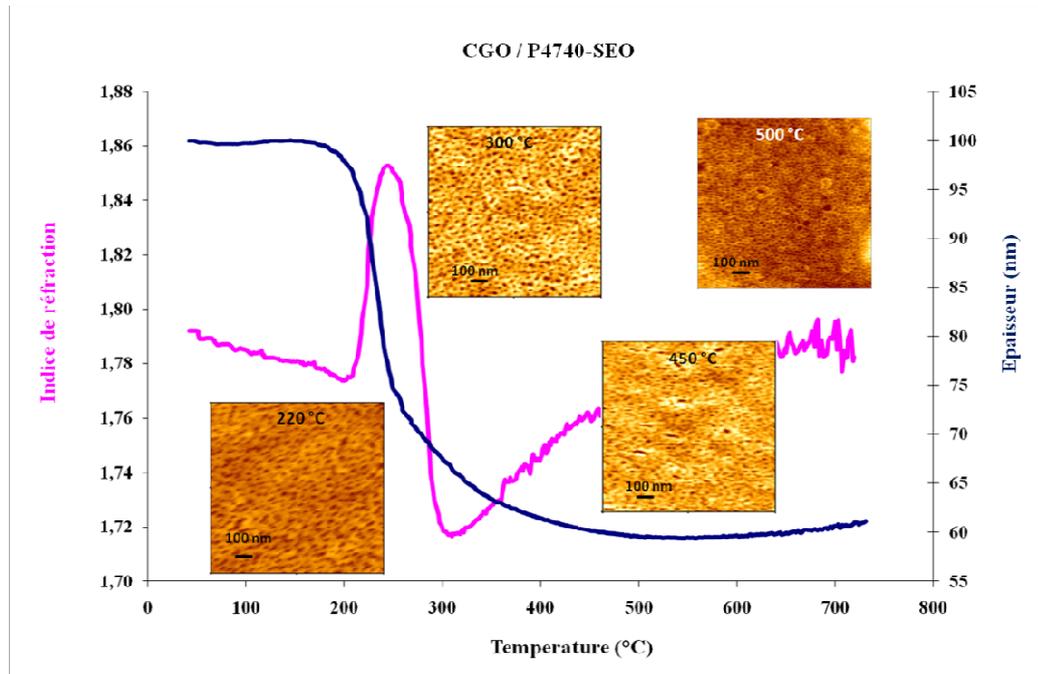
**Figure 3. 7. Thermo-ellipsométrie : CGO/P4718–SEO (a), CGO/P4740–SEO (b) Comparaison des indices de réfractons (c) et des épaisseurs (d) des deux films.**

Sur cette figure, les films ont été préparés à partir de deux blocs copolymères appartenant à la famille des PS-*b*-PEO : le P4718–SEO (noté PS1) et le P4740–SEO (noté PS2). La différence entre ces deux tensio-actifs réside dans le poids moléculaire moyen de la chaîne polyéthylène : 102000 g/mol pour le premier contre 45000 g/mol pour le second. Cette comparaison a été réalisée afin de distinguer les étapes relatives à la décomposition de la partie hydrophile de la partie hydrophobe.

Nous constatons que quelque soit le tensio-actif mis en œuvre l'allure des courbes est comparable. Néanmoins, la pente des courbes diffère dans le domaine 200–300°C, mettant en évidence des cinétiques de décomposition différentes. Ces différences peuvent être reliées, en partie, à la mobilité des chaînes hydrophiles qui diffère de part leur poids moléculaire.

Pour faciliter l'attribution de chacune de ces étapes, la morphologie de ces films préparés (CGO/PS2) à différentes températures (200, 300, 450 et 500°C) a été observée par Microscopie à Force Atomique (AFM) (Figure 3.8).

Pour des températures faibles ( $< 185^{\circ}\text{C}$ ), nous observons une diminution de l'indice de réfraction accompagnée d'une légère variation de l'épaisseur du film. Compte tenu des températures mises en jeu et de l'amplitude du phénomène, cette étape est attribuée à l'évaporation de l'eau physisorbée.



**Figure 3.8. Evolution de la porosité en fonction de la température : Thermo-ellipsométrie et Microscopie à Force Atomique**

Pour des températures comprises entre  $185^{\circ}\text{C}$  et  $240^{\circ}\text{C}$ , l'indice de réfraction augmente (+ 0,07) et l'épaisseur du film diminue (- 22 nm). Ces phénomènes traduisent une densification du film. Cette densification du film est liée à la décomposition du groupement PEO du tensioactif. En effet, nous constatons que cette étape est plus importante pour les films-PS1; ceci nous permet de dire que cette variation correspond majoritairement à la décomposition du groupement PEO. Plus précisément, il constitue la couronne extérieure des micelles et en se décomposant il libère un espace sur lequel les murs inorganiques vont se refermer, entraînant une légère densification du film et une diminution de son épaisseur. Nous observons sur l'image AFM du film à  $220^{\circ}\text{C}$ , un début de formation de porosité à la surface du film. Néanmoins, cette dernière reste assez mal définie.

Pour des températures comprises entre  $240^{\circ}\text{C}$  et  $300^{\circ}\text{C}$ , nous observons une diminution de l'indice de réfraction (- 0,13) et de l'épaisseur du film (- 10 nm). Cette

troisième étape, correspond à la décomposition du groupement polystyrène, PS. Au cours de cette étape, la porosité se forme, ce qui se traduit par une chute de l'indice de réfraction. Cette diminution est plus importante pour le film réalisé avec le copolymère PS2 dont le rapport PS/PEO est plus élevé que pour PS1. La faible diminution de l'épaisseur du film s'explique par une légère organisation de la matière inorganique. L'image AFM du film traité à 300°C met en évidence un film qui présente une porosité bien ouverte.

Au-delà de 300°C, nous observons une augmentation de l'indice de réfraction et une légère diminution de l'épaisseur du film. Ceci traduit une densification du film et une perte d'une partie de la porosité créée précédemment. Les deux images AFM des films calcinés à 450 et 500 °C montre bien l'évolution de la porosité après 300°C, puisqu'au fur et à mesure que la température augmente la taille de pores diminue. Cette dernière étape correspond à la transition de la phase amorphe vers la phase cristalline de l'oxyde de cérium. En effet, la cérine est connue pour cristalliser autour de 300°C et c'est ce phénomène qui implique le changement de pente des deux courbes. Cependant, il est probable que la chaîne, PS, continue à se décomposer après que la cristallisation a commencé. Le caractère simultané de ces deux phénomènes réduit probablement le resserrement des murs sur le vide créé et permet de conserver une partie de la porosité.

Le tableau 3.3 résume les différentes étapes du traitement thermique et les domaines de température correspondants.

Température	Indice de réfraction	Epaisseur	Interprétation
70 – 185°C	Légère diminution	Légère variation	Désorption d'eau
185 – 240°C	Augmentation rapide	Diminution rapide	Décomposition du PEO
240 – 300°C	Diminution rapide	Diminution moins franche	Décomposition du PS Création de la porosité
300 – 700°C	Augmentation	Diminution puis stabilisation	Cristallisation du CGO Densification

**Tableau 3.3. Les différentes étapes du traitement thermique observées par thermo-ellipsométrie sur film mésostructuré calciné à 500°C préparé à partir du tensio-actif PS-*b*-PEO**

La taille des mésopores est un paramètre important pour la diffusion des gaz. Comme nous l'avons indiqué dans le premier chapitre, la diffusion de l'oxygène dans ces couches mésoporeuses permet d'augmenter les lignes de point de triple contact et donc la cinétique de réduction de l'oxygène. Cette cinétique de diffusion peut être modifiée en fonction de la taille des mésopores. Par ailleurs, une modification de la taille des mésopores influence la taille des murs entre les pores. De cette manière, la conductivité électrique peut s'en trouver affectée. Ainsi, nous avons également travaillé avec d'autres tensio-actifs et plus précisément la famille des copolymères à bloc contenant un bloc polybutadiène : PB-*b*-PEO. Comme dans le cas des tensio-actifs PS-*b*-PEO, nous avons étudié le profil thermique de films préparés avec ces tensioactifs par thermo-ellipsométrie. Les résultats sont présentés en annexe et sont comparables à ceux obtenus avec les PS-*b*-PEO.

*L'utilisation de la thermo-ellipsométrie a permis, de déterminer les conditions de traitement thermique à utiliser pour obtenir des films mésostructurés homogènes et de qualité optique. Pour la suite de ce travail, nous avons donc choisi d'effectuer un traitement thermique avec une température maximale de 500°C. Pour diminuer les contraintes thermiques, nous avons choisi de mettre en œuvre une rampe lente de 2°C/min. Le traitement thermique appliqué à nos films est donc le suivant :*

- *un palier à 70°C pendant 5 min,*
- *une rampe de 2°C/min jusqu'à 500°C,*
- *un palier à 500°C pendant 1h,*
- *un retour à température ambiante avec une rampe de 10°C/min.*

### **3.3. Films minces mésoporeux de CGO**

Cette partie décrit la caractérisation physico-chimique de films mésostructurés de cérium synthétisés à partir de deux familles de tensio-actifs : PS-*b*-PEO et PB-*b*-PEO. Le protocole expérimental et les conditions opératoires mis en œuvre ont été décrits précédemment.

Notons que pour plus de fluidité dans la lecture du manuscrit, nous présenterons ici les résultats obtenus avec un seul tensio-actif pour la caractérisation structurale des parois du film mésostructuré. En effet, la nature du tensio-actif n'affecte pas la structure des murs du film mésostructuré.

### 3.3.1. Caractérisation des parois de CGO

L'épaisseur des films d'interface contrôle la zone électrochimiquement active : cette zone sera d'autant plus importante que son épaisseur sera grande. Jusqu'ici, compte tenu des conditions expérimentales liées à la synthèse du sol initial et aux paramètres physico-chimiques du dépôt, les épaisseurs atteintes sont faibles, environ 100 nm. Pour augmenter cette épaisseur, nous avons étudié l'influence des paramètres de dépôt sur l'épaisseur des films. D'après les données de la littérature, la vitesse de retrait permet de préparer des films avec des épaisseurs variables.

Dans ce cadre, nous avons dans un premier temps examiné l'évolution de l'épaisseur des films en fonction de la vitesse de retrait lors du dépôt. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 3.4.

Vitesse de retrait ( $\text{mm.s}^{-1}$ )	Indice de réfraction	Epaisseur du film (nm)	MSE
2	1,52	96	8,4
3	1,56	110	9,8
4	1,62	126	> 20
5	.	.	> 30
7	.	.	> 30
10	.	.	> 30

**Tableau 3. 4. Influence de la vitesse de retrait sur l'épaisseur et l'indice de réfraction d'un film réalisé avec le P4740-SEO**

D'après le tableau 3.4, nous constatons que dans la gamme de vitesse explorée [ $2 \text{ mm.s}^{-1}$ – $10 \text{ mm.s}^{-1}$ ], l'épaisseur augmente avec la vitesse de retrait. Ce phénomène a déjà été observé par Brinker *et al.* [178] et s'explique par l'écoulement du sol le long du substrat. A grande vitesse de retrait, le sol déposé n'a pas le temps de s'écouler ce qui entraîne des épaisseurs importantes. Néanmoins, nous constatons à très grande vitesse de balayage ( $> 3 \text{ mm.s}^{-1}$ ) une uniformité du dépôt : des « coulures » apparaissent. Dans les conditions de synthèse du sol initial précité, il est difficile de modifier l'épaisseur du film mésostructuré. En monocouche, l'épaisseur maximale atteinte est de 110 nm pour une vitesse de retrait maximale de  $3 \text{ mm.s}^{-1}$ .

Il faut noter que même-si les films sont tous réalisés dans les mêmes conditions opératoires, les résultats obtenus précédemment sont étroitement liés à la nature même du tensio-actif et plus précisément à sa taille. En effet, la taille des micelles en solution dépend des solvants de synthèse, de la nature chimique du bloc copolymère et de la  $C_{\text{tensioactif}}$ . Par exemple, avec le tensio-actif, P4515-BdEO, nous observons la même évolution en fonction de la vitesse de retrait. Cependant, les films sont moins épais (Tableau 3.5).

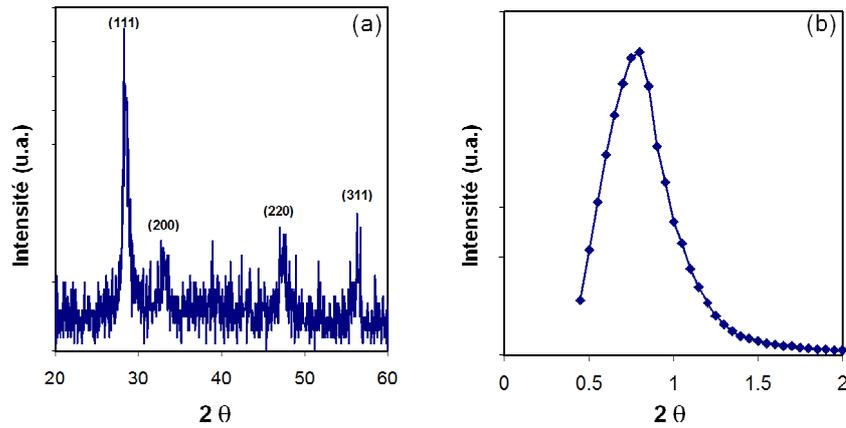
Vitesse de retrait ( $\text{mm.s}^{-1}$ )	Indice de réfraction	Epaisseur du film (nm)	MSE
2	1,59	47	6,87
3	1,61	52	8,39
4	1,65	65	8,80
5	1,72	85	12,45
7	1,75	94	13,79
10	1,72	105	17,52

**Tableau 3. 5. Influence de la vitesse de retrait sur l'épaisseur et l'indice de réfraction d'un film de CGO réalisé avec le P4515-BdEO.**

La taille moyenne des micelles obtenues avec ce copolymères est de 26 nm tandis que celles formées avec le PS4740-SEO est de 110 nm. Ainsi, si nous souhaitons préparer des films d'épaisseur équivalente avec le sol contenant le tensio-actif, P4515-BdEO, il faut augmenter la vitesse de dépôt, de manière à obtenir un film de précurseurs plus épais. Pour le sol contenant le tensio-actif P4740-SEO, la vitesse de retrait doit être de  $10 \text{ mm.s}^{-1}$  pour obtenir des épaisseurs de film de l'ordre de 100 nm. Ces résultats mettent en évidence une relation entre la taille des micelles en solution, la vitesse de retrait et l'épaisseur des films. Ainsi, plus la taille des micelles en solution est importante, plus les vitesses de retrait nécessaires pour obtenir des films « épais » sont faibles.

*i) Diffraction des rayons X (DRX)*

Les propriétés électriques de ces films dépendent de leur structure et de leur microstructure. Les diagrammes des rayons X aux bas angles et aux grands angles d'un film de CGO sont présentés sur les figures 3.9 (a) et (b).



**Figure 3.9. Diffractogrammes (a) aux grands angles et (b) aux bas angles d'un film de CGO/P4740-SEO**

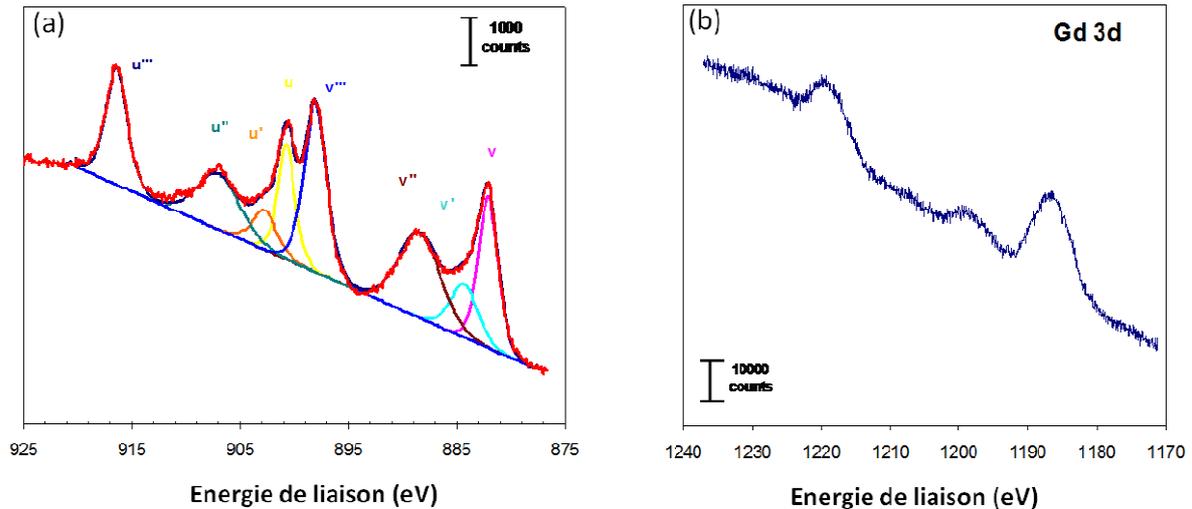
Dans un premier temps les mesures ont été effectuées aux grands angles ( $20^\circ < 2\theta < 60^\circ$ ) afin de déterminer la structure cristalline du matériau. Les pics de diffraction correspondent à une phase pure  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$  de structure fluorine (en accord avec la fiche JCPDS n° 04-002-6160) et il n'y a pas de trace de phase secondaire. Les pics de diffraction sont larges comparés à ceux observés dans la littérature pour des matériaux CGO microcristallins. Ceci est caractéristique de particules de petite taille et indique qu'il s'agit d'un film nanocristallin. La taille moyenne des cristallites a été déterminée à partir de la formule de Scherrer (cf annexe DRX), elle est d'environ  $10 \pm 3$  nm. Cette valeur est une valeur moyennée puisqu'elle prend en compte les contraintes mécaniques présentes dans le film.

Une analyse DRX aux bas angles ( $0,5^\circ < 2\theta < 4^\circ$ ) a également été faite. Un pic centré à  $2\theta = 0,8^\circ$  indique une faible organisation du réseau de cérium à grande distance. Ce pic correspond à une distance de Bragg d'environ 10 nm, qui correspond à l'épaisseur des parois de la cérium cristallisée.

*ii) Spectroscopie photoélectronique X (XPS : X-Ray Photoelectron Spectroscopy)*

La conductivité ionique de CGO ainsi que sa stabilité chimique en température et sous faible pression partielle en oxygène dépend de la substitution du Ce(IV) par le Gd(III). En effet, ce dopage conditionne le taux de lacune en oxygène. Dans ce cadre, la composition

chimique ainsi que l'organisation de la surface des parois du film de CGO ont été étudiées par spectroscopie d'électron (XPS). Notons que cette étude ne rend compte que d'informations structurales issues de la première couche atomique de surface (profondeur analysée inférieure à 10 nm). La figure 3.10 présente les spectres obtenus pour un film mésostructuré de CGO, calciné 1 h à 500°C sous air.



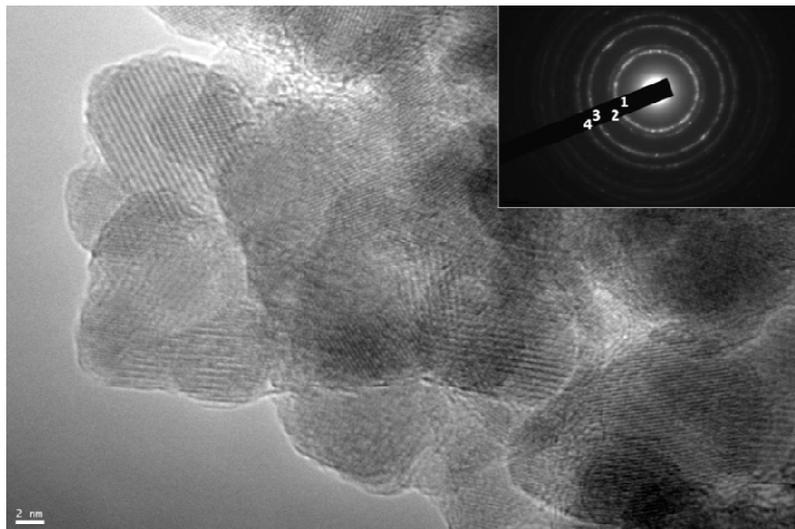
**Figure 3. 10. Spectres XPS d'un film de CGO mésostructuré : Ce 3d (a), Gd 3d (b)**

Dans cette étude, nous avons étudié le spectre global du Ce3d entre 875 eV et 925 eV et celui du gadolinium entre 1170 eV et 1240 eV. Les pics du niveau de cœur du Ce3d sont larges et complexes et correspondent à l'existence de deux multiplets (v et u). Ces multiplets correspondent au niveau  $3d_{5/2}$  et  $3d_{3/2}$  et sont séparés de 18.5 eV. Nous pouvons distinguer 6 pics et ils correspondent à des niveaux d'occupation différents dans les orbitales de valence O2p et Ce 4f dans le cas de l'oxyde de cérium, CeO<sub>2</sub> pur. Les pics qui présentent les énergies de liaison les plus élevées, notés u'' et v'', sont uniquement attribués au Ce(IV) dans CeO<sub>2</sub> et correspondent à l'état final Ce :  $3d^9 O2p^6 Ce 4f^0$ . Le pic satellite, noté u''' est caractéristique du Ce(IV) et correspond au niveau Ce  $3d_{3/2}$ . Les pics correspondant aux énergies de liaison plus faibles u, v, u' et v' sont dus à l'existence de deux états finals pour le Ce :  $Ce3d^9 O2p^4 Ce 4f^2$  et  $Ce3d^9 O2p^5 Ce4f^1$ . Enfin, dans la littérature le spectre obtenu pour les oxydes de Ce(III) ne contient que 4 pics parce que l'état final Ce  $4f^0$  n'existe pas. Ces pics correspondent à ceux notés v, v', u et u' sur la figure 3.10. En comparant le profil du pic avec les résultats de la littérature, nous avons fait l'attribution suivante : les pics v'', v''', u'' et

u''' correspondent au Ce(III) alors que les autres pics sont dus au Ce(IV). Ainsi, les énergies de liaisons visibles sur le spectre Ce 3d mettent en évidence la présence du Ce à deux degrés d'oxydation III et IV. Néanmoins, l'intensité relative des pics relatifs au Ce(III) est faible et met en évidence une faible quantité de Ce(III). Cette dernière est certainement due à la réduction partielle du cérium au cours de l'analyse XPS ; ces analyses de surface se font sous vide secondaire [179]. Le rapport Ce(III)/Ce(IV) a été calculé à partir des aires des pics correspondant et indique qu'environ 10% du cérium a été réduit. De même, le rapport Gd/Ce a été calculé à partir des aires des pics Ce 3d et Gd 3d. Il est égal à 0,17, légèrement plus élevé que le rapport théorique de 0,10 ce qui semble indiquer une légère ségrégation du gadolinium à la surface du film.

*iii) Microscopie Electronique en Transmission à Haute Résolution (MET-HR),  
Diffraction des électrons, Analyse Dispersive en Energie (EDX : Energy Dispersive X-Ray Spectrometry)*

La microstructure des films mésostructurés de CGO a été observée par microscopie électronique haute résolution (MET) (figure 3.11) couplées à l'EDX et à la diffraction des électrons.



**Figure 3. 11. Cliché MET et cliché de diffraction des électrons d'un film de CGO mésostructuré**

Les clichés MET mettent en évidence des particules, plutôt sphériques de petite taille, ~ 7 à 8 nm. La présence d'anneaux bien définis sur le cliché de diffraction des électrons confirme que les parois du film sont polycrystallines (Figure 3.11). Les anneaux de diffraction sont caractéristiques des plans cristallins de la cérine. Les attributions ont été faites anneau 1 : plan (111), anneau 2 : plan (200), anneau 3 : plan (220) ; anneau 4 : plan (311).

La figure 3.12 et le tableau 3.6 présentent les résultats obtenus par EDS pour un film de CGO mésostructuré. Dans le tableau, les pourcentages atomiques de Ce et Gd sont donnés pour différentes zones analysées. Ce type de détermination ne peut-être que semi-quantitatif, compte tenu des zones analysées. Ces mesures confirment un rapport Gd/Ce proche de 10 %.

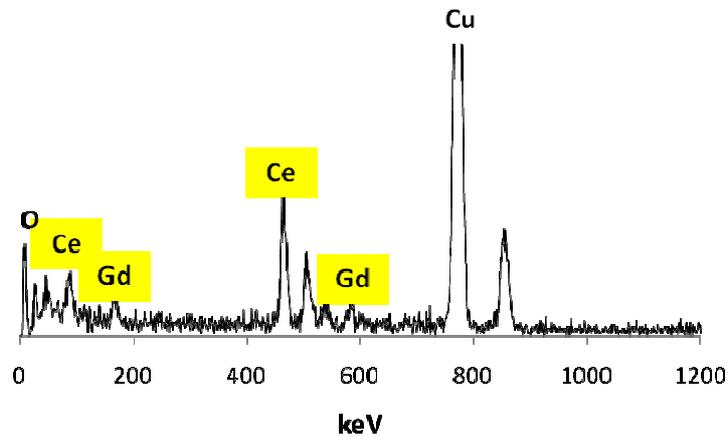


Figure 3. 12. Exemple de spectre EDX obtenu pour un film de CGO mésostructuré

Analyse EDX n°	1	2	3	4	5	Moyenne
% atomique de Ce	91,24	88,93	90,16	90,71	91 ,83	<b>90,57</b>
% atomique de Gd	8,76	11,07	9,84	9,29	8,17	<b>9,43</b>

Tableau 3. 6. Pourcentage atomique de Ce, Gd évalué par EDX dans un film de CGO mésostructuré

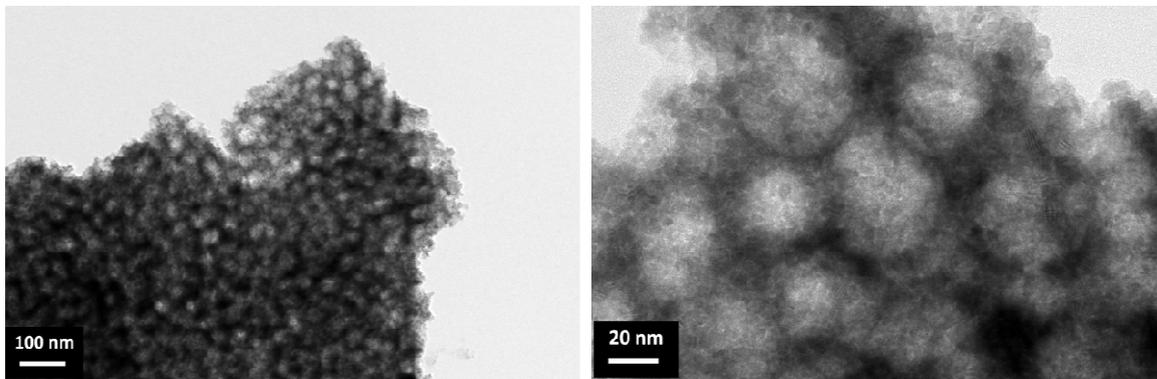
Les différents résultats obtenus par DRX et MET confirment que les films de CGO sont constitués de nanoparticules, cristallines avec une taille < 10 nm. La composition chimique de ces dépôts a été étudiée par différentes techniques XPS et EDS et nous avons pu mettre en évidence un dopage au gadolinium conforme à la théorie (~ 10 %), assurant ainsi la stabilisation du cérium sous forme de Ce(IV).

### 3.3.2. Caractérisation de la porosité

Les films de CGO ont été synthétisés en présence de tensio-actifs non ioniques. Ces tensio-actifs lorsqu'ils sont soumis à un traitement thermique se décomposent et laissent place à la formation de pores. La taille, la distribution de ces pores dans le volume du film sont des caractéristiques importantes qui influencent les propriétés électro-catalytiques de ces couches d'interface. Dans ce paragraphe, nous nous sommes donc intéressés à la caractérisation de cette porosité par différentes techniques de caractérisation : microscopie électronique en transmission (MET) et à balayage (MEB), diffusion centrale de rayons X en incidence rasante (en anglais GISAXS : Grazing Incidence Small Angle X ray Scattering), porosimétrie-ellipsométrie.

#### *i) Microscopie Electronique en Transmission à Haute Résolution (MET-HR)*

La Figure 3.13 présente les clichés obtenus par microscopie électronique à transmission d'un film de CGO/P4740-SEO calciné à 500°C sous air pendant 1 heure. Nous constatons la présence de pores homogènes, sphériques de taille environ 20 nm.



**Figure 3. 13. Photos MET d'un film CGO/P4740-SEO**

Toutefois, cette technique locale est peu adaptée pour évaluer la porosité moyenne dans ces films. Par la suite, nous nous sommes donc orientés vers des méthodes d'analyse non destructives plus globales comme le MEB, le SAXS et la porosimétrie-ellipsométrie.

ii) *Microscopie Electronique à Balayage (MEB) à canon à émission de champ*

La porosité dans ces films mésostructurés a été observée par microscopie électronique à balayage (Figure 3.14). Afin d'obtenir des épaisseurs  $\sim 100$  nm, les films ont été réalisés avec une vitesse de retrait de 3mm/s dans le cas des tensio-actifs PS-*b*-PEO, et de 7 mm/s dans les cas des PB-*b*-PEO. Les photographies MEB mettent en évidence la présence de pores, sphériques à la surface et ellipsoïdaux dans l'épaisseur du film. La taille ainsi que l'homogénéité des pores dépendent des tensio-actifs utilisés. De manière générale, nous constatons que les films préparés à partir des tensio-actifs, PS-*b*-PEO, sont moins homogènes et présentent souvent des fissures. Les pores sont moins bien organisés, et la taille est comprise entre 10–20 nm. Pour la famille des tensio-actifs PB-*b*-PEO, nous remarquons que les films sont plus homogènes et présentent moins de fissures. Dans cette famille de tensio-actif, la taille des pores varie entre 10 nm et 50 nm et est étroitement liée à la longueur des chaînes du groupement polybutadiène.

Le tableau 3.7 présente, pour chaque bloc copolymère, la taille des micelles obtenue par DLS et la taille des pores estimée à partir des images MEB des films correspondants après traitement thermique à 500°C, sous air pendant 1 heure (Figure 3.14).

Bloc copolymère	P4740- SEO	P4515- BdEO	P2325- BdEO	P3902- BdEO	P1945- BdEO
$Mn_{PB}$ ou $Mn_{PS}^*$	40000*	11800	32000	5500	11800
$Mn_{PEO}$	45000	13500	43500	30000	61000
Micelles (nm)	110	26	83	22	46
Pores : MEB (nm)	10 – 20	$\sim 20$	40 – 50	< 10	$\sim 20$
Parois : MEB (nm)	< 20	15 – 20	$\sim 20$	.	20 – 30

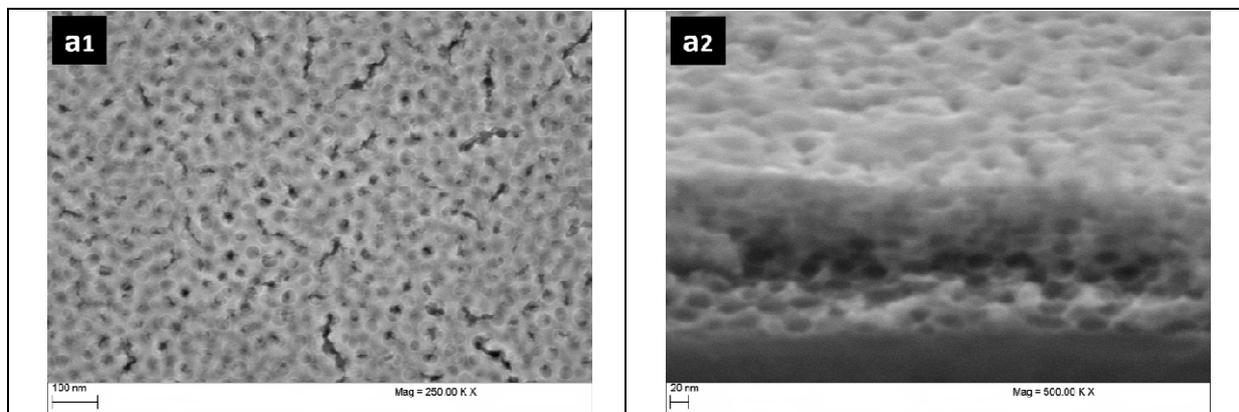
**Tableau 3. 7. Tailles des micelles calculées par DLS et tailles des pores observées par MEB en fonction du bloc-copolymère**

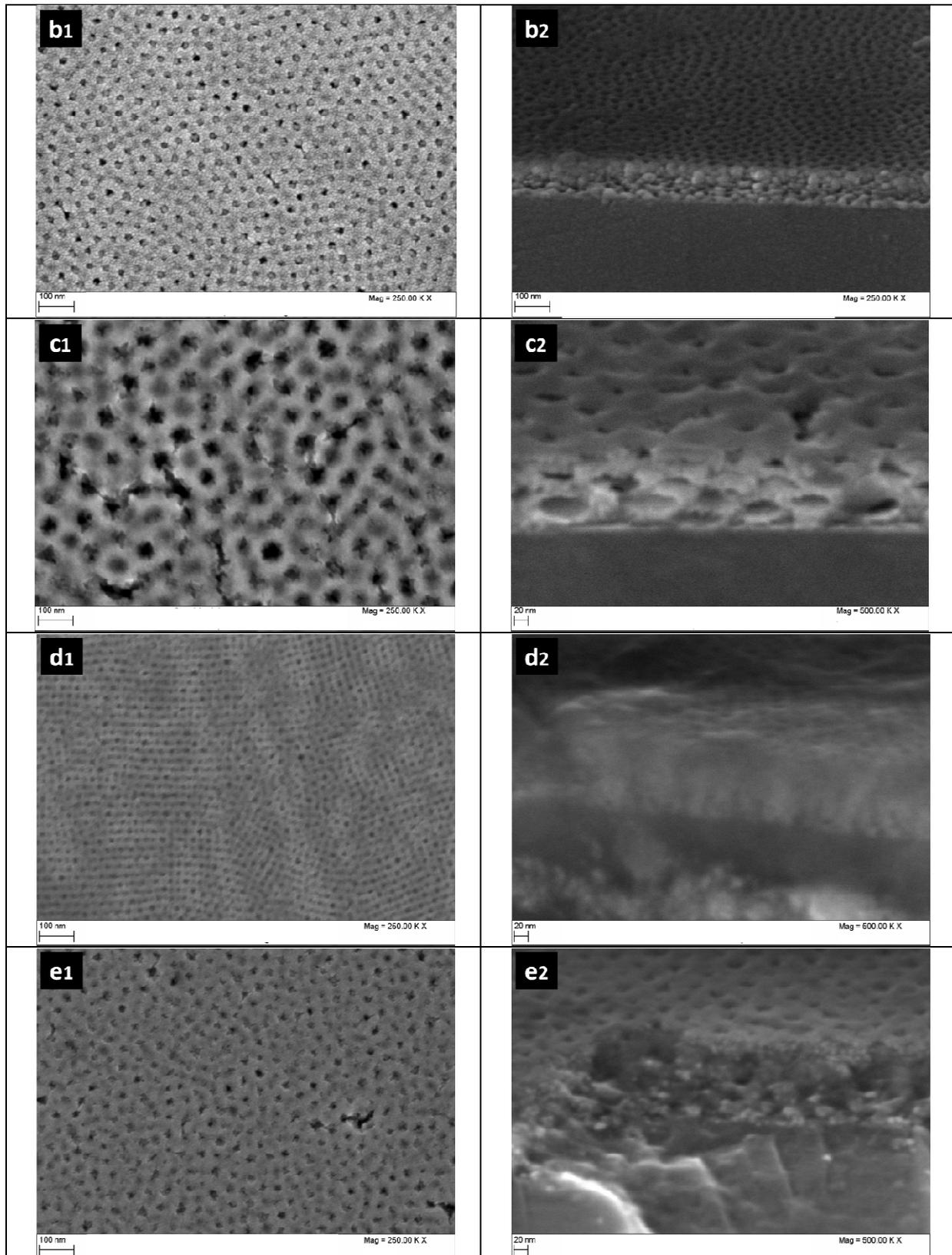
Dans la famille des tensio-actifs à base de polybutadiène, la taille des pores semble être étroitement liée au poids moléculaire moyen du groupement polybutadiène ( $Mn_{PB}$ ). Il

apparaît clairement que plus ce poids est élevé, plus la taille des pores est importante. Ceci est illustré sur la figure 3.14. En effet, nous constatons que les films préparés avec le polymère dont le  $M_{n_{PB}}$  est le plus important présentent les pores de diamètre les plus grands, 20 à 40 nm (e2). Par contre, les films élaborés à partir de tensio-actif de poids moléculaire moyen pour le polybutadiène petit, ont des pores de diamètre inférieur à 10 nm (d2).

Nous remarquons aussi que l'épaisseur de la paroi entre les pores varie également avec la nature du tensio-actif et semble être corrélée à la longueur de la chaîne polyéthylène. Plus cette dernière est importante, plus les parois sont épaisses. En effet, pour des poids moléculaires élevés, les chaînes hydrophiles (PEO) adoptent une conformation méandre, ainsi chaque micelle possède sa propre sphère d'hydratation ce qui augmente les distances intermicellaires. Les parois résultantes sont donc épaisses. En revanche, quand les chaînes hydrophiles sont courtes, elles sont dépliées autour du cœur hydrophobe ce qui réduit les sphères d'hydratation et diminue donc les distances intermicellaires. Les parois des films sont alors plus fines.

Les images, b<sub>2</sub> et e<sub>2</sub> illustrent la tendance décrite ci-dessus. En effet, ces images correspondent à des films réalisés avec des copolymères qui diffèrent uniquement par la masse moléculaire de la chaîne PEO. Nous constatons que les films préparés avec une masse moléculaire pour la chaîne PEO importante présentent des pores de 20 nm, espacés d'environ 30 nm alors que ceux préparés à partir de tensio-actif dont les chaînes PEO sont courtes présentent des pores également de l'ordre de 20 mais ils sont moins espacés, l'épaisseur des parois est de l'ordre de ~20 nm.





**Figure 3. 14. Clichés MEB de la surface (1) et de la tranche (2) de films de CGO calcinés à 500°C sous air pendant 1 h, réalisés avec (a) P4740-SEO, (b) P4515-BdEO, (c) P2325-BdEO, (d) P3902-BdEO et (e) P1945-BdEO**

*iii) Porosimétrie–ellipsométrie*

Des films réalisés avec différents blocs copolymères ont été analysés par porosimétrie-ellipsométrie. Au préalable, nous avons mesuré l'indice de réfraction, noté  $I_{CGO\text{dense}}$ , d'un film de CGO dense. Nous avons comparé les indices de réfraction des films mésostructurés à celui observé pour le film de CGO dense et nous constatons qu'ils sont systématiquement inférieurs à ce dernier. Ceci peut s'expliquer par la présence de vide dans les films mésostructurés.

Pour le film de CGO dense, l'indice de réfraction est de 2,02 pour un film d'épaisseur de 100 nm. Néanmoins, cette valeur est légèrement plus faible que celle observée dans la littérature. Cette différence peut s'expliquer par la présence de micropores dans le film de CGO dense dus à la décomposition du Pluronic F127 présent dans le sol. Ce tensio-actif a été additionné de manière à avoir une bonne affinité du sol avec le substrat. Ainsi, des films homogènes ont pu être obtenus. Notons que cette microporosité est difficile à éliminer même après un traitement thermique à 800°C.

Les isothermes d'adsorption/désorption et les courbes de la distribution en taille des pores dans les films étudiés sont présentées sur la figure 3.15 et le tableau 3.8 regroupe les caractéristiques de ces films déduites de ces isothermes d'adsorption/désorption.

Les isothermes observées présentent des formes variables. Quelque soit le tensio-actif utilisé, nous constatons la présence de mésopores. Néanmoins, nous constatons que la courbe d'adsorption/désorption obtenue avec le tensio-actif P3902–BdEO ( $d_1$ ), présente un changement de pente aux pressions partielles élevées, lié au remplissage de micropores. La présence de micropores provient de la décomposition des groupements, PEO, dans lesquels sont piégés les cations métalliques. Ces micropores subsistent même après les étapes de cristallisation et de densification du réseau inorganique. Nous remarquons que le volume poreux associé à ces micropores diminue avec la longueur de la chaîne, PEO. Plus cette dernière est longue, plus ce volume est faible. Ces résultats peuvent s'expliquer par la conformation des chaînes, PEO, sous la forme de méandre. Cette conformation particulière entraîne la formation de parois inorganiques épaisses. Dans ce volume de matière, au cours du traitement thermique, plusieurs phénomènes apparaissent et peuvent entraîner une réorganisation de la matière, comblant de cette manière le vide créé lors de la décomposition de la matière organique.

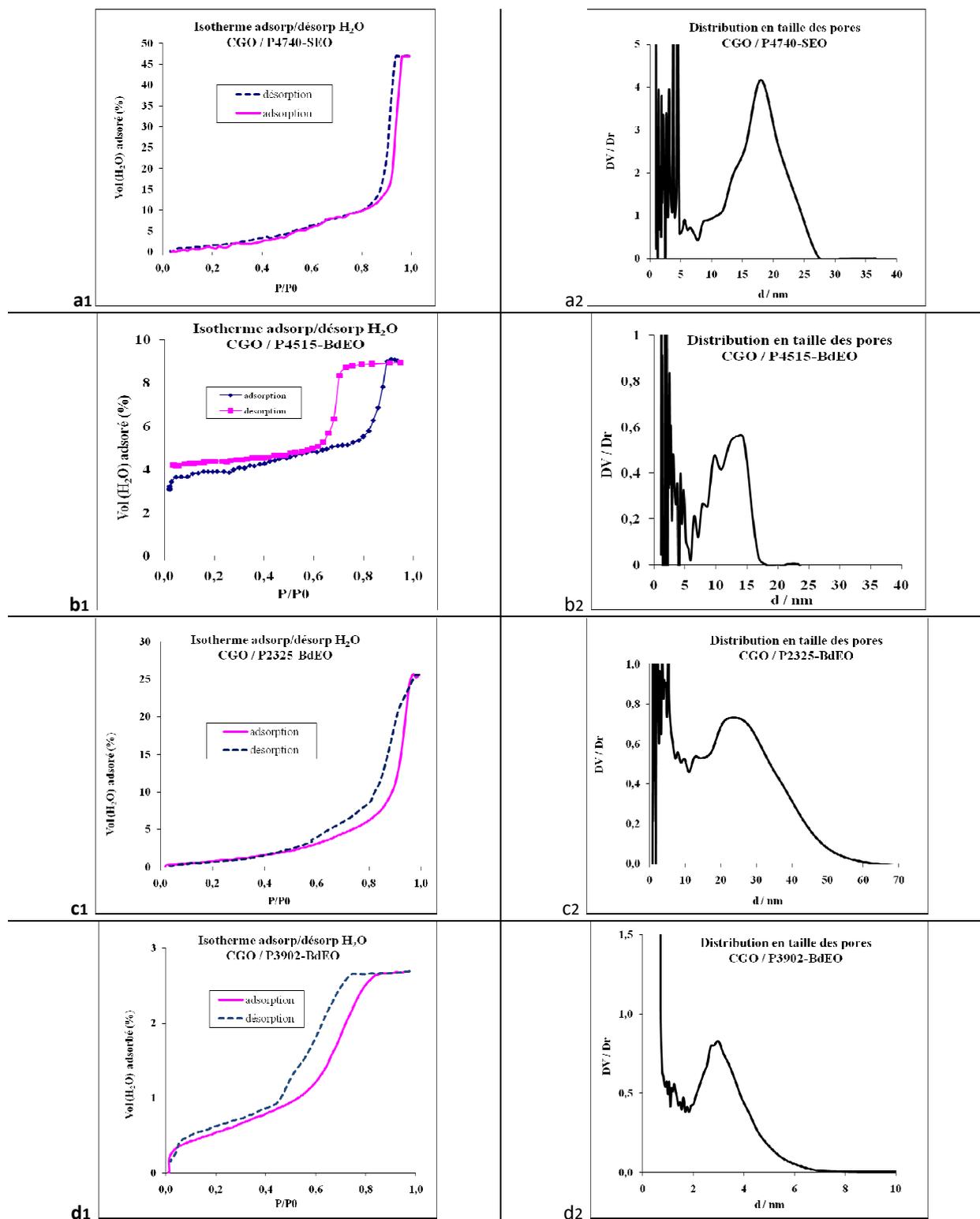


Figure 3. 15. Isothermes d'adsorption–désorption (1) et distribution en taille de pores (2) pour des films mésoporeux réalisés avec (a) P4740–SEO, (b) P4515–BdEO, (c) 2325–BdEO et (d) P3902–BdEO

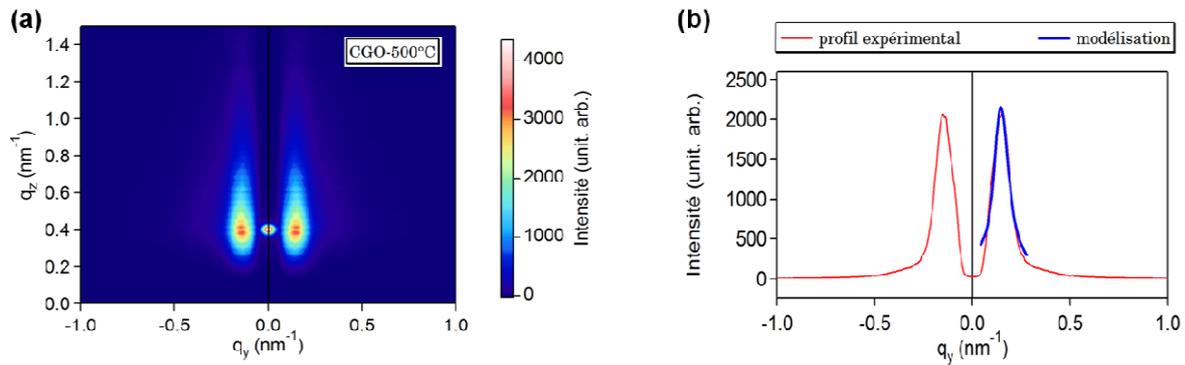
Bloc copolymère	P4740-SEO	P4515-BdEO	P2325-BdEO	P3902-BdEO
Indice du film « vide »	1,45	1,87	1,67	~ 2
Volume poreux total (%)	47,1	8,7	26	2,6
Volume microporeux (%)	9,2	3,5	3	0,4
Volume mésoporeux (%)	37,9	5,2	23	2,2
Taille moyenne des mésopores (nm)	18	14	25	.

**Tableau 3. 8. Résultats de Poro-ellipsométrie de différents films de CGO mésoporeux**

Comme dans le cas des images MEB, nous remarquons que la taille des pores peut être reliée à la taille du groupement hydrophobe, le PB ou le PS. En effet, les analyses par thermo-ellipsométrie ont montré que la décomposition des chaînes PEO a lieu avant la cristallisation du CGO. De ce fait, la porosité est due principalement à la décomposition des groupements PS et PB qui a lieu à plus haute température et n'est complète qu'après le début de la cristallisation des particules de CGO. Nous remarquons que la taille moyenne estimée par porosimétrie-ellipsométrie est en accord avec celles observées par microscopie MEB sauf pour le P3902-BdEO. En effet, pour ce tensio-actif, nous avons constaté la présence de micropores, difficilement observables par microscopie MEB.

*iv) Diffusion centrale des rayons X en incidence rasante (GISAXS)*

Un film de CGO/P4740-SEO d'épaisseur 100 nm a été analysé afin de déterminer l'organisation des pores. Le cliché GISAXS obtenu est présenté sur la figure 3.16.



**Figure 3. 16. (a) Cliché GISAXS d'un film mince CGO, mésostructuré calciné à 500°C pendant 1 h sous air et (b) profil linéaire à  $q_z = 0,4 \text{ nm}^{-1}$ . Le tensio-actif utilisé est le P4740–SEO**

Sur le cliché 2D (Figure 3.16.a), nous observons seulement deux lobes dont les intensités sont symétriques. Ce diagramme de diffusion témoigne d'une répartition isotrope en 2-dimensions de nano-objets au sein du film de CGO.

La figure 3.16.b présente le profil linéaire pour  $q_z = 0,4 \text{ nm}^{-1}$ , qui correspond à l'intensité maximale. Nous ne constatons pas d'ordre secondaire dans la direction  $q_y$ . Cette observation confirme une répartition isotrope des pores dans le film étudié. Ce profil linéaire a été modélisé à l'aide d'Igor Pro [180] en considérant des nano-objets (trous) sphériques répartis de manière isotrope dans la couche de CGO. Sur la figure 3.16 b sont reportés les résultats relatifs à cette modélisation : profil expérimental en rouge et profil simulé en bleu. Nous observons un très bon accord entre le profil expérimental et le profil simulé. Ceci confirme une répartition isotrope en deux dimensions des pores et met en évidence leur caractère monodisperse.

A partir des positions  $q_y$  des lobes et de la simulation du profil linéaire, la distance centre-à-centre et la taille latérale moyenne des pores ont été déterminées. Le film mésostructuré de CGO étudié présente des pores sphériques avec une taille moyenne de  $22,5 \pm 2,3 \text{ nm}$ , avec une distance de centre à centre de  $40,8 \pm 4,1 \text{ nm}$ . Ces valeurs sont en accord avec les observations réalisées par Microscopie Electronique à Balayage (SEM–FEG).

#### **3.4. Réalisation de films épais : multicouches**

Comme nous l'avons décrit précédemment, la modification des paramètres relatifs au sol initial et aux procédés de synthèse, n'a pas permis de synthétiser des films épais ( $> 1 \mu\text{m}$ ) homogènes. Ceci est essentiellement dû au fait que par la méthode de trempage-retrait, dans le régime d'écoulement du sol, il est difficile de préparer des films épais en monocouche de bonne qualité microstructurale.

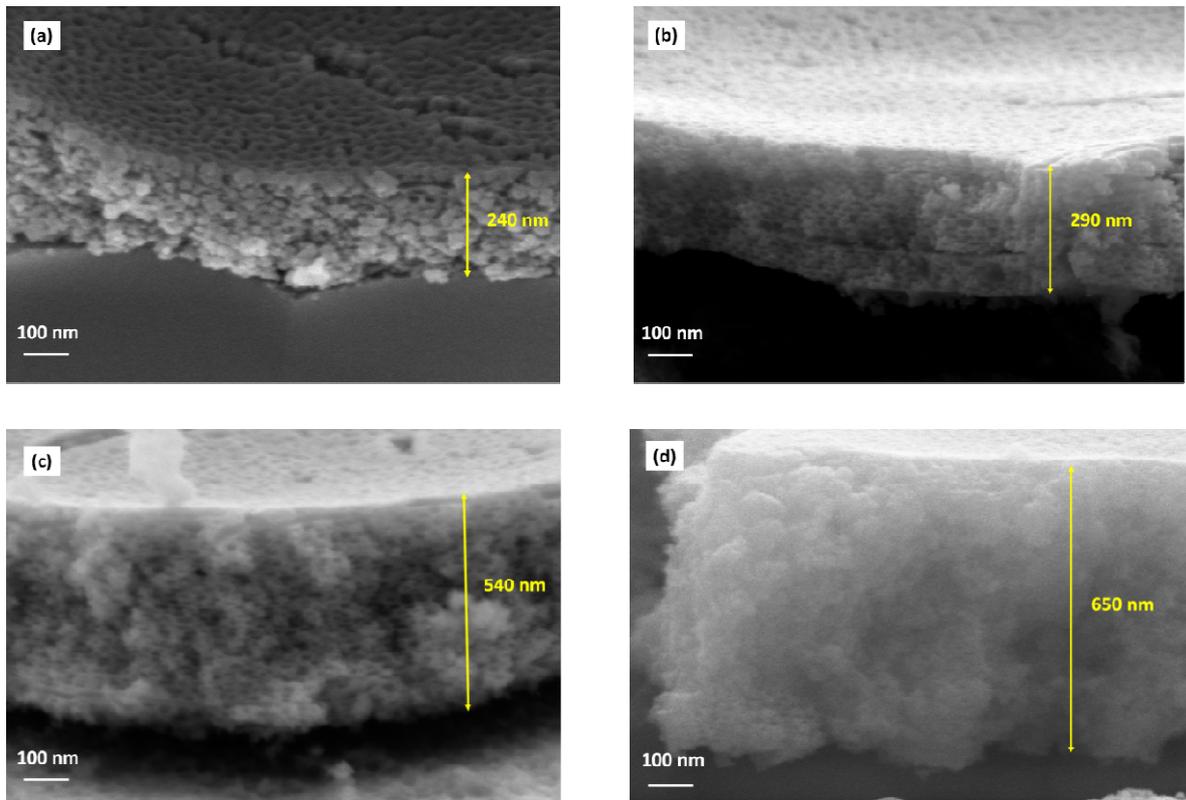
Pour élaborer des films plus épais, il est possible d'empiler plusieurs monocouches. Dans ce cadre, nous avons synthétisé des films en multicouches. Ce travail devrait permettre d'augmenter l'épaisseur du film final, nécessaire pour optimiser les propriétés électrochimiques de ces interfaces cathodiques.

Une des difficultés est de contrôler les conditions opératoires de manière à obtenir un film épais homogène, non fissuré avec des pores bien calibrés connectés. Un point important concerne le traitement à appliquer entre chaque couche. Par exemple, si on choisit comme traitement un chauffage sous air ; la température doit être suffisamment élevée pour stabiliser le réseau inorganique en favorisant les réactions de polymérisation et elle ne devra pas être trop élevée afin de ne pas décomposer le bloc-copolymère qui donnera lieu lors du traitement final à la formation de pores.

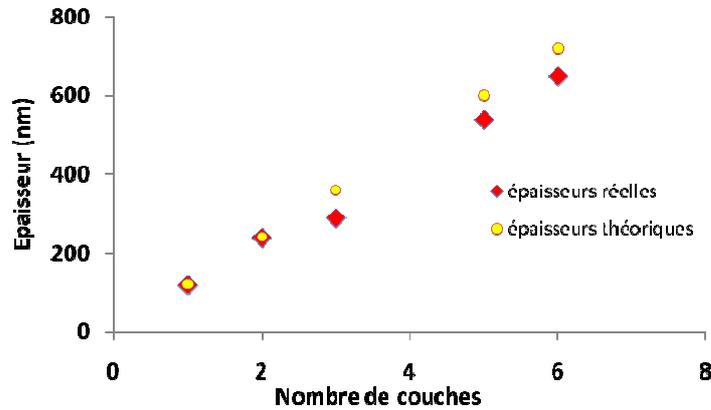
Dans cette partie, nous avons exploré différentes conditions opératoires pour préparer des couches épaisses de CGO, homogènes et de porosité contrôlée. Pour cela, nous avons modifié le traitement entre chaque couche. Nous avons utilisé la température et des traitements chimiques. Ici, nous ne présenterons que les résultats obtenus dans le cadre du traitement thermique. En effet, un traitement des couches après synthèse par des vapeurs d'ammoniaque à température ambiante n'a pas permis de consolider suffisamment le réseau inorganique.

Pour faire des films épais, nous avons réalisé des empilements de films minces avec un traitement thermique après chaque dépôt pour assurer son adhésion au substrat et éviter sa dissolution lors du trempage suivant. Après plusieurs essais, il a été déterminé qu'un pallier à  $150^\circ\text{C}$  pendant 7h permettait de stabiliser le réseau inorganique du film et ne conduisait pas à une décomposition du bloc copolymère. Cela a été montré par les analyses de thermo-ellipsométrie. En effet à  $150^\circ\text{C}$ , la majorité des organiques est encore emprisonnée dans le film.

Des films composés de deux à six couches ont été réalisés et observés au MEB-FEG. Les images obtenues sont présentées sur la figure 3.17. A partir de l'observation de la tranche de ces couches par MEB, nous avons évalué les épaisseurs et l'évolution de l'épaisseur des couches en fonction du nombre de dépôt est reportée sur la figure 3.18. Les images obtenues par MEB mettent en évidence des couches homogènes et poreuses dans l'épaisseur du dépôt. Les épaisseurs atteintes varient de 200 à 700 nm, dans les conditions de synthèse utilisées. Sur cette figure, nous avons également comparé les épaisseurs réelles des multicouches à celles attendues, en considérant qu'une monocouche avait une épaisseur de 120 nm et que n couches correspondaient à  $n \times$  l'épaisseur d'une monocouche. A l'incertitude près, nous remarquons une bonne adéquation entre les épaisseurs mesurées et celles calculées. Néanmoins, après six dépôts, les épaisseurs atteintes sont inférieures au micron. D'autres approches seront explorées dans le chapitre suivant pour préparer des couches d'épaisseur supérieure à  $> 1 \mu\text{m}$ . Néanmoins, la méthode développée ici a permis de réaliser des films mésoporeux épais tout en conservant une bonne porosité et certainement une bonne conduction globale du film.



**Figure 3. 17. Clichés MEB de films épais de CGO : 2 (a), 3 (b), 5 (c) et 6 couches(d).  
Traitement intermédiaire : 150°C–7 h, sous air.  
Traitement final : 500°C – 1h, sous air.**



**Figure 3. 18.** Epaisseurs réelles et théoriques de multicouches de CGO, mésoporeuses.

**Traitement intermédiaire : 150°C–7 h, sous air.**

**Traitement final : 500°C – 1h, sous air.**

### **3.5. Caractérisation électrochimiques**

L'objectif de cette partie est la caractérisation électrochimique par spectroscopie d'impédance électrochimique des films minces, mésoporeux calcinés à 500°C sous air ; cette technique est la plus communément employée pour la détermination des propriétés électriques et électro-catalytiques des matériaux céramiques.

Dans un premier temps, nous avons évalué les propriétés électriques des revêtements précédemment élaborés afin de déterminer leur conductivité électrique. En effet, la présence de pores dans ces films mésostructurés pourrait être une source de résistance supplémentaire, qui affecterait la valeur de la conductivité électrique et diminuerait donc les propriétés électrochimiques de ces couches d'interface. Ces caractérisations électrochimiques ont été effectuées au Laboratoire d'Electrochimie, Chimie des Interface et Modélisation pour l'Energie (LECIME) avec l'aide de Dr Armelle Ringuédé.

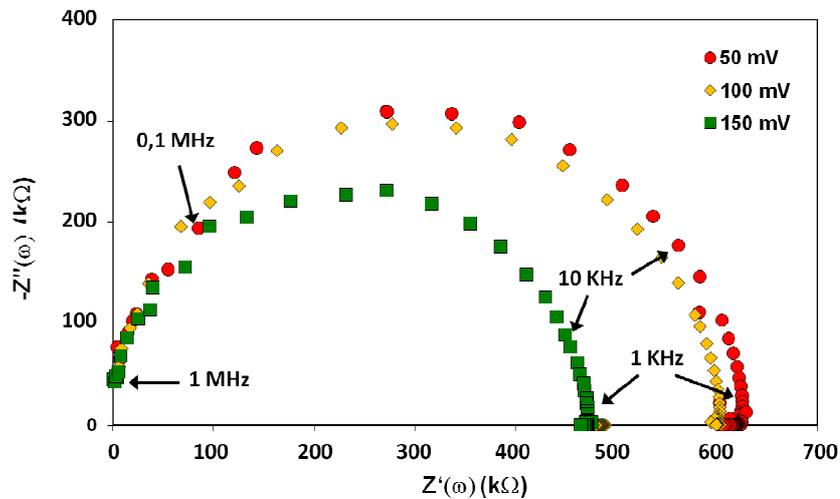
Enfin, ces revêtements minces, mésostructurés de CGO ont été évalués dans des cellules complètes. Des courbes de polarisation ont été réalisées à 800°C et différentes configurations ont été testées afin de mettre en évidence l'intérêt de ces couches d'interface pour améliorer les performances de ces cellules électrochimiques haute température. Ce travail s'est fait au CEA–Le Ripault, avec l'aide de Julien Vulliet.

### **3.5.1. Propriétés électriques des films minces, mésostructurés de CGO par spectroscopie d'impédance : collectage électronique ponctuel**

Les caractéristiques électrochimiques d'une monocouche mésoporeuse de CGO ont été analysées par spectroscopie d'impédance complexe. Le dispositif comprend, sur une face de l'échantillon, une électrode ponctuelle de Pt et sur l'autre face une spirale de Pt (voir, chapitre technique expérimentale). Les films sont déposés ici sur un support métallique. Les mesures ont été effectuées sous air ambiant (taux d'humidité non contrôlé) ; l'amplitude du signal est de 50 à 150 mV, et aucune tension continue n'est appliquée. La gamme de fréquence balayée est en général de 1 Mhz à 1 mHz, avec 11 points par décade (100 points au total), à partir d'un potentiostat PGSTAT20, Autolab Ecochemie BV.

Nous avons utilisé la représentation de Nyquist dans laquelle l'impédance  $Z$  est représentée dans un repère cartésien orthonormé où l'axe des abscisses correspond aux valeurs de  $Z'$  (partie réelle de  $Z$ ) et celui des ordonnées à celles de  $Z''$  (partie imaginaire de  $Z$ ) pour présenter les résultats électrochimiques. Les diagrammes d'impédance ont été enregistrés à différentes températures variant de 400°C à 500°C.

Dans un premier temps, des mesures sont faites à température fixe en faisant varier l'amplitude du signal de 50 à 150 mV, afin de définir la linéarité du système. Cette étape est essentielle pour réaliser les mesures d'impédance dans les conditions expérimentales optimales. A partir des spectres d'impédance on observe l'évolution de  $Z$  avec l'amplitude du signal ( $\Delta E$ ). De ces mesures, nous allons déterminer l'amplitude maximale du signal à laquelle nous pourrions effectuer les mesures. Les diagrammes de Nyquist représentant l'évolution de l'impédance avec l'amplitude du signal sont présentés sur la figure 3.19.

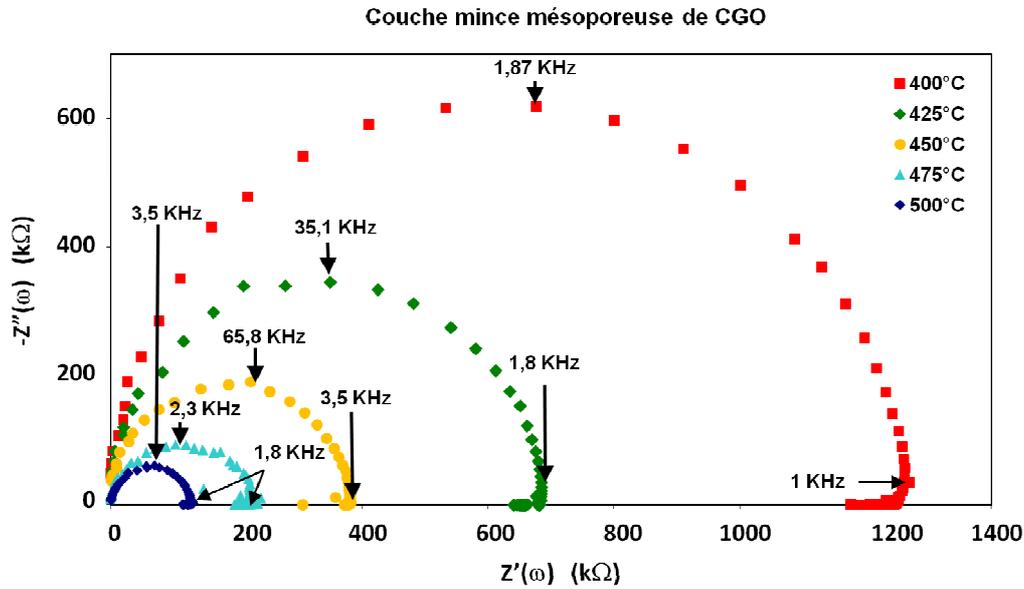


**Figure 3. 19. Diagrammes de Nyquist de films minces mésostructurés à  $T = 500^{\circ}\text{C}$  sous différentes amplitudes,  $\Delta E = 50, 100$  et  $150$  mV**

Pour des variations de  $\Delta E$  variant entre 50 et 150 mV, les diagrammes d'impédance présentent un demi-cercle quasi-complet bien défini. Néanmoins, les diagrammes d'impédance sont superposables uniquement pour des variations de  $\Delta E$  comprises entre 50 et 100 mV. Pour une amplitude de 150 mV, nous constatons que les diagrammes sont superposables seulement dans le domaine des hautes fréquences, ce qui indique à ces amplitudes à la réponse du film se superpose un autre phénomène. A ces amplitudes, la linéarité du système pour lequel  $E = Z \cdot i$  n'est plus respectée, c'est pourquoi, par la suite, les mesures d'impédance ont été réalisées avec  $\Delta E = 100$  mV.

Entre 50 et 100 mV, nous constatons que les diagrammes sont parfaitement superposables et décrivent un demi-arc de cercle. La modification de l'amplitude du signal correspond fictivement à une modification de la pression partielle en oxygène. Comme les diagrammes ne sont pas modifiés, nous pouvons conclure de ces expériences que les films mésostructurés étudiés sont de parfaits conducteurs ioniques.

Les conditions expérimentales optimales bien définies, nous avons mesuré les propriétés électrochimiques de ces couches à différentes températures afin de confirmer que ces couches présentent des propriétés de conduction ionique, en mesurant l'énergie d'activation. De ces expériences, nous avons également évalué la variation de la conductivité électrique avec la température. Les diagrammes de Nyquist correspondant sont présentés sur la figure 3.20.

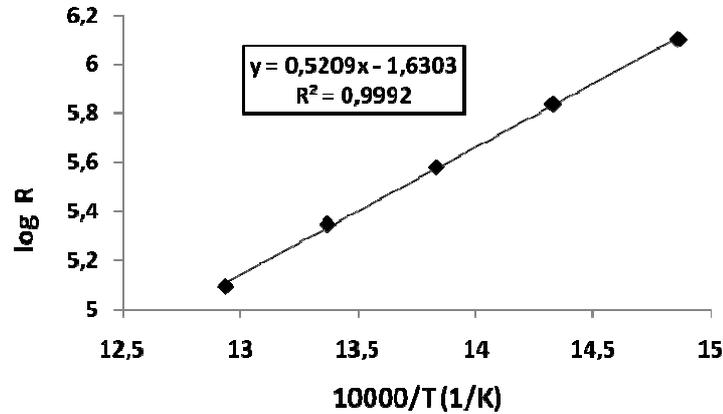


**Figure 3. 20. Diagrammes de Nyquist de films minces mésostructurés à différentes températures, sous  $\Delta E = 100$  mV**

Les diagrammes d'impédance présentent un demi-cercle bien défini aux hautes fréquences, qui est attribué à la couche de CGO. Etant donné l'allure de ces diagrammes, il n'est pas possible de distinguer la contribution des grains de celles des joints de grains. Ceci peut s'expliquer par la taille très réduite des cristallites de CGO déterminée par Microscopie Electronique et par analyse DRX (~10 nm). A partir de ces diagrammes, nous avons évalué la capacité de la couche :  $C = 6,75 \cdot 10^{-11}$  F à 500°C. Cette valeur coïncide avec celles données dans la littérature. Ces résultats indiquent que la contribution mesurée est majoritairement celle des grains de CGO [181][182], ce qui traduit une résistivité faible pour les joints de grain.

De ces diagrammes, nous avons évalué la résistance R de la couche de CGO, qui correspond au point d'intersection du demi-cercle à basse fréquence avec l'axe Z'. Cette valeur diminue de 1260 k $\Omega$  à 124 k $\Omega$  entre 400 et 500°C. L'énergie d'activation  $E_a$  a été calculée à partir de la loi d'Arrhenius (figure 3.21) en prenant en compte l'ensemble des valeurs de R obtenues sur l'intervalle de température complet 400–500°C. Elle est égale à 2k où k est la pente de la droite :  $\log(R) = \frac{1000}{T}$ . La valeur moyenne de l'énergie d'activation obtenue est de 1 eV dans l'intervalle de température étudié. Cette valeur est conforme aux

résultats publiés dans la littérature pour des matériaux céramiques denses à base de cérium [183][184][185].



**Figure 3. 21. Variation de la résistance en fonction de l'inverse de la température pour un film de CGO mésostructuré calciné à 500°C sous air**

Enfin, à partir de l'épaisseur du film ( $e = 120 \text{ nm}$ ), de la surface de contact entre l'électrode de Pt et le film ( $S = 1,98 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$ ) et des valeurs de R, la conductivité du film a été estimée à différentes températures à partir de la formule reportée ci-dessous et les résultats sont reportés dans le tableau 3.9.

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{e}{S} \quad [1]$$

T (°C)	400	425	450	475	500
R (kΩ)	1260	686	380	222	124
$\sigma$ (S/cm)	$4,8 \cdot 10^{-7}$	$8,8 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$2,7 \cdot 10^{-6}$	$4,8 \cdot 10^{-6}$

**Tableau 3. 9. Valeur de conductivité à différentes températures pour un film de CGO mésostructuré. Les valeurs ont été déterminées à partir des diagrammes d'impédance et d'après la formule 1**

Au-delà de 450°C, les valeurs de conductivité électrique sont de l'ordre de  $10^{-6} \text{ S/cm}$ . Elles sont inférieures à celles reportées dans la littérature pour des matériaux denses de CGO pour des températures équivalentes [184][186] et ces résultats indiquent que les chemins de conduction sont plus complexes à cause de la porosité abondante.

Aujourd'hui, il est difficile de conclure sur la nature même de ces chemins de conduction. Néanmoins, compte tenu de la microstructure particulière de ces nano-architectures et des valeurs de conductivité, il est vraisemblable qu'ils soient localisés à la surface du grain et/ou le long de la surface interne créée par les mésopores interconnectés.

Ces mesures électrochimiques montrent que le procédé développé dans ce travail permet de synthétiser des films, minces mésostructurés dans lesquels les joints de grains et la porosité, bien qu'elle modifie et semble compliquer les chemins de conduction, ne constituent pas des barrières à la diffusion et/ou la migration des lacunes en oxygène.

### **3.5.2. Tests sur pile complète**

Après avoir présenté et caractérisé les films minces, mésostructurés de CGO, ces derniers ont été intégrés dans une cellule complète comme couche à l'interface électrolyte/cathode. Afin d'évaluer l'intérêt, d'utiliser ce type de microstructure comme couche d'interface dans ces systèmes électrochimiques haute température, différentes configurations ont été testées. Elles sont décrites dans le tableau 3.10. Les différentes cellules testées sont schématisées sur la figure 3.22.

Dans cette partie, nous avons synthétisé seulement la partie cathodique de la pile SOFC. Elle est constituée de plusieurs couches : une couche d'interface de CGO d'épaisseur variable suivie d'une couche épaisse poreuse d'un matériau électrocatalytiquement actif, une ferro-cobaltite de lanthane dopée strontium, LSCF. La couche d'interface, déposée par dip-coating, sera mésostructurée, fine ou dense. Elle pourra être plus épaisse et correspondre à l'empilement d'une couche dense et mésostructurée de CGO.

Le support utilisé pour la réalisation de la couche cathodique est une demi-cellule commerciale de chez « InDEC » revendue par HC Starck (Réf. ASC4, présentée au chapitre 2). Le matériau de cathode, LSCF, est fourni par Fuel Cell Materials (référence232201) sous forme d'encre qui est déposée sur le support par sérigraphie.

Echantillon	Monocouche CGO dense	Monocouche CGO mésoporeux	Multicouches CGO mésoporeux	Couche LSC
E1	.	.	.	X
E2	X	.	.	X
E3	.	X	.	X
E4	X	X	.	X
E5	.	.	X	X

Tableau 3. 10. Configurations des piles testées

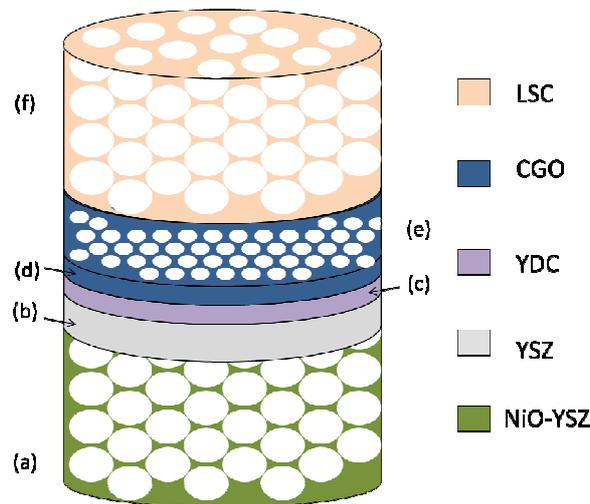
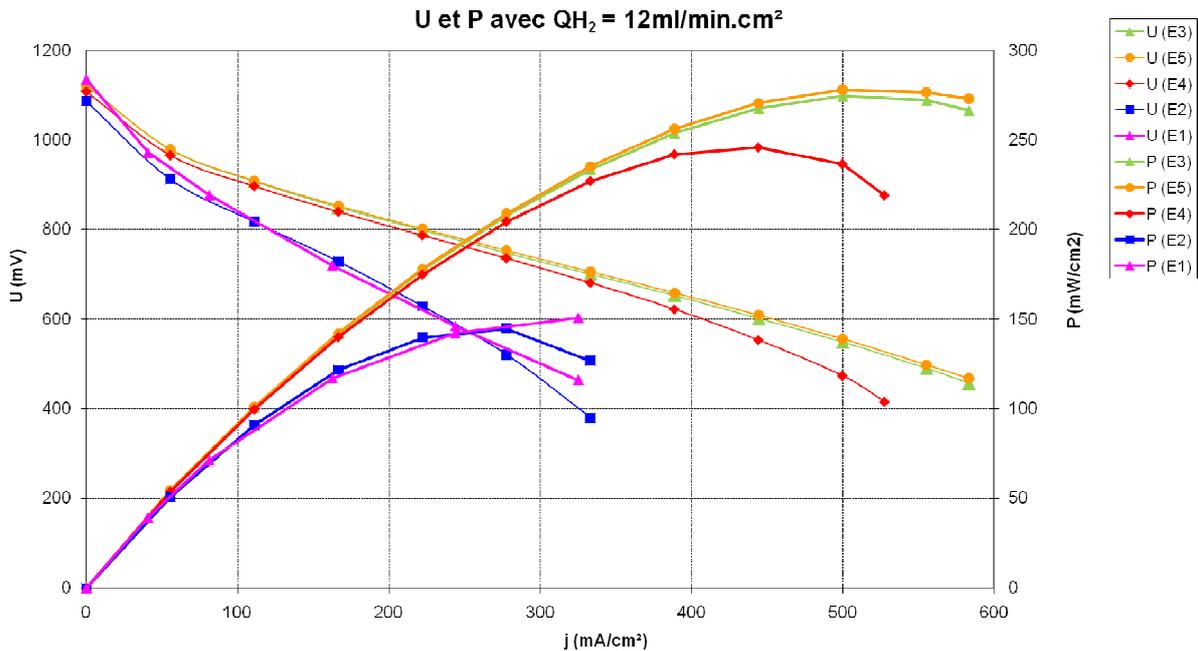


Figure 3. 22. Schéma d'une des configurations étudiées : anode poreuse (a), électrolyte dense (b), couche protectrice (c), film mince de CGO (d), couche épaisse poreuse de CGO (e), cathode poreuse (f)

Les courbes de polarisations ont été réalisées à 800°C et elles sont reportées sur la figure 2.15.



**Figure 3. 23. Courbes de polarisation des cellules testées à 800°C, QH<sub>2</sub> = 12 ml/min.cm<sup>2</sup>**

Tout d'abord nous constatons, que quelque soit les configurations envisagées, la tension à l'abandon de la cellule (OCV) est voisine de 1,1 V. Cette valeur est en accord avec la valeur théorique, qui est fonction des conditions opératoires choisies (pressions partielles des gaz et température). Si l'on s'intéresse à un point classique de fonctionnement, soit par exemple, une température de 800°C et un potentiel de 700 mV : la densité de courant mesurée est de 335 mA/cm<sup>2</sup>, pour une cellule intégrant une couche mésostructurée mince (E3) ou épaisse (E5) et de 180 mA/cm<sup>2</sup>, pour une cellule intégrant une couche dense de CGO (E2).

Alors que pour la cellule de référence, sans couche d'interface CGO, on a une valeur de ~ 180 mA/cm<sup>2</sup>. Ces valeurs sont proches de celles obtenues pour une cellule complète, dans laquelle se trouve une couche dense de CGO.

Nous constatons une surtension d'activation faible pour les cellules contenant des couches mésostructurées de CGO. De plus, pour des densités de courant plus élevées, la chute ohmique est moins importante pour les cellules contenant des couches de CGO mésostructurées. Ces résultats mettent en évidence l'intérêt d'utiliser ce type de couche mésostructurée, pour réduire la surtension d'activation et les chutes ohmiques. Ces couches améliorent *i*) la diffusion des anions, O<sup>2-</sup> et des électrons dans l'électrode qui se manifeste par une diminution de la chute ohmique et *ii*) la répartition et/ou la concentration des points de

triple contact dans le volume de l'électrode, puisque qu'une diminution de la surtension d'activation est observée.

### **3.6. Conclusion du chapitre**

Dans ce chapitre nous avons mis au point un protocole conduisant à la formation de films minces ( $\leq 1 \mu\text{m}$ ) mésoporeux d'oxyde de cérium dopé au gadolinium  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ . La première étape consiste à la réalisation d'une solution micellaire à partir d'un copolymère à bloc. Deux types de solutions ont été réalisés avec deux tensio-actifs différents : la première met en jeu du PS-*b*-PEO (poly(styrene-*b*-polyethylene oxide) dans un mélange d'eau, d'éthanol et de THF et la seconde est composée du PB-*b*-PEO (poly(butadiene-*b*-polyethylene oxide) dans un mélange hydro-alcoolique. A partir de ces solutions, des films sont déposés sur des substrats (substrats de Si, céramiques YSZ) par trempage-retrait. Enfin, par traitement thermique, l'oxyde CGO est cristallisé et la porosité est formée.

Des techniques de caractérisation ont permis d'observer les différents phénomènes se produisant au cours du traitement thermique. La décomposition des précurseurs organiques est amorcée dès 200°C et la cristallisation du CGO apparait vers 300°C. Il reste cependant difficile de distinguer les fenêtres de température où se produisent ces différents phénomènes.

La porosité de ces films a également été caractérisée et l'influence des longueurs de chaînes polymères sur la taille des pores et le volume poreux des films a été observée.

Des films mésoporeux plus épais ont également été réalisés. Par empilement de monocouche il a été possible de réaliser des films de plusieurs centaines de nanomètres. Cependant cette méthode présente des limites en ce qui concerne la réalisation de film de plusieurs micromètres d'épaisseur.

Les performances électrochimiques des ces films, minces et épais, ont été testés.

Les résultats des mesures d'impédance complexe menées sur un film mince de CGO indiquent de bons chemins de conduction non entravés par la porosité abondante.

Les courbes de polarisation obtenues pour différentes cellules montrent clairement l'intérêt d'utiliser des couches d'interface mésostructurées, à base d'oxyde de cérium. Pour un

point de fonctionnement particulier, nous avons obtenu des courants supérieurs à  $300 \text{ mA/cm}^2$ . L'amélioration des performances est étroitement liée à une diminution de la chute ohmique et des surtensions cathodiques. En effet, cette couche d'interface permet aux anions  $\text{O}^{2-}$  former aux points de triple contact de diffuser/migrer plus rapidement vers l'électrolyte à cause de sa valeur de conductivité ionique comparable à celle observée sur des couches denses. De plus, elle améliore la cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène, en augmentant la densité des points de triple contact.

A partir de ce travail sur les films mésoporeux, nous avons réalisé des architectures d'électrodes présentant une porosité hiérarchique : des mésopores et des macropores (résultant de la décomposition de billes de PMMA).



## Chapitre 4 :

### Composite CGO-LSC

Synthèse et caractérisations de couches  
de CGO épaisses, porosité hiérarchique  
et de nanoparticules de LSC

---

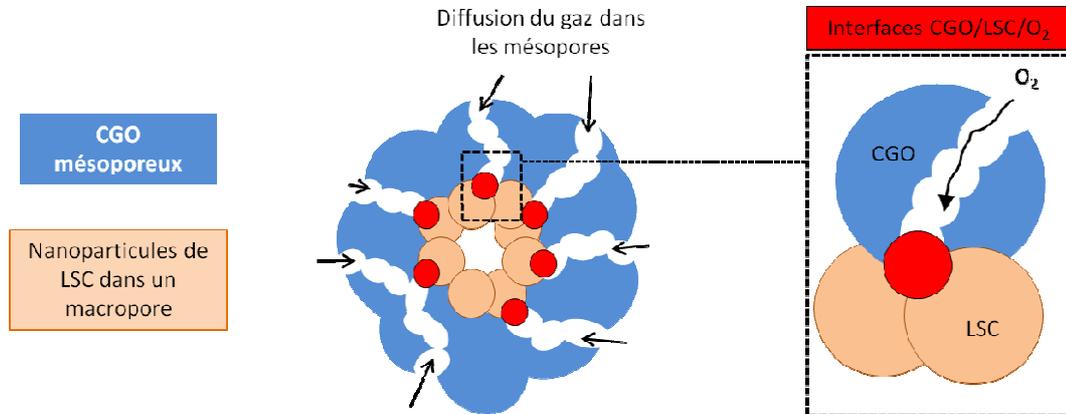


Ce chapitre concerne la mise en forme d'une couche épaisse, électro-active de composition CGO-LSC et la caractérisation des propriétés physico-chimiques de cette électrode. Les résultats de la littérature montrent que pour diminuer la polarisation d'activation dans les piles à combustible haute température, l'électrode doit présenter des propriétés de conduction mixte. De cette manière, la réaction de réduction de l'oxygène a lieu dans le volume de l'électrode et les performances électrochimiques du système complet s'en trouvent améliorées. Cette conduction mixte peut être réalisée de plusieurs manières et dans le cadre de ce travail, nous avons choisi de l'obtenir par la synthèse d'une couche composite constituée d'un conducteur anionique, la cérine dopée au gadolinium, CGO, et d'un conducteur électronique, la cobaltite de lanthane dopée au strontium, LSC.

Plusieurs approches ont été développées pour synthétiser ces électrodes composites [47][51][84][98][100][103][188][189][190][191]. Généralement, elles sont obtenues par le mélange de poudres ou par l'imprégnation d'une couche conductrice d'anion,  $O^{2-}$ , par des sels métalliques qui après calcination conduisent à la formation de l'oxyde ou par des particules préformées généralement de taille micronique. Parmi ces différents travaux, aucune étude ne porte sur l'optimisation de la porosité de la couche poreuse. Cependant, ces matériaux doivent répondre à un cahier des charges bien précis afin de permettre une réponse électrochimique optimale. Ainsi, la diffusion des gaz et la répartition de l'espèce électroactive dans le volume de l'électrode sont très dépendantes des caractéristiques poreuses du matériau et en particulier de la taille et de la répartition des macropores, de l'interconnexion entre ceux-ci et de la méso et micro porosité des parois de céramique limitant ces macropores. De plus, ces murs doivent être cristallins, continus, avec une très faible résistivité. Les nanoparticules seront donc bien connectées entre elles de manière à favoriser la migration et la diffusion des espèces chargées,  $O^{2-}$ .

Dans le cadre de cette étude, nous avons choisi d'optimiser et de synthétiser un couche épaisse (~10  $\mu\text{m}$ ) conductrice d'anion,  $O^{2-}$ , qui présente une porosité hiérarchique. Cette couche sera, ensuite, imprégnée par des particules de LSC préformées de taille nanométrique. La taille des pores est contrôlée par l'utilisation de molécules tensio-actives. Deux tailles de pore sont visées : *i*) les macro-pores pour la diffusion des gaz et pour faciliter l'imprégnation par l'espèce électro-active, *ii*) les mésopores pour faciliter la diffusion de l'oxygène. Cette microstructure est originale puisque que de nombreuses interfaces CGO/LSC/gaz (figure 4.1)

sont dispersées dans le volume de l'électrode ; ces interfaces sont nécessaires pour améliorer la réaction de réduction de l'oxygène.



**Figure 4. 1. Interfaces LSC / CGO / gaz**

La première partie de cette étude porte sur l'élaboration et la caractérisation de la couche, de CGO poreuse. En particulier, nous discuterons des conditions opératoires nécessaires à l'obtention de couches d'épaisseur et de porosité contrôlées, adhérentes, non fissurées. Ce cahier des charges pour un matériau d'électrodes est complexe, et pour y répondre nous avons choisi d'utiliser le procédé sol-gel. Les synthèses développées seront basées sur l'infiltration d'une couche épaisse organique, constituée de billes de latex, de taille homogène, par la solution sol-gel précédemment décrite. La porosité hiérarchique sera formée au cours du traitement thermique. Ce traitement est crucial puisqu'il permet la cristallisation des nanoparticules de cérium et la création des macro-, méso- et micropores. Une difficulté sera de trouver les conditions opératoires qui permettent de cristalliser les nanoparticules de cérium tout en conservant une hiérarchie dans la taille des pores.

Dans la seconde partie, nous présenterons la synthèse des nanoparticules de structure pérovskite. Pour cette synthèse, nous avons choisi de travailler avec le procédé polyol. Cette voie de synthèse originale conduit à la formation de nanoparticules, non agglomérées. Jusqu'ici cette voie de synthèse n'a pas été utilisée pour préparer des oxydes à structure pérovskite à base de lanthanide. Nous présenterons, ici, les difficultés rencontrées pour obtenir des phases pures.

#### **4.1. Film de CGO macroporeux et à porosité hiérarchique**

Les macropores dans ces couches à porosité hiérarchique sont obtenus par la décomposition thermique de billes de latex, polystyrène (PS) ou poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA). Notre choix s'est porté sur le poly(méthacrylate de méthyle) car il requiert des températures moins élevées que celles nécessaires à la décomposition du polystyrène. De ce fait, le matériau final présente moins de défauts structuraux [192].

Le PMMA est largement utilisé [120][123][124][125][126][127][194][195][196][197][198][199] pour préparer des matériaux à porosité contrôlée car les méthodes de synthèse, par polymérisation en émulsion en présence de surfactant ou non sont faciles à mettre en œuvre. Les particules obtenues sont de différentes tailles, généralement stabilisées par un surfactant ou par des charges en fonction de leur utilisation. Les matériaux formés à partir de ces billes de latex sont couramment appelés 3-DOM pour : *three dimensionally ordered macroporous materials* en anglais. Ils présentent un large réseau tridimensionnel de pores, connectés, de taille définie, répartis dans tout le volume du matériau, ce qui leur confère une large surface spécifique. Cette surface élevée est très importante pour des applications qui nécessitent la diffusion de gaz à travers le matériau. C'est notamment le cas des électrodes pour piles à combustible, SOFC.

##### **4.1.1. Matériaux macroporeux**

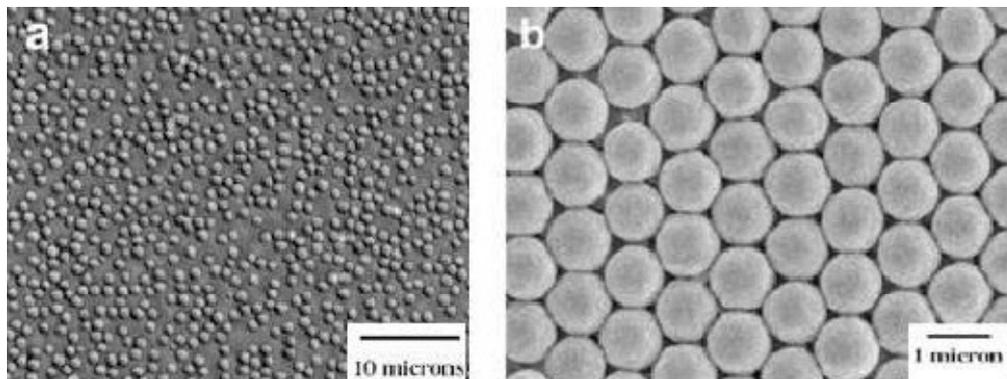
La première étape de ce travail a consisté à synthétiser des particules colloïdales de PMMA de taille contrôlée en suivant le cahier des charges suivant :

- obtention d'un diamètre d'environ, 200 nm,
- obtention de particules monodisperses, sphériques
- méthode de synthèse simple à mettre en œuvre,
- contrôle de la composition de la dispersion.

Nous avons choisi de préparer des particules d'un diamètre proche de 200 nm pour une raison principale. A fraction volumique donnée, plus les particules sont grandes, plus l'épaisseur des murs sera grande, par conséquent, plus il sera facile d'obtenir une charpente inorganique stable. L'intérêt d'avoir des murs de CGO, épais est de permettre une meilleure tenue mécanique. De la même manière, des murs épais présentent un avantage dans l'élaboration de couche à porosité hiérarchique. En effet, ces couches seront synthétisées par l'imprégnation d'une couche de bille de latex par la solution sol-gel précédemment décrite. Cette solution

sol-gel conduit après calcination à la cristallisation de l'oxyde de CGO et à la formation de pores d'environ 10–15 nm, selon la nature du tensio-actif.

Bien qu'il existe des particules de polystyrène commerciales dont la taille se situe aux alentours de 100 nm, nous avons choisi pour cette étude de synthétiser au laboratoire des particules de PMMA. En effet, leur préparation permet non seulement de respecter au mieux les différents points du cahier des charges mais également de « moduler » plus facilement les caractéristiques des particules obtenues comme la taille et la composition de la dispersion. Pour préparer ces particules colloïdales, nous avons choisi la polymérisation en émulsion, largement décrite dans la littérature [127][200][201]. Plus précisément, Klein *et al.* ont étudié le mécanisme de préparation des colloïdes cationiques de latex qui consiste en une copolymérisation en émulsion du méthacrylate de méthyle et de monomère cationique, avec différentes fonctions. La copolymérisation est généralement une voie très efficace pour le contrôle des propriétés colloïdales et moléculaires dans le cas d'une synthèse en émulsion. Cela permet aussi d'incorporer des groupements fonctionnels de nature variable, celle-ci peut-être ionogénique (acide ou basique) : comme carboxylique, aminée, ionique (sulfate), ammonium, ou non ionique : groupements hydroxyle, époxy, ou polyéthylène oxyde. La polymérisation en émulsion peut se faire sans émulsifiant qui joue généralement un rôle de stabilisant. Pour la synthèse des particules de PMMA monodisperses dans des milieux aqueux, le procédé est très efficace et les particules de PMMA sont très stables avec une densité très faible de l'ordre 1,05. Cependant, ces particules ont besoin d'un agent de réticulation. Citons par exemple la synthèse des particules de PMMA fonctionnalisées avec du Methacryloxypropyle polydiméthoxypropyle à l'extrémité de la chaîne pour stabiliser les particules.



**Figure 4.2. Images (a) de microscopie optique montrant une dispersion des particules de PMMA dans l'hexane et (b) cliché MEB de d'empilement de particules de PMMA**

*i) Synthèse de poly(méthacrylate de méthyle) par polymérisation en émulsion*

a. Principe

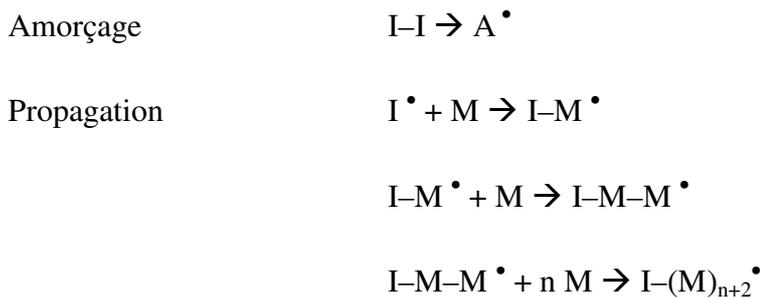
Les billes de PMMA de taille contrôlée ont été préparées par polymérisation en émulsion. C'est un procédé original qui a été utilisé pour la première fois durant la seconde guerre mondiale pour la fabrication de caoutchoucs synthétiques et constitue aujourd'hui le procédé de synthèse le plus souvent employé pour la réalisation industrielle en une seule étape de nombreux latex d'une centaine de nanomètres à quelques micromètres. Ces synthèses conduisent à l'obtention de suspensions monodisperses de particules sphériques de PMMA.

Les principaux constituants dans une polymérisation en émulsion conventionnelle sont le milieu dispersant (eau), le monomère insoluble dans la phase continue, le tensioactif et un amorceur hydrosoluble. Lorsque la concentration d'un tensioactif excède sa concentration micellaire critique (CMC), les molécules se rassemblent en structures organisées appelées micelles dont la taille est de l'ordre d'une centaine de nanomètres. Dans la plupart des réactions de polymérisation en émulsion, la concentration en tensioactif est nettement supérieure à la CMC, de sorte que la majorité du tensioactif présent est sous forme micellaire.

Lors de l'ajout du monomère insoluble dans la phase aqueuse, seule une faible fraction de ce dernier pourra être accueillie au sein des micelles. La grande majorité des molécules de monomère (> 95%) se trouve dans des gouttelettes stabilisées par des molécules de tensioactifs adsorbées à leur surface. Ces gouttes de monomère dont la taille est comprise entre 1  $\mu\text{m}$  et 10  $\mu\text{m}$  forment l'émulsion. Le partage du monomère entre le milieu aqueux, les micelles et les gouttes réservoirs est contrôlé par un équilibre thermodynamique et dépend de nombreuses variables telles que la structure chimique du monomère, sa solubilité dans l'eau ainsi que la structure et les propriétés du tensioactif employé. La réaction de polymérisation conduisant à la formation de nodules est constituée de plusieurs étapes que nous allons détailler dans le cas de la synthèse du PMMA.

La première étape consiste en la dissociation de l'amorceur, le persulfate ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) dans notre cas, au sein de la phase aqueuse. Ce dernier possède des liaisons chimiques peu stables dont la dissociation conduit à la formation de radicaux libres, dont l'amorçage est thermique.

Les espèces radicalaires  $A^\bullet$  aussitôt créées, réagissent avec une première molécule de monomère  $M$  rencontrée dans la phase aqueuse pour former un centre actif  $I-M^\bullet$ . Ce dernier, présentant un caractère radicalaire, agit de façon analogue sur une autre molécule de monomère, permettant ainsi d'initier le processus de polymérisation. La répétition de ce mécanisme constitue la phase de propagation au cours de laquelle se forment les chaînes polymères. Les équations d'une polymérisation radicalaire sont présentées ci-dessous :



Après un petit nombre d'étapes ( $n \sim 20$ ) réalisées exclusivement au sein du milieu aqueux, les molécules formées deviennent des macromolécules à courtes chaînes (oligomères) conservant leur réactivité radicalaire. Ces entités, de part leur caractère hydrophobe marqué, pénètrent au sein des micelles, qui deviennent le siège privilégié de la réaction de polymérisation. Ainsi, les micelles grossissent par adjonction du monomère qui provient de la phase aqueuse, tandis que le volume des gouttelettes réservoirs diminue, alimentant les nodules en croissance. A ce stade, chaque micelle se comporte comme un microréacteur indépendant et constitue le siège d'une réaction de polymérisation confinée qui va conduire à la formation d'une particule polymère unique. Il est à noter que la nucléation des particules pourrait se produire de manière analogue dans les gouttelettes de monomère. Cependant, la polymérisation au sein de ces gouttes est insignifiante ( $< 0.1\%$ ). En effet, leur surface développée étant très inférieure à celle des micelles, elles ne peuvent pas entrer de façon efficace en compétition avec ces dernières pour la capture des radicaux.

Enfin, le processus de croissance de chaînes polymères peut être suspendu par des réactions de terminaison. Ces dernières correspondent à la rencontre de deux chaînes en croissance (recombinaison) ou de leur désactivation conjointe (dismutation).

Il est généralement admis que chaque micelle est le lieu de croissance d'une chaîne polymère unique. Ainsi, la réaction s'interrompt si un second oligoradical pénètre à l'intérieur

(réaction de terminaison) formant une micelle « dormante ». Il faut alors attendre qu'un radical entre de nouveau dans la micelle pour que la réaction redémarre. Cette alternance de croissance et d'inactivité des particules polymère se poursuit jusqu'à la consommation complète du monomère. Néanmoins, ce phénomène ne se réalise que dans la mesure où les particules de polymère ne sont pas de dimension trop importante.

La cinétique de polymérisation varie de manière complexe car elle dépend à la fois des vitesses d'amorçage, de propagation et de terminaison qui elles-mêmes varient selon les conditions expérimentales appliquées au système. De manière générale, l'avancement de la réaction de polymérisation se caractérise par trois phases successives se distinguant par le nombre de particules en croissance et la quantité de monomère présente au sein du milieu réactionnel.

La nucléation des particules se produit dans les premiers instants de la réaction puis leur nombre reste constant tout au long du processus réactionnel. Dans la seconde phase, la croissance particulaire est exclusivement privilégiée. C'est l'état quasi-stationnaire, où les vitesses de formation et de terminaison des radicaux sont équivalentes. La vitesse de polymérisation est alors constante, induisant une augmentation régulière du taux de conversion du monomère. Enfin, durant la troisième phase, la polymérisation se poursuit à une vitesse continûment décroissante, liée au fait que la concentration en monomère dans les particules polymères diminue. Par conséquent, le système se stabilise, entraînant une constance du taux de conversion accompagnée d'une légère augmentation du diamètre des particules.

La figure 4.3 représente le schéma simplifié de la polymérisation en émulsion où l'on observe la présence de trois catégories d'objets colloïdaux : les gouttelettes de monomère, les micelles inactives ou en croissance et les particules polymères.

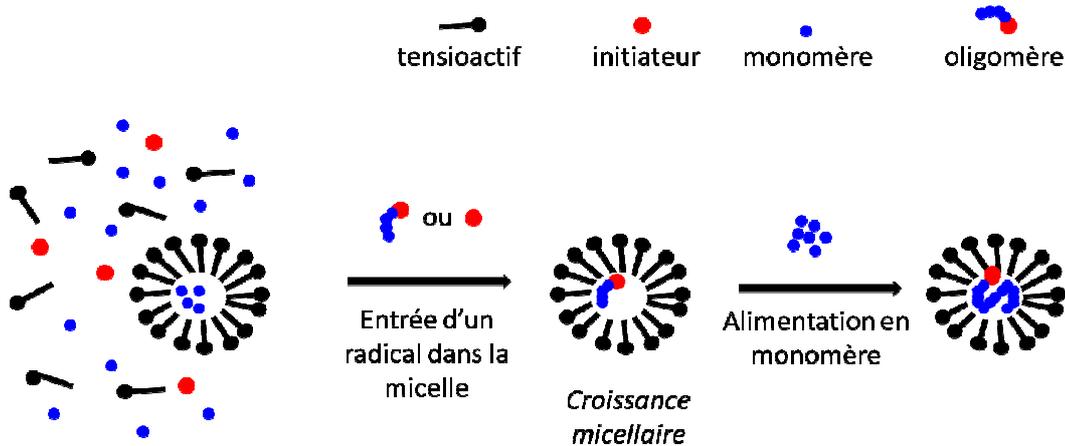
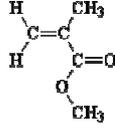
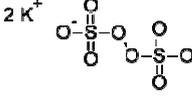


Figure 4. 3. Principe de la polymérisation en émulsion

b. Protocole expérimental

165 ml d'eau distillée sont introduits dans un ballon tricol de 250 mL, munit d'un système réfrigérant. Le système est ensuite placé sous flux d'azote durant 30 minutes, afin d'éliminer l'oxygène dissous dans le milieu réactionnel avant l'ajout du tensio-actif et du méthacrylate de méthyle. Le système est placé sous agitation vigoureuse afin de disperser convenablement le monomère sous forme de gouttelettes permettant ainsi la formation d'une émulsion. Le milieu réactionnel est ensuite chauffé jusqu'à 65°C. Lorsque la température du bain est stabilisée à 65°C, le KPS préalablement dissous dans 10 ml d'eau distillée est introduit dans le milieu réactionnel. Ce mélange est chauffé à 70°C à reflux, pendant 2h. Le flux d'azote est maintenu afin de limiter toute réaction parasite pouvant inhiber la croissance des nodules de polymère. Au cours de la synthèse, la suspension est de couleur laiteuse, révélatrice de la formation des particules colloïdales de PMMA.

Le tableau 4.1 présente les caractéristiques des produits chimiques utilisés. L'ensemble de ces produits a été utilisé sans modification préalables.

Produit	Notation		Structure	Fournisseur Pureté
Méthacrylate de méthyle	MMA	Monomère		Aldrich 99%
Persulfate de potassium	KPS	Initiateur		Aldrich > 99%
Dodécylsulfate de sodium	SDS	Tensio-actif		Acros 99%

**Tableau 4. 1. Produits utilisés pour la synthèse de billes de PMMA par polymérisation en émulsion**

Pour synthétiser des particules de taille variable, nous sommes principalement intéressés à l'étude de l'influence de divers paramètres expérimentaux (quantité d'amorceur, de tensioactif et de monomère) sur la taille des billes de PMMA formées qui, comme nous le verrons dans la suite de ce manuscrit, sera un paramètre très pertinent pour la réalisation d'entités colloïdales.

*ii) Caractérisations*

a. Détermination de la taille des billes synthétisées

Deux techniques ont été employées pour déterminer la taille des billes de PMMA synthétisées. Tout d'abord, les suspensions colloïdales ont été analysées par DLS ; cette technique permet d'estimer la taille des particules par la détermination de leur rayon hydrodynamique. Ensuite, l'analyse statistique des clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) nous a permis de déterminer le diamètre des billes de PMMA. Les résultats obtenus par DLS et MEB sont rassemblés dans le tableau 4.2, en fonction des quantités de monomère, d'initiateur et de surfactant introduites dans le milieu. Les images obtenues par MEB sont présentées sur la figure 4.4.

De façon générale, les images MEB indiquent que, quelque soient les conditions expérimentales choisies, les nanoparticules obtenues sont sphériques et monodisperses en taille. Les rayons hydrodynamiques déterminés par DLS sont de 6–8 % plus grands que la

taille des billes observées par MEB. En jouant sur les paramètres expérimentaux, nous constatons que le diamètre des billes de PMMA synthétisées varie de 50 à 450 nm.

Echantillon	C <sub>SDS</sub> (mol/l)	C <sub>MMA</sub> (mol/l)	C <sub>KPS</sub> (mol/l)	Taille (nm) estimée DLS	Taille (nm) estimée par MEB
a	2,5. 10 <sup>-3</sup>	0,688	2,1. 10 <sup>-3</sup>	75	50
b	2,6. 10 <sup>-4</sup>	0,895	2,5. 10 <sup>-3</sup>	105	80
c	2,5. 10 <sup>-4</sup>	0,895	2,5. 10 <sup>-3</sup>	.	110
d	2,5. 10 <sup>-4</sup>	1	2,5. 10 <sup>-3</sup>	170	150
e	0	0,840	2,5. 10 <sup>-3</sup>	260	200
f	0	0,895	2,5. 10 <sup>-3</sup>	400	350
g-h	0	0,895	7. 10 <sup>-4</sup>	550	450

**Tableau 4. 2. Evaluation par DLS et MEB de la taille des particules de PMMA synthétisées**

L'influence de la concentration initiale en monomère, de la concentration en initiateur et de surfactant [201][200] a été étudiée dans la littérature. Ces résultats mettent en évidence deux mécanismes principaux pour la nucléation : la nucléation micellaire et la nucléation homogène. Dans le cas de la nucléation micellaire, la pénétration d'un radical dans une micelle à partir de la phase aqueuse a lieu alors que dans le cas de la nucléation homogène, les nucléi formés par la précipitation d'oligomères sur eux-mêmes sont stabilisés par adsorption de molécules de tensioactif. Pour des concentrations en tensioactif élevées (> CMC), la nucléation micellaire est favorisée dans le cas de monomère peu soluble dans la phase aqueuse tel que le méthacrylate de méthyle. De plus, le processus dominant la croissance des particules polymères formées initialement est le résultat de la coagulation de plusieurs particules (nucléation coagulative) et non pas la polymérisation homogène du monomère. Smith et Ewart [202] proposent un modèle expliquant la formation et la croissance de nodules lors d'une réaction de polymérisation en émulsion. Ces auteurs montrent que *i*) le nombre de nodules augmentent avec la concentration en amorceur et en tensioactif, d'une part, *ii*) le diamètre des nodules augmente avec une diminution de la quantité de tensioactif et d'initiateur. Dans notre cas, le diamètre des nodules diminue avec une diminution de la concentration initiale de monomère, et avec une augmentation de la quantité d'initiateur et de surfactant. Ces résultats sont en accord avec le modèle précédent.

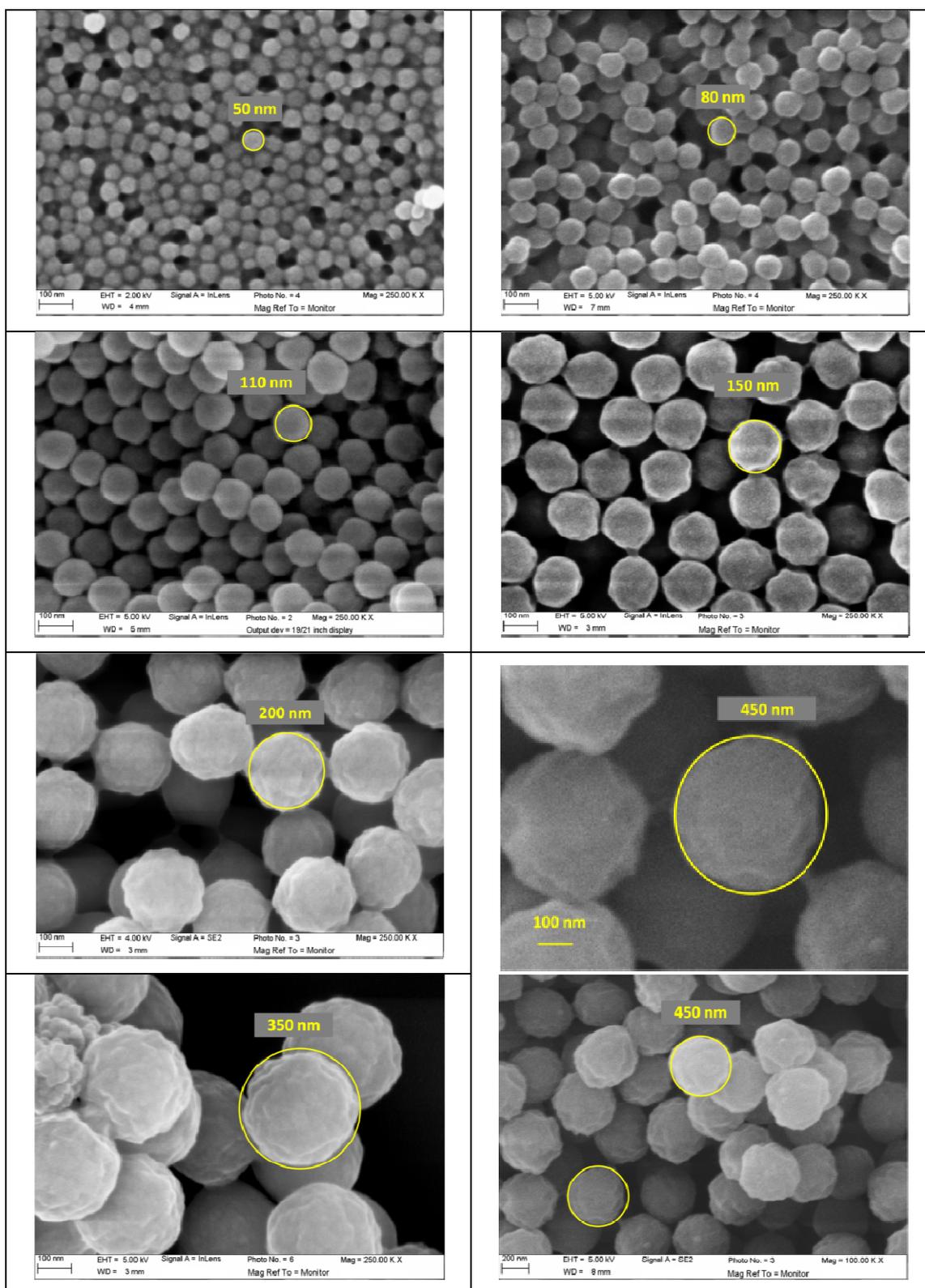


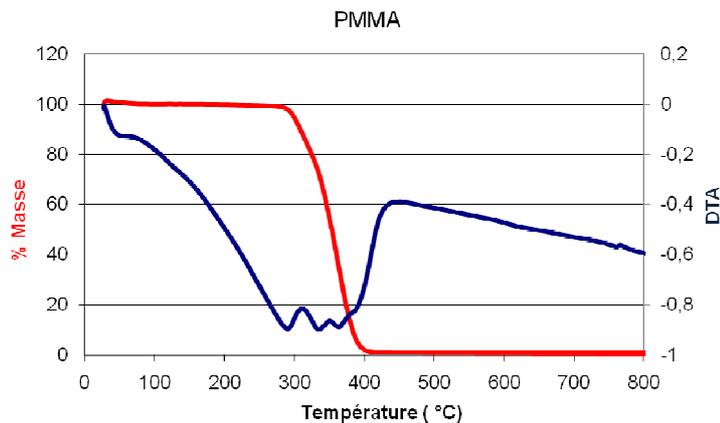
Figure 4. 4. Clichés MEB de particules de PMMA synthétisées par polymérisation en émulsion, en présence ou non de tensioactif

b. Etude du comportement thermique du PMMA

Les billes de PMMA précédemment synthétisées seront assemblées sur une surface plane, puis imprégnées par une solution contenant les sels inorganiques. Le traitement thermique de cet édifice organique/inorganique conduira à une couche macroporeuse. La taille des pores sera, en particulier, définie par le diamètre des billes de PMMA.

Pour définir, les conditions thermiques adéquates, nous avons étudié dans un premier temps la décomposition thermique de ces billes de PMMA par analyse thermogravimétrique couplée à l'analyse thermique différentielle (ATG-ATD).

Pour cela, une poudre de PMMA obtenue par évaporation de l'eau à température ambiante pendant 24h a été analysée. Quelque soit la vitesse de montée en température (2°C/min, 5°C/min et 10°C/min), les thermogrammes présentent la même allure et les phénomènes thermiques apparaissent aux mêmes températures (Figure 4.5).



**Figure 4.5. ATD-ATG sous air de billes de PMMA  
(Rampe : 2°C/min ; T<sub>initiale</sub> : 25°C ; T<sub>finale</sub> : 800°C)**

Le PMMA commence à se décomposer vers 270°C et à 400°C la décomposition est totale comme l'illustre la figure 4.5. Nous observons une première perte de masse, d'environ 30%, entre 270 et 335°C, qui est attribuée à la scission des liaisons entre monomères entraînant une « dépolymérisation ». La seconde perte de masse, à plus haute température, correspond à la dégradation de la matière organique.

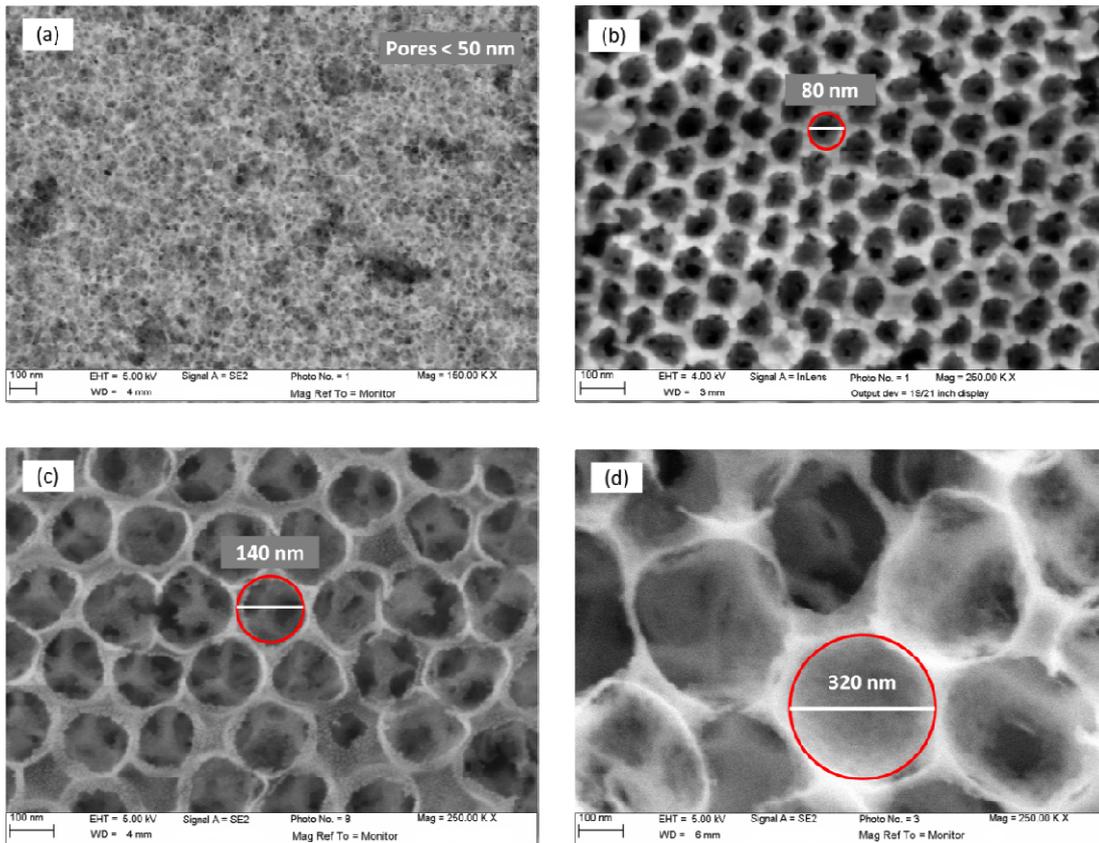
Les analyses précédentes réalisées par thermo-ellipsométrie et par analyse thermique sur des échantillons de poudre montrent que les premiers nuclei de CGO apparaissent au environ de 300°C. Comme la cristallisation de CGO et la décomposition du PMMA ont lieu

dans une gamme de température restreinte (c'est-à-dire 300°C–400°C), il est possible qu'un effondrement de la porosité se produise au cours du traitement thermique. Un soin particulier portera donc sur le traitement thermique et notamment la vitesse de montée en température. Nous avons fait le choix de travailler avec des vitesses de montée en température lentes, de manière à se placer dans des conditions de traitement thermique proche de l'équilibre thermodynamique.

*iii) Synthèse de matériaux macroporeux sous forme de poudre*

Des poudres de billes de PMMA de tailles différentes (50, 110, 150 et 350 nm) ont été réalisées à partir des diverses suspensions colloïdales présentées précédemment. Chaque suspension a été déposée sur un substrat de silicium puis imprégnée par une solution hydro-alcoolique de CGO avec une concentration en sels métalliques de 0,25 mol.l<sup>-1</sup>. Après séchage à la température ambiante, le dépôt a subi un traitement thermique avec une rampe de 2°C/min pour atteindre la température de 500°C, suivi d'un palier d'une heure à cette température puis un retour à température ambiante avec une rampe de 10°C/min. Les matériaux poreux obtenus ont été observés par MEB et les images réalisées sur ces poudres sont présentées figure 4.6.

Des assemblages associant des billes de PMMA avec une solution inorganique conduisent à la formation de matériaux poreux après traitement thermique. Nous pouvons remarquer que quelque soit le diamètre des billes de PMMA utilisées, le diamètre des pores est supérieur à celui des nanoparticules de CGO, 10–15 nm. Ainsi, les parois entre les pores sont constituées de plusieurs nanoparticules assemblées entre elles. Par ailleurs, l'épaisseur de ces parois est étroitement liée à la taille des pores : plus le diamètre des pores est faible, plus les parois sont épaisses. Au cours de l'imprégnation, il apparaît que la solution de CGO s'infiltré dans les pores créés par les billes de latex. Compte tenu du rapport molaire entre la solution de CGO et de PMMA, les billes de petite taille ont tendance à s'éloigner les unes des autres, ce qui permettra par la suite de former des matériaux poreux qui présentent des parois plus épaisses.



**Figure 4. 6. Clichés MEB de matériaux macroporeux de CGO préparés à partir de billes de PMMA de (a) 50nm, (b) 110 nm, (c) 150 nm et (d) 350 nm**

Il est à souligner que les macropores sont connectés entre eux ; ce qui permettra de satisfaire certains critères inhérents à l'application SOFC. Ainsi, cette microstructure particulière devrait permettre une bonne diffusion du gaz et une bonne imprégnation par une suspension contenant des nanoparticules de matière électro-active. Une répartition homogène des particules de LSC dans la couche de CGO sera obtenue et des couches composites homogènes d'épaisseur contrôlée pourront de cette manière être synthétisées.

#### **4.1.2. Films macroporeux**

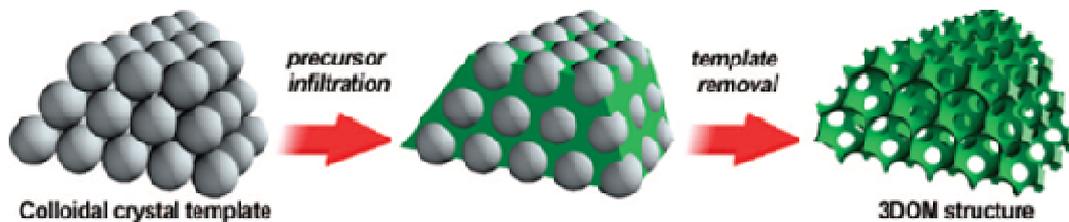
##### *i) Synthèse*

La formation des matériaux macroporeux à partir de billes de latex repose sur l'encapsulation de ces billes dans une matrice inorganique. L'élimination de la matière

organique et la cristallisation des parois inorganiques conduisent à la formation de deux réseaux interconnectés, l'un poreux et l'autre inorganique.

Plusieurs approches ont été menées pour synthétiser ces films macroporeux. Tout d'abord, nous avons réalisé des films par le dépôt d'une suspension contenant des billes de latex en suspension dans une solution contenant les précurseurs inorganiques. Cette technique n'a pas conduit à des films homogènes, car les suspensions préparées sont peu stables. En effet, les dispersions préparées sont peu homogènes car les billes de PMMA obtenues par la méthode précédemment décrite, sont difficiles à disperser dans des solutions hydro-alcooliques, nécessaires à la dispersion des précurseurs inorganiques.

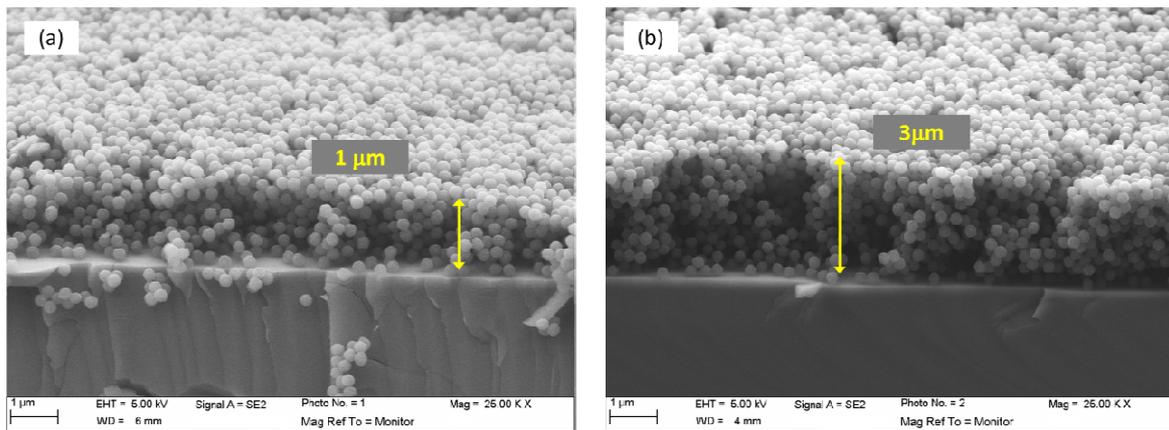
Nous avons également réalisé des films en trois étapes : *i*) dépôt des billes de PMMA ; *ii*) imprégnation de l'édifice organique par une solution contenant les sels métalliques, *iii*) traitement thermique pour la décomposition de la matière organique et la cristallisation des particules de CGO. Seule cette méthode a permis de synthétiser des films macroporeux. Les principales étapes de cette approche sont résumées sur la figure 4.7.



**Figure 4. 7. Elaboration de matériaux macroporeux (3DOM structure) par infiltration des précurseurs inorganiques dans une couche poreuse de billes de latex [116]**

*ii) Caractérisations (SEM–FEG)*

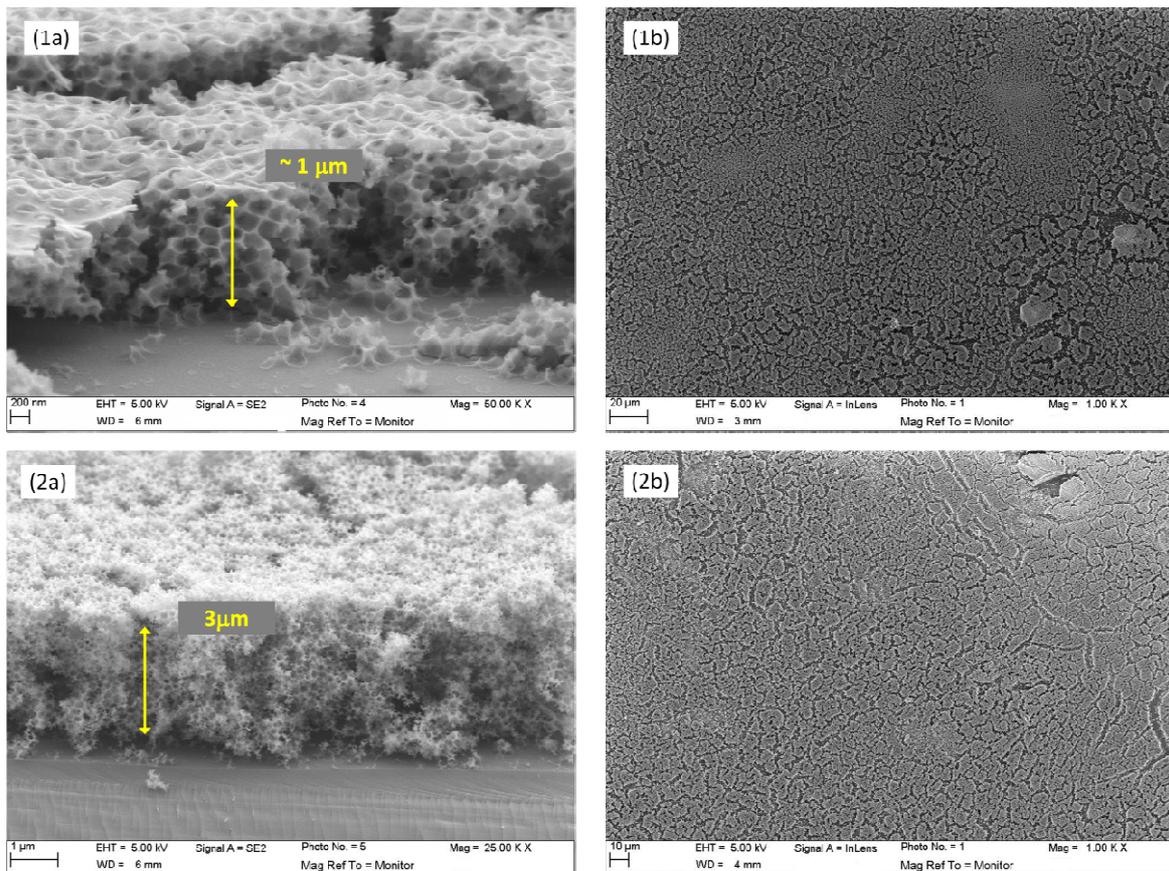
Les films macroporeux ont été réalisés par la méthode précédemment décrite et les images MEB de dépôt de billes de PMMA ainsi que des couches macroporeuses de CGO sont présentées sur la figure 4.8.



**Figure 4. 8. Clichés MEB de dépôts de billes de billes réalisés par le dépôt de (a) 20 μl et (b) 50 μl de suspension colloïdale de billes de PMMA de 150 nm.**

Nous avons utilisé une suspension contenant des billes de PMMA de diamètre de 150 nm. La figure 4.8 représente l'évolution de l'épaisseur de l'édifice organique en fonction du volume de solution déposée, à surface de dépôt constante (1 cm<sup>2</sup>). Nous constatons que cette épaisseur peut varier entre 1 et 3 μm, en fonction du volume déposé (20 μl et 50 μl).

Ces couches ont été imprégnées par une solution de CGO (2 μl dans le premier cas et 5 μl dans le deuxième) et ont subi un traitement thermique (rampe de 2°C/min jusqu'à 500°C – palier d'1h à 500°C – rampe 10°C/min jusqu'à 25°C). La figure 4.9 représente les microstructures obtenues pour ces deux types de film.



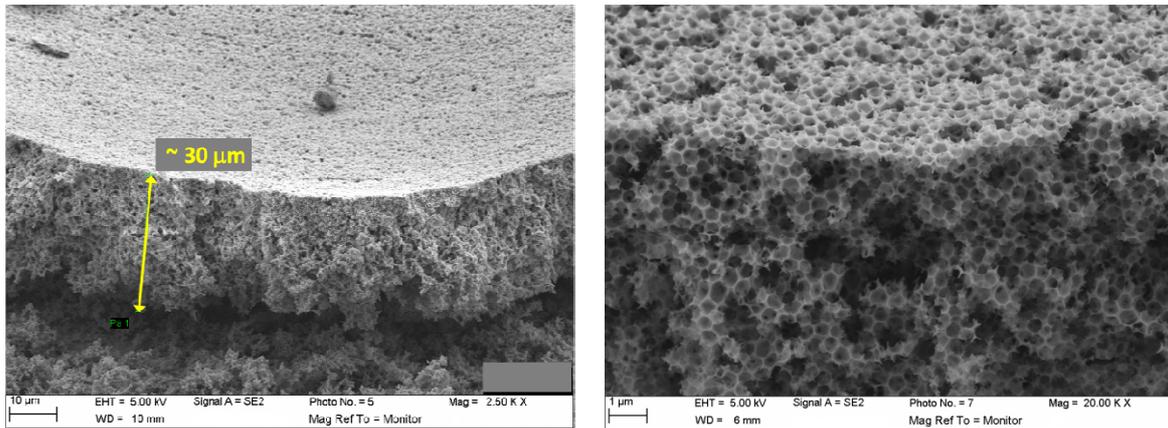
**Figure 4.9. Clichés MEB (a) de la tranche et (b) de la surface de films réalisés par infiltration de (1) 2 µl de solution de CGO dans une couche de PMMA d'1 µm et (2) 5 µl de solution de GO dans une couche de PMMA de 5 µm**

Nous constatons que les épaisseurs des couches poreuses correspondent à celles des empilements de billes : environ 1 µm pour la première (1a) et environ 3 µm pour la deuxième (2a). Néanmoins, nous observons la présence de nombreux cracks à la surface de ces couches poreuses, dus aux contraintes rencontrées lors de la synthèse de films épais. Elles sont liées à

- la différence de coefficients de dilatation thermique entre les différents matériaux,
- la quantité importante de solvant qui s'évapore, provoquant un retrait important du film,
- la décomposition de la matière organique qui entraîne un « effondrement des parois de CGO »,
- la croissance cristalline du réseau inorganique.

Cependant, ces cracks pourront vraisemblablement être comblés lors de l'élaboration du composite par l'ajout de particules de LSC.

L'épaisseur du dépôt peut être également contrôlée par le dépôt de billes de plus grand diamètre. La figure 4.10 présente des clichés MEB d'un film réalisé par infiltration d'une solution de CGO dans une couche de billes de PMMA de diamètre 450 nm. Ici, les dépôts obtenus sont épais : des films macroporeux avec une épaisseur de 30  $\mu\text{m}$  ont pu être élaborés.



**Figure 4. 10. Clichés MEB d'un film macroporeux réalisé par infiltration d'une solution de CGO dans empilement de billes de 450 nm**

Notons que la disposition des nodules de latex sur la surface n'est pas aléatoire et semble soumise à des lois géométriques. La disposition des billes de latex correspond à une maximisation de leur nombre, conduisant à la réalisation d'un réseau hexagonal compact ou cubique face centrée, avec un taux de compacité de 74%.

En conclusion, cette étude nous a permis de définir les conditions opératoires et de traitement thermique que nous devons utiliser pour synthétiser des films de CGO, épais et macroporeux. Nous avons montré, en particulier, que l'épaisseur pouvait être contrôlée de deux manières : *i*) le dépôt de billes de latex de diamètre important ; *ii*) le volume de la suspension de PMMA utilisé.

### **4.1.3. Film à porosité hiérarchique**

L'objectif de notre travail est de synthétiser des couches de CGO, épaisses avec une porosité hiérarchique. En particulier, nous cherchons à optimiser la taille et la répartition des mésopores dans les parois inorganiques formées par les billes de PMMA.

Pour mener à bien ce travail, deux voies de synthèse ont été suivies : *i)* l'utilisation de particules de PMMA de deux tailles différentes dont l'une conduit à la formation de mésopores et l'autre à la formation de macropores, *ii)* l'utilisation de billes de PMMA pour créer les macropores et d'un copolymère dans la solution inorganique pour former les mésopores dans les murs.

*i) Synthèse de films à porosité hiérarchique : utilisation de billes de PMMA de deux tailles différentes*

L'optimisation des conditions de synthèse des billes de PMMA, nous a permis de préparer des billes de latex de diamètre différent. De cette manière pour la synthèse de films à porosité bimodale, nous avons utilisé des suspensions qui contenaient des billes de PMMA de diamètres différents. Notons que l'utilisation d'un seul type de matériau structurant, les billes de latex, devrait permettre de simplifier le protocole opératoire, notamment au niveau du traitement thermique.

Pour cela, nous avons utilisé des billes de PMMA de 450 nm de diamètre (P1) et des billes de 50 nm de diamètre (P2). L'assemblage de ces billes sur une surface plane a été réalisé par plusieurs imprégnations successives : *i)* le dépôt d'une suspension contenant les billes, P1 ; *ii)* le dépôt d'une suspension contenant les billes, P2. Ainsi, les billes de plus petit diamètre devraient combler les pores formés par les billes de diamètre plus important. L'édifice organique ainsi obtenu est ensuite infiltré par la solution contenant les précurseurs de CGO.

Les clichés MEB de la couche correspondant à l'assemblage des billes de diamètre variable et du film de CGO à porosité hiérarchique sont présentés sur la figure 4.11.

La couche formée présente une épaisseur de 15  $\mu\text{m}$ . Une analyse plus fine de ces images met en évidence une porosité abondante constituée de macropores et de mésopores. Ces dernières sont localisées dans les parois des murs inorganiques. En revanche, de nombreuses fissures sont visibles, certainement dues aux contraintes liées à la réalisation de films épais que nous avons évoquées précédemment.

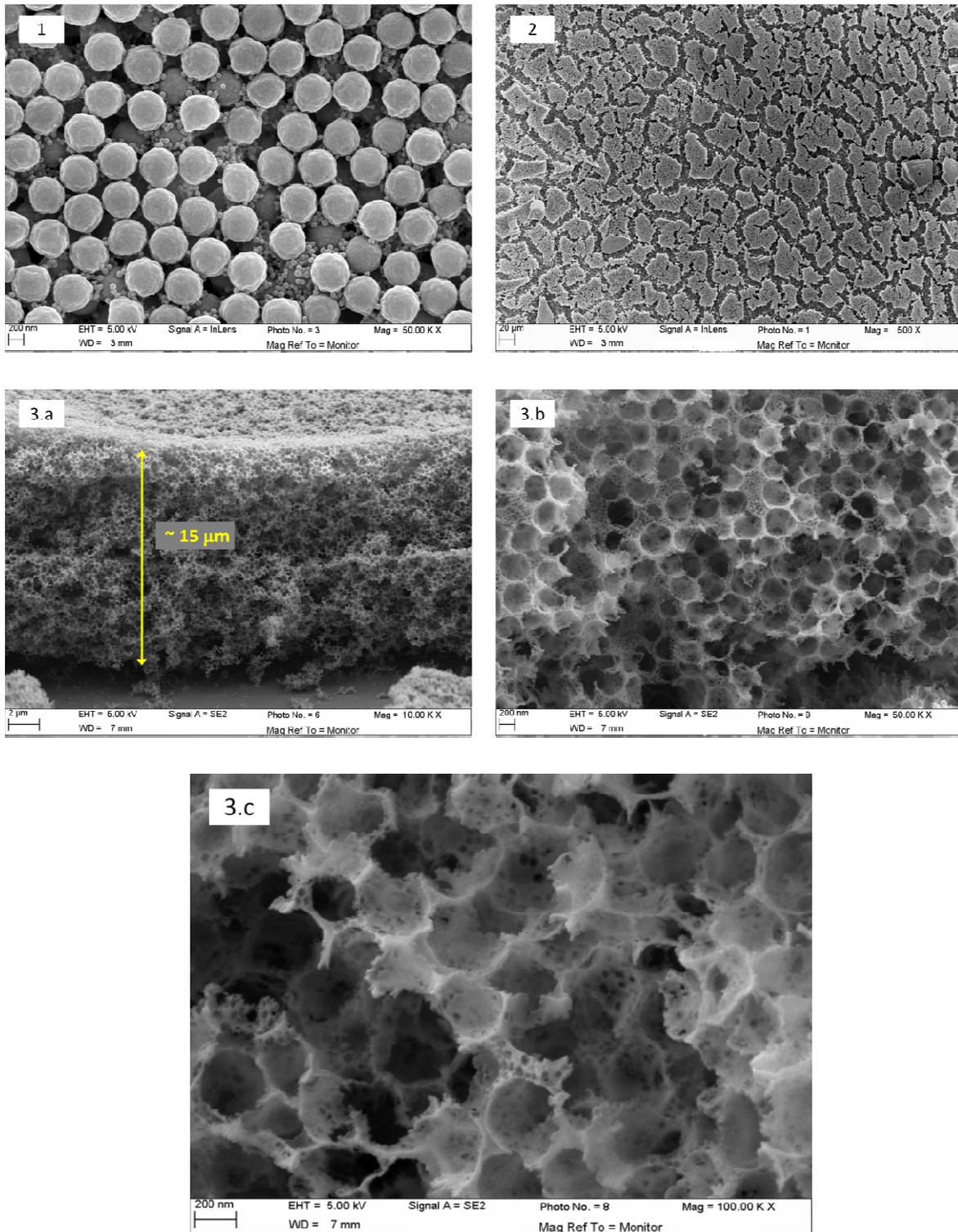


Figure 4. 11. Cliché MEB (1) de la couche de billes (2) du film de CGO à porosité hiérarchique correspondant (2) surface et (3) tranche.

ii) Synthèse de films à porosité hiérarchique : utilisation de billes de PMMA et du bloc copolymère PB-*b*-PEO

Le chapitre 3 décrit la synthèse de films mésoporeux à partir d'une solution contenant des sels inorganiques et des copolymères à bloc de type, PS-*b*-PEO (sol 1) ou PB-*b*-PEO (sol 2). L'un des solvants utilisé dans le sol 1 est du THF à cause de la présence des chaînes PS, or le PMMA étant soluble dans le THF on ne peut pas utiliser le sol 1 pour imprégner les dépôts de billes. Pour préparer nos films à porosité hiérarchique, nous avons donc utilisé le sol 2 pour imprégner l'édifice organique, obtenu par l'empilement des billes de PMMA.

Afin de définir le traitement thermique adéquat, nous avons dans un premier temps étudié le comportement thermique de suspensions contenant les billes de PMMA, les précurseurs inorganiques et le copolymère à bloc. Cette étude a été réalisée par ATD-ATG sur des poudres obtenues par le séchage de différentes suspensions.

a. Analyse préliminaire par ATD-ATG

Les analyses par ATD-ATG préalablement effectuées sur le sol 2 et le PMMA montrent que la décomposition du PMMA, du bloc PB et du bloc PEO et la cristallisation du CGO se produisent dans une plage de température comprise entre 200 et 500°C.

Par la suite, une étude détaillée a été menée sur une poudre contenant des billes de PMMA imprégnées par un sol avec le bloc copolymère, PB-*b*-PEO. Le thermogramme obtenu est représenté sur la figure 4.12 et le tableau 4.3 répertorie les différents phénomènes thermiques.

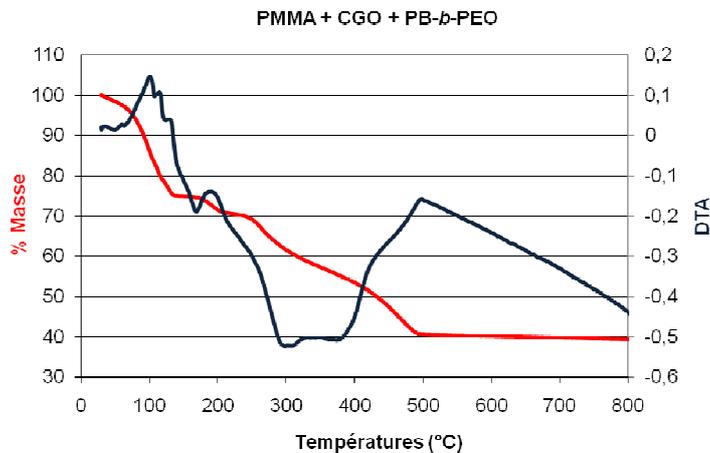


Figure 4. 12. ATD-ATG sous air d'une poudre constituée de billes de PMMA, de PB-*b*-PEO et de précurseurs de CGO (rampe : 2°C/min)

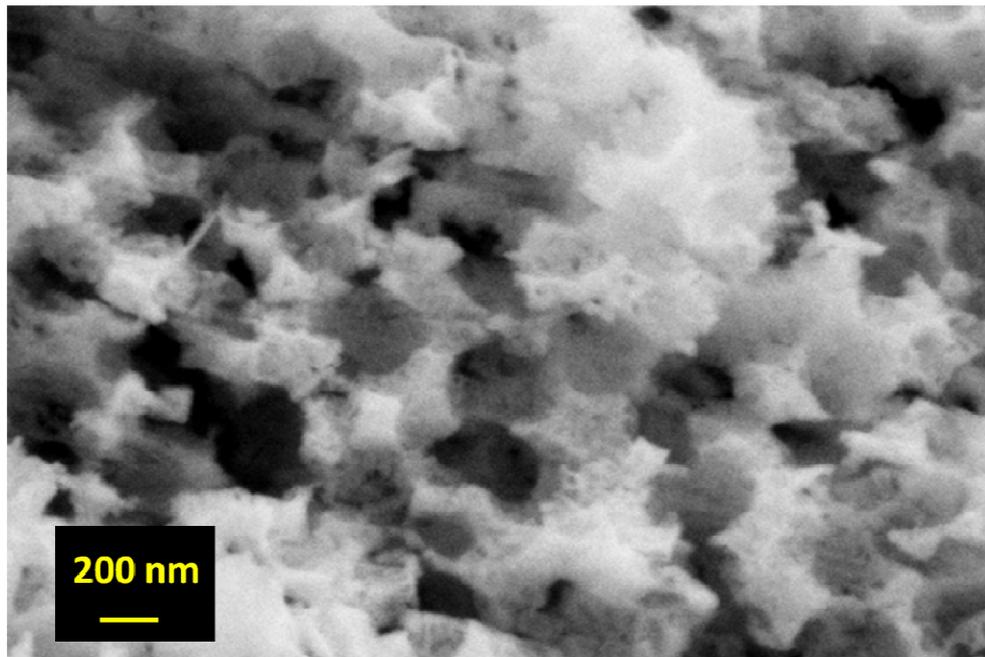
Températures (°C)	25 – 100	100 – 115	115 – 130	130 – 200	200 – 265	265 – 315	315 – 485	485 – 800
Perte de masse (%)	15	5	4,3	4,2	4,8	6,7	19	1

**Tableau 4. 3. Phénomènes thermiques observés pour une poudre constituée de PMMA, de PB-*b*-PEO et de précurseurs de CGO**

Nous pouvons noter que les quatre premières pertes masses correspondent à une perte totale d'environ 28,5% et ont lieu à des températures < 200°C. Par comparaison avec les analyses ATD-ATG obtenues sur les échantillons de « CGO » et de « CGO + copolymère » (chapitre 2 et en annexe), elles sont attribuées à l'élimination des solvants. Entre 200 et 485°C, nous remarquons trois phénomènes successifs qui s'accompagnent d'une perte de masse pour chacun d'eux et de phénomènes endothermiques. De manière générale, il est difficile d'attribuer précisément ces étapes. Compte tenu du domaine de températures, elles correspondent à la décomposition des billes de PMMA, des blocs PB et PEO et enfin à la cristallisation du CGO. Cette étude montre qu'il sera difficile de trouver les paramètres thermiques adéquats pour synthétiser un film à porosité hiérarchique, puisque la cristallisation de CGO et la décomposition des composés organiques qui conduisent à la formation de la porosité se font dans un domaine de températures restreint.

Les conditions expérimentales utilisées pour synthétiser une poudre sont décrits ci-après. Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé le P4515-BdEO comme copolymère et les billes de PMMA d'environ 350 nm. Compte tenu des analyses thermogravimétriques, nous avons utilisé plusieurs traitements thermiques : *i*) un traitement thermique en une seule étape (une rampe de 2°C/min jusqu'à 500°C – pallier d'1h à 500°C – rampe 10°C/min jusqu'à 25°C); *ii*) un traitement thermique en trois étapes (une rampe de 2°C/min : (pallier d'1h à 200°C – pallier d'1h à 300°C – pallier d'1h à 500°C) , rampe 10°C/min jusqu'à 25°C).

Seul le traitement thermique faisant intervenir trois étapes conduit à des films qui présentent une porosité hiérarchique (figure 4.13). Lorsque les films sont chauffés à 500°C, nous ne constatons pas la présence de mésopores dans les parois inorganiques.



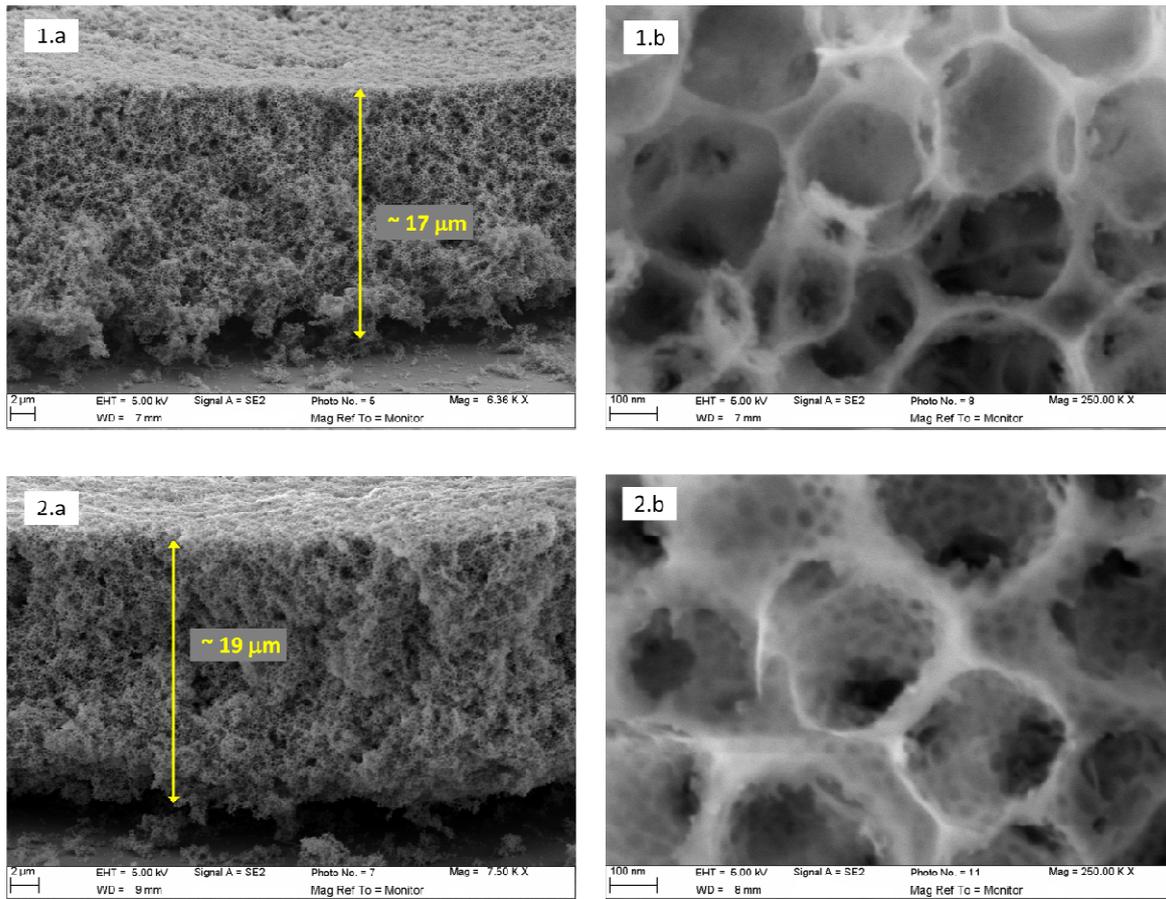
**Figure 4. 13. Cliché MEB d'une poudre de CGO à porosité hiérarchique réalisée avec du PMMA et du P4515-BdEO – Films calcinés à 500°C, rampe : 2°C/min**

b. Protocole expérimental

Comme pour la synthèse de films macroporeux, un dépôt de billes de latex a tout d'abord été effectué sur une zone délimitée (1 cm<sup>2</sup>) par un masque (volume de solution déposé : 50 µl de la suspension de PMMA-350 nm). Puis, cet édifice organique a été imprégné par une solution de CGO (10 µl) contenant le bloc copolymère PB-*b*-PEO. Des blocs copolymère de poids moléculaires différents, PB-*b*-PEO, ont été utilisés afin de moduler la taille des mésopores dans les parois inorganiques.

c. Caractérisations structurales (MEB)

La figure 4.14 présente les images MEB des films réalisés en utilisant des solutions contenant deux copolymères différents : le P1945-BdEO et le P2325-BdEO.



**Figure 4. 14. Clichés MEB de films à porosité hiérarchiques réalisés avec des billes de PMMA et le (1) P1945-BdEO ou (2) le P-2325-BdEO**

Dans la série d'expériences faisant intervenir le P1945-BdEO, nous remarquons la présence de macropores et de mésopores de très petite taille  $< 10$  nm. En revanche, avec le P2325-BdEO, nous observons de mésopores, organisés, de diamètre d'environ 20–30 nm dans les parois de CGO. De plus, quel que soit le bloc copolymère, l'épaisseur du film est d'environ 20 μm, épaisseur souhaitée pour l'application visée.

Nous pouvons constater que les blocs copolymères utilisés conduisent à des pores de dimension contrôlée, bien répartis dans les parois cristallines de CGO. Ces dernières délimitent des macropores, de diamètre homogène d'environ 350 nm. Ces résultats sont obtenus par un contrôle des conditions opératoires (volume de solution de PMMA déposée, volume de solution de CGO utilisée pour l'imprégnation) et traitement thermique en trois étapes.

#### 4.1.4. Conclusion sur la synthèse de couches de CGO à porosité hiérarchique

Nous avons synthétisé des billes de PMMA de tailles variant de 50 à 450 nm, par la méthode de polymérisation en émulsion. Ces billes ont ensuite été utilisées comme agent structurant pour former un réseau continu de macropores dans des couches épaisses de CGO. En fonction de la quantité de billes et de leur taille, des empilements de tailles microniques ont été réalisés dans une zone de dépôt définie.

Les couches macroporeuses sont réalisées par infiltration d'une solution de précurseurs de CGO dans les pores d'un empilement de billes de PMMA. Les synthèses par infiltration de précurseurs inorganiques dans une couche poreuse formée par des billes de latex conduisent à la formation de nombreux matériaux poreux. Ici nous avons tenté de réaliser des films épais et la présence du substrat, allié aux différentes contraintes qui apparaissent au cours du traitement thermique, génère de nombreuses fissures. Nos couches présentent cependant un réseau de macropores continu qui permet d'envisager la réalisation d'une couche composite par infiltration de nanoparticules de LSC dans ces macropores. L'ajout de LSC pourra également permettre de combler les fissures de la couche de CGO.

Des couches à porosité hiérarchique ont également été synthétisées, en utilisant soit des particules de PMMA de différentes tailles (350 et 50 nm), soit des particules de PMMA (350 nm) et un copolymère de type PB-*b*-PEO : le P2325-BdEO. Il s'agit à chaque fois de synthèses en plusieurs étapes : *i*) réalisation de l'édifice organique à base de PMMA par évaporation d'une suspension ; *ii*) imprégnation de cet édifice par une solution de sels inorganiques ; *iii*) traitement thermique. L'épaisseur de ces couches est contrôlée et varie de 3  $\mu\text{m}$  à 30  $\mu\text{m}$ .

## **4.2. Synthèse de nanoparticules de cobaltite de lanthane dopée au strontium : LSC**

Nous allons à présent nous intéresser à la synthèse de nanoparticule de LSC en milieu polyol pour la réalisation de la couche composite CGO–LSC, en exploitant les résultats obtenus de l'étude des couches de CGO à porosité hiérarchique.

### **4.2.1. Synthèse en milieu polyol**

Le procédé polyol est une méthode de synthèse par « chimie douce » développée par F. Fievet *et al.*[133] pour l'élaboration de poudres métalliques nanocristallines d'éléments de transition. Ce procédé a par la suite été étendu à la synthèse de nombreux éléments inorganiques dont des oxydes [134][136][138][203][204].

Les polyols possèdent un moments dipolaire ( $\mu$ ) supérieure à celui de l'eau ou de l'éthanol et une permittivité ( $\epsilon_r$ ) relativement élevée (tableau 4.4). Ces caractéristiques font d'eux de bons solvants polaires et permettent la solubilisation d'un grand nombre de précurseurs métalliques (acétates, nitrates, chlorures...). De plus, leurs températures d'ébullition permettent également d'effectuer des réactions à pression atmosphérique dans une gamme de températures plus large que pour un milieu hydro–alcoolique. Les polyols les plus utilisés pour ces synthèses sont l'éthylène glycol (EG), le propylène glycol (PG) et le diéthylène glycol (DEG).

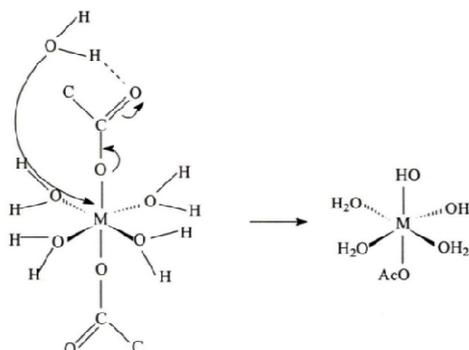
Solvant	Eau	Ethanol	EG	PG	DEG
$\epsilon_r$	80	24,3	40,8	32	31
$\mu$ (D)	1,85	1,68	2,28	2,25	2,31
$T_{éb}$	100	79	198	189	245

**Tableau 4. 4.   Caractéristiques physico-chimiques de l'eau, de l'éthanol et de polyols**

La synthèse en milieu polyol peut être comparée à la méthode sol–gel alcoolique classique puisque les solvants utilisés sont également des alcools. De plus, elle s'apparente à

de la chimie douce puisqu'elle s'effectue à des températures relativement modérées  $< 250^{\circ}\text{C}$ . Cette synthèse consiste à dissoudre les sels métalliques dans un polyol et à chauffer à une température pouvant atteindre au maximum la température d'ébullition de ce polyol. Deux phénomènes entrent alors en compétition : *ii*) la réduction des espèces et *ii*) leur hydrolyse-condensation. Diverses études ont montré que l'une ou l'autre voie sera privilégiée par le contrôle du taux d'hydrolyse  $h$ . Ce dernier est défini comme le rapport entre la quantité d'eau dans le milieu et la quantité de cations métalliques :  $h = n_{\text{eau}} / n_{\text{métaux}}$ . La valeur de  $h$  permet par exemple de diriger la synthèse vers la formation d'un métal, d'un hydroxyde ou d'un oxyde. En effet, l'absence d'eau dans le milieu réactionnel ou un taux d'hydrolyse très faible lié uniquement aux molécules d'eau provenant des précurseurs métalliques ( $h \approx 0$ ) favorisera la réduction des espèces qui conduit à la formation d'une phase métallique. Alors qu'un taux d'hydrolyse élevé ( $h \geq 100$ ), favorisera la formation d'une phase hydroxyde. Enfin, un taux d'hydrolyse autour de 10 conduira à la formation d'un oxyde.

Les réactions d'hydrolyse et condensation conduisant à la formation d'oxydes en milieu polyol, dépendent non seulement du taux d'hydrolyse mais également de la nature des précurseurs [205]. Les précurseurs principalement utilisés sont des sels d'acétates métalliques. Les ions acétates possèdent en effet un caractère basique, plus prononcé que celui des ions chlorures par exemple, qui confèrent à l'eau un caractère nucléophile fort. L'hydrolyse et la condensation inorganiques sont alors favorisées et peuvent conduire, dans des conditions contrôlées, à la synthèse de nanoparticules d'oxydes métalliques monodisperses et de grande qualité cristalline. Le mécanisme réactionnel d'hydrolyse est présenté sur la figure 4.13.



**Figure 4. 15.** Substitution nucléophile de l'acétate par l'eau

Une liaison hydrogène se crée entre la molécule d'eau et le ligand acétate puis un proton est fixé par le groupement CO de l'ion acétate. Le départ de l'acide acétique et sa substitution par un OH<sup>-</sup> est alors possible. La déprotonation des molécules d'eau coordonnées est favorisée par l'augmentation de la température ; l'hydrolyse est « forcée », en effectuant ces synthèses à des températures supérieures à 100°C, proches de la température du polyol utilisé.

Les polyols jouent également le rôle de surfactant en s'adsorbant à la surface des particules élémentaires. La gêne stérique engendrée par la présence des molécules de polyol à la surface des particules empêche alors leur agglomération ce qui permet la synthèse d'oxydes métalliques finement divisés. Cette répulsion stérique entre molécules adsorbées est d'autant plus importante que les molécules sont longues ou ramifiées. D'autres paramètres tels que la température par exemple pourront intervenir dans le contrôle de la croissance des particules et de l'uniformité en taille.

Bien qu'un contrôle rigoureux des conditions de synthèses soit requis, le procédé polyol semble facile à mettre en œuvre et peu coûteux. Nous avons donc choisi ce protocole expérimental pour synthétiser des nanoparticules de cobaltite de lanthane dopée au strontium. Outre l'intérêt d'obtenir les nanoparticules à basse température, cette méthode conduit généralement à l'élaboration de particules d'oxyde de taille nanométrique, monodisperses. Notons que jusqu'ici, aucun travaux de la littérature ne fait référence à la synthèse d'oxyde à structure pérovskite par cette méthode.

#### *i) Protocole expérimental*

Les travaux effectués par Ammar *et al.* [137] ont permis d'élaborer des particules magnétiques de ferrite de cobalt monodisperses, dans le domaine nanométrique ou submicronique, en milieu polyol. Les acétates de cobalt et de nickel ont été sélectionnés pour leur forte solubilité en milieu polyol. L'homogénéité des tailles des particules a été rendue possible grâce à une séparation des étapes de nucléation et croissance. Le contrôle de la taille a été effectué par une nucléation hétérogène.

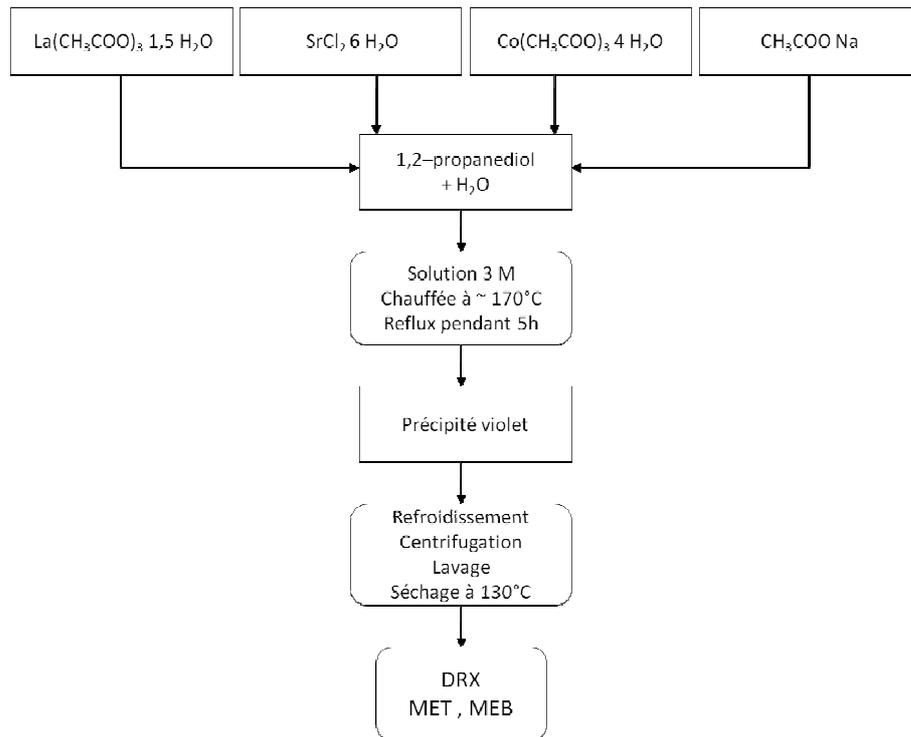
Sur la base de ces travaux, nous avons défini les conditions opératoires. Les précurseurs et les solvants utilisés sont rassemblés dans le tableau 4.4. Nous avons choisi le 1,2–propanediol (PEG) car il semble être un polyol favorable pour la réalisation des nanoparticules de cobalt–nickel. Les précurseurs métalliques choisis sont l’acétate de cobalt et l’acétate de lanthane sesquihydraté, en raison de leur bonne solubilité dans le 1,2 propanediol. Nous avons également utilisé du chlorure de strontium.

Lors de la synthèse des particules de ferrite de cobalt, Ammar *et al.* ont mis en évidence l’importance de la quantité d’acétate dans le milieu. Ils ont fait varier le rapport molaire entre l’acétate et le métal ( $R_a = n_{acétate} / n_{métal}$ ) et défini  $R_a = 3$  comme étant celui qui favorise la synthèse de particules nanométriques. Nous avons utilisé de l’acétate de sodium, pour introduire des ions acétate dans le milieu et faire varier  $R_a$  au cours de nos synthèses.

Produits ou solvants	Formule	Fournisseur	Pureté
acétate de lanthane sesquihydraté	$\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$	VWR	99,9 %
chlorure de strontium hexahydraté	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	$\geq 99 \%$
acétate de cobalt(II) tétrahydraté	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$	Aldrich	$\geq 99 \%$
acétate de sodium	$\text{CH}_3\text{COONa}$	Aldrich	$\geq 97 \%$
1,2–propanediol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$	Aldrich	99 %
éthylène glycol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Aldrich	$\geq 99 \%$

**Tableau 4. 5. Précurseurs et solvants utilisés pour la synthèse de nanoparticules de LSC en milieu polyol**

Le volume total de polyol pour une expérience est de 250 mL. Dans une synthèse classique, la concentration des précurseurs métalliques est fixée à 0,3 M. Le rapport molaire entre l’acétate et le métal a été fixé à 3. Le taux d’hydrolyse,  $h$ , varie d’une synthèse à l’autre entre 7 à 13 et il représente le nombre de molécules d’eau par cation métallique. Le protocole utilisé est présenté figure 4.16.



**Figure 4. 16. Protocole de synthèse de nanoparticules de LSC en milieu polyol**

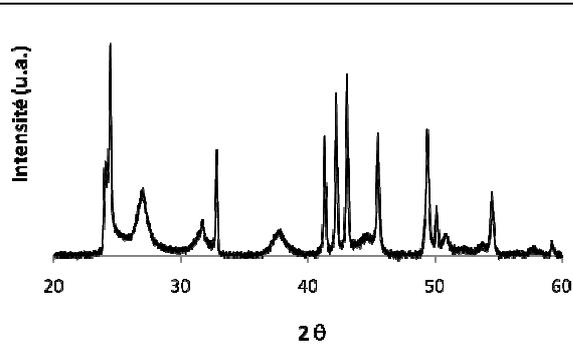
Les sels métalliques (l'acétate de cobalt, l'acétate de lanthane, et le chlorure de strontium), l'acétate de sodium sont dissous dans le propanediol dans un ballon monté d'un réfrigérant sous agitation mécanique. Le mélange est chauffé jusqu'à une température comprise entre 168 et 172°C et est laissé à cette température pendant environ 5h. La solution est ensuite refroidie, puis centrifugée. Le produit solide récupéré est lavé plusieurs fois à l'alcool et séché à l'étuve à 130°C.

Nous constatons, après quelques heures à la température du palier, la formation d'un précipité violet, indiquant la formation d'une phase solide contenant du cobalt, hydraté. La poudre obtenue est ensuite analysée par DRX. L'enregistrement est effectué pour  $20 < 2\theta < 60^\circ$  avec un pas de  $0,07^\circ$ .

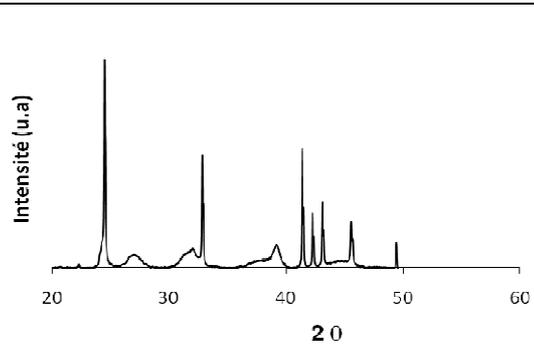
#### *ii) Caractérisations*

Les études précédentes réalisées sur le procédé polyol ont montré l'importance du taux d'hydrolyse sur la nature des phases obtenues. Afin d'étudier l'influence de ce dernier,

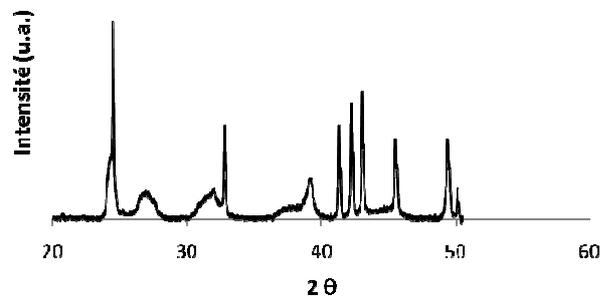
plusieurs échantillons ont été préparés en variant ce paramètre ( $h = 7, 9$  et  $13$ ). Les poudres ainsi préparées, séchées à  $130^{\circ}\text{C}$ , ont été analysées par DRX et les diffractogrammes sont regroupés sur la figure 4.17 à 4.19. Quelque soit la valeur de  $h$ , les diffractogrammes présentent la même allure.



**Figure 4. 17.** Diffractogramme de la poudre 1 ( $R_a=3, h=7$ )



**Figure 4. 18.** Diffractogramme de la poudre 2 ( $R_a=3, h=9$ )



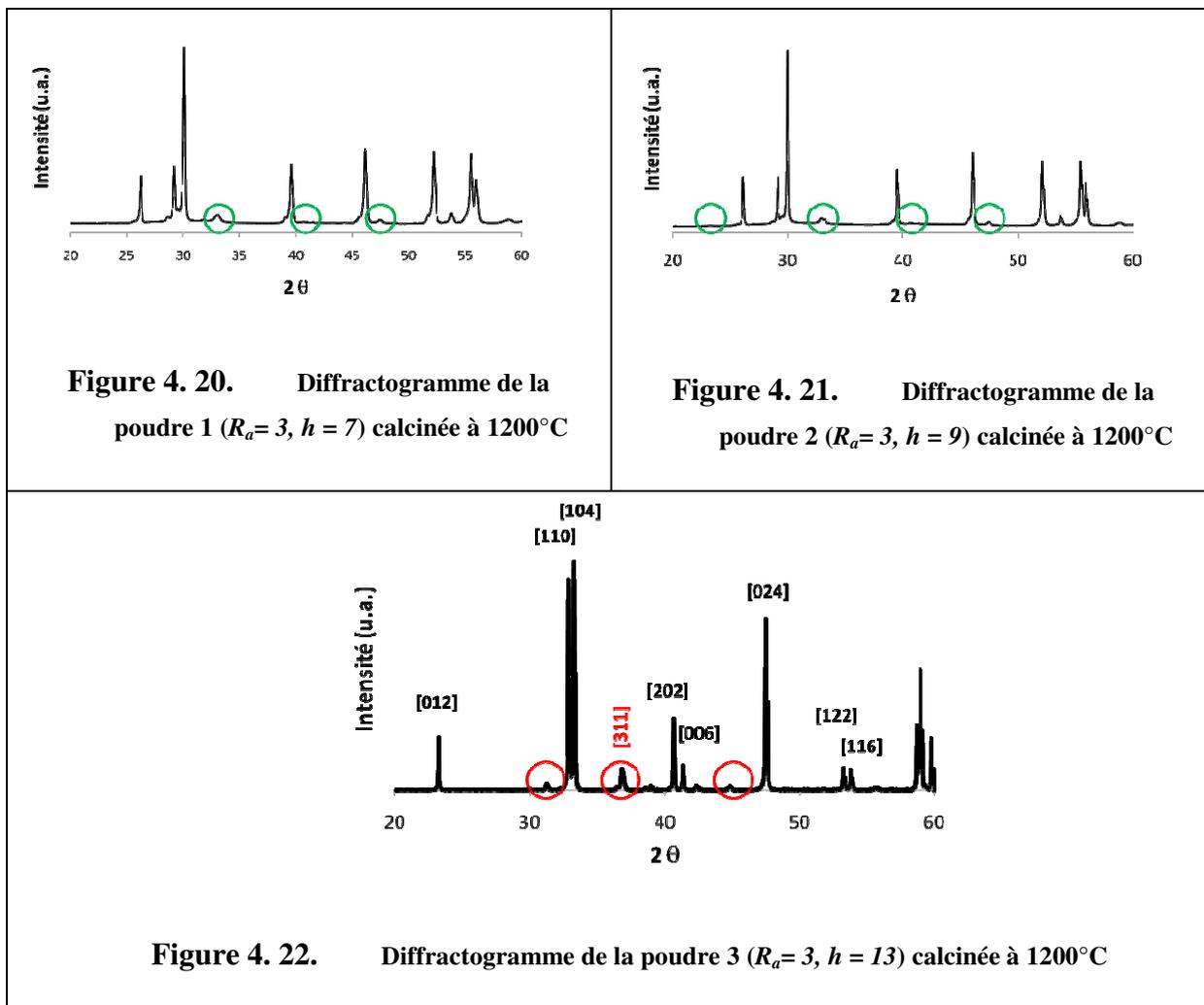
**Figure 4. 19.** Diffractogramme de la poudre 3 ( $R_a=3, h=13$ )

Nous constatons la présence de pics fins intenses qui indiquent un début de cristallisation. Cependant, il n'a pas été possible d'identifier le matériau formé. Toutefois, nous remarquons que les pics les moins bien définis peuvent être attribués à des hydroxydes de cobalt et/ou de lanthane.

Les conditions expérimentales présentées précédemment, n'ont pas permis la synthèse de particules de LSC à basse température et en milieu polyol. Par manque de temps, nous

n'avons pas pu mener les études complémentaires sur la phase intermédiaire formée lors des synthèses effectuées. En particulier, nous n'avons pas pu étudier l'influence du taux d'hydrolyse, de la quantité d'acétate dans le milieu et de la nature du polyol sur la phase formée. Ces études nous auraient peut être éclairées sur les mécanismes de synthèse et permis d'établir un protocole fiable pour la synthèse de nanoparticules de LSC en milieu polyol à basse température.

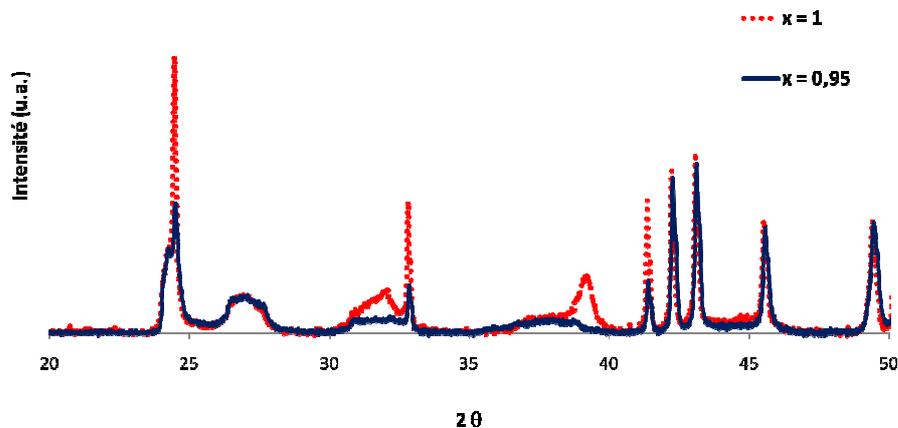
Les poudres synthétisées ont toutefois été calcinées à haute température, 1200°C. Les diffractogrammes correspondants sont présentés ci-après (figure 4.20 à 4.22).



Pour  $h=7$  et  $9$ , nous observons principalement la formation d'oxyde de lanthane (fiche JCPDS n° 083-1344). Néanmoins, nous constatons également la présence de quelques

pics correspondant à une phase pérovskite (cerclé en vert sur les diffractogrammes) mais leur intensité est très faible.

Pour  $h = 13$ , le diffractogramme (Figure 4.22) indique majoritairement la présence d'une phase pérovskite. Néanmoins, nous constatons la présence d'oxyde de cobalt en faible quantité (fiche JCPDS n°042-1467, cerclé en rouge). Le pic [311] de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a une intensité de 10 % par rapport au pic le plus intense de la phase pérovskite. A partir de ce résultat, nous avons supposé que cet oxyde de cobalt se formait à cause d'un excès en précurseur de cobalt. Afin de former une phase pérovskite pure, la quantité de précurseur de cobalt a donc été diminuée. Nous avons effectué des synthèses dans lesquelles  $x$  est égal à 0,98 ou 0,95 – dans la formule  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ . Les poudres séchées à  $130^\circ\text{C}$ , ont ensuite été analysées par DRX. Les diffractogrammes ont la même allure pour  $x = 1$  et  $x = 0,98$ . En revanche, des différences apparaissent pour  $x = 0,95$ . La figure 4.23 présente les diffractogrammes des poudres pour  $x = 1$  et  $x = 0,95$ .



**Figure 4. 23. Comparaison des diffractogrammes de la poudre 3 ( $x = 1$ ) et de la poudre 5 ( $x = 0,95$ ) séchées à  $130^\circ\text{C}$ .**

Une comparaison de ces diffractogrammes met en évidence une disparition de certains pics et une diminution de l'intensité relative de d'autres pics. Ces différences indiquent que la ou les phases intermédiaires formées ne sont pas les mêmes.

Ces deux poudres ont été analysées par MET et EDS. Les figures 4.24 et 4.25 présentent les clichés MET et les spectres EDX obtenus.

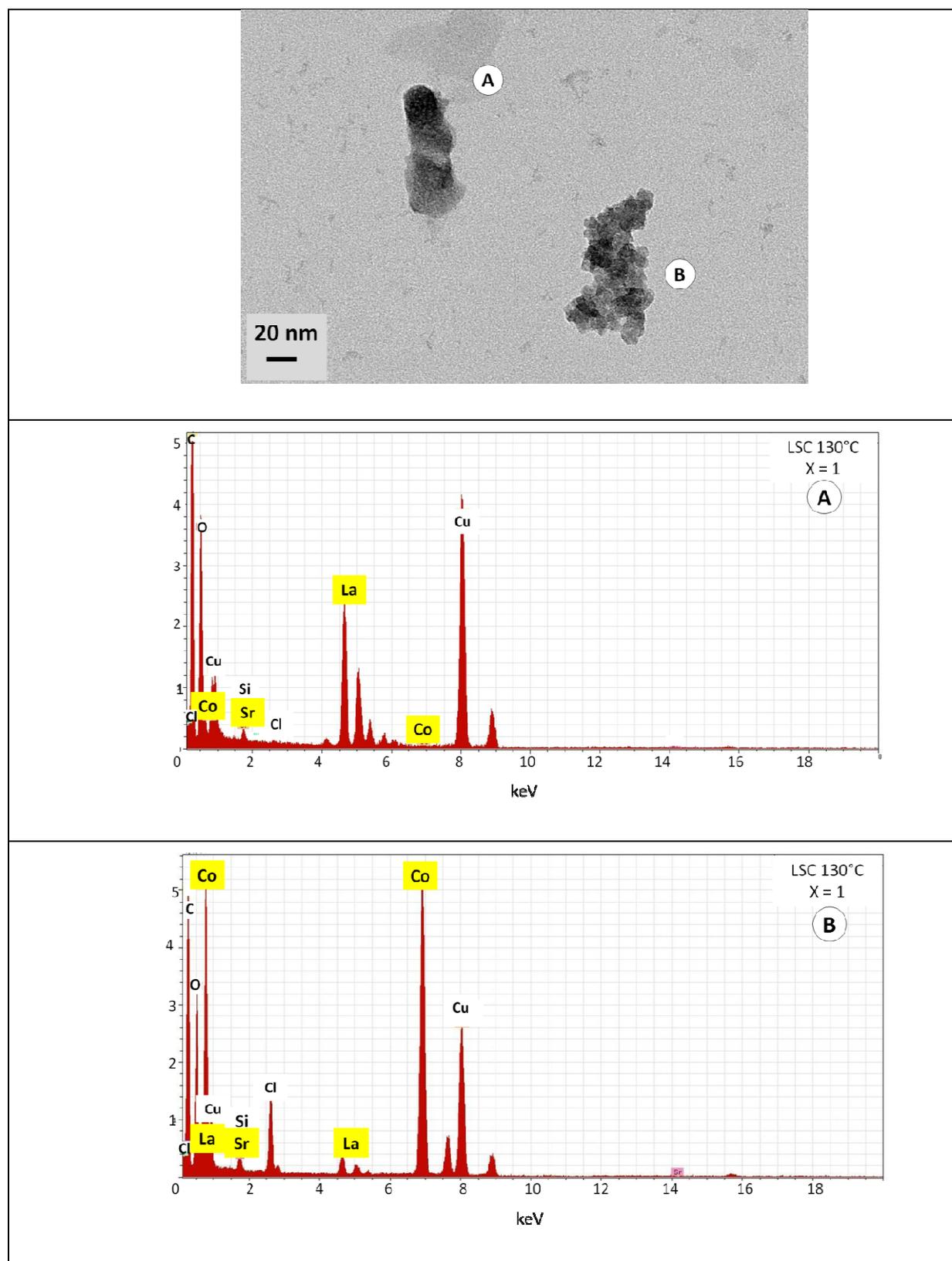
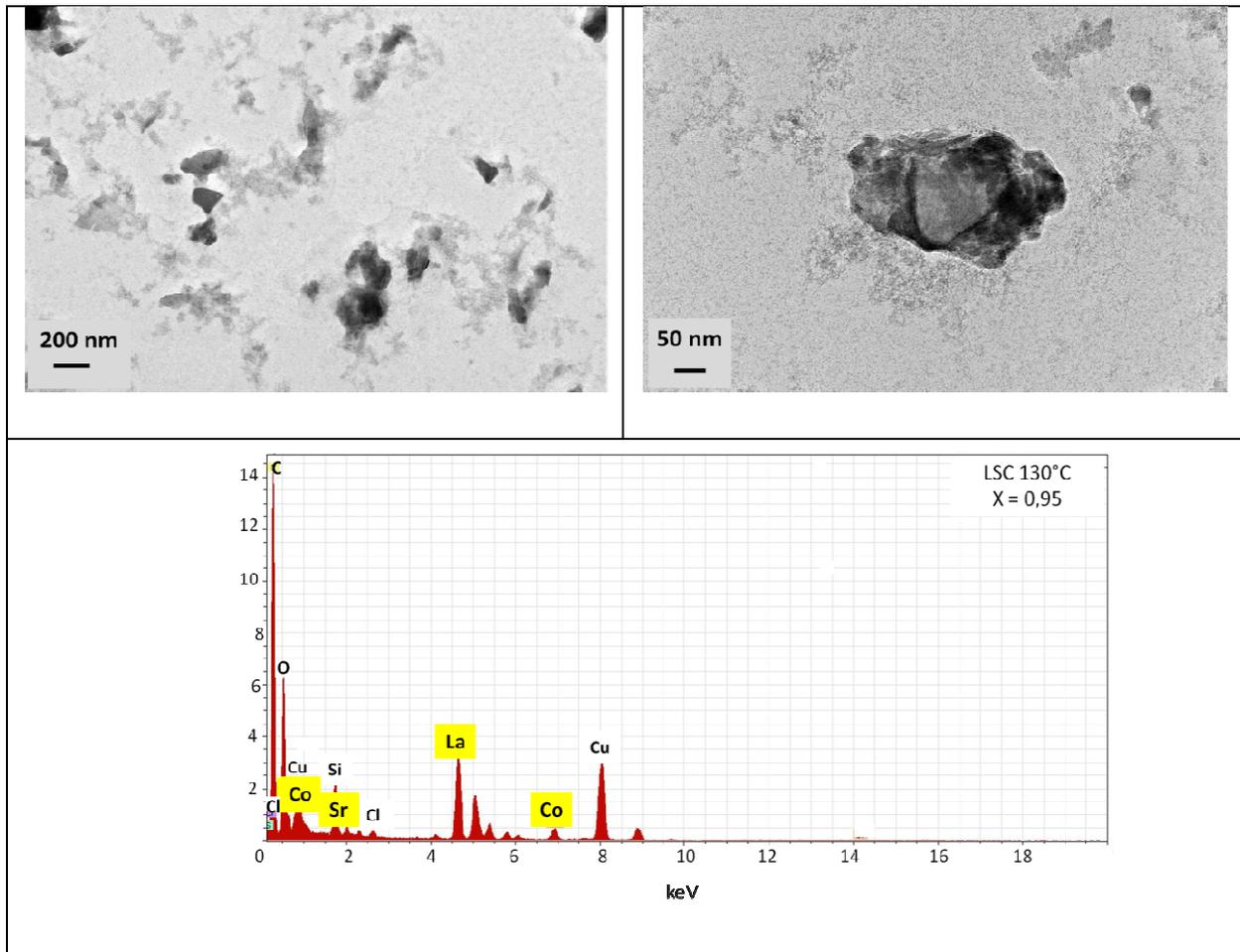


Figure 4. 24. Cliché MET et analyse EDX de la poudre 3 (x = 1)



**Figure 4. 25. Clichés MET et analyse EDX de la poudre 5 ( $x = 0,95$ )**

Pour  $x = 1$ , on observe par MET deux type des particules notées A et B sur la figure 4.24. Elles sont de petite taille ( $< 100$  nm) et de textures différentes.

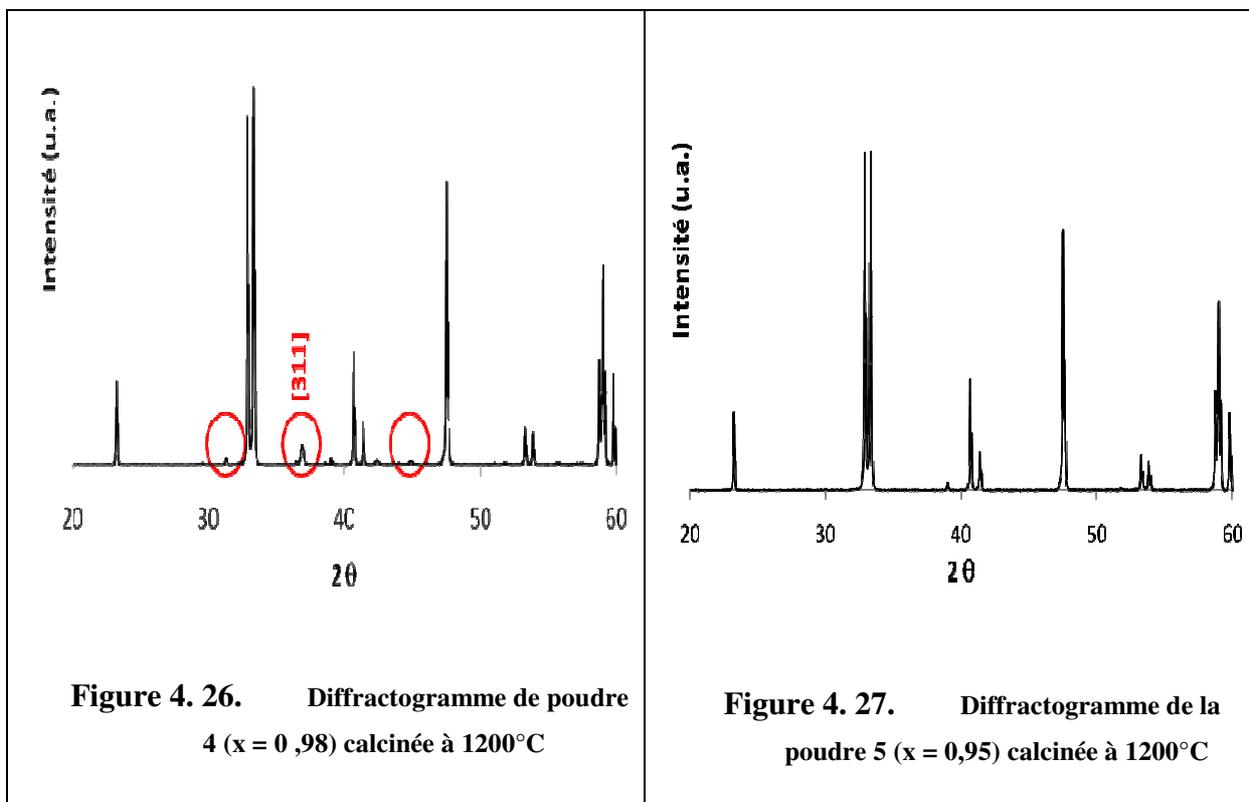
On observe en majorité des particules de type A. Leur analyse par EDX est difficile à effectuer car ces particules sont très fines. Les analyses par EDX montrent que l'oxyde formé contient majoritairement du lanthane, avec quelques traces de cobalt et de strontium ( $< 5\%$ ). Les particules, notées B, ont un aspect granuleux et sont beaucoup moins nombreuses. L'analyse par EDX indique qu'elles sont constituées de cobalt, principalement, de lanthane ( $\sim 5\%$ ) et de strontium ( $\sim 2\%$ ). Notons que ces analyses EDX ne mettent pas clairement en évidence la présence de strontium dans ces oxydes. Ceci peut s'expliquer par la présence du silicium, impureté liée à la préparation des échantillons. En effet, les pics du Si masquent

ceux du Sr. Ainsi, à basse température et pour  $x = 1$ , deux phases se forment : l'une riche en lanthane et l'autre riche en cobalt.

Pour  $x = 0,95$ , les particules observées ont toutes le même aspect (Figure 4.25), contrairement à l'échantillon précédent. Les analyses EDX effectuées sur plusieurs d'entre elles révèlent une composition à base de lanthane, majoritairement, de cobalt (~ 10 %) et de strontium (~ 2 %), comparable à celle observée pour les particules notées A.

Ces analyses par MET et EDX ne nous permettent pas d'identifier clairement les phases intermédiaires formées. Cependant, elles mettent en évidence la formation d'une phase riche en lanthane, quelque soit la valeur de  $x$ , et d'une autre phase riche en cobalt quand  $x = 1$ . Cette dernière n'apparaît pas pour  $x = 0,95$ .

Les poudres 4 ( $x = 0,98$ ) et 5 ( $x = 0,95$ ) ont donc ensuite été calcinée à  $1200^{\circ}\text{C}$  afin de former la phase pérovskite. Puis, elles ont été analysées par DRX et les diffractogrammes correspondants sont présentés sur les figure 4.26 et 4.27.



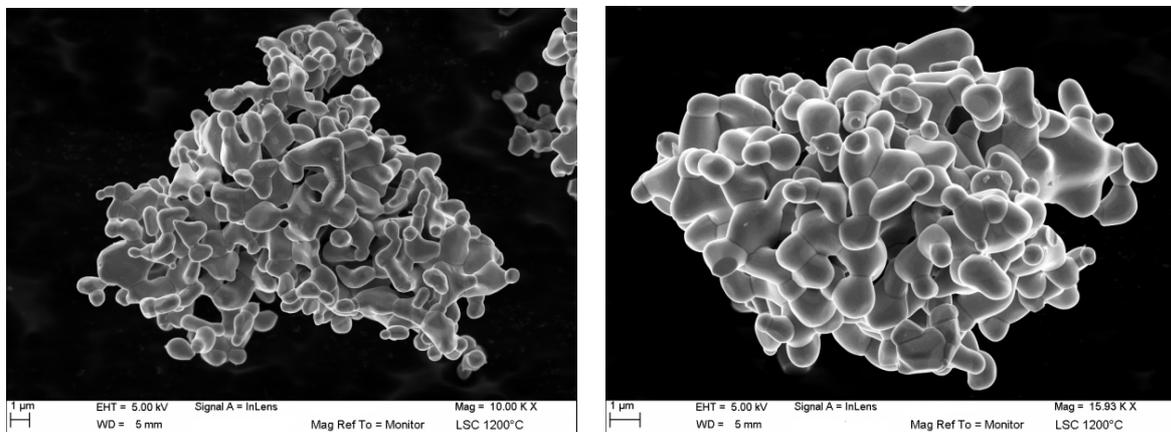
Les diffractogrammes présentent une allure différente selon le rapport molaire  $x = \text{La}/\text{Co}$ . Nous remarquons, en particulier, que l'intensité des pics correspondant à l'oxyde de cobalt diminue avec la valeur de  $x$ .

Pour  $x = 1$ , nous observons, sur la figure 4.22, une intensité d'environ 10 % par rapport au pic le plus intense de la phase pérovskite. Notons une diminution de l'intensité de ce pic à environ 5,5 % pour  $x = 0,98$  (figure 4.26) et une phase pérovskite pure est obtenue (fiche JCPDS 084-0848) pour  $x = 0,95$  (figure 4.27).

Le fait d'avoir synthétisé uniquement une pérovskite, sans phase secondaire, pour  $x = 0,95$  confirme que la phase intermédiaire B qui se forme pour  $x > 0,95$  est à l'origine de la formation d'oxyde de cobalt.

La taille des cristallites de la poudre de LSC a été calculée à partir de la formule de Scherrer et les valeurs obtenues pour des directions de croissance différentes indiquent qu'il s'agit de cristallites de forme plus ou moins sphérique et de taille moyenne comprise entre 280 et 300 nm.

Cette poudre a ensuite été observée par microscopie et les figures 4.28 et 4.29 présentent les clichés obtenus par MEB et par MET.

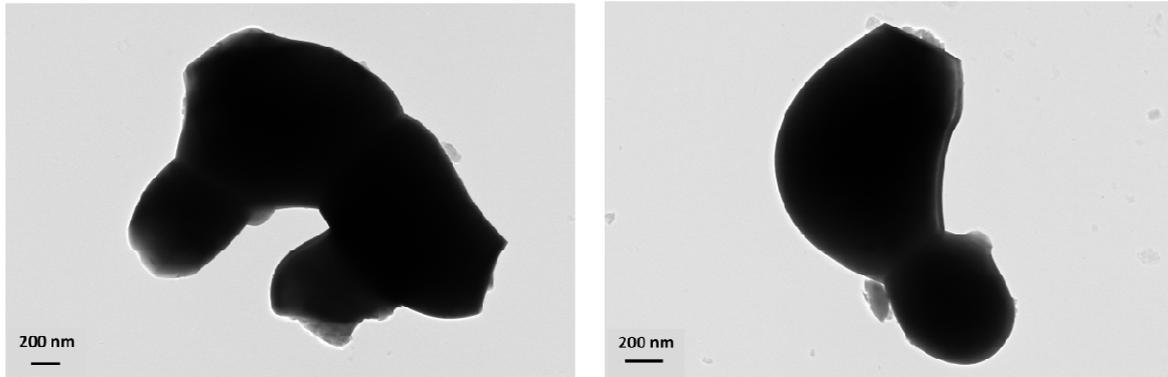


**Figure 4. 28. Cliché MEB de la poudre 5 de LSC calcinée à 1200°C**

La poudre observée par MEB est constituée d'agrégats microniques. On constate que les particules formant ces agrégats sont de taille très supérieure à celle des cristallites calculée précédemment. Ces particules sont donc polycristallines.

Ces particules ont été également observées par MET. Les clichés MET mettent en évidence des particules plus ou moins isolées. Ce résultat est lié directement à la préparation

des échantillons. En effet, les ultra-sons utilisés lors de la préparation des échantillons permettent de casser, en partie, ces agrégats.



**Figure 4. 29. Cliché MET de la poudre 5 de LSC calcinée à 1200°C**

Les particules observées sont de formes variables et leur taille varie de quelques centaines de nanomètres, pour la plus petite dimension, à environ un micron, pour la plus grande dimension. Nous remarquons également que certaines de ces particules sont frittées entre elles.

#### **4.2.2. Conclusion**

En conclusion, les paramètres expérimentaux utilisés lors de la synthèse des particules de LSC n'ont pas permis de préparer la phase pérovskite à basse température par cette méthode de synthèse. Nous avons remarqué qu'en fonction du taux d'hydrolyse, nous avons la formation d'une phase intermédiaire, qu'il est difficile d'indexer.

Néanmoins, un traitement thermique à haute température ainsi que la modification de la quantité de précurseur de Co nous a permis de synthétiser la phase pérovskite pure. Comme cette synthèse fait intervenir une température élevée (1200°C), les particules présentent une taille importante, de l'ordre du micron.

Ce travail mérite d'être approfondi. En particulier, plusieurs paramètres (la nature du polyol, la quantité d'acétate, le taux d'hydrolyse, le temps et la température de synthèse) doivent être étudiés pour mieux comprendre les mécanismes de synthèse et déterminer le protocole adéquat pour la synthèse de la phase pérovskite à basse température, afin d'obtenir des particules de taille nanométrique.

## *Conclusion générale*

---



Cette thèse concerne la synthèse, la caractérisation structurale, microstructurale et électrochimiques de couches d'interface électro-actives, mésostructurées. L'objectif de ce travail était d'assembler des matériaux connus, la cérine dopé au gadolinium (CGO) et la cobaltite de lanthane dopée au strontium (LSC), dans une électrode de microstructure originale en utilisant le procédé « sol-gel ». La nanoarchitecture proposée diffère de celles proposées dans la littérature, puisque la couche conductrice d'anions,  $O^{2-}$ , présente une porosité hiérarchique contrôlée. De plus, les nanoparticules sont pré-formées et seront déposées dans les macro-pores du film de CGO.

Dans un premier chapitre, nous avons présenté les diverses approches mises au point pour synthétiser des structures d'électrodes composites pour des systèmes électrochimiques haute température type SOFC. Cette étude bibliographique nous a permis de souligner l'importance de la microstructure sur les propriétés électrochimiques d'une architecture complète : anode/électrolyte/cathode. En particulier, les résultats de la littérature soulignent l'importance de l'épaisseur, la taille des particules électro-actives et la morphologie du réseau poreux dans ces couches. Après une courte présentation des différentes techniques de synthèse mises au point par la communauté scientifique du domaine, nous avons choisi de synthétiser ces architectures d'électrode par la voie sol-gel. C'est une méthode simple, facile à mettre en œuvre qui permet de réaliser des couches de microstructure contrôlée, de compositions variées sur des substrats de natures différentes et de géométrie complexe (plane, tubulaire, 3-D).

Inspirés de l'ensemble de ces travaux, nous avons décrit la synthèse de films mésostructurés à base d'oxyde de cérium-dopé gadolinium d'épaisseur contrôlée, dans lesquels le diamètre des particules et des pores sont d'environ 10-15 nm. Nous avons souligné les difficultés relatives à la caractérisation de ces films minces. Néanmoins, le développement de techniques « in-situ » (la thermo-ellipsométrie) au *Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris* nous a permis de définir le profil thermique de ces films minces et de proposer le traitement thermique adéquat pour leur synthèse. En particulier, nous avons montré que pour réaliser ce type d'architecture, la cristallisation des particules de CGO devait avoir lieu avant que le tensioactif soit complètement décomposé de manière à éviter l'effondrement des pores.

Puis, l'ellipsométrie a été adaptée pour la caractérisation de la taille des pores et du volume poreux dans ces mésostructures. Ainsi, nous avons montré que la nature des

tensioactifs influence la taille et le volume poreux. De cette manière, il nous a été possible de prédire le diamètre des pores dans les films après calcination à 500°C en étudiant de façon systématique la taille des micelles dans la solution à déposer et la taille des pores après traitement thermique.

Les propriétés électrochimiques de ces films minces (< 1 µm), mésostructurés ont été étudiées par différentes méthodes. Dans un premier temps, nous avons évalué la conductivité ionique transversale dans ces films par spectroscopie d'impédance par l'utilisation d'un montage d'architecture originale en collaboration avec le *LECIME*. Pour cela, des films minces mésostructurés de CGO ont été déposés sur des substrats conducteurs métalliques. Les résultats obtenus mettent en évidence le caractère ionique de ces films, par une énergie d'activation proche de 1 eV. Les valeurs de conductivité mesurées sont proches de celles reportées pour des céramiques denses, ce qui attestent de la bonne qualité structurale et microstructurale de nos films. Ainsi, la méthode de synthèse utilisée conduit à la formation de films minces, dans les lesquels les nanoparticules de CGO sont assemblées de manière à créer un réseau conducteur ionique. Ce réseau inorganique contient des chemins préférentiels pour le transport des espèces, O<sup>2-</sup>, via des lacunes anioniques dont la quantité est réglée par le taux de dopage. Cette diffusion est à la fois surfacique et volumique. Notons que les joints de grain dans ces nano architectures sont peu résistifs ; ce résultat met en évidence la qualité de la microstructure obtenue.

Ces films minces à porosité contrôlée ont été intégrés dans un dispositif complet (anode/électrolyte/cathode) afin d'évaluer l'intérêt de ces nanoarchitectures pour les dispositifs électrochimiques type SOFC. Pour cela, plusieurs configurations ont été testées, intégrant des films de CGO minces mésostructurés et des films de CGO denses d'épaisseur équivalente. Les courbes de polarisation mesurées sur ces cellules électrochimiques attestent de l'intérêt de ce type d'architecture dans ces dispositifs électrochimiques. Pour un point de fonctionnement particulier, les densités de courant mesurées avec des cellules intégrant des films minces, mésostructurés sont de 335 mA/cm<sup>2</sup>, valeur supérieure à celle obtenue pour une cellule commerciale INDEC et une cellule intégrant une couche de CGO, dense. Une étude plus complète de l'allure des courbes de polarisation montre que l'amélioration des performances est étroitement liée à une diminution simultanée de la chute ohmique et des surtensions à la cathode. Il semblerait que cette couche interfaciale permette aux anions, O<sup>2-</sup>, formés aux points de triple contact de diffuser/migrer plus rapidement vers l'électrolyte. De

plus, elle améliore la cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène, en augmentant la densité des points de triple contact.

Les potentialités de ces nanoarchitectures d'électrode sont remarquables et ne concernent pas seulement ces dispositifs électrochimiques fonctionnant à haute température. En effet, la qualité des couches obtenues, faibles résistivité des joints de grains et conductivité ionique importante, permet d'envisager ce type d'architecture dans d'autres dispositifs électrochimiques comme les batteries Li-ion, les super-condensateurs.

Le dernier chapitre de ce manuscrit a été consacré à la synthèse de films de CGO à porosité hiérarchique et de particules de LSC de taille nanométrique. L'objectif était de proposer une architecture originale pour la couche électro-active dans ces électrodes pour SOFC. Nous souhaitons, en particulier, exploiter la surface spécifique élevée dans ces nanoarchitectures pour déposer des particules électro-actives préformées de taille nanométrique. Cette morphologie permet une optimisation du nombre d'interfaces (CGO/LSC/pores) dans tout le volume de l'électrode, ce qui devrait permettre une amélioration des performances électrochimiques par une diminution de la polarisation d'activation.

Dans une première partie, nous avons optimisé les conditions de synthèse qui permet de créer une couche de CGO épaisse contenant une porosité hiérarchique. Pour cela, nous avons choisi de réaliser ces couches par l'imprégnation d'un édifice organique par une solution inorganique contenant les précurseurs de CGO. L'édifice organique est réalisé par l'empilement de nanobilles de poly(méthacrylate de méthyle) dont la taille et la monodispersité ont été contrôlées par une optimisation des conditions de synthèse par polymérisation en émulsion. L'optimisation des différents paramètres de synthèse nous a permis de synthétiser des films épais, avec des macropores variant de 50 à 350 nm.

Des films à porosité hiérarchique ont également été préparés soit par le mélange de billes de PMMA de taille variable et par leur imprégnation par une solution contenant les précurseurs de CGO soit par l'imprégnation de billes de PMMA monodisperses par une solution inorganique contenant les précurseurs de CGO et un bloc copolymère. Quelque soit la méthode choisie, des films à porosité hiérarchique ont été élaborés après calcination du film hybride organique/inorganique. Ces films présentent des macropores et des mésopores localisés dans les parois de ces macropores. De plus, des particules nanométriques de CGO consolident l'édifice et se trouvent dans les parois des macro- et des mésopores. Néanmoins,

une étude réalisée par ATG–ATD met en évidence qu’il semble plus facile d’obtenir des films à porosité hiérarchique par le mélange de billes de PMMA de taille variable.

Dans une deuxième étape, nous avons étudié la synthèse de nanoparticules de LSC par la méthode polyol. Notre choix s’est porté sur ce protocole expérimental car c’est une méthode facile à mettre en œuvre, peu coûteuse, qui conduit à la synthèse d’objets de taille nanométrique, bien dispersés. Notons que dans la littérature aucun travail ne fait référence à ce type de synthèse pour préparer des oxydes à structure pérovskite. Les paramètres expérimentaux utilisés lors de cette étude ne nous ont pas permis de synthétiser cette phase à basse température, seul un traitement à haute température permet d’obtenir la phase pérovskite pure. Cette approche, qui permet de travailler avec des conditions de synthèse douces et une grande variété de solvants, de précurseurs a conduit à des résultats très prometteurs, même si les objectifs que nous nous étions fixés n’ont pas été complètement atteints. Les travaux préliminaires obtenus nous laissent envisager que ce type de synthèse, susceptibles de préparer des oxydes de taille nanométrique de structure et de composition variées, pourraient conduire dans un avenir proche à la synthèse de ces oxydes à des températures plus basses que celles utilisées aujourd’hui par d’autres méthodes (Pechini, voie solide–solide, etc.).

Les champs d’applications de ces films mésostructurés d’épaisseur contrôlée, dont la taille, la distribution et la connectivité des pores dépendent sont multiples, mais ils nécessitent pour la plupart la mise au point de stratégies fiables pouvant être étendues à une production à « grande » échelle. Les résultats obtenus au cours de ce travail nous permettent de penser que cette étape pourra prochainement être franchie.

Les voies de synthèse que nous avons mises au point pourraient également être étendues à d’autres types de films. Il y a donc fort à parier que ces nanoarchitectures vont inspirer une recherche multidisciplinaire (chimie, science des matériaux, électrochimie) dans les années à venir.

## Références bibliographiques

---

- [1] M. William, J. Strakey, W. Surdoval, and L. Wilson, "Solid oxide fuel cell technology development in the U.S.," *Solid State Ionics*, vol. 177, 2006, pp. 2039-2044.
- [2] S. Badwal and K. Foger, "Solid oxide electrolyte fuel cell review," *Ceramics International*, vol. 22, 1996, pp. 257-265.
- [3] S. Singhal, "Advances in solid oxide fuel cell technology," *Solid State Ionics*, vol. 135, 2000, pp. 305-313.
- [4] B. Steele, "Materials for IT-SOFC stacks 35 years R&D: the inevitability of gradualness?," *Solid State Ionics*, vol. 134, 2000, pp. 3-20.
- [5] D.J. Brett, A. Atkinson, N.P. Brandon, and S.J. Skinner, "Intermediate temperature solid oxide fuel cells," *Chemical Society Reviews*, 2008.
- [6] B. Steele and A. Heinzl, "Materials for fuel-cell technologies," *Nature*, vol. 414, 2001, pp. 345-352.
- [7] S. Adler, "Factors Governing Oxygen Reduction in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes †," *Chemical Reviews*, vol. 104, 2004, pp. 4791-4844.
- [8] J. Wilson, D. Schwartz, and S. Adler, "Nonlinear electrochemical impedance spectroscopy for solid oxide fuel cell cathode materials," *Electrochimica Acta*, vol. 51, 2006, pp. 1389-1402.
- [9] Y. Sakaki, Y. Takeda, A. Kato, N. Imanishi, O. Yamamoto, M. Hattori, M. Lio, and Y. Esaki, "Ln(1-x)Sr(x)MnO(3) (Ln = Pr, Nd, Sm and Gd) as the cathode material for solid oxide fuel cells," *Solid State Ionics*, vol. 118, 1999, pp. 187-194.
- [10] S. Skinner, "Recent advances in perovskite-type materials for SOFC cathodes," *Fuel Cells Bulletin*, vol. 4, 2001, pp. 6-12.
- [11] O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno, and M. Noda, "Perovskite-type oxides as oxygen electrodes for high-temperature oxide fuel-cells," *Solid State ionics*, vol. 22, 1987, pp. 241-246.
- [12] R. De Souza and J. Kilner, "Oxygen transport in La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Mn<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>3</sub> +/-d perovskites - Part I. Oxygen tracer diffusion," *Solid State Ionics*, vol. 106, 1998, pp. 175-187.
- [13] V.V. Kharton, F.M. Figueiredo, L. Navarro, E.N. Naumovich, A.V. Kovalevsky, A.A. Yaremchenko, A.P. Viskup, A. Carneiro, F.M. Marques, and J.R. Frade, "Ceria-based materials for solid oxide fuel cells," *Journal of Materials Science*, vol. 36, 2001, pp. 1105-1117-1117.

- [14] M. Ostergard, C. Clausen, C. Bagger, and M. Mogensen, "Manganite-zirconia composite cathodes for SOFC - Influence of structure and composition," *Electrochimica Acta*, vol. 40, 1995, pp. 1971-1981.
- [15] J. Vanroosmalen and E. Cordfunke, "Chemical reactivity and interdiffusion of (La, Sr) MnO<sub>3</sub> and (Zr, Y) O<sub>2</sub>, Solid Oxide Fuel Cell Cathode and electrolyte materials," *Solid State Ionics*, vol. 52, 1992, pp. 303-312.
- [16] S. Uhlenbruck, T. Moskalewicz, N. Jordan, H. Penkalla, and H. Buchkremer, "Element interdiffusion at electrolyte-cathode interfaces in ceramic high-temperature fuel cells," *Solid State Ionics*, vol. 180, 2009, pp. 418-423.
- [17] S. Kuharuangrong, T. Dechakupt, and P. Aungkavattana, "Effects of Co and Fe addition on the properties of lanthanum strontium manganite," *Materials Letters*, vol. 58, 2004, pp. 1964-1970.
- [18] R. Wandekar, B. Wani, and S. Bharadwaj, "Crystal structure, electrical conductivity, thermal expansion and compatibility studies of Co-substituted lanthanum strontium manganite system," *Solid State Sciences*, vol. 11, 2009, pp. 240-250.
- [19] B. Steele, "Survey of materials selection for ceramic fuel cells II. Cathodes and anodes," *Solid State Ionics*, vol. 86-88, 1996, pp. 1223-1234.
- [20] J. Ralph, C. Rossignol, and R. Kumar, "Cathode Materials for Reduced-Temperature SOFCs," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 150, 2003, p. A1518.
- [21] J. Fleig and J. Maier, "The polarization of mixed conducting SOFC cathodes: Effects of surface reaction coefficient, ionic conductivity and geometry," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, 2004, pp. 1343-1347.
- [22] S. Uhlenbruck and F. Tietz, "High-temperature thermal expansion and conductivity of cobaltites: potentials for adaptation of the thermal expansion to the demands for solid oxide fuel cells," *Materials Science and Engineering B*, vol. 107, 2004, pp. 277-282.
- [23] A. Mineshige, M. Kobune, S. Fujii, Z. Ogumi, M. Inaba, T. Yao, and K. Kikuchi, "Metal-insulator transition and crystal structure of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> as functions of Sr-content, temperature, and oxygen partial pressure," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 142, 1999, pp. 374-381.
- [24] H. Ullman, N. Trofimenko, F. Tietz, D. Stöver, and A. Ahmad-Khanlou, "Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes," *SOLID STATE IONICS*, vol. 138, 2000, pp. 79-90.
- [25] Y. Takeda, H. Ueno, N. Imanishi, O. Yamamoto, N. Sammes, and M. Philipps, "Gd<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> for the electrode of solid oxide fuel cells," *Solid State Ionics*, vol. 86-88, 1996, pp. 1187-1190.
- [26] H. Tu, Y. Takeda, N. Imanishi, and O. Yamamoto, "Ln<sub>(0.4)</sub>Sr<sub>(0.6)</sub>Co<sub>(0.8)</sub>Fe<sub>(0.2)</sub>O<sub>(3-δ)</sub> (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd) for the electrode in solid oxide fuel cells," *Solid State Ionics*, vol. 117, 1999, pp. 277-281.

- [27] L. Qiu, T. Ichikawa, A. Hirano, N. Imanishi, and Y. Takeda, "Ln(1-x)Sr(x)Co(1-y)Fe(y)O(3-d) (Ln=Pr, Nd, Gd; x=0.2, 0.3) for the electrodes of solid oxide fuel cells," *Solid States Ionics*, vol. 158, 2003, pp. 55-65.
- [28] A. Petric, P. Huang, and F. Tietz, "Evaluation of La-Sr-Co-Fe-O perovskites for solid oxide fuel cells and gas separation membranes," *Solid State Ionics*, vol. 135, 2000, pp. 719-725.
- [29] L. Tai, M. Nasrallah, H. Anderson, and D. Sarlin, "Structure and electrical-properties of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>3</sub>. The system La<sub>0.8</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>3</sub>," *Solid State Ionics*, vol. 76, 1995, pp. 259-271.
- [30] A. Mai, V. Haanappel, S. Uhlenbruck, F. Tietz, and D. Stöver, "Ferrite-based perovskites as cathode materials for anode-supported solid oxide fuel cells☆ Part I. Variation of composition," *Solid State Ionics*, vol. 176, 2005, pp. 1341-1350.
- [31] S. Ruddlesden and P. Popper, "New compounds of the K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> type," *Acta Crystallographica*, vol. 10, 1957, pp. 538-539.
- [32] E. Bohem, "les nickelates A<sub>2</sub>MO<sub>4+d</sub>. Nouveaux matériaux de cathode pour piles à combustible SOFC moyenne température. Thèse. université Bordeaux 1.."
- [33] V. Kharton, A. Viskup, A.V. Kovalevsky, E.N. Naumovich, and F.M. Marques, "Ionic transport in oxygen-hyperstoichiometric phases with K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>-type structure," *Solid State Ionics*, vol. 143, 2001, pp. 337-353.
- [34] W. Sitte, E. Bucher, and W. Preis, "Nonstoichiometry and transport properties of strontium-substituted lanthanum cobaltites," *Solid State Ionics*, vol. 154-155, 2002, pp. 517-522.
- [35] H. Tu, Y. Takeda, N. Imanishi, and O. Yamamoto, "Ln<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> (Ln = Sm, Dy) for the electrode of solid oxide fuel cells," *Solid State Ionics*, vol. 100, 1997, pp. 283-288.
- [36] B.C. Steele and J. Bae, "Properties of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-x</sub> (LSCF) cathodes on gadolinium-doped cerium oxide ( CGO ) electrolytes II . Role of oxygen exchange and diffusion," vol. 106, 1998, pp. 255-261.
- [37] S. Skinner, "Oxygen diffusion and surface exchange in La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>4+δ</sub>," *Solid State Ionics*, vol. 135, 2000, pp. 709-712.
- [38] E. Boehm, J. Bassat, P. Dordor, F. Mauvy, J. Grenier, and P. Stevens, "Oxygen diffusion and transport properties in non-stoichiometric LnNiO oxides," *Solid State Ionics*, vol. 176, 2005, pp. 2717-2725.
- [39] T. Nakamura, K. Yashiro, K. Sato, and J. Mizusaki, "Thermally-induced and chemically-induced structural changes in layered perovskite-type oxides Nd<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>4+δ</sub> (x=0, 0.2, 0.4)," *Solid State Ionics*, vol. 181, 2010, pp. 402-411.

- [40] A. Mitterdorfer and L. Gauckler, "La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> formation and oxygen reduction kinetics of the La<sub>0.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>(g)/vertical bar YSZ system," *Solid State Ionics*, vol. 111, 1998, pp. 185-218.
- [41] T. Kenjo and M. Nishiya, "LaMnO<sub>3</sub> air cathodes containing ZrO<sub>2</sub> electrolyte for high temperature solid oxide fuel cells," *Solid State Ionics*, vol. 57, 1992, pp. 295-302.
- [42] A. Chen, G. Bourne, K. Siebein, R. DeHoff, E. Wachsman, and K. Jones, "Characterization of Lanthanum Zirconate Formation at the A-Site-Deficient Strontium-Doped Lanthanum Manganite Cathode/Yttrium-Stabilized Zirconia Electrolyte Interface of Solid Oxide Fuel Cells," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 91, 2008, pp. 2670-2675.
- [43] N. Hart, N. Brandon, M. Day, and N. Lapena-Rey, "Functionally graded composite cathodes for solid oxide fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 106, 2002, pp. 42-50.
- [44] N. Hart, N. Brandon, and M. Day, "Functionally graded cathodes for solid oxide fuel cells," *Journal of Materials Science*, vol. 36, 2001, pp. 1077-1085.
- [45] M. Gaudon, C. Laberty-Robert, F. Ansart, P. Stevens, and A. Rousset, "New chemical process for the preparation of fine powders and thin films of LSM<sub>x</sub>-YSZ composite oxides," *Solid State Sciences*, vol. 5, 2003, pp. 1377-1383.
- [46] V. Kharton, F. Marques, and A. Atkinson, "Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review," *Solid State Ionics*, vol. 174, 2004, pp. 135-149.
- [47] Y.J. Leng, S.H. Chan, K.A. Khor, and S.P. Jiang, "(La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>)<sub>0.9</sub>MnO<sub>3</sub>-Gd<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>1.9</sub> composite cathodes prepared from (Gd, Ce)(NO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>-modified (La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>)<sub>0.9</sub>MnO<sub>3</sub> for intermediate-temperature solid oxide fuel cells," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 10, 2005, pp. 339-347.
- [48] Y. Tao, J. Shao, W.G. Wang, and J. Wang, "Optimisation and Evaluation of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>CoO<sub>3-δ</sub> Cathode for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells," *Fuel Cells*, vol. 9, 2009, pp. 679-683.
- [49] J.M. Serra, V.B. Vert, O. Büchler, W.A. Meulenber, and H.P. Buchkremer, "IT-SOFC supported on Mixed Oxygen Ionic-Electronic Conducting Composites," *Chemistry of Materials*, vol. 20, 2008, pp. 3867-3875.
- [50] F. Qiang, K. Sun, N. Zhang, X. Zhu, S. Le, and D. Zhou, "Characterization of electrical properties of GDC doped A-site deficient LSCF based composite cathode using impedance spectroscopy," *Journal of Power Sources*, vol. 168, 2007, pp. 338-345.
- [51] Y. Leng, S. Chan, and Q. Liu, "Development of LSCF-GDC composite cathodes for low-temperature solid oxide fuel cells with thin film GDC electrolyte," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, 2008, pp. 3808-3817.

- [52] S. Li, Z. Li, and B. Bergman, "Lanthanum gallate and ceria composite as electrolyte for solid oxide fuel cells," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 492, 2010, pp. 392-395.
- [53] B. Liu and Y. Zhang, "La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> sintered by spark plasma sintering (SPS) for intermediate temperature SOFC electrolyte," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 458, 2008, pp. 383-389.
- [54] M. Ohnuki, K. Fujimoto, and S. Ito, "Preparation of high-density La<sub>0.90</sub>Sr<sub>0.10</sub>Ga<sub>1-y</sub>Mg<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub> (y=0.20 and 0.30) oxide ionic conductors using HIP," *Solid State Ionics*, vol. 177, 2006, pp. 1729-1732.
- [55] J. Kim and H. Yoo, "Partial electronic conductivity and electrolytic domain of La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>," *Solid State Ionics*, 2001, pp. 105-113.
- [56] V. Sharma, A. Shukla, and J. Gopalakrishnan, "Effect of aliovalent-cation substitution on the oxygen-ion conductivity of Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub>," *Solid State Ionics*, vol. 58, 1992, pp. 359-362.
- [57] R. Vannier, G. Mairesse, G. Nowogrocki, F. Abraham, and J. Boivin, "Electrical and structural investigations on a new bismuth lead vanadium oxide solid electrolyte," *Solid State Ionics*, vol. 53-56, 1997, pp. 713-722.
- [58] A. Jouanneaux, M. Game, R. Vannier, and G. Mairesse, "Solid phase synthesis and characterization of new BIMEVOX series: Bi<sub>4</sub>V<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>11</sub> (M= Sb, Nb)," *Solid State Ionics*, vol. 73, 1994, pp. 309-318.
- [59] O. Joubert, M. Ganne, R. Vannier, and G. Mairesse, "Solid phase synthesis and characterization of new BIMEVOX series: Bi<sub>4</sub>V<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>11-x</sub> (M = Cr, Fe)," *Solid State Ionics*, vol. 83, 1996, pp. 199-207.
- [60] O. Thery, R.N. Vannier, C. Dion, and F. Abraham, "Preparation, characterization and oxide ion conductivity in U-substituted Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub>," *Evolution*, vol. 90, 1996, pp. 105-110.
- [61] F. Krok, I. Abrahamsb, D. Bangobango, W. Bogusz, and J. Nelstrop, "Electrical study of BICOVOX," *Solid State Ionics*, vol. 86-88, 1996, pp. 261-266.
- [62] P. Kurek and M. Breiter, "Thermal stability and ionic conductivity of the BIMEVOX<sub>10</sub> ceramics (ME = Zn, Ni)," *Solid State Ionics*, vol. 86-88, 1996, pp. 131-135.
- [63] S. Lazure, C. Vernochet, R. Vannier, G. Nowogrocki, and G. Mairesse, "Composition dependence of oxide anion conduction in the BIMEVOX family," *Solid State Ionics*, vol. 90, 1996, pp. 117-123.
- [64] F. Abraham, J. Boivin, G. Mairesse, and G. Nowogrocki, "The BIMEVOX series: a new family of high performance oxide ion conductors," *Solid State Ionics*, vol. 40-41, 1990, pp. 934-937.

- [65] T. Iharada, A. Hammouche, J. Fouletier, M. Kleitz, J. Boivin, and G. Mairesse, "Electrochemical characterization of BIMEVOX oxide-ion conductors," *Solid State Ionics*, vol. 48, 1991, pp. 257-265.
- [66] C. Pirovano, M. Steil, G. Capoen, E Nowogrocki, and Vannier RN, "Impedance study of the microstructure dependence of the electrical properties of BIMEVOXes," *Solid State Ionics* vol. 176, 2005, pp. 2079-2083.
- [67] D. Marrerolopez, J. Canalesvazquez, J. Ruizmorales, J. Irvine, and P. Nunez, "Electrical conductivity and redox stability of LaMoWO materials," *Electrochimica Acta*, vol. 50, 2005, pp. 4385-4395.
- [68] S. Georges, F. Goutenoire, O. Bohnke, L.M. Stei, S. Skinner, H. Wiemhofer, and P. Lacorre, "The LAMOX family of fast oxide-ion conductors: Overview and recent results," *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, vol. 7, 2004, pp. 51-57.
- [69] S. Nakayama, "Oxide ionic conductivity of apatite type Nd<sub>9</sub>·33(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> single crystal," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 19, 1999, pp. 507-510.
- [70] M. Higuchi, Y. Masubuchi, S. Nakayama, S. Kikkawa, and K. Kodaira, "Single crystal growth and oxide ion conductivity of apatite-type rare-earth silicates," *Solid State Ionics*, vol. 174, 2004, pp. 73-80.
- [71] S. Nakayama and M. Sakamoto, "Electrical properties of new type high oxide ionic conductor RE<sub>10</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>27</sub> (RE = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy)," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 18, 1998, pp. 1413-1418.
- [72] H. Inaba and H. Tagawa, "Ceria-based solid electrolytes," *Solid State Ionics*, vol. 83, 1996, pp. 1-16.
- [73] R. Doshi, V. Richards, J. Carter, X. Wang, and M. Krumpelt, "Development of solid-oxide fuel cells that operate at 500 degrees C," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 146, 1999, pp. 1273-1278.
- [74] S. Wang, T. Kato, T. Kaneko, N. Iwashita, T. Honda, and M. Dokiya, "Electrodes and performance analysis of a ceria electrolyte SOFC," *Solid States Ionics*, vol. 152, 2002, pp. 477-484.
- [75] F. Wang, "Gd<sup>3+</sup> and Sm<sup>3+</sup> co-doped ceria based electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells," *Electrochemistry Communications*, vol. 6, 2004, pp. 743-746.
- [76] M. Mogensen, "Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria," *Solid State Ionics*, vol. 129, 2000, pp. 63-94.
- [77] B. 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*, vol. 129, 2000, pp. 95-110.

- [78] B. Steele, "Kinetic parameters influencing the performance of IT-SOFC composite electrodes," *Solid State Ionics*, vol. 135, 2000, pp. 445-450.
- [79] J. VanHerle, "Low temperature fabrication of (Y,Gd,Sm)-doped ceria electrolyte," *Solid State Ionics*, vol. 86-88, 1996, pp. 1255-1258.
- [80] W. Huang and P. Shuk, "Subject index," *Solid State Ionics*, vol. 95, 1997, pp. 337-338.
- [81] B. Steele, "Mass-transport in materials incorporated in electrochemical energy-conversion systems," *solid State Ionics*, vol. 12, 1984, pp. 391-406.
- [82] F. Zhao and A. Virkar, "Dependence of polarization in anode-supported solid oxide fuel cells on various cell parameters," *Journal of Power Sources*, vol. 141, 2005, pp. 79-95.
- [83] A. Virkar, J. Chen, C. Tanner, and J. Kim, "The role of electrode microstructure on activation and concentration polarizations in solid oxide fuel cells," *Solid State Ionics*, vol. 131, 2000, pp. 189-198.
- [84] J.M. Vohs and R.J. Gorte, "High-Performance SOFC Cathodes Prepared by Infiltration," *Advanced Materials*, vol. 21, 2009, pp. 943-956.
- [85] M. Shiono, K. Kobayashi, T. Lan Nguyen, K. Hosoda, T. Kato, K. Ota, and M. Dokiya, "Effect of CeO<sub>2</sub> interlayer on ZrO<sub>2</sub> electrolyte/La(Sr)CoO<sub>3</sub> cathode for low-temperature SOFCs," *Solid State Ionics*, vol. 170, 2004, pp. 1-7.
- [86] H. Uchida, S. Arisaka, and M. Watanabe, "High performance electrode for medium-temperature solid oxide fuel cells - La(Sr)CoO<sub>3</sub> cathode with ceria interlayer on zirconia electrolyte," *Electrochemical and Solid State Letters*, vol. 2, 1999, pp. 428-430.
- [87] C. Lee, S. Baek, and J. Bae, "Cathodic behavior of La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Co<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> perovskite oxide on YSZ electrolyte for intermediate temperature-operating solid oxide fuel cells," *Solid State Ionics*, vol. 179, 2008, pp. 1465-1469.
- [88] A. Mai, V. Haanappel, F. Tietz, and D. Stover, "Ferrite-based perovskites as cathode materials for anode-supported solid oxide fuel cells Part II. Influence of the CGO interlayer," *Solid State Ionics*, vol. 177, 2006, pp. 2103-2107.
- [89] K. Kammer Hansen, M. Menon, J. Knudsen, N. Bonanos, and M. Mogensen, "The Effect of a CGO Barrier Layer on the Performance of LSM/YSZ SOFC Cathodes," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 157, 2010, p. B309.
- [90] A. Martinez- Amesti, A. Larranaga, L. Rodriguez-Martinez, A. Aguayo, J. Pizarro, M. No, A. Laresgoiti, and M. Arriortua, "Reactivity between La(Sr)FeO<sub>3</sub> cathode, doped CeO<sub>2</sub> interlayer and yttria-stabilized zirconia electrolyte for solid oxide fuel cell applications," *Journal of Power Sources*, vol. 185, 2008, pp. 401-410.

- [91] A. Tsoga, A. Gupta, A. Naoumidis, and P. Nikolopoulos, "Gadolinia-doped ceria and yttria stabilized zirconia interfaces: regarding their application for SOFC technology," *Acta Materialia*, vol. 48, 2000, pp. 4709-4714.
- [92] S. Uhlenbruck, N. Jordan, D. Sebold, H. Buchkremer, V. Haanappel, and D. Stover, "Thin film coating technologies of (Ce,Gd)O<sub>2</sub>- $\delta$  interlayers for application in ceramic high-temperature fuel cells," *Thin Solid Films*, vol. 515, 2007, pp. 4053-4060.
- [93] A. Tsoga, A. Gupta, A. Naoumidis, D. Skarmoutsos, and P. Nikolopoulos, "Performance of a double-layer CGO/YSZ electrolyte for solid oxide fuel cells," *Ionics*, vol. 4, 1998, pp. 234-240.
- [94] N. Jordan, W. Assenmacher, S. Uhlenbruck, V. Haanappel, H. Buchkremer, D. Stöver, and 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*, vol. 179, 2008, pp. 919-923.
- [95] R. Gorte and J. Vohs, "Nanostructured anodes for solid oxide fuel cells," *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 14, 2009, pp. 236-244.
- [96] S. Bebelis, N. Kotsionopoulos, A. Mai, D. Rutenbeck, and F. Tietz, "Electrochemical characterization of mixed conducting and composite SOFC cathodes," *Solid State Ionics*, vol. 177, 2006, pp. 1843-1848.
- [97] P. Holtappels and C. Bagger, "Fabrication and performance of advanced multi-layer SOFC cathodes," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 22, 2002, pp. 41-48.
- [98] S. Jiang, "A review of wet impregnation—An alternative method for the fabrication of high performance and nano-structured electrodes of solid oxide fuel cells," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 418, 2006, pp. 199-210.
- [99] Z. Jiang, C. Xia, and F. Chen, "Nano-structured composite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells via an infiltration/impregnation technique," *Electrochimica Acta*, vol. 55, 2010, pp. 3595-3605.
- [100] X. Lou, Z. Liu, S. Wang, Y. Xiu, C. Wong, and M. Liu, "Controlling the morphology and uniformity of a catalyst-infiltrated cathode for solid oxide fuel cells by tuning wetting property," *Journal of Power Sources*, vol. 195, 2010, pp. 419-424.
- [101] K. Yamahara, C. Jacobson, S. Visco, X. Zhang, and L. Dejonghe, "Thin film SOFCs with cobalt-infiltrated cathodes," *Solid State Ionics*, vol. 176, 2005, pp. 275-279.
- [102] F. Zhao, L. Zhang, Z. Jiang, C. Xia, and F. Chen, "A high performance intermediate-temperature solid oxide fuel cell using impregnated La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>CoO<sub>3</sub>- $\delta$  cathode," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 487, 2009, pp. 781-785.
- [103] M. Shah and S. Barnett, "Solid oxide fuel cell cathodes by infiltration of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub>- $\delta$  into Gd-Doped Ceria," *Solid State Ionics*, vol. 179, 2008, pp. 2059-2064.

- [104] T.Z. Sholklapper, H. Kurokawa, C.P. Jacobson, S.J. Visco, and L.C. De Jonghe, "Nanostructured Solid Oxide Fuel Cell Electrodes," *Nano Letters*, vol. 7, 2007, pp. 2136-2141.
- [105] C. Lu, T.Z. Sholklapper, C.P. Jacobson, S.J. Visco, and L.C. De Jonghe, "LSM-YSZ Cathodes with Reaction-Infiltrated Nanoparticles," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153, 2006, p. A1115.
- [106] P. Costamagna, P. Costa, and V. Antonucci, "Micro-modelling of solid oxide fuel cell electrodes," *Science*, vol. 43, 1998, pp. 375-394.
- [107] X.J. Chen, S.H. Chan, and K.A. Khor, "Simulation of a composite cathode in solid oxide fuel cells," *Simulation*, vol. 49, 2004, pp. 1851-1861.
- [108] J. Will, A. Mitterdorfer, L.C. Kleinloge, D. Perednis, and L. Gauckler, "Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells," *SOLID STATE IONICS*, vol. 131, 2000, pp. 79-96.
- [109] J. Rupp and L. Gauckler, "Microstructures and electrical conductivity of nanocrystalline ceria-based thin films," *Solid State Ionics*, vol. 177, 2006, pp. 2513-2518.
- [110] a. Infortuna, a. Harvey, and L. Gauckler, "Microstructures of CGO and YSZ Thin Films by Pulsed Laser Deposition," *Advanced Functional Materials*, vol. 18, 2008, pp. 127-135.
- [111] L. Coocia, "Pulsed laser deposition of novel materials for thin film solid oxide fuel cell applications:  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ ,  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_y$  and  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_y$ ," *Applied Surface Science*, vol. 96-98, 1996, pp. 795-801.
- [112] E. Gourba, A. Ringueg , M. Cassir, A. Billar, J. Paivasaari, J. Niinist , M. Putkonen, and L. Niinist , "Characterisation of Thin Films of Ceria-Based Electrolytes for Intermediate Temperature - Solid Oxide Fuel Cells ( IT-SOFC ) i Purge : N ,," *Ionics*, vol. 9, 2003, pp. 15-20.
- [113] T. Suzuki, I. Kosacki, and H. Anderson, "Microstructure–electrical conductivity relationships in nanocrystalline ceria thin films," *Solid State Ionics*, vol. 151, 2002, pp. 111-121.
- [114] A. Jaiswal and E.D. Wachsman, "Fabrication of anode supported thick film ceria electrolytes for IT-SOFCs," *Ionics*, vol. 11, 2005, pp. 161-170.
- [115] J. Rupp, a. Infortuna, and L. Gauckler, "Microstrain and self-limited grain growth in nanocrystalline ceria ceramics," *Acta Materialia*, vol. 54, 2006, pp. 1721-1730.
- [116] A. Stein, F. Li, and N.R. Denny, "Morphological Control in Colloidal Crystal Templating of Inverse Opals, Hierarchical Structures, and Shaped Particles †," *Chemistry of Materials*, vol. 20, 2008, pp. 649-666.

- [117] Z. Wu, Q. Hu, J. Pang, H.P. Jakobsen, D. Yu, and Y. Lu, "Hierarchical silica particles by dynamic multicomponent assembly," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 85, 2005, pp. 305-312.
- [118] W. Zhiyong and S. Andreas, "Morphology Control of Carbon, Silica, and Carbon/Silica Nanocomposites: From 3D Ordered Macro-/Mesoporous Monoliths to Shaped Mesoporous Particles†," *Chemistry of Materials*, vol. 20, 2008, pp. 1029-1040.
- [119] G. Kaune, M. Memesa, R. Meier, M.A. Ruderer, A. Diethert, S.V. Roth, M. D'Acunzi, J.S. Gutmann, and P. Müller-Buschbaum, "Hierarchically structured titania films prepared by polymer/colloidal templating.," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 1, 2009, pp. 2862-9.
- [120] Z. Wang and A. Stein, "Morphology Control of Carbon, Silica, and Carbon/Silica Nanocomposites: From 3D Ordered Macro-/Mesoporous Monoliths to Shaped Mesoporous Particles †," *Chemistry of Materials*, vol. 20, 2008, pp. 1029-1040.
- [121] D. Kuang, T. Brezesinski, and B. Smarsly, "Hierarchical porous silica materials with a trimodal pore system using surfactant templates.," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, 2004, pp. 10534-5.
- [122] J. Wang, Q. Li, W. Knoll, and U. Jonas, "Preparation of multilayered trimodal colloid crystals and binary inverse opals.," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, 2006, pp. 15606-7.
- [123] M.L. Hoa, M. Lu, and Y. Zhang, "Preparation of porous materials with ordered hole structure.," *Advances in colloid and interface science*, vol. 121, 2006, pp. 9-23.
- [124] a. Stein, "Colloidal crystal templating of three-dimensionally ordered macroporous solids: materials for photonics and beyond," *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 5, 2001, pp. 553-564.
- [125] D. Marrero-López, J. Ruiz-Morales, J. Peña-Martínez, J. Canales-Vázquez, and P. Núñez, "Preparation of thin layer materials with macroporous microstructure for SOFC applications," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 181, 2008, pp. 685-692.
- [126] G.I. Waterhouse and M.R. Waterland, "Opal and inverse opal photonic crystals: Fabrication and characterization," *Polyhedron*, vol. 26, 2007, pp. 356-368.
- [127] T. Wang, O. Sel, I. Djerdj, and B. Smarsly, "Preparation of a large Mesoporous CeO<sub>2</sub> with crystalline walls using PMMA colloidal crystal templates," *Colloid and Polymer Science*, vol. 285, 2006, pp. 1-9.
- [128] Y. Tao, J. Shao, J. Wang, and W. Wang, "Synthesis and properties of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>CoO<sub>3-δ</sub> nanopowder," *Journal of Power Sources*, vol. 185, 2008, pp. 609-614.
- [129] W. Kim, H. Song, J. Moon, and H. Lee, "Intermediate temperature solid oxide fuel cell using (La, Sr)(Co, Fe)O<sub>3</sub>-based cathodes," vol. 177, 2006, pp. 3211 - 3216.

- [130] J. Wang, A. Manivannan, and N. Wu, "Sol-gel derived La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>CoO<sub>3</sub> nanoparticles, nanotubes, nanowires and thin films," *Thin Solid Films*, vol. 517, 2008, pp. 582-587.
- [131] V. Srdic, R. Omorjan, and J. Seydel, "Electrochemical performances of (La,Sr)CoO<sub>3</sub> cathode for zirconia-based solid oxide fuel cells," *Materials Science and Engineering B*, vol. 116, 2005, pp. 119-124.
- [132] N. Bansal and Z. Zhong, "Combustion synthesis of Sm<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3-x</sub> and La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>CoO<sub>3-x</sub> nanopowders for solid oxide fuel cell cathodes," *Journal of Power Sources*, vol. 158, 2006, pp. 148-153.
- [133] M. Figlarz, F. Fiévet, and J. Lagier, "Brevet européen N° 0113281, USAN°4539041," 1985.
- [134] S. Ammar, N. Jouini, F. Fiévet, O. Stephan, C. Marhic, M. Richard, F. Villain, C. Cartier Dit Moulin, S. Brice, and P. Sainctavit, "Influence of the synthesis parameters on the cationic distribution of ZnFeO nanoparticles obtained by forced hydrolysis in polyol medium," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 345-346, 2004, pp. 658-662.
- [135] N. Chakroune, G. Viau, C. Ricolleau, F. Fiévet-Vincent, and F. Fiévet, "Cobalt-based anisotropic particles prepared by the polyol process," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 13, 2003, pp. 312-318.
- [136] C. Feldmann and H. Jungk, "Polyol-mediated preparation of nanoscale oxide particles," *Angewandte Chemie-International Edition*, vol. 40, 2001, pp. 359-362.
- [137] Ammar, "Magnetic properties of ultrafine cobalt ferrite particles synthesized by hydrolysis in a polyol medium," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 11, 2001, pp. 186-192.
- [138] L. Tahar, L. Smiri, M. Artus, A. Joudrier, F. Herbst, M. Vaulay, S. Ammar, and F. Fievet, "Characterization and magnetic properties of Sm- and Gd-substituted CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles prepared by forced hydrolysis in polyol," *Materials Research Bulletin*, vol. 42, 2007, pp. 1888-1896.
- [139] C. Sanchez, C. Boissière, D. Grosso, C. Laberty, and L. Nicole, "Design, Synthesis, and Properties of Inorganic and Hybrid Thin Films Having Periodically Organized Nanoporosity †," *Chemistry of Materials*, vol. 20, 2008, pp. 682-737.
- [140] E. Schouler, J. Fouletier, M. Duclot, and P. Fabry, "New study methods for the electrical-properties of solid oxide electrolytes" , *Revue Internationale des Hautes Températures et des réfractaires*, vol. 16, 1979, pp. 39-50.
- [141] R. Daniels, G. Kerr, and L. Rollmann, "Cationic polymers as template in zeolite crystallization," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 100, 1978, pp. 3097-3100.
- [142] B.M. Lok, C.A. Messina, R.L. Patton, R.T. Gajek, T.R. Cannan, and E.M. Flanigen, "Silicoaluminophosphate molecular sieves: another new class of microporous

- crystalline inorganic solids," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 106, 1984, pp. 6092-6093.
- [143] G.J. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, and J. Patarin, "Chemical Strategies To Design Textured Materials: from Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures," *Chemical Reviews*, vol. 102, 2002, pp. 4093-4138.
- [144] F. D Renzo, H. Cambon, and R. Dutartre, "A 28-year-old synthesis of micelle-templated mesoporous silica," *Microporous Materials*, vol. 10, 1997, pp. 283-286.
- [145] C. Kresge, M. Leonowicz, W. Roth, J. Vartuli, and J. Beck, "Ordered mesoporous molecular-sieves synthesised by a liquid-crystal template mechanism," *NATURE*, vol. 359, 1992, pp. 710-712.
- [146] V. John, B. Simmons, G. McPherson, and A. Bose, "Recent developments in materials synthesis in surfactant systems," *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 7, 2002, pp. 288-295.
- [147] Y. Lu, R. Ganguli, C.A. Drewien, M.T. Anderson, C.J. Brinker, W. Gong, Y. Guo, H. Soyez, B. Dunn, M.H. Huang, and J.I. Zink, "Continuous formation of supported cubic and hexagonal mesoporous films by sol-gel dip-coating," *Nature*, vol. 389, 1997, pp. 364-368.
- [148] S.A. Davis, S.L. Burkett, N.H. Mendelson, and S. Mann, "Bacterial templating of ordered macrostructures in silica and silica-surfactant mesophases," *Nature*, vol. 385, 1997, pp. 420-423.
- [149] B.T. Holland, C.F. Blanford, and A. Stein, "Synthesis of macroporous minerals with highly ordered three-dimensional arrays of spheroidal voids," *Science*, vol. 281, 1998, pp. 538-540.
- [150] S. Johnson, P. Ollivier, and T. Mallouk, "Ordered mesoporous polymers of tunable pore size from colloidal silica templates," *SCIENCE*, vol. 283, 1999, pp. 963-965.
- [151] S.H. Park and Y. Xia, "Macroporous Membranes with Highly Ordered and Three-Dimensionally Interconnected Spherical Pores," *Advanced Materials*, vol. 10, 1998, pp. 1045-1048.
- [152] J.T. Davies, "A quantitative kinetic theory of emulsion type, I. Physical chemistry of the emulsifying agent," *Gas/Liquid and Liquid/Liquid Interface. Proceedings of the 2nd International Congress of Surface Activity*, London: 1957, pp. 426-438.
- [153] J. Israelachvili, D. Mitchell, and B. Ninham, "Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, vol. 72, 1976, pp. 1525 - 1568.
- [154] Q. Huo, D.I. Margolese, and G.D. Stucky, "Surfactant Control of Phases in the Synthesis of Mesoporous Silica-Based Materials," *Chemistry of Materials*, vol. 8, 1996, pp. 1147-1160.

- [155] D. Evans and H. Wennerström, *The Colloidal Domain Where Physics, Chemistry, Biology and Technology Meet. 2nd Edition*, New-York: Wiley-VCH, 1999.
- [156] K. Borisch, S. Diele, P. Göring, H. Kresse, and C. Tschierske, "Tailoring thermotropic cubic mesophases: amphiphilic polyhydroxy derivatives," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 8, 1998, pp. 529-543.
- [157] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T. Chu, D.H. Olson, and E.W. Sheppard, "A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 114, 1992, pp. 10834-10843.
- [158] J. Frasc, B. Lebeau, M. Soulard, J. Patarin, and R. Zana, "In Situ Investigations on Cetyltrimethylammonium Surfactant/Silicate Systems, Precursors of Organized Mesoporous MCM-41-Type Siliceous Materials," *Langmuir*, vol. 16, 2000, pp. 9049-9057.
- [159] D. Grosso, F. Babonneau, P. Albouy, H. Amenitsch, A.R. Balkenende, A. Brunet-Bruneau, and J. Rivory, "An in Situ Study of Mesostructured CTAB-Silica Film Formation during Dip Coating Using Time-Resolved SAXS and Interferometry Measurements," *Chemistry of Materials*, vol. 14, 2002, pp. 931-939.
- [160] C. Boissière, A. Larbot, C. Bourgaux, E. Prouzet, and C.A. Bunton, "A Study of the Assembly Mechanism of the Mesoporous MSU-X Silica Two-Step Synthesis," *Chemistry of Materials*, vol. 13, 2001, pp. 3580-3586.
- [161] Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, and B.F. Chmelka, "Organization of Organic Molecules with Inorganic Molecular Species into Nanocomposite Biphase Arrays," *Chemistry of Materials*, vol. 6, 1994, pp. 1176-1191.
- [162] C.C. Landry, S.H. Tolbert, K.W. Gallis, A. Monnier, G.D. Stucky, P. Norby, and J.C. Hanson, "Phase Transformations in Mesostructured Silica/Surfactant Composites. Mechanisms for Change and Applications to Materials Synthesis †," *Chemistry of Materials*, vol. 13, 2001, pp. 1600-1608.
- [163] S.H. Tolbert, C.C. Landry, G.D. Stucky, B.F. Chmelka, P. Norby, J.C. Hanson, and A. Monnier, "Phase Transitions in Mesostructured Silica/Surfactant Composites: Surfactant Packing and the Role of Charge Density Matching †," *Chemistry of Materials*, vol. 13, 2001, pp. 2247-2256.
- [164] J. Patarin, B. Lebeau, and R. Zana, "Recent advances in the formation mechanisms of organized mesoporous materials," *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 7, 2002, pp. 107-115.
- [165] D. Grosso, F. Cagnol, G. Soler-Illia, E. Crepaldi, H. Amenitsch, A. Brunet-Bruneau, A. Bourgeois, and C. Sanchez, "Fundamentals of Mesostructuring Through Evaporation-Induced Self-Assembly," *Advanced Functional Materials*, vol. 14, 2004, pp. 309-322.

- [166] J.C. Vartuli, C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, a.S. Chu, S.B. McCullen, I.D. Johnson, and E.W. Sheppard, "Synthesis of Mesoporous Materials: Liquid-Crystal Templating versus Intercalation of Layered Silicates," *Chemistry of Materials*, vol. 6, 1994, pp. 2070-2077.
- [167] G. Attard, J. Glyde, and C. Goltner, "Liquid-crystalline phases as templates for the synthesis of mesoporous silica," *Nature*, vol. 378, 1995, pp. 366-368.
- [168] C.J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, and H. Fan, "Evaporation-Induced Self-Assembly: Nanostructures Made Easy," *Advanced Materials*, vol. 11, 1999, pp. 579-585.
- [169] D. Grosso, C. Boissière, B. Smarsly, T. Brezesinski, N. Pinna, P.A. Albouy, H. Amenitsch, M. Antonietti, and C. Sanchez, "Periodically ordered nanoscale islands and mesoporous films composed of nanocrystalline multimetallic oxides.," *Nature materials*, vol. 3, 2004, pp. 787-92.
- [170] M. Kuemmel, D. Grosso, C. Boissière, B. Smarsly, T. Brezesinski, P.A. Albouy, H. Amenitsch, and C. Sanchez, "Thermally stable nanocrystalline gamma-alumina layers with highly ordered 3D mesoporosity.," *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, vol. 44, 2005, pp. 4589-92.
- [171] N. Melosh, P. Lipic, F. Bates, F. Wudl, G. Stucky, G. Fredrickson, and B. Chmelka, "Molecular and mesoscopic structures of transparent block copolymer-silica monoliths," *Macromolecules*, vol. 32, 1999, pp. 4332-4342.
- [172] .,T. Clark, J.D. Ruiz, H. Fan, C.J. Brinker, B.I. Swanson, and A.N. Parikh, "A New Application of UV–Ozone Treatment in the Preparation of Substrate-Supported, Mesoporous Thin Films," *Chemistry of Materials*, vol. 12, 2000, pp. 3879-3884.
- [173] K. Yu, B. Smarsly, and C. Brinker, "Self-Assembly and Characterization of Mesostructured Silica Films with a 3D Arrangement of Isolated Spherical Mesopores," *Advanced Functional Materials*, vol. 13, 2003, pp. 47-52.
- [174] D. Grosso, G. Soller-Illia, E. Crepaldi, F. Cagnol, C. Sinturel, A. Bourgeois, A. Brunet-Bruneau, H. Amenitsch, P. Albouy, and C. Sanchez, "Highly porous TiO<sub>2</sub> anatase optical thin films with cubic mesostructure stabilized at 700 degrees C," *Chemistry of Materials*, vol. 15, 2003, pp. 4562-4570.
- [175] E.L. Crepaldi, G.J. Soler-Illia, D. Grosso, and C. Sanchez, "Nanocrystallised titania and zirconia mesoporous thin films exhibiting enhanced thermal stability," *New Journal of Chemistry*, vol. 27, 2003, pp. 9-13.
- [176] F. Schüth, "Non-siliceous Mesostructured and Mesoporous Materials †," *Chemistry of Materials*, vol. 13, 2001, pp. 3184-3195.
- [177] J.D. Bass, D. Grosso, C. Boissiere, and C. Sanchez, "Pyrolysis, crystallization, and sintering of mesostructured titania thin films assessed by in situ thermal ellipsometry.," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, 2008, pp. 7882-97.

- [178] C. Brinker, G. Frye, a. Hurd, and C. Ashley, "Fundamentals of sol-gel dip coating," *Thin Solid Films*, vol. 201, 1991, pp. 97-108.
- [179] E. Ramírez-Cabrera, "Reactivity of ceria, Gd- and Nb-doped ceria to methane," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 36, 2002, pp. 193-206.
- [180] D. Babonneau, "FitGISAXS manual," *October*, 2009.
- [181] Maier J, "Nano-sized mixed conductors (Aspects of nano-ionics. Part III)," *Solid State Ionics*, vol. 148, 2002, pp. 367-374.
- [182] C. Laberty-Robert, J.W. Long, E.M. Lucas, K.A. Pettigrew, R.M. Stroud, M.S. Doescher, and D.R. Rolison, "Sol–Gel-Derived Ceria Nanoarchitectures: Synthesis, Characterization, and Electrical Properties," *Chemistry of Materials*, vol. 18, 2006, pp. 50-58.
- [183] Y. Chiang, E.B. Lavik, I. Kosacki, and H.L. Tuller, "Nonstoichiometry and Electrical Conductivity of Nanocrystalline CeO<sub>2</sub>Δx," *Journal of Electroceramics*, 1997.
- [184] S. JO, P. Muralidharan, and D. Kim, "Electrical characterization of dense and porous nanocrystalline Gd-doped ceria electrolytes," *Solid State Ionics*, vol. 178, 2008, pp. 1990-1997.
- [185] U. Anselmi-Tamburini, F. Maglia, G. Chiodelli, A. Tacca, G. Spinolo, P. Riello, S. Bucella, and Z. Munir, "Nanoscale Effects on the Ionic Conductivity of Highly Doped Bulk Nanometric Cerium Oxide," *Advanced Functional Materials*, vol. 16, 2006, pp. 2363-2368.
- [186] G. Chiodelli, L. Malavasi, V. Massarotti, P. Mustarelli, and E. Quartarone, "Synthesis and characterization of Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>2-y</sub> polycrystalline and thin film materials," *Solid State Ionics*, vol. 176, 2005, pp. 1505-1512.
- [187] Y. Leng, S. Chan, and Q. Liu, "Development of LSCF–GDC composite cathodes for low-temperature solid oxide fuel cells with thin film GDC electrolyte," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, 2008, pp. 3808-3817.
- [188] G. Kim, M.D. Gross, W. Wang, J.M. Vohs, and R.J. Gorte, "SOFC Anodes Based on LST–YSZ Composites and on Y<sub>0.04</sub>Ce<sub>0.48</sub>Zr<sub>0.48</sub>O<sub>2</sub>," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 155, 2008, p. B360.
- [189] K. Yamahara, C. Jacobson, S. Visco, and L. Dejonghe, "Catalyst-infiltrated supporting cathode for thin-film SOFCs," *Solid State Ionics*, vol. 176, 2005, pp. 451-456.
- [190] S. Lee, G. Kim, J.M. Vohs, and R.J. Gorte, "SOFC Anodes Based on Infiltration of La<sub>[sub 0.3]</sub>Sr<sub>[sub 0.7]</sub>TiO<sub>[sub 3]</sub>," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 155, 2008, p. B1179.
- [191] E. Murray and S. Barnett, "(La,Sr) MnO<sub>3</sub>-(Ce,Gd)O<sub>2-x</sub> composite cathodes for solid oxide fuel cells," *Solid State Ionics*, vol. 143, 2001, pp. 265-273.

- [192] H. Yan, C.F. Blanford, J.C. Lytle, C.B. Carter, W.H. Smyrl, and A. Stein, "Influence of Processing Conditions on Structures of 3D Ordered Macroporous Metals Prepared by Colloidal Crystal Templating," *Chemistry of Materials*, vol. 13, 2001, pp. 4314-4321.
- [193] Z. Wang and A. Stein, "Morphology Control of Carbon, Silica, and Carbon/Silica Nanocomposites: From 3D Ordered Macro-/Mesoporous Monoliths to Shaped Mesoporous Particles †," *Chemistry of Materials*, vol. 20, 2008, pp. 1029-1040.
- [194] G.I. Waterhouse, J.B. Metson, H. Idriss, and D. Sun-Waterhouse, "Physical and Optical Properties of Inverse Opal CeO<sub>2</sub> Photonic Crystals †," *Chemistry of Materials*, vol. 20, 2008, pp. 1183-1190.
- [195] K. Sasahara, T. Hyodo, Y. Shimizu, and M. Egashira, "Macroporous and nanosized ceramic films prepared by modified sol-gel method with PMMA microsphere templates," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, 2004, pp. 1961-1967.
- [196] T. Hyodo, K. Sasahara, Y. Shimizu, and M. Egashira, "Preparation of macroporous SnO films using PMMA microspheres and their sensing properties to NO and H<sub>2</sub>," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 106, 2005, pp. 580-590.
- [197] M.a. Al-Daous and A. Stein, "Preparation and Catalytic Evaluation of Macroporous Crystalline Sulfated Zirconium Dioxide Templated with Colloidal Crystals," *Chemistry of Materials*, vol. 15, 2003, pp. 2638-2645.
- [198] B.T. Holland, C.F. Blanford, T. Do, and A. Stein, "Synthesis of Highly Ordered, Three-Dimensional, Macroporous Structures of Amorphous or Crystalline Inorganic Oxides, Phosphates, and Hybrid Composites," *Chemistry of Materials*, vol. 11, 1999, pp. 795-805.
- [199] H. Yan, C.F. Blanford, A. Stein, and W.H. Smyrl, "Preparation and structure of 3D ordered macroporous alloys by PMMA colloidal crystal templating," *Chemical Communications*, 2000, pp. 1477-1478.
- [200] J. Bao and A. Zhang, "Poly(methyl methacrylate) nanoparticles prepared through microwave emulsion polymerization," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 93, 2004, pp. 2815-2820.
- [201] T. Tanrisever, O. Okay, and I.Ç. Sönmezoğlu, "Kinetics of emulsifier-free emulsion polymerization of methyl methacrylate," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 61, 1996, pp. 485-493.
- [202] W. Smith and R. Ewart, "Kinetics of Emulsion Polymerization," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 69, 1948, p. 1428.
- [203] L. Poul, "Metastable solid solutions in the system ZnO-CoO: synthesis by hydrolysis in polyol medium and study of the morphological characteristics," *Solid State Sciences*, vol. 3, 2001, pp. 31-42.

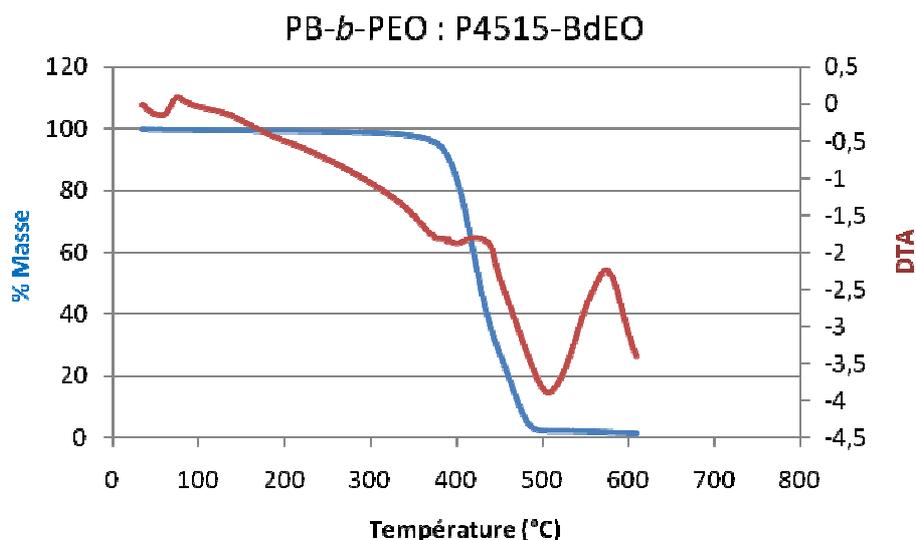
- [204] S. Ng, D. Dos Santos, S. Chew, D. Wexler, J. Wang, S. Dou, and H. Liu, "Polyol-mediated synthesis of ultrafine tin oxide nanoparticles for reversible Li-ion storage," *Electrochemistry Communications*, vol. 9, 2007, pp. 915-919.
- [205] L. Poul, N. Jouini, and F. Fiévet, "Layered Hydroxide Metal Acetates (Metal = Zinc, Cobalt, and Nickel): Elaboration via Hydrolysis in Polyol Medium and Comparative Study," *Chemistry of Materials*, vol. 12, 2000, pp. 3123-3132.



# Annexes

## Annexe 1. ATD-ATG

### 1) Analyse ATD-ATG du P4515-BdEO



**Figure A.1.** ATD/ATG sous air d'un copolymère PB-b-PEO, le P4515-BdEO

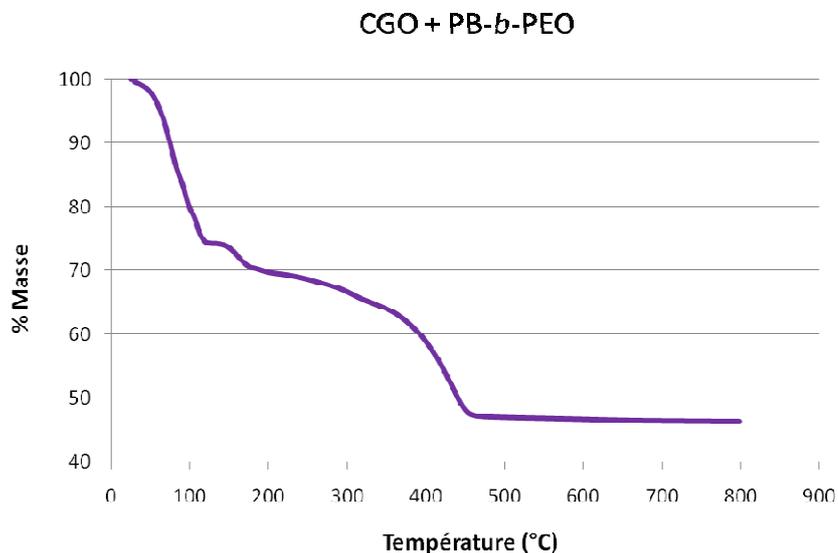
Nous observons une seule perte qui débute vers 310°C. Un changement de pente dans l'allure de la courbe de perte de masse, associé à un le pic endothermique, semble indiquer que la décomposition du bloc polybutadiène débute vers 410°C. Cependant, cette analyse ne nous permet pas de distinguer la décomposition du bloc polybutadiène de celle du bloc PEO. A 500°C, le copolymère est totalement décomposé.

### 2) Analyse ATD-ATG de « CGO / PB-b-PEO »

Quand le sol contient du PB-b-PEO on obtient un thermogramme complexe, représenté sur la figure A.2 et les pertes de masses successives sont regroupées dans le tableau A.1.

Nous observons, jusqu'à 200°C, les mêmes variations de masse que pour « CGO/PS-b-PEO, relative à l'élimination des solvants. On observe ensuite une importante perte de

masse (21,5 %) entre 200 et 445°C, qui correspond à la fois aux étapes de cristallisation et de décomposition des organiques qu'il est difficile ici de séparer.



**Figure A.2. ATD/ATG sous air de « CGO + PB-*b*-PEO » issu de la décomposition du sol 2**

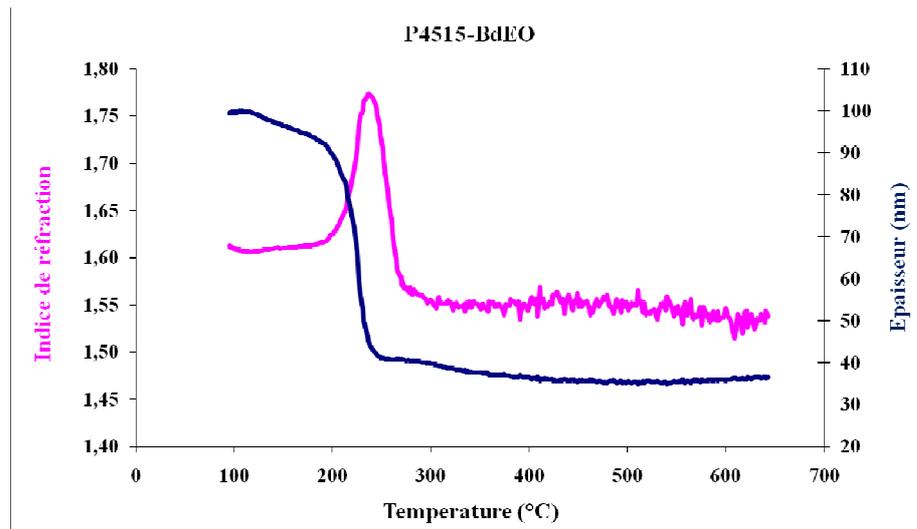
Températures (°C)	25 – 115	115 – 165	165 – 200	200 – 305	305 – 445	445 – 800
Perte de masse (%)	24	4,5	1,8	3,3	18,2	1,8

**Tableau A.1. Phénomènes thermiques observés pour « GCO + PB-*b*-PEO » en fonction de la température**

On obtient pour le sol 2 contenant le PB-*b*-PEO, la même allure que pour le sol 1 contenant le PS-*b*-PEO (figure 2.6). Le même traitement thermique a donc été appliqué pour réaliser les films à partir de ces deux sols.

## **Annexe 2. Thermo-ellipsométrie CGO/PB-*b*-PEO**

Un film de CGO réalisé à partir d'un sol 2 contenant du P4515-BdEO a été analysé par thermo-ellipsométrie. Nous observons sur la figure A.3 les variations de température et d'indice de réfraction de ce film avec la température.



**Figure A.3. Thermo-ellipsométrie : CGO / P4515-BdEO**

Nous observons, pour des températures inférieures à 185°C, une diminution de l'épaisseur (- 7 nm), couplée à une légère augmentation de l'indice de réfraction (+ 0,01). Cette première étape est attribuée à l'évaporation de l'eau physisorbée et de l'éthanol.

Pour des températures comprises entre 185 et environ 230°C l'indice continue d'augmenter (+ 0,15) mais de façon beaucoup plus rapide et la diminution de l'épaisseur devient également plus importante (- 43 nm), ce qui indique une densification du film. Cette dernière résulte de la décomposition du groupement PEO qui s'accompagne d'un resserrement des murs sur l'espace vide créé.

Nous observons ensuite un changement de pente pour les deux courbes à 220 °C qui accentue cette densification : entre 230 et 290°C, l'indice chute fortement (- 0,22) ce qui indique une création de porosité dans le film. Cette étape correspond à la décomposition du groupement polybutadiène, PB.

Enfin, au-delà de 300°C, nous observons une légère diminution de l'épaisseur (- 4 nm) puis elle semble se stabiliser. Parallèlement, l'indice de réfraction augmente légèrement, ce qui correspond à un léger effondrement des pores à cause de la cristallisation du CGO.

Par la suite, la valeur de l'indice semble osciller autour d'une valeur fixe. Nous observons de nombreuses variations pour des températures comprises entre 350 et 600°C, elles sont dues aux difficultés rencontrées lors de l'analyse pour maintenir des températures stables quand ces dernières deviennent élevées. Cette dernière étape correspond à la cristallisation totale du CGO et à la fin de décomposition du groupement PB.

Le tableau A.2 présente les interprétations des variations de E et I observées au cours du traitement thermique.

Température	Indice de réfraction	Epaisseur	Interprétation
115 – 185°C	Légère augmentation	Légère diminution	Départ des solvants et désorption d'eau
185 – 220°C	Augmentation	Diminution	Début de la décomposition du PEO
220 – 230°C	Augmentation plus rapide	Diminution plus importante	Décomposition du PEO + Début décomposition PB
230 – 300°C	Diminution importante puis très légère	Légère diminution puis stabilisation	Décomposition du PB Création de la porosité
300 – 600°C	~stabilisation	~stabilisation	Cristallisation du CGO Légère densification

**Tableau A.2. Les différentes étapes du traitement thermique observées par thermo-ellipsométrie sur film mésostructuré calciné à 500°C préparé à partir du tensio-actif PB-b-PEO**

### Annexe 3. Formule de Scherrer : détermination de la taille des cristallites

La formule de Scherrer est souvent employée car c'est une méthode simple et rapide à mettre en œuvre qui permet d'estimer la taille moyenne de cristallites de dimensions  $< 1 \mu\text{m}$ . La détermination de la taille des cristallites repose sur l'élargissement des raies de diffraction. Plus les raies sont larges, plus les particules sont petites. Il faut toutefois noter que la formule de Scherrer ne constitue **qu'une analyse simplifiée** de l'élargissement des raies de diffraction puisque plusieurs suppositions sont faites :

- les imperfections du réseau (déformations, contrainte, défauts...) sont supposées négligeables et ne contribuent pas à l'élargissement des raies
- la distribution des tailles est supposée étroite et homogène

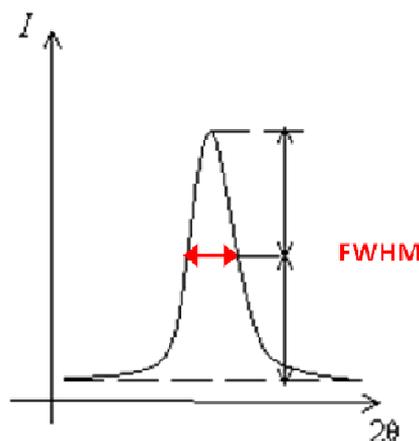
La taille moyenne des cristallites dans la direction perpendiculaire aux plans (hkl) est donc donnée par la formule :

$$L_{hkl} = \frac{k \lambda}{W \cos\theta}$$

où  $k$  est le facteur de forme qui vaut 0,9

$\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X et vaut  $1,54056 \text{ \AA}$

$W$  correspond à la largeur du pic à mi-hauteur (en anglais *full width at half maximum* : FWHM) corrigée de l'élargissement instrumental  $W_{\text{inst}}$  (0,03 dans notre cas), exprimé en radians.



**Figure A.4.** FWHM : largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction

Dans le cas où les cristallites ont des formes anisotropes, les valeurs  $L_{hkl}$  déterminées pour plusieurs directions cristallographiques seront différentes. Ainsi, la formule de Scherrer peut nous renseigner sur la forme des cristallites.

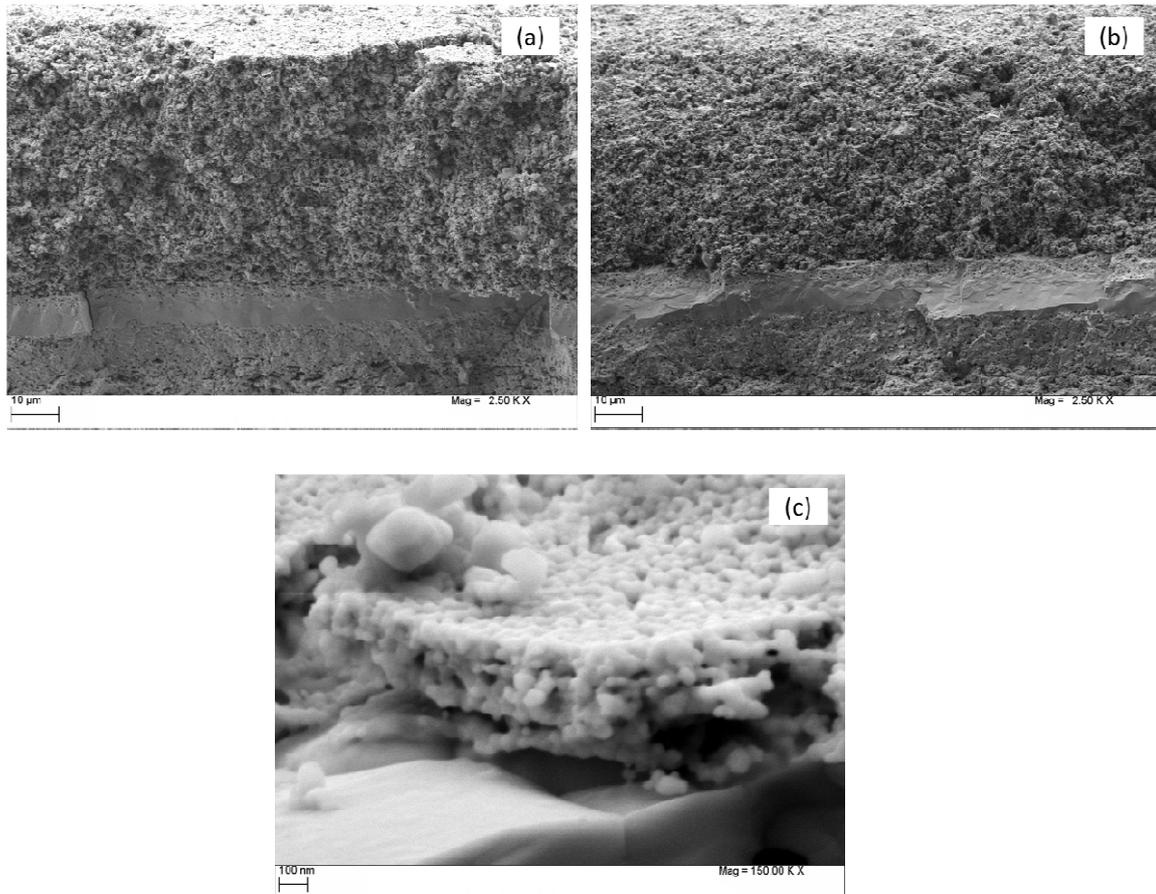
*Calcul de la taille des cristallites des particules de LSC synthétisées*

Hkl	2 $\theta$ (°)	FWHM (°)	W (°)	$\theta$ (°)	L (nm)
012	23,223	0,057	0,027	11,6115	300
110	32,874	0,058	0,028	16,437	296
104	33,375	0,060	0,030	16,6875	277
113	40,644	0,058	0,028	20,322	302
006	41,334	0,059	0,029	20,667	293
024	47,491	0,060	0,030	23,7455	289
300	58,971	0,062	0,032	29,4855	285

**Tableau A.3. Détermination de la taille des cristallites de la poudre 5 de LSC, par la formule de Scherrer**

Pour des directions de croissantes différentes nous obtenons des valeurs proches qui indiquent que les cristallites sont plus ou moins sphériques avec une taille moyenne comprise entre 280 et 300 nm.

#### **Annexe 4. Cellules SOFC complète, après tests.**



**Figure A.5. Clichés MEB-FEG de cellules SOFC, après tests.  
Vue de la tranche des cellules E2 (a) et E3 (b).  
Couche d'interface mésoporeuse cellule E3 (c)**

Toutes les cellules SOFC testées n'ont pas pu être observées au MEB faute de temps. Les clichés (a) et (b) obtenus pour deux d'entre elles, E2 dont la couche d'interface de CGO est dense, et E3 qui intègre une couche d'interface mésoporeuse  $\sim 200$  nm, nous ont permis de vérifier que le mode de dépôt employé pour ajouter la couche cathodique de LSCF permet d'obtenir des épaisseurs comparables, entre 35 et 40  $\mu\text{m}$ .

De plus, l'observation de la couche d'interface de la cellule E3, indique que le film conserve de la porosité après les tests réalisés à 800°C.

Des analyses post-mortem de chacune des cellules n'ont malheureusement pas pu être réalisées au cours de cette thèse.



# Liste des figures et des tableaux

---

**Figure 1.1.** Principe de fonctionnement des la pile SOFC

**Figure 1.2.** Conductivité ionique en fonction de la température pour une sélection de matériaux électrolytes

**Figure 1. 3.** Schématisation de la zone de triple contact (TPB)

**Figure 1. 4.** Zone de réduction de l'oxygène à l'interface cathode-électrolyte pour (a) une cathode conductrice électronique, (b) une cathode composite et (c) une cathode conductrice mixte

**Figure 1. 5.** Mécanismes régissant la réduction de l'oxygène à la cathode d'une SOFC, cas d'un conducteur mixte

**Figure 1. 6.** Analyse par MET (a) et EDS (b) de l'interface YSZ || LSM d'une cellule symétrique préparée par screen-printing, après 1h de calcination à 1200°C. Formation de zirconate de lanthane, LZO

**Figure 1. 7.** Variation des pressions partielles en hydrogène ( $P_{H_2}$ ) et en eau ( $P_{H_2O}$ ) dans l'anode et en oxygène ( $P_{O_2}$ ) dans la cathode pour une cellule à (a) anode support et (b) cathode support

**Figure 1.8 .** Schéma de la microstructure issue de l'infiltration de nanoparticules

**Figure 1. 9.** Potentiel de la chimie « sol-gel »

**Figure 1. 10.** Les différentes étapes du dépôt par la méthode dite de trempage-retrait

**Figure 1. 11.** Exemple de synthèse d'un film épais macroporeux

**Figure 1. 12.** Synthèse de matériaux macroporeux par infiltration

**Figure 1. 13.** Schéma de la pile étudiée : (a) anode poreuse, (b) électrolyte dense, (c) couche d'interface cathodique, (d) cathode composite à architecture

**Figure 2. 1.** Copolymère à bloc : PS-b-PEO

**Figure 2. 2.** Copolymère à bloc : PB-b-PEO

**Figure 2. 3.** Cliché MEB d'une demi-cellule ASC4 composée d'un support anodique poreux (a), d'une couche dense électrolyte (b) et d'une couche protectrice YDC.

**Figure 2. 4.** Photos des Dip-coater utilisés

**Figure 2. 5.** ATD/ATG sous air du précurseur « CGO » issu de la décomposition du sol initial ne contenant que les précurseurs inorganiques

**Figure 2. 6.** ATD/ATG sous air de « CGO + PS-b-PEO » issu de la décomposition du sol 1

**Figure 2. 7.** Comparaison des courbes ATG de « CGO + PS-b-PEO » et de « CGO »

**Figure 2. 8.** Réflexion et réfraction d'une onde plane sur une surface plane

**Figure 2. 9.** Schéma du montage de Poro-ellipsométrie

**Figure 2. 10.** Schéma représentant la cellule de mesure mettant en œuvre une électrode ponctuelle de Pt

**Figure 2. 11.** Diagramme d'impédance caractéristique dans la représentation de Nyquist des électrochimistes

**Figure 2. 12.** Photographie du banc de test pour cellule SOFC

**Figure 2. 13.** Schéma du montage utilisé pour les tests de cellule SOFC

**Figure 3. 1.** Représentation des trois familles de matériaux mésoporeux : organisation (a) hexagonale, (b) cubique et (c) lamellaire

**Figure 3. 2.** Organisations (A) micellaires sphérique, (B) cylindrique (C) lamellaire, (D) sphérique inverse, (E) bi-continue, (F) liposome [15]

**Figure 3. 3.** Principales phases lyotropes (1) normales et (2) inverses : (I) cubique discontinue, (H) hexagonale colonnaire, (V) cubique bi-continue, (L) lamellaire

**Figure 3. 4.** Mécanismes proposés pour la formation de matériaux mésoporeux en présence de tensio-actifs : polymérisation en phase cristal liquide (a) et mécanisme coopératif d'assemblage (b)

**Figure 3. 5.** Auto-Assemblage Induit par Evaporation (AAIE) dans le cas de tensio-actif non ionique à fort contraste hydrophobe/hydrophile et de précurseurs inorganiques faiblement polymérisables

**Figure 3. 6.** Tailles des micelles du P4740-SEO et du P3525-BdEO en solution en fonction de la température

**Figure 3. 7.** Thermo-ellipsométrie : CGO/P4718-SEO (a), CGO/P4740-SEO (b), Comparaison des indices de réfractions (c) et des épaisseurs (d) des deux films.

**Figure 3. 8.** Evolution de la porosité en fonction de la température : Thermo-ellipsométrie et Microscopie à Force Atomique

**Figure 3. 9.** Diffractogrammes aux grands angles (a) et aux bas angles (b) d'un film de CGO/P4740-SEO

**Figure 3. 10.** Spectres XPS d'un film de CGO mésostructuré : Ce 3d (a), Gd 3d (b)

**Figure 3. 11.** Cliché MET et cliché de diffraction des électrons d'un film de CGO mésostructuré

**Figure 3. 12.** Exemple de spectre EDX obtenu pour un film de CGO mésostructuré

**Figure 3. 13.** Photos MET d'un film CGO/P4740-SEO

**Figure 3. 14.** Clichés MEB de la surface (1) et de la tranche (2) de films de CGO calcinés à 500°C sous air pendant 1 h, réalisés avec (a) P4740-SEO, (b) P4515-BdEO, (c) P2325-BdEO, (d) P3902-BdEO et (e) P1945-BdEO

**Figure 3. 15.** Isotherme d'adsorption-désorption (1) et distribution en taille de pores (2) pour des films mésoporeux réalisés avec (a) P4740-SEO, (b) P4515-BdEO, (c) 2325-BdEO et (d) P3902-BdEO

**Figure 3. 16.** (a) Cliché GISAXS d'un film mince CGO, mésostructuré calciné à 500°C pendant 1 h sous air et (b) profil linéaire à  $q_z = 0,4 \text{ nm}^{-1}$ . Le tensio-actif utilisé est le P4740-SEO

**Figure 3. 17.** Clichés MEB de films épais de CGO : 2 (a), 3 (b), 5 (c) et 6 couches(d). Traitement intermédiaire : 150°C – 7 h, sous air. Traitement final : 500°C – 1h, sous air.

**Figure 3. 18.** Epaisseurs réelles et théoriques de multicouches de CGO, mésoporeuses. Traitement final : 500°C, sous air pendant 1 h ; traitement intermédiaire : 150°C, sous air pendant 7 h.

**Figure 3. 19.** Diagrammes de Nyquist de films minces mésostructurés à  $T = 500^\circ\text{C}$  sous différentes amplitudes,  $\Delta E = 50, 100$  et  $150 \text{ mV}$

**Figure 3. 20.** Diagrammes de Nyquist de films minces mésostructurés à différentes températures, sous  $\Delta E = 100 \text{ mV}$

**Figure 3. 21.** Variation de la résistance en fonction de l'inverse de la température pour un film de CGO mésostructuré calciné à 500°C sous air

**Figure 3. 22.** Schéma d'une des configurations étudiées : anode poreuse (a), électrolyte dense (b), couche protectrice (c), film mince de CGO (d), couche épaisse poreuse de CGO (e), cathode poreuse (f)

**Figure 3. 23** Courbes de polarisation des cellules testées à 800°C,  $Q_{\text{H}_2} = 12 \text{ ml/min.cm}^2$

**Figure 4. 1.** Interfaces LSC / CGO / gaz

**Figure 4. 2.** Images (a) de microscopie optique montrant une dispersion des particules de PMMA dans l'hexane et (b) cliché MEB de d'empilement de particules de PMMA

**Figure 4. 3.** Principe de la polymérisation en émulsion

**Figure 4. 4.** Clichés MEB de particules de PMMA synthétisées par polymérisation en émulsion, en présence ou non de tensioactif

**Figure 4. 5.** ATD-ATG sous air de billes de PMMA (Rampe : 2°C/min ; T<sub>initiale</sub> : 25°C ; T<sub>finale</sub> : 800°C)

**Figure 4. 6.** Clichés MEB de matériaux macroporeux de CGO préparés à partir de billes de PMMA de (a) 50nm, (b) 110 nm, (c) 150 nm et (d) 350 nm

**Figure 4. 7.** Elaboration de matériaux macroporeux (3DOM structure) par infiltration des précurseurs inorganiques dans une couche poreuse de billes de latex

**Figure 4. 8.** Clichés MEB de dépôts de billes réalisés par le dépôt de (a) 20µl et (b) 50 µl de suspension colloïdale de billes de PMMA de 150 nm.

**Figure 4. 9.** Clichés MEB (a) de la tranche et (b) de la surface de films réalisés par infiltration de (1) 2 µl de solution de CGO dans une couche de PMMA d'1 µm et (2) 5 µl de solution de GO dans une couche de PMMA de 5 µm

**Figure 4. 10.** Clichés MEB d'un film macroporeux réalisé par infiltration d'une solution de CGO dans empilement de billes de 450 nm

**Figure 4. 11.** Cliché MEB (1) de la couche de billes (2) du film de CGO à porosité hiérarchique correspondant (2) surface et (3) tranche.

**Figure 4. 12.** ATD-ATG sous air d'une poudre constituée de billes de PMMA, de PB-b-PEO et de précurseurs de CGO (rampe : 2°C/min)

**Figure 4. 13.** Cliché MEB d'une poudre de CGO à porosité hiérarchique réalisée avec du PMMA et du P-3902-BdEO – Films calcinés à 500°C, rampe : 2°C/min

**Figure 4. 14.** Clichés MEB de films à porosité hiérarchiques réalisés avec des billes de PMMA et le (1) P1945-BdEO ou (2) le P-2325-BdEO

**Figure 4. 15.** Substitution nucléophile de l'acétate par l'eau

**Figure 4. 16.** Protocole de synthèse de nanoparticules de LSC en milieu polyol

**Figure 4. 17.** Diffractogramme de la poudre 1 (Ra= 3, h =7 )

**Figure 4. 18.** Diffractogramme de la poudre 2 (Ra= 3, h = 9)

**Figure 4. 19.** Diffractogramme de la poudre 3 (Ra= 3, h = 13)

**Figure 4. 20.** Diffractogramme de la poudre 1 (Ra= 3, h = 7) calcinée à 1200°C

**Figure 4. 21.** Diffractogramme de la poudre 2 (Ra= 3, h = 9) calcinée à 1200°C

**Figure 4. 22.** Diffractogramme de la poudre 3 (Ra= 3, h = 13) calcinée à 1200°C

**Figure 4. 23.** Comparaison des diffractogrammes de la poudre 3 ( $x = 1$ ) et de la poudre 5 ( $x = 0,95$ ) séchées à 130°C.

**Figure 4. 24.** Cliché MET et analyse EDX de la poudre 3 ( $x = 1$ )

**Figure 4. 25.** Clichés MET et analyse EDX de la poudre 5 ( $x = 0,95$ )

**Figure 4. 26.** Diffractogramme de poudre 4 ( $x = 0,98$ ) calcinée à 1200°C

**Figure 4. 27.** Diffractogramme de la poudre 5 ( $x = 0,95$ ) calcinée à 1200°C

**Figure 4. 28.** Cliché MEB de la poudre 5 de LSC calcinée à 1200°C

**Figure 4. 29.** Cliché MET de la poudre 5 de LSC calcinée à 1200°C

**Figure A.1.** ATD/ATG sous air d'un copolymère PB-b-PEO, le P4515-BdEO

**Figure A.2.** ATD/ATG sous air de « CGO + PB-b-PEO » issu de la décomposition du sol 2

**Figure A.3.** Thermo-ellipsométrie : CGO / P4515-BdEO

**Figure A.4.** FWHM : largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction

**Figure A.5.** Clichés MEB-FEG de cellules SOFC, après tests. Vue de la tranche des cellules E2 (a) et E3 (b). Couche d'interface mésoporeuse cellule E3 (c)

**Tableau 1. 1.** Caractéristiques des différents types de piles à combustible

**Tableau 1. 2.** Caractéristiques physico-chimiques de matériaux de cathode pour pile IT-SOFC

**Tableau 1. 3.** Caractéristiques de matériaux d'électrolyte à base de cérine, comparaison avec le matériau d'électrolyte usuel YSZ

**Tableau 2. 1.** Précurseurs utilisés pour la synthèse de films de CGO

**Tableau 2. 2.** Caractéristiques des PS-b-PEO employés

**Tableau 2. 3.** Caractéristiques des PB-b-PEO employés

**Tableau 2. 4.** Phénomènes thermiques observés pour le précurseur de CGO précédemment analysé en fonction de la température

**Tableau 2. 5.** Phénomènes thermiques observés pour « GCO + PS-b-PEO » en fonction de la température

**Tableau 2. 6.** Configurations des piles étudiées

**Tableau 3. 1.** Les différentes familles de tensio-actifs

**Tableau 3. 2.** Comparaison des tailles des micelles des copolymères en solution. Conditions expérimentales :  $C_{\text{tensio-actifs}} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$  ;  $T = 25^\circ\text{C}$

**Tableau 3. 3.** Les différentes étapes du traitement thermique observées par thermo-ellipsométrie sur film mésostructuré calciné à  $500^\circ\text{C}$  préparé à partir du tensio-actif PS-b-PEO

**Tableau 3. 4.** Influence de la vitesse de retrait sur l'épaisseur et l'indice de réfraction d'un film réalisé avec le P4740-SEO

**Tableau 3. 5.** Influence de la vitesse de retrait sur l'épaisseur et l'indice de réfraction d'un film de CGO réalisé avec le P4515-BdEO.

**Tableau 3. 6.** Pourcentage atomique de Ce, Gd évalué par EDX dans un film de CGO mésostructuré

**Tableau 3. 7.** Tailles des micelles calculées par DLS et tailles des pores observées par MEB en fonction du bloc-copolymère

**Tableau 3. 8.** Résultats de Poro-ellipsométrie de différents films de CGO mésoporeux

**Tableau 3. 9.** Valeur de conductivité à différentes températures pour un film de CGO mésostructuré. Les valeurs ont été déterminées à partir des diagrammes d'impédance et d'après la formule 1

**Tableau 3. 10.** Configurations des piles symétriques

**Tableau 4. 1.** Produits utilisés pour la synthèse de billes de PMMA par polymérisation en émulsion

**Tableau 4. 2.** Evaluation par DLS et MEB de la taille des particules de PMMA synthétisées

**Tableau 4. 3.** Phénomènes thermiques observés pour une poudre constituée de PMMA, de PB-b-PEO et de précurseurs de CGO

**Tableau 4. 4.** Caractéristiques physico-chimiques de l'eau, de l'éthanol et de polyols

**Tableau 4. 5.** Précurseurs et solvants utilisés pour la synthèse de nanoparticules de LSC en milieu polyol

**Tableau A.1.** Phénomènes thermiques observés pour « GCO + PB-b-PEO » en fonction de la température

**Tableau A.2.** Les différentes étapes du traitement thermique observées par thermo-ellipsométrie sur film mésostructuré calciné à  $500^\circ\text{C}$  préparé à partir du tensio-actif PB-b-PEO

**Tableau A.3.** Détermination de la taille des cristallites de la poudre 5 de LSC, par la formule de Scherrer



## **Synthèse et caractérisation d'une nouvelle architecture de cathode pour pile à combustible fonctionnant aux températures intermédiaires (ITSOFC)**

### **Résumé**

Cette thèse présente deux axes de recherches pour améliorer les performances de la cathode d'une pile SOFC. 1) Des films minces mésostructurés de CGO ont été réalisés par le procédé sol-gel, incluant l'utilisation de copolymères à bloc, associé à du dip-coating. Ce type de film, de porosité contrôlée, a ensuite été intégré à l'interface cathodique d'un dispositif complet. L'efficacité de ces films a été testée en pile complète et se traduit par une diminution de la chute ohmique dans la pile, améliorant ainsi ses performances. 2) Une nouvelle architecture de cathode composite LSC-CGO a ensuite été étudiée pour le fonctionnement d'une ITSOFC à 600°C. Nous avons choisi d'élaborer ce composite par infiltration de nanoparticules de LSC dans une couche poreuse de CGO. Une matrice de CGO, présentant des mésopores et des macropores, a été réalisée par infiltration d'un sol de précurseurs de CGO dans une couche poreuse formée de billes de PMMA. La matrice à porosité hiérarchique a été obtenue après calcination du film hybride : les macropores sont issus de la décomposition thermique de grosses billes de PMMA et les mésopores sont obtenus par décomposition soit de plus petites billes de PMMA soit d'un copolymère initialement présent dans le sol de CGO. La réalisation de nanoparticules de LSC en milieu polyol a également été étudiée, des nanoparticules ont été obtenues après un traitement thermique à haute température et une étude complémentaire de la synthèse à basse température de nanoparticules de plus petites tailles est nécessaire pour réaliser le composite. Ce travail présente l'intérêt de la synthèse par infiltration pour la réalisation de cathodes de SOFC à porosité contrôlée.

**Mots clés** : Pile à combustible SOFC, interface, cathode composite, microstructure, mésopores, macropores, infiltration, sol-gel, CGO.

## **Synthesis and characterization of a novel cathode architecture for a fuel cell operating in an intermediate temperatures range**

### **Abstract**

This thesis highlights two important areas of research towards the improvement of cathode performance in a SOFC. 1) Mesostructured thin films of CGO were synthesized with the sol-gel process – utilizing block copolymers combined with the process of dip-coating. This type of film, with controlled porosity, was then incorporated into the cathode/electrolyte interface of a cell. The efficiency of these films was tested in fuel cell stacks showing a reduction in the ohmic losses within the cell and thus the improvement of the overall fuel cell's performance. 2) Additionally, towards the development of LSC–CGO composite cathodes, to decrease the operating temperature to 600, an innovative architecture for a ITSOFC was studied. We chose to develop this composite by infiltrating LSC nanoparticles into a porous CGO layer. A thick layer of CGO with both macro and mesopores was synthesized by infiltrating a CGO solution into a compact layer of PMMA spheres with respectively different size ranges. The hierarchical porous layer was obtained after calcination of the film. The macropores were produced by thermal decomposition of large PMMA particles and the mesopores were obtained through decomposition of smaller PMMA or any additional block copolymers. The synthesis of LSC nanoparticles in a polyol medium has been studied. Nanoparticles were obtained after heat treatment at high temperatures and a further study of the low temperature synthesis of smaller LSC nanoparticles is required to achieve the composite. This work highlights the efficiency of the infiltration process in the synthesis of controlled hierarchical porous electrodes for SOFC.

**Keywords** : SOFC, interface, composite cathode, microstructure, mésopores, macropores, infiltration, sol-gel, CGO.