



HAL
open science

Les nickelates $A_2MO_{4+\delta}$, nouveaux matériaux de cathode pour piles à combustible SOFC moyenne température

Emmanuelle Boehm

► **To cite this version:**

Emmanuelle Boehm. Les nickelates $A_2MO_{4+\delta}$, nouveaux matériaux de cathode pour piles à combustible SOFC moyenne température. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2002. Français. NNT : 2002BOR1A001 . tel-00640152

HAL Id: tel-00640152

<https://theses.hal.science/tel-00640152>

Submitted on 10 Nov 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.

N° D'ORDRE : 2561

THESE

PRÉSENTÉE À

L'UNIVERSITE BORDEAUX 1

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Emmanuelle BOEHM**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

(arrêté du 30 mars 1992)

Spécialité : Physico-Chimie de la Matière Condensée

**Les nickelates $A_2MO_{4+\delta}$, nouveaux matériaux de cathode
pour piles à combustible SOFC moyenne température**

Soutenue le **25 Septembre 2002**

Après avis de MM. :

J.A. KILNER
A. ROUSSET

Professeur
Professeur

Rapporteurs

Devant la Commission d'examen formée de MM. :

J. ETOURNEAU
J.A. KILNER
A. ROUSSET
J-M. BASSAT
J-C. GRENIER
A. MERCIER
M. POUCHARD
P. STEVENS

Professeur
Professeur
Professeur
Chargé de Recherches
Directeur de Recherches
Ingénieur ADEME
Professeur
Ingénieur EDF

Président
Rapporteurs
Examineurs

Ce travail de recherche, soutenu financièrement par EDF et l'ADEME, a été effectué à l'Institut de la Matière Condensée de Bordeaux dirigé par Monsieur **Jean Etourneau**, Professeur à l'Université Bordeaux 1. Je tiens à le remercier vivement pour m'avoir accueillie au sein du Laboratoire et pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Je suis extrêmement sensible à l'honneur que m'ont fait Monsieur **John A. Kilner**, Professeur à l'Imperial College de Londres, et Monsieur **Abel Rousset**, Professeur à l'Université Paul Sabatier de Toulouse, qui ont accepté la lourde tâche d'être rapporteurs. Je leur exprime toute ma reconnaissance pour le temps et l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur **Philippe Stevens** d'EDF et Monsieur **Arnaud Mercier** de l'ADEME pour nos réunions semestrielles fructueuses, mais également pour leur participation à mon jury de thèse.

J'exprime mes plus vifs remerciements à Monsieur **Michel Pouchard**, Professeur, membre de l'Institut Universitaire de France, pour m'avoir accueillie dans le groupe Physico-Chimie des Oxydes Conducteurs et pour les nombreuses discussions enrichissantes au cours desquelles j'ai pu bénéficier de ses conseils et de sa très grande expérience. Je suis de plus très sensible à l'honneur qu'il m'a fait en participant à mon jury de thèse.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Messieurs **Jean-Marc Bassat**, Chargé de Recherches, et **Jean-Claude Grenier**, Directeur de Recherches, pour m'avoir offert l'opportunité de travailler sur ce sujet. Ils ont dirigé ce travail avec beaucoup d'enthousiasme, d'attention et de disponibilité. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Ce travail n'aurait pu aboutir sans l'aide et les conseils formateurs de Messieurs **Fabrice Mauvy**, Maître de Conférences, et **Patrice Dordor**, Professeur, membres du groupe Physico-Chimie des Oxydes Conducteurs. Je les remercie de leur amitié ainsi que de leurs précieux conseils qui m'ont servis tout au long de cette thèse.

J'exprime aussi toute ma reconnaissance à Monsieur **César Steil**, Ingénieur de Recherches au Laboratoire de Cristallographie et Physicochimie du Solide de Lille pour m'avoir chaleureusement accueillie et formée à l'utilisation du broyeur par attrition. Cette collaboration a été rendue possible grâce au soutien du GDR 2389 (ITSOFC 700).

Monsieur **Claude Armand**, de l'INSA de Toulouse, a réalisé toutes les analyses par SIMS présentées dans ce mémoire. Qu'il soit remercié pour le temps et l'intérêt qu'il a porté à ces études.

Je remercie aussi toutes les personnes de l'ICMCB qui ont contribué de près ou de loin à l'avancement de ce travail, et notamment Messieurs **Rodolphe Decourt, Emile Marquestaud, Alain Largeteau, Jean-Pierre Manaud, Dominique Denux, Louis Rabardel, Eric Lebraud, Jean-Pierre Cazorla, Sébastien Fourcade, Stéphane Toulon, Pierre Durand.**

Mes remerciements s'adressent également aux autres membres du groupe Physico-Chimie des Oxydes Conducteurs : Messieurs **Alain Wattiaux, Antoine Villesuzanne** et **Jean-Pierre Doumerc** et Madame **Françoise Castex.**

Je ne saurais terminer sans remercier les chercheurs non-permanents ayant séjourné au Laboratoire, qui m'ont soutenue, aidée au cours de ces trois années et qui ont su maintenir un climat convivial au sein du groupe : **David B., Thierry R., Christine F., Nicolas J., Christine S., David G. et Sébastien T.**

Je remercie mes parents et mon frère qui m'ont toujours soutenue et qui m'ont permis de poursuivre mes études dans les meilleures conditions.

Enfin (« last but not least... »), un énorme merci (et plus si affinités... ☺) à **Sébastien**, pour son aide, son soutien, son sens de l'humour, sa patience et sa présence constante, que ce soit dans les meilleurs moments ou dans les plus difficiles.

Sommaire

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : ETAT DE L'ART DES PILES A COMBUSTIBLE SOFC	5
I-1. LES PILES A COMBUSTIBLE A ELECTROLYTE SOLIDE (SOLID OXIDE FUEL CELL, SOFC) : PRINCIPE ET ORIGINALITES	5
I-1.1. INTRODUCTION	5
I-1.2. LES PILES SOFC : DESCRIPTION ET POINTS FORTS	7
I-1.3. LES MATÉRIAUX CLASSIQUES DES PILES HAUTE TEMPERATURE	10
I-1.3.a) L'électrolyte	10
I-1.3.b) L'anode	11
I-1.3.c) La cathode	12
I-1.3.d) L'interconnecteur	13
I-1.4. LES COMBUSTIBLES	14
I-1.5. RENDEMENT TOTAL D'UNE PILE SOFC	15
I-1.6. CARACTÉRISTIQUES ÉLECTRIQUES D'UNE PILE SOFC	18
I-2. LES TECHNOLOGIES, LES APPLICATIONS ET LES PRINCIPAUX DEVELOPPEURS DES SOFC	18
I-2.1. LES DIFFÉRENTES TECHNOLOGIES DES SOFC	18
I-2.2. LES APPLICATIONS DES SOFC	19
I-2.3. LES PRINCIPAUX DÉVELOPPEURS DES SOFC	19
I-2.2.a) Siemens-Westinghouse	19
I-2.3.b) Ceramic Fuel Cell Technology Ltd (CFCL)	22
I-2.3.c) Global Thermoelectric Inc.	22
I-2.3.d) Tokyo Gas	23
I-2.3.e) Sulzer-Hexis	24
I-2.3.f) Données économiques	25

I-3. LE PROBLEME DES SOFC : LA TEMPERATURE DE FONCTIONNEMENT	26
I-3.1. AMÉLIORATION DE L'ÉLECTROLYTE	27
I-3.2. AMÉLIORATION DE LA CATHODE	29
I-3.3. LES PARTENAIRES NATIONAUX DE LA RECHERCHE SUR LES PILES SOFC MOYENNE	
TEMPERATURE	31
I-3.3.a) Le réseau PACo	32
I-3.3.b) Le Groupement de Recherches ITSOFC700	32
REFERENCES	33

CHAPITRE II :LES MATERIAUX $A_2MO_{4+\delta}$ - PREPARATION ET CARACTERISATIONS

PHYSICO-CHIMIQUES **35**

II-1. CHOIX DE LA STRUCTURE ET DES MATERIAUX	35
II-1.1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES MATÉRIAUX DE CATHODE DE STRUCTURE PEROVSKITE	35
II-1.2. LES OXYDES $A_2MO_{4+\delta}$	41
II-1.2.a) Aspects structuraux	41
II-1.2.b) Atouts des oxydes $A_2MO_{4+\delta}$ et choix des compositions	44
II-2. PREPARATION ET CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES MATERIAUX	48
II-2.1. PRÉPARATION PAR LA VOIE NITRATE – CITRATE	48
II-2.2. CARACTÉRISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES COMPOSÉS	49
II-2.2.a) Etude de la composition en oxygène de 20 à 900°C	49
II-2.2.b) Détermination des coefficients de dilatation thermique des matériaux	54
II-2.2.c) Données structurales	55
REFERENCES	61

CHAPITRE III :ETUDE DES PROPRIETES DE TRANSPORT ET DES PROPRIETES

ELECTROCATALYTIQUES **65**

III-1. INTRODUCTION SUR LES TECHNIQUES DE MESURE DES PROPRIETES DE TRANSPORT	65
III-2. CONDUCTIVITE ELECTRIQUE TOTALE	67
III-3. TRANSPORT IONIQUE ET PROPRIETES ELECTRO-CATALYTIQUES	71
III-3.1. ECHANGE ISOTOPIQUE ET ANALYSE PAR SIMS	71
III-3.2. DÉTERMINATION DES TEMPS D'ÉCHANGE ISOTOPIQUE APPROPRIÉS	77

III-3.3. DÉTERMINATION DES COEFFICIENTS D^* ET k DE CÉRAMIQUES DENSES $A_2MO_{4+\delta}$	79
III-3.3.a) Préparation des céramiques denses	79
III-3.3.b) Coefficients de diffusion de l'oxygène D^*	84
III-3.3.c) Coefficients d'échange de surface k	87
III-3.4. PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT IONIQUE DANS LES MATÉRIAUX $A_2MO_{4+\delta}$	89
III-3.4.a) Relation entre coefficient de diffusion D^* et conductivité ionique σ_i	90
III-3.4.b) Mesure de l'anisotropie du coefficient D^* d'un monocristal de $La_2NiO_{4+\delta}$	94
III-3.4.c) Comparaison des conductivités ioniques σ_i	99
III-3.5. DISCUSSION	101
III-3.5.a) Comparaison des mesures réalisées sur $La_2NiO_{4+\delta}$ avec celles publiées dans la littérature	101
III-3.5.b) Influence des substitutions dans le composé $La_2NiO_{4+\delta}$	104
III-3.5.c) Détermination d'un paramètre pertinent influant sur la diffusion de l'oxygène	110
III-4. CONCLUSIONS	112
REFERENCES	114
<u>CHAPITRE IV :CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE</u>	<u>117</u>
IV-1. ASPECTS GENERAUX	117
IV-1.1. BUT DE L'ÉTUDE	117
IV-1.2. LA SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE	117
IV-1.3. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS	119
IV-1.4. ANALYSE DES DIAGRAMMES D'IMPÉDANCE	121
IV-1.5. NORMALISATION DES RÉSULTATS	126
IV-2. MESURES DES RESISTANCES SURFACIQUES (ASR)	126
IV-2.1. INFLUENCE DES CONDITIONS DE PREPARATION DES ÉLECTRODES	126
IV-2.1.a) Préparation des électrodes	126
IV-2.1.b) Température de recuit des électrodes	127
IV-2.1.c) Granulométrie des poudres	131
IV-2.3. COMPARAISON DES ASR POUR QUELQUES COMPOSITIONS	133
IV-2.4. CONCLUSIONS	135

CHAPITRE V :REACTIVITE DES COMPOSES $A_2MO_{4+\delta}$ AVEC LES ELECTROLYTES

CLASSIQUES : ETUDES PRELIMINAIRES **137**

V-1. EVALUATION DE LA REACTIVITE PAR MELANGES DE POUDRES **138**

V-1.1. MODE OPERATOIRE 138

V-1.2. REACTIVITE AVEC 8YSZ 138

V-1.3. REACTIVITE AVEC CGO 142

V-1.4. CONCLUSIONS 143

V-2. ETUDE DE LA STABILITE DE DEMI-PILES AU COURS DU TEMPS PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE **144**

V-2.1. MODE OPERATOIRE 144

V-2.2. RESULTATS A T = 650°C 144

V-2.3. RESULTATS A T = 800°C 146

V-2.4. CONCLUSIONS 148

CONCLUSION **151**

ANNEXES **155**

ANNEXE I : DOSAGES IODOMETRIQUES **155**

ANNEXE II : SPECTROMETRIE DE MASSE D'IONS SECONDAIRES (SIMS) **157**

ANNEXE III : RELATION ENTRE J_{O_2} ET D^* **159**

Introduction

INTRODUCTION

La diminution inéluctable des ressources énergétiques de la planète et les problèmes posés par la maîtrise des émissions des gaz à effet de serre encouragent fortement le développement et l'utilisation d'énergies propres comme par exemple les énergies éolienne ou solaire, ou la pile à combustible.

Bien que le principe de fonctionnement de cette dernière soit connu depuis plus d'un siècle et demi, son développement n'a réellement débuté qu'au cours des deux dernières décennies.

Une pile à combustible, composée de deux électrodes séparées par un électrolyte isolant électronique, liquide ou solide, au travers duquel s'effectue l'échange ionique, permet la conversion directe en énergie électrique et en chaleur de l'énergie libre de la réaction électrochimique par laquelle l'hydrogène et l'oxygène se combinent et forment de l'eau. Cette réaction peut être effectuée à des températures aussi diverses que 80°C ou 1000°C, dépendant de l'électrolyte utilisé. Ainsi plusieurs types de piles existent, qui se différencient par la nature de ce dernier.

L'avantage majeur de ces systèmes est de produire de l'électricité, voire même à la fois de l'électricité et de la chaleur, avec un fort rendement (35 à 70 % selon les types de piles) et de manière propre, le seul autre produit formé étant de l'eau.

Parmi les différents types de piles, celles à électrolyte oxyde solide, appelées SOFC en anglais pour Solid Oxide Fuel Cell, sont entièrement solides, et leurs éléments constitutifs (cathode, électrolyte, anode et interconnecteur) sont des céramiques à base d'oxydes. Elles sont décrites plus précisément dans le Chapitre I de ce mémoire. Elles fonctionnent à haute température (900 - 1000°C) en raison de la conductivité ionique insuffisante des électrolytes classiques utilisés (zircone yttrée par exemple) à plus basse température. Cette température de fonctionnement élevée n'est pas sans causer quelques problèmes, notamment un vieillissement trop rapide des piles, provoqué par une réactivité chimique trop importante entre certains éléments. Les cyclages en température peuvent aussi provoquer des dommages en raison d'une mauvaise tenue mécanique des matériaux (différences entre les coefficients de dilatation des composants). De plus, à ces températures, il est nécessaire d'utiliser des matériaux d'interconnexion onéreux (chromites de lanthane).

Afin de pallier ces inconvénients, une diminution de la température de fonctionnement jusqu'à 650 – 700 °C est fortement souhaitée, ce qui permettrait par exemple l'utilisation d'aciers inoxydables comme matériaux d'interconnexion. Atteindre cet objectif implique en revanche que d'autres problèmes soient résolus, comme l'augmentation des chutes ohmiques et des surtensions au niveau des divers composants en raison de la baisse de la température.

Concernant l'électrolyte, il semble essentiel de rechercher un matériau meilleur conducteur ionique que la zircone dopée aux températures considérées. Une solution palliative envisagée est de réduire considérablement son épaisseur afin de limiter la chute ohmique dans cet élément.

Concernant les électrodes, le matériau d'anode utilisé depuis de nombreuses années (cermet Ni-YSZ) semble faire l'unanimité, même dans le cas d'une diminution de la température de fonctionnement. En revanche, il est impérieux d'abaisser la surtension cathodique par l'amélioration des compositions existantes ou la recherche de nouveaux matériaux.

Améliorer la cinétique de réduction de l'oxygène côté cathodique est un problème crucial : jusqu'à présent, les matériaux classiquement utilisés à haute température (900°C), perovskites pour la plupart, (le manganite de lanthane $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ - LSM - par exemple) sont fortement conducteurs électroniques et relativement bons catalyseurs de cette réaction. Celle-ci a lieu en un seul point (appelé point triple) où coexistent les électrons de la cathode, les lacunes d'oxygène de l'électrolyte et l'oxygène gazeux. Cette situation est relativement pénalisante d'un point de vue cinétique.

Depuis quelques années est apparu le concept de matériaux de cathode *conducteurs mixtes* (à la fois conducteurs électroniques et ioniques de l'oxygène), qui permettraient la délocalisation de la réduction de l'oxygène sur toute la surface de l'électrode, situation théoriquement beaucoup plus favorable. Corrélativement, ces matériaux devront également posséder de très bonnes propriétés électrocatalytiques vis-à-vis de la réduction de l'oxygène.

Le groupe de Physico-Chimie des Oxydes Conducteurs (PCOC) de l'I.C.M.C.B. s'intéresse depuis de nombreuses années aux oxydes ayant des propriétés de conductivité électronique remarquables, essentiellement liées à l'existence d'une valence mixte. En 1996, le groupe s'est tourné vers l'étude de certains de ces matériaux, susceptibles d'être également conducteurs ioniques de l'oxygène, en vue d'une utilisation comme cathodes de piles à combustible SOFC. Tout d'abord, des méthodes de caractérisation de la conductivité ionique et de la catalyse de la réduction de l'oxygène ont été mises en place et des matériaux de structure perovskite ont été étudiés. Une conductivité ionique relativement importante a été observée dans les matériaux

sous-stœchiométriques en oxygène de cette famille, grâce à la présence de lacunes d'oxygène. De bonnes propriétés électrocatalytiques ont été observées. Néanmoins, l'analyse des résultats obtenus sur de nombreuses compositions a laissé penser qu'un maximum en terme de conductivité ionique avait sans doute été atteint dans cette famille de matériaux ; ceci sera détaillé dans le Chapitre II.

Dans ce contexte, il semblait judicieux de rechercher une nouvelle famille de matériaux susceptibles d'être à la fois conducteurs mixtes et bons catalyseurs de la réduction de l'oxygène.

Les matériaux choisis, précédemment étudiés au Laboratoire pour d'autres propriétés remarquables, sont formulés A_2MO_4 . Leur structure cristallographique (de type K_2NiF_4) sera décrite au Chapitre II. Selon la taille des cations A et M, ces phases peuvent naturellement accepter de l'oxygène excédentaire et ainsi être *sur-stœchiométriques en oxygène*, donc formulées $A_2MO_{4+\delta}$. Plusieurs indices, dont certaines expériences d'oxydation électrochimique réalisées à température ambiante dans le groupe PCOC, laissaient penser que l'oxygène interstitiel possédait une forte mobilité, ce qui conférerait aux composés $A_2MO_{4+\delta}$ une conductivité ionique importante.

Diverses compositions $A_2MO_{4+\delta}$ (A = La, Pr, Nd, Ca ; M = Ni, Cu) ont été préparées et caractérisées, en termes de propriétés structurales, physico-chimiques et thermomécaniques d'une part (Chapitre II) et de propriétés de transport et électrocatalytiques d'autre part (Chapitre III).

Les propriétés de transport ont été mesurées à l'aide de deux méthodes complémentaires : *i)* la méthode des « quatre points alignés » permettant la détermination de la conductivité électrique totale, c'est-à-dire la conductivité électronique en première approximation, largement majoritaire dans le type de composés étudiés, et *ii)* la méthode d'échange isotopique $^{16}O / ^{18}O$ suivie d'un relevé des profils de diffusion de ^{18}O par spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS). Cette deuxième technique conduit à la détermination des deux paramètres que sont le coefficient de diffusion de l'oxygène D^* et le coefficient d'échange de surface k , caractérisant la catalyse de réduction de l'oxygène. Le coefficient D^* est directement lié à la conductivité ionique par une relation simple, mais mettant en jeu des paramètres non triviaux. Une discussion de ces paramètres ainsi qu'une comparaison et une analyse critique des résultats obtenus font l'objet du Chapitre III.

Des mesures de résistances surfaciques (ASR) ont été réalisées sur des demi-piles cathode poreuse / électrolyte dense / cathode poreuse par spectroscopie d'impédance afin de déterminer les performances électrochimiques de ces matériaux de cathode (Chapitre IV).

La compatibilité chimique entre les matériaux de cathode et les électrolytes classiques est un paramètre essentiel à considérer pour l'application envisagée. D'une part, des expériences de réactivité chimique sur mélanges de poudres électrolyte + cathode ont été menées et les analyses ont été réalisées par diffraction des rayons X. D'autre part, l'évolution de l'ASR a été suivie par spectroscopie d'impédance sur des demi-piles cathode poreuse / électrolyte dense / cathode poreuse (Chapitre V).

Enfin les conclusions et perspectives ouvertes par ce travail seront présentées à la fin de ce mémoire.

Chapitre I
Etat de l'art des piles à combustible SOFC

CHAPITRE I :

ETAT DE L'ART DES PILES A COMBUSTIBLE SOFC

I-1. LES PILES A COMBUSTIBLE A ELECTROLYTE SOLIDE (SOLID OXIDE FUEL CELL, SOFC) : PRINCIPE ET ORIGINALITES

I-1.1. INTRODUCTION

En 1839, le britannique William Grove démontre que la réaction électrochimique par laquelle l'hydrogène et l'oxygène se combinent et forment de l'eau (inverse de l'électrolyse) peut produire de l'électricité [1]. La pile à combustible est née, permettant la conversion directe en énergie électrique et en chaleur de l'énergie libre de cette réaction. Elle est composée de deux électrodes séparées par un électrolyte isolant électronique, liquide ou solide, au travers duquel s'effectue l'échange ionique.

Grove construisit le premier modèle de laboratoire constitué d'un assemblage en série de couples d'électrodes en platine plongeant dans de l'acide sulfurique (Figure I-1). Pourtant, pendant un siècle environ, la pile à combustible n'a suscité que peu d'intérêt. Les raisons principales résidaient dans la difficulté de réaliser des électrodes efficaces et peu onéreuses et dans la percée d'autres types de générateurs d'énergie caractérisés par une grande puissance massique et un faible coût.

Il fallut attendre un siècle pour qu'en 1953, un autre anglais, F.T. Bacon, réalise un nouveau prototype de 1 kW qui servit de modèle à la pile hydrogène-oxygène utilisée dans les missions spatiales Apollo. Dans les années 60, la firme Union Carbide fabriqua une pile alcaline de 6 kW qui, associée à des batteries électriques, permit à un véhicule automobile alimenté en hydrogène de fonctionner pendant trois ans, totalisant 16000 km.

Depuis 1970, la recherche tend vers une application terrestre de la pile à combustible. Le but est d'adapter les piles, destinées à l'origine à de courtes missions spatiales, à des utilisations de très longue durée en tant que génératrices de courant électrique et de chaleur tout en répondant aux exigences économiques habituelles de rentabilité.

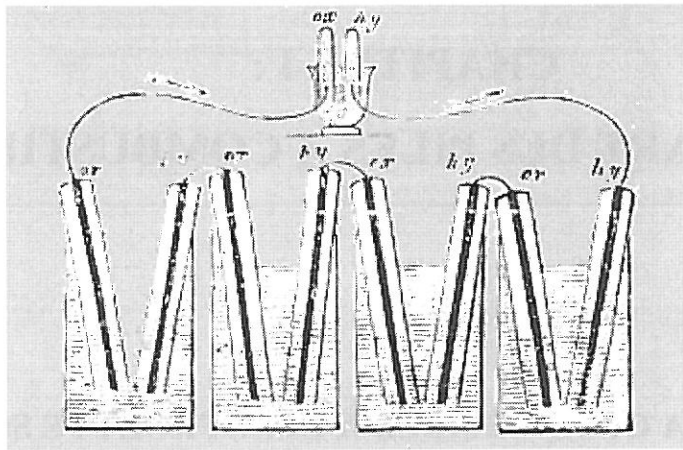


Figure I-1: Schéma expérimental original de Grove [2].

De nombreux projets pour des applications mobiles (tractions) ou stationnaires sont montés, mais sans concrétisation. Des problèmes d'industrialisation, de durée de vie, de rendement global non satisfaisant et de coûts trop élevés ont contribué à l'abandon quasi-total de la technologie vers les années 1980.

A partir des années 1990, les problèmes posés par la maîtrise des émissions des gaz à effet de serre face à l'accroissement constant des demandes en énergie et la diminution des ressources énergétiques relancent l'intérêt pour ces piles. En ce début du 21^{ème} siècle, certains types de piles sont à un stade de développement très avancé.

On distingue cinq types de piles qui sont classées en fonction de la nature de l'électrolyte. Les caractéristiques de chaque type de pile sont résumées dans le Tableau I-1.

Deux types de piles sont qualifiées de « basse température » car elles fonctionnent à des températures qui n'excèdent pas 100°C (piles à électrolyte alcalin AFC et à membrane échangeuse de proton PEMFC). Les piles dont l'électrolyte est constitué d'acide phosphorique (PAFC) fonctionnent aux alentours de 200°C. Ensuite viennent les piles dites « haute température », fonctionnant entre 650 et 1000°C (piles à carbonates fondus MCFC et à électrolyte solide SOFC). L'examen du Tableau I-1 montre que le rendement global augmente avec la température de fonctionnement des piles ; il peut atteindre 70 % pour les piles SOFC. Ceci sera détaillé dans la suite de ce travail qui est consacré uniquement aux piles SOFC.

Type de pile à combustible	Température de fonctionnement	Rendement global	Electrolyte Electrodes	Combustible Comburant
AFC Alkaline Fuel Cell	80°C	env. 35 %	KOH concentré	H ₂ pur
			Electrodes de carbone imprégnées Pt, Ag	Air ou O ₂ pur
PEMFC Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell	80°C	env. 35 %	Nafion	H ₂ pur
			Electrodes de carbone imprégnées Pt	Air ou O ₂ pur
PAFC Phosphoric Acid Fuel Cell	env. 200°C	env. 40 %	H ₃ PO ₄ concentré	H ₂ , CH ₄ , CH ₃ OH
			Electrodes imprégnées Pt	Air
MCFC Molten Carbonate Fuel Cell	env. 650°C	env. 50 %	Sels fondus LiCO ₃ / Na ₂ CO ₃	H ₂ , CH ₄
			Electrodes de Ni	Air
SOFC Solid Oxide Fuel Cell	env. 1000°C	env. 55 % et env. 70 % en cogénération	Céramique oxyde solide	H ₂ , CH ₄ , CH ₃ OH
			Electrodes céramiques oxydes solides	Air

Tableau I-1 : Caractéristiques technologiques des différents types de piles à combustible.

I-1.2. LES PILES SOFC : DESCRIPTION ET POINTS FORTS

La caractéristique principale d'une pile SOFC est d'être entièrement solide (Tableau I-1), et de ne mettre en présence que des milieux gazeux et solides, évitant ainsi les problèmes d'étanchéité pouvant survenir avec les liquides.

L'électrolyte étant conducteur des ions O²⁻ et non des ions H₃O⁺, OH⁻ ou CO₃²⁻ comme dans les autres types de piles, il en résulte que la pile doit fonctionner à haute température. En effet, celle-ci doit être au moins égale à 500°C en raison de l'état actuel des connaissances sur la conductivité ionique par ions O²⁻ des électrolytes utilisés (cf. § I-1.2 et I-3.1).

Le schéma de principe d'une pile SOFC est représenté à la Figure I-2.

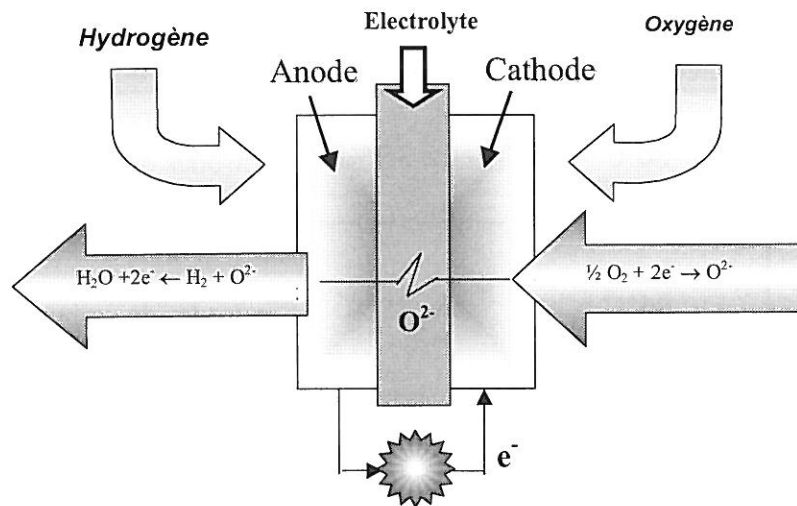
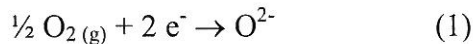
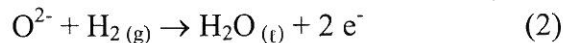


Figure I-2 : Schéma de principe d'une pile à combustible SOFC.

L'oxygène gazeux est réduit en ions O^{2-} à la cathode grâce aux électrons provenant de l'anode via le circuit extérieur selon la réaction (1) :



Ces ions O^{2-} migrent à travers l'électrolyte, conducteur purement ionique, afin de réagir à l'anode avec l'hydrogène gazeux, former de l'eau et libérer des électrons d'après la réaction (2) :



Le bilan global s'écrit (réaction (3)) :



Chaque empilement cathode – électrolyte – anode constitue la cellule élémentaire. D'une épaisseur de l'ordre de 0.1 à 1 mm, cet empilement est compris entre deux plaques d'interconnexion (ou plaques bipolaires), dont le rôle est à la fois de collecter les électrons, d'évacuer la chaleur et de séparer le combustible du comburant.

La technologie SOFC présente plusieurs avantages en raison de ces spécificités :

➤ L'atout principal des SOFC est sans doute de pouvoir fonctionner avec divers combustibles : hydrogène, gaz naturel, hydrocarbures liquides, méthanol, monoxyde de carbone. Pour les hydrocarbures, une conversion préalable en hydrogène est nécessaire, soit au sein de la pile, soit dans un réacteur en amont (appelé reformeur, voir § I-1.4).

➤ La technologie SOFC est celle qui présente le rendement le plus élevé (de l'ordre de 55 %). De plus, grâce à son fonctionnement à haute température ($> 650^\circ\text{C}$), une récupération de la chaleur est possible, augmentant le rendement jusqu'à 70 % pour des systèmes dits en

cogénération [3]. Deux types de systèmes existent : *i*) une récupération simple de la chaleur peut être réalisée par un échangeur. Ceci est potentiellement très avantageux dans les secteurs tertiaire et résidentiel notamment, permettant la production d'une chaleur « de qualité » grâce à la température élevée, *ii*) une pressurisation des gaz peut être réalisée et permettre en sortie le fonctionnement d'une turbine à gaz, augmentant ainsi le rendement électrique.

➤ Les piles à combustible respectent l'environnement, que ce soit au niveau de la pollution ou du bruit. A la température de fonctionnement élevée d'une SOFC, la production d'oxydes d'azote (NOx) est quasi-inexistante. Quant au bruit, un cœur de pile n'en émet quasiment pas, seuls les périphériques (compresseurs) sont susceptibles d'en générer, mais leur niveau sonore reste en général acceptable.

➤ La résistance au soufre des piles SOFC est plus importante que celles des autres types de pile.

➤ La haute température de fonctionnement a également pour avantage de permettre des cinétiques rapides et de ne pas nécessiter de catalyseurs des réactions (1) et (2) : les matériaux de cathode et d'anode utilisés jouent ce rôle et remplacent ainsi des matériaux coûteux comme le platine par exemple. Outre le problème de coût, cela évite également le problème d'empoisonnement du catalyseur par le monoxyde de carbone rencontré notamment dans les PEMFC.

Une étude menée conjointement par Elyo, le CEA et le CSTB (Centre Scientifique et Technique du Bâtiment), financée par le Ministère de l'Education Nationale, de la Recherche et de la Technologie, publiée en août 2001 et concernant l'évaluation et l'analyse technico-économique des systèmes piles à combustible [4], résume les forces de la pile SOFC ainsi : elle « représente la solution de l'avenir : compacte et étant entièrement réalisée à base de matériaux solides, sa haute température de fonctionnement, tout en assurant un bon rendement électrique, permettra de récupérer une chaleur de haute qualité, susceptible d'être utilisée pour de multiples usages de cogénération ou de production d'électricité à haut rendement dans des cycles combinés. »

I-1.3. LES MATERIAUX CLASSIQUES DES PILES HAUTE TEMPERATURE

Un cliché de Microscopie Electronique à Balayage réalisé sur un empilement cathode – électrolyte – anode est représenté à la Figure I-3. Il permet d'observer l'électrolyte dense et les électrodes poreuses constitutifs de l'empilement. Dans ce paragraphe, nous allons détailler les caractéristiques et les matériaux classiques employés pour chaque élément de cet empilement et pour l'interconnecteur.

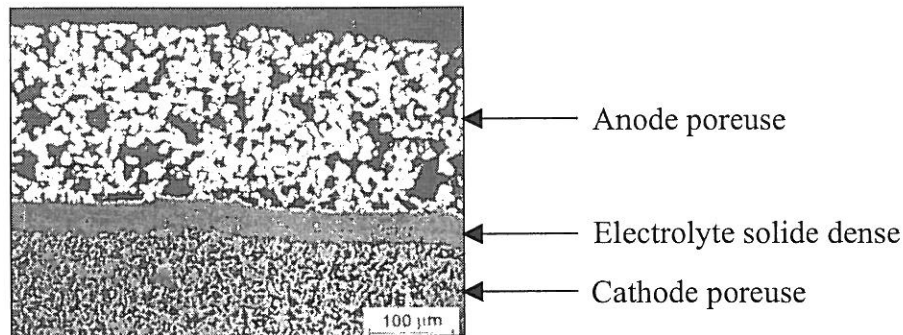


Figure I-3 : Cliché de Microscopie Electronique à Balayage d'un empilement cathode – électrolyte – anode.

I-1.3.a) L'électrolyte

L'électrolyte doit être un matériau dense. Son rôle est de séparer l'oxygène à la cathode de l'hydrogène à l'anode et de permettre la migration des ions O^{2-} de la cathode vers l'anode tout en étant isolant électronique afin d'empêcher les court-circuits entre les électrodes.

Le cahier des charges couramment admis pour le matériau d'électrolyte est le suivant :

- présenter une conductivité purement ionique par ions O^{2-} de l'ordre de 10^{-1} S.cm⁻¹ à la température de fonctionnement de la pile (cf. § I-3.1).
- être stable chimiquement dans une large gamme de pressions partielles d'oxygène ($1 < P_{O_2} < 10^{-20}$ atm).
- être stable chimiquement par rapport aux autres composants de la pile.
- posséder de bonnes propriétés thermiques et mécaniques, comme par exemple une bonne résistance mécanique, aux chocs thermiques, au fluage...
- posséder un coefficient de dilatation adapté à ceux des autres composants.

L'un des seuls matériaux répondant à la plupart de ces critères et couramment utilisé actuellement est la zircone stabilisée à l'yttrium appelée YSZ (ZrO_2 ; 4 - 10 % mol Y_2O_3). Sa conductivité ionique n'atteint la valeur recherchée de $10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ qu'à 1000°C , ce qui impose depuis longtemps aux SOFC une température de fonctionnement aussi élevée. Plusieurs articles de revue [5, 6] sont consacrés aux propriétés de ce matériau qui a largement été étudié depuis de nombreuses années.

Des recherches sont en cours afin de trouver des matériaux répondant au cahier des charges et ayant une conductivité ionique de l'ordre de $10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ à plus basse température. Ceci sera détaillé au Paragraphe I-3.1.

I-1.3.b) L'anode

L'anode est le siège de la réaction entre l'hydrogène gazeux et les ions O^{2-} provenant de l'électrolyte. Poreuse pour acheminer le combustible à l'interface électrolyte – anode, elle sert aussi à évacuer l'eau formée sous forme de vapeur d'eau. Ainsi le matériau d'anode doit satisfaire plusieurs conditions :

- Il doit présenter une conductivité électronique élevée, de l'ordre de 100 S.cm^{-1} .
- Il doit permettre la mobilité des ions O^{2-} pour réaliser l'oxydation de l'hydrogène sur le catalyseur (Ni) selon la réaction (2).
- Une stabilité chimique pour des pressions partielles d'oxygène de l'ordre de 10^{-20} atm et vis-à-vis de divers combustibles est nécessaire.
- Il doit présenter une bonne activité catalytique vis-à-vis de la réaction (2).
- Son coefficient de dilatation doit être compatible avec celui des autres composants de la pile.

Le matériau d'anode de référence est le cermet nickel / YSZ (1/1) qui est utilisé depuis 1970.

I-1.3.c) La cathode

La cathode est le siège de la réduction de l'oxygène. Elle est poreuse pour permettre à l'oxygène gazeux de diffuser jusqu'à proximité de l'électrolyte. Le gaz est ensuite adsorbé puis dissocié et réduit en ions O^{2-} grâce aux électrons apportés par la cathode. Ces ions migrent ensuite au sein de l'électrolyte grâce à la présence de lacunes d'oxygène. Le lieu où se produit cette réaction et où sont présents simultanément les électrons de la cathode, les lacunes d'oxygène de l'électrolyte et l'oxygène gazeux est appelé point triple ou triple contact (TPB pour Triple Phase Boundary en anglais).

Ce processus est schématisé à la Figure I-4 et peut être résumé par la réaction (4) :



où $V_o^{\cdot\cdot}$ représente une lacune d'oxygène de l'électrolyte et O_o^x un atome d'oxygène inséré dans le réseau de l'électrolyte dans la position d'un atome d'oxygène normal (selon la notation de Kröger et Vink [7]).

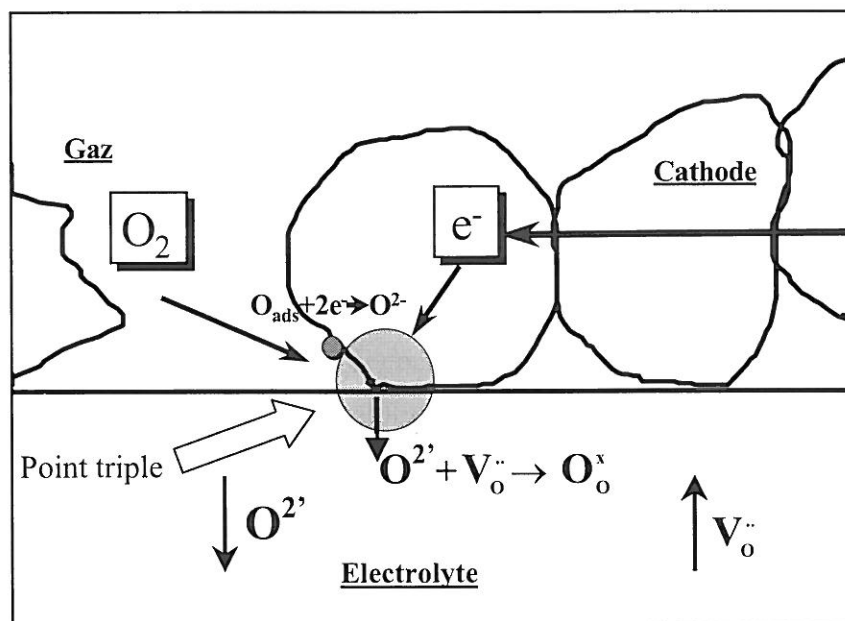


Figure I-4 : Schématisation du processus de réduction de l'oxygène au point triple gaz – cathode – électrolyte.

Dans un système électrolyte dense et cathode poreuse comme celui représenté à la Figure I-3, c'est-à-dire à l'échelle tridimensionnelle, l'ensemble des points triples constitue une « ligne de contact » [8]. Cette configuration est assez pénalisante d'un point de vue cinétique.

Le cahier des charges généralement admis impose au matériau de cathode :

- Une conductivité électronique élevée, au moins égale à 100 S.cm^{-1} à la température de fonctionnement de la pile.
- Une bonne stabilité chimique sous air.
- De bonnes propriétés électrocatalytiques vis-à-vis de la réduction de l'oxygène (réaction (1)).
- Une bonne compatibilité mécanique et chimique avec les autres composants de la pile.

Le matériau de cathode de référence actuel est le manganite de lanthane LSM formulé $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.2 ; 0.3$), de structure perovskite. Ses propriétés seront décrites dans le Chapitre II.

I-1.3.d) L'interconnecteur

Au sein de l'empilement, le matériau d'interconnexion a une double fonction : assurer un bon écoulement des charges électriques et une étanchéité entre les deux compartiments de gaz.

De ce fait, le matériau doit avoir une excellente conductivité électronique et également être stable en atmosphère à la fois oxydante et réductrice, c'est-à-dire pour des pressions partielles d'oxygène comprises entre 1 et 10^{-20} atm. De plus il doit présenter une bonne tenue à la corrosion par rapport à tous types de comburants, de combustibles mais aussi par rapport à l'eau. Enfin il est nécessaire que le matériau soit chimiquement et mécaniquement compatible avec les autres composants de la pile.

A la température de fonctionnement imposée par la zircone yttrée ($\approx 1000^\circ\text{C}$), les matériaux les plus fréquemment envisagés sont les chromites de lanthane LaCrO_3 diversement substitués (Ca, Sr et Mg, Ti, Ga, Fe...) afin d'obtenir une conductivité électronique suffisante [9]. La mise en forme et l'usinage de ces matériaux sont très onéreux, cependant on ne connaît pas aujourd'hui d'alliages peu coûteux ayant les propriétés requises pour un fonctionnement prolongé à une aussi haute température.

I-1.4. LES COMBUSTIBLES

L'hydrogène est le combustible le plus utilisé car c'est celui qui possède la plus grande réactivité. C'est un élément très répandu dans la nature, non toxique et qui n'engendre aucun sous-produit polluant lors de son utilisation. Il ne doit cependant pas être considéré comme un combustible primaire, étant donné que l'on ne trouve que sa forme oxydée à l'état naturel (H₂O).

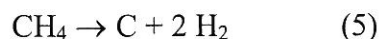
Le degré de pureté de l'hydrogène nécessaire au bon fonctionnement des piles SOFC est inférieur à celui des autres types de piles du fait de la haute température de fonctionnement. Le monoxyde de carbone par exemple pose peu de problèmes car il peut être progressivement consommé au contact des électrodes (par oxydation directe ou par conversion en hydrogène grâce à la vapeur d'eau présente).

Comme on peut facilement le concevoir, pour les applications fixes visées par la technologie SOFC, l'alimentation en hydrogène pose beaucoup moins de problèmes que pour les applications embarquées. Un réseau de distribution d'hydrogène à basse ou moyenne pression peut être envisagé.

On peut sinon recourir à une production locale d'hydrogène selon des procédés bien maîtrisés à partir de combustibles conventionnels gazeux, liquides ou solides. Le méthane, par exemple, est un combustible de choix car de grandes réserves mondiales sont connues et le réseau de distribution existe. Le reformage peut être *i*) externe, c'est-à-dire en amont de la pile. Ce procédé nécessite de l'énergie donc implique une perte de rendement ; c'est néanmoins le plus utilisé, *ii*) interne, ce qui a l'avantage par exemple de diminuer le coût d'investissement et la surface occupée au sol.

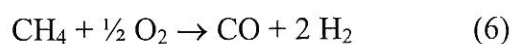
Différentes réactions chimiques permettant de convertir le méthane en hydrogène sont possibles :

➤ Le craquage du méthane :



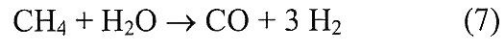
Cette solution est à écarter du fait de la formation de carbone qui empoisonne les catalyseurs utilisés pour le reformage.

➤ L'oxydation partielle :

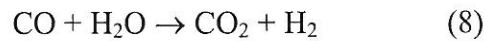


La principale difficulté est d'arrêter la réaction à ce stade, avant qu'elle ne devienne totale (CH₄ + 2 O₂ → CO₂ + 2 H₂O) puisque dans ce dernier cas elle ne produit pas d'hydrogène.

➤ Le vaporeformage :



Suivi de la réaction du gaz à l'eau :



Cette réaction est la plus appropriée car elle produit 4 moles d'hydrogène pour seulement 1 mole de CO₂. Elle nécessite néanmoins l'utilisation de catalyseurs à base de nickel, de ruthénium ou de rhodium par exemple.

I-1.5. RENDEMENT TOTAL D'UNE PILE SOFC

La conversion en énergie électrique de l'énergie libre de la réaction électrochimique (réaction (3)) sur laquelle est basée le principe d'une pile à combustible SOFC se fait sans pénalisation due à la transformation d'énergie chimique en chaleur, puis en énergie mécanique et enfin électrique. Le rendement théorique énergétique n'est donc pas soumis aux limitations du cycle de Carnot.

En effet, le rendement théorique maximal d'une machine thermique est $\Gamma = 1 - T_2/T_1$ (T_1 et T_2 étant les températures entre lesquelles fonctionne la machine) et est de l'ordre de 30 à 35 % pour les meilleures d'entre elles.

Pour une pile à combustible, le rendement à température et pression constantes, dans des conditions réversibles, est donné par le rapport de l'enthalpie libre de la formation de l'eau ΔG° (réaction (3)) sur l'énergie thermique ΔH° délivrée par la réaction :

$$\Gamma_{\text{th.}} = \frac{\Delta G^\circ}{\Delta H^\circ} = 1 - T \cdot \frac{\Delta S^\circ}{\Delta H^\circ}$$

où $T \cdot \Delta S^\circ$ représente la chaleur isotherme réversible échangée avec le milieu extérieur. Ce rendement théorique peut être très élevé, voisin de l'unité. Il est lié à la variation d'entropie du système et dépend de la nature du combustible utilisé et de la température à laquelle la réaction est effectuée, ainsi qu'illustré à la Figure I-5. En effet, pour l'hydrogène par exemple, le rendement est de 83 % lors de la formation de l'eau liquide à 25°C et chute à moins de 75 % à 1000°C. Dans certains cas (si $\Delta S < 0$), il peut dépasser l'unité.

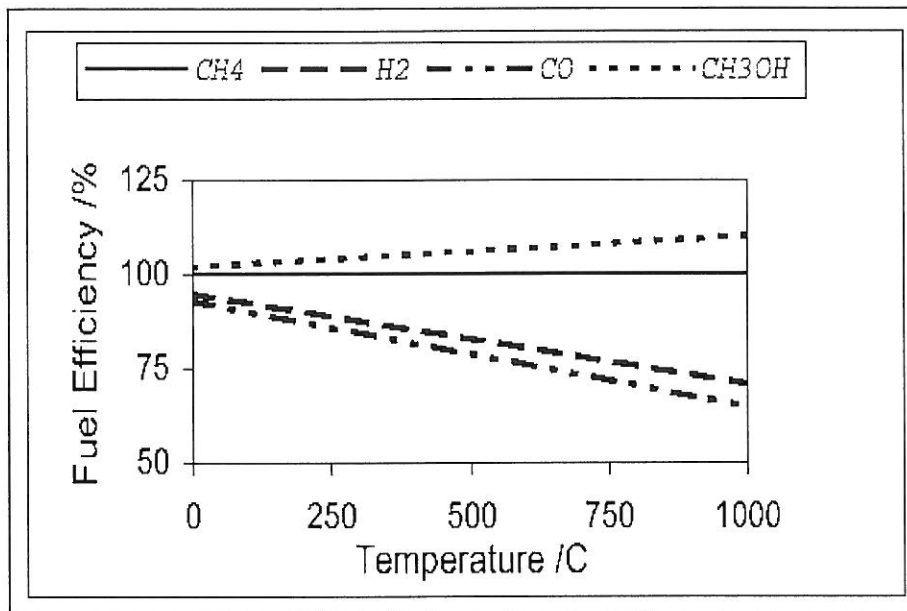


Figure I-5 : Rendement Γ_{th} en fonction de la nature du combustible et de la température.

Le rendement électrique réel d'une pile qui débite est toujours inférieur au rendement théorique. On définit alors un rendement électrique $\Gamma_{elec} = \frac{E(I)}{E_0}$.

$E_0 = -\frac{\Delta G^\circ}{nF}$ et correspond à la différence de potentiel d'une électrode à oxygène et celui d'une électrode à hydrogène : elle est de 1.23 V à 25°C lorsque la pile ne débite pas (1.18 V pour la formation d'eau gazeuse).

$E(I)$ est la tension en circuit fermé lorsque la pile débite. La cinétique des réactions électrochimiques et les chutes ohmiques au sein de la pile impliquent que cette tension est abaissée en circuit fermé (0.7 V par exemple pour une densité de courant de 300 mA.cm⁻², Figure I-6). De plus une diminution supplémentaire intervient lorsque la température augmente (0.92 V à 1000°C pour $i = 0$).

La différence entre la tension théorique E_0 et en circuit fermé $E(I)$ est la somme des surtensions à l'anode η_a et à la cathode η_c ainsi que des chutes ohmiques dues aux différents composants de la pile R_C , R_E , R_A et R_{CC} pour la cathode, l'électrolyte, l'anode et l'interconnecteur respectivement. D'où l'expression de la tension en circuit fermé :

$$E(I) = E_0 - (R_C + R_E + R_A + R_{CC}) * I - (\eta_a + \eta_c)$$

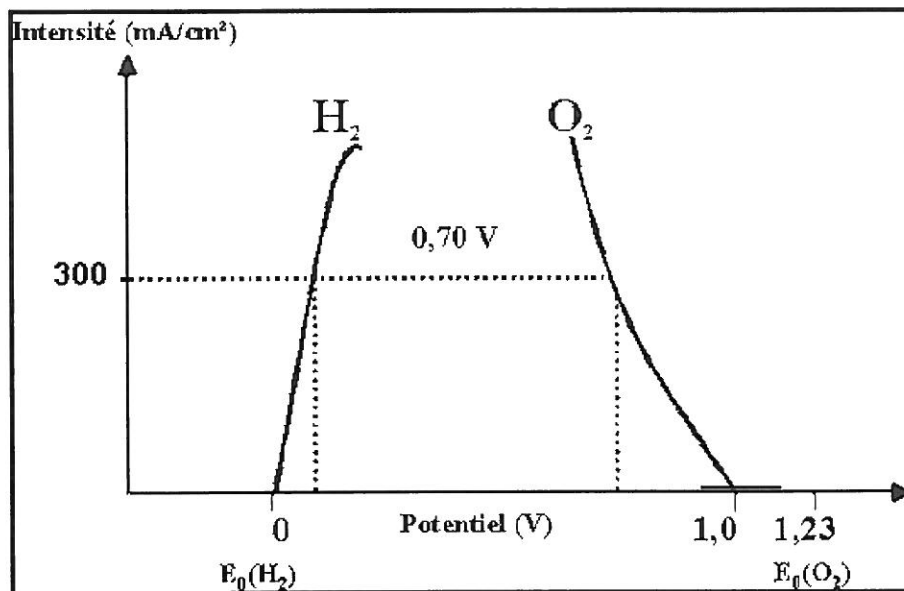


Figure I-6 : Courbes intensité - potentiel à 25°C caractéristiques des électrodes à oxygène et à hydrogène dans une pile à combustible SOFC.

Aux deux rendements précédemment énoncés vient s'ajouter un rendement en courant Γ_i qui s'exprime par la relation :

$$\Gamma_i = \frac{I_i}{I_{\max}} = \frac{n_{\text{exp}}}{n}$$

n est le nombre théorique d'électrons échangés au cours de la réaction électrochimique ($n = 2$ pour l'hydrogène, $n = 6$ pour le méthanol par exemple) et n_{exp} le nombre d'électrons effectivement échangé. Ce rendement est de 100 % pour une pile fonctionnant à l'hydrogène mais peut être inférieur pour d'autres combustibles. Pour le méthanol par exemple, si l'oxydation s'arrête au formaldéhyde, n_{exp} sera égal à 2 et si elle s'arrête à l'acide formique n_{exp} sera égal 4. Ce rendement Γ_i peut aussi être affecté par la présence d'une conductivité électronique au cœur de la pile, côté anodique de l'électrolyte.

D'autres rendements viennent encore pénaliser le rendement global : le rendement matière Γ_m rend compte du taux réel d'utilisation des réactifs, le rendement système Γ_s reflète la part d'énergie de la pile utilisée par les périphériques (compresseurs notamment).

Finalement le rendement global Γ_{pile} est le produit des rendements ainsi définis :

$$\Gamma_{\text{pile}} = \Gamma_{\text{th.}} * \Gamma_{\text{élec}} * \Gamma_i * \Gamma_m * \Gamma_s$$

Le rendement des piles SOFC atteint 55 %, voire même 70 % si la pile fonctionne en cogénération [3]. A titre de comparaison, un moteur thermique actuel possède un rendement de 15 à 30 % et les centrales nucléaires les plus performantes atteignent 40 %.

I-1.6. CARACTERISTIQUES ELECTRIQUES D'UNE PILE SOFC

Les performances actuellement visées pour une cellule SOFC sont une densité de puissance de 0.5 W.cm^{-2} avec une densité de courant de 0.7 A.cm^{-2} , ce qui suppose une tension de sortie de 0.7 V . Sachant qu'à 900°C la tension théorique délivrée par une pile basée sur la réaction (3) est de 0.95 V [10] si la conversion du combustible se fait à 100% , il apparaît clairement que la chute ohmique des différents éléments ainsi que les surtensions anodique et cathodique ne doivent pas excéder 0.25 V . Dans ce cas, la résistance surfacique (ASR pour Area Specific Resistivity en anglais) totale de l'empilement cathode – électrolyte – anode ne doit pas excéder $0.35 \Omega.\text{cm}^2$ ($0.25 \text{ V} / 0.7 \text{ A.cm}^{-2}$).

Les mêmes calculs à 700°C montrent que l'ASR recherchée à cette température doit être inférieure à $0.45 \Omega.\text{cm}^2$. Une répartition égale et arbitraire entre les différents composants de la pile [10] implique une ASR de $0.15 \Omega.\text{cm}^2$ pour la cathode, pour l'électrolyte et pour l'anode.

Si on considère un rendement combustible de 85% plus proche de la réalité, à 700°C l'ASR tolérée n'est plus que de $0.1 \Omega.\text{cm}^2$ pour chaque composant.

I-2. LES TECHNOLOGIES, LES APPLICATIONS ET LES PRINCIPAUX DEVELOPPEURS DES SOFC

I-2.1. LES DIFFERENTES TECHNOLOGIES DES SOFC

Les réalisations actuelles de piles SOFC sont basées sur l'emploi de trois technologies différentes :

- une technologie tubulaire (Siemens-Westinghouse)
- une technologie planaire (Ceramic Fuel Cell Technology Ltd (CFCL), Global Thermoelectric Inc., Tokyo Gas)
- une technologie « mixte » planaire – tubulaire (Sulzer-Hexis).

Nous décrirons ces différentes technologies et nous présenterons les différents constructeurs dans le Paragraphe I-2.3.

I-2.2. LES APPLICATIONS DES SOFC

Les applications visées par les développeurs des technologies SOFC sont principalement les gros systèmes stationnaires (échelle du MW), les petits systèmes stationnaires (quelques kW) en cogénération (CHP pour Combined Heat and Power en anglais) et les unités auxiliaires de puissance (APU pour Auxiliary Power Unit en anglais) du secteur automobile.

Une estimation des perspectives de développement de ces applications est donnée à la Figure I-7, d'après une étude réalisée par E. Ivers-Tiffée et ses collaborateurs en 2001[11].

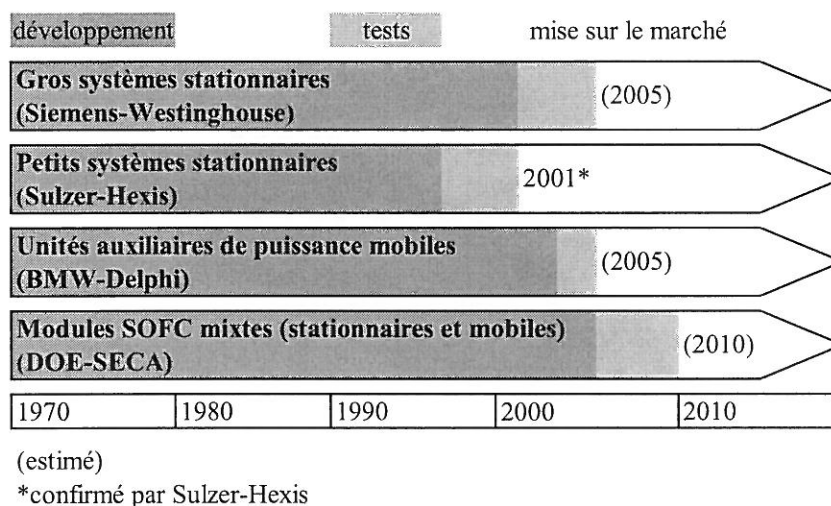


Figure I-7 : Estimation des perspectives de développement de différentes applications des SOFC, d'après [11].

I-2.3. LES PRINCIPAUX DEVELOPPEURS DES SOFC

I-2.2.a) Siemens-Westinghouse

En août 1998, Siemens AG (Allemagne) a acquis la branche « Production d'électricité par énergie fossile », incluant la division SOFC, de Westinghouse Electric Corporation (USA). Ceci a donné naissance à la société Siemens-Westinghouse Power Corporation qui poursuit activement les recherches sur la technologie tubulaire SOFC.

Le cœur de pile de cette technologie tubulaire (Figure I-8) comporte un cylindre poreux de cathode (LSM) de 22 mm de diamètre, 1.5 m de long et 1 mm d'épaisseur, fabriqué par extrusion. Ce tube, fermé à une extrémité, est utilisé comme support. Il est recouvert par une couche de 30 à 40 µm d'électrolyte (YSZ) déposée par électrodéposition en phase vapeur (EVD) puis par une couche poreuse d'anode (Ni-YSZ) déposée par spray. Des bandes de

masquage permettent de réserver un emplacement pour le positionnement des pièces d'interconnexion.

Les tubes sont connectés en batteries (Figure I-9) par des feutres de nickel qui permettent également la contraction et l'expansion des tubes avec la température. L'air circule à l'intérieur des tubes et le combustible à l'extérieur.

Un tube seul (Figure I-10a) délivre une puissance d'environ 110 W. L'assemblage de 24 tubes forme ce que Siemens-Westinghouse appelle un « bundle », d'une puissance totale de 3 kW (Figure I-10b). Dans les modules, les tubes sont orientés verticalement, tel que montré à la Figure I-10c, qui représente un assemblage de 48 « bundles » d'une puissance totale de 100 kW.

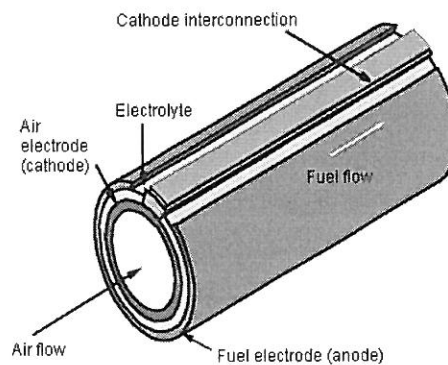


Figure I-8 : Schéma d'un empilement cathode – électrolyte – anode d'une pile tubulaire SOFC Siemens – Westinghouse.

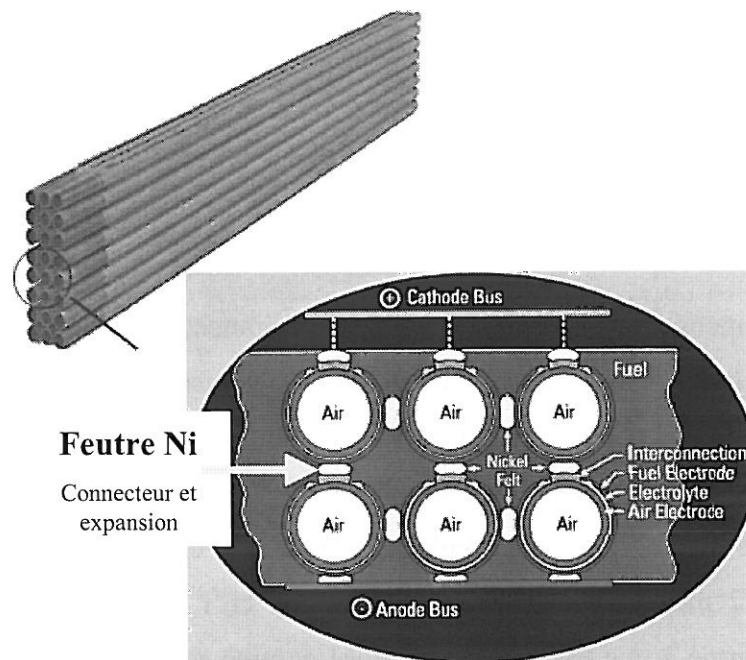


Figure I-9 : Vues globale et en coupe d'une pile SOFC tubulaire Siemens - Westinghouse.

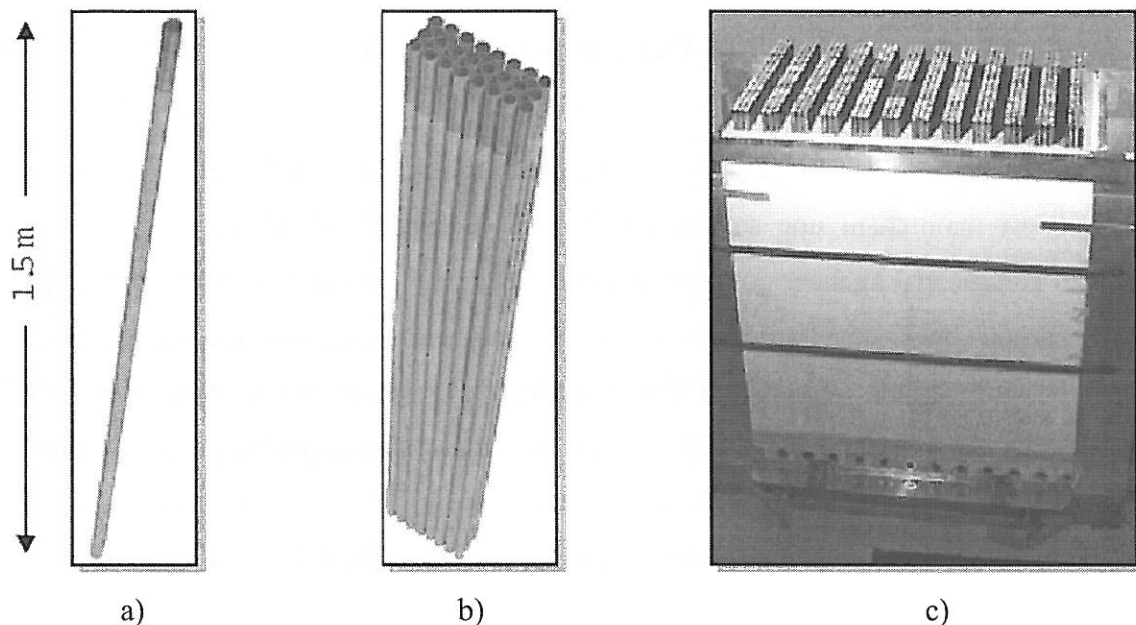


Figure I-10 : a) Tube de 110 W ; b) « Bundle » de 24 tubes, d'une puissance de 3 kW ; c) Module de 100 kW réalisé à partir de 48 « bundles », soit 1152 tubes élémentaires.

Siemens-Westinghouse a prévu de couvrir la gamme de puissance allant de 0.25 à 5 MW à l'aide de deux types de produits : des systèmes SOFC simples fonctionnant à pression atmosphérique et des systèmes hybrides SOFC / turbine à gaz. Dans ces derniers, un compresseur est utilisé afin de pressuriser l'air qui est également préalablement chauffé avant d'entrer dans le module SOFC. Les gaz de sortie de la SOFC, pressurisés, permettent d'entraîner une turbine à gaz qui produit également de l'électricité. Siemens-Westinghouse prévoit des rendements encore plus élevés pour ces systèmes (58 à 60 % pour des unités de 300 kW à 1 MW sous 3 atm et 60 à 70 % pour des unités de 2-3 MW sous 7 atm [12]) puisqu'à la fois la turbine à gaz et le module SOFC produisent de l'énergie utilisant les mêmes sources de combustible et d'air.

Des unités stationnaires de puissances variables fournies par Siemens-Westinghouse sont actuellement en cours de test. Citons notamment un module de 100 kW qui a d'abord fonctionné 16 660 heures à Westervoort aux Pays-Bas puis a été déplacé à Essen en Allemagne et a fonctionné 3700 heures de plus, avec un rendement de 46 % [12].

Siemens-Westinghouse espère pouvoir commercialiser ses produits à partir de 2004-2005, cependant aucune information concernant le prix de commercialisation n'est communiquée sur leur site internet [12].

I-2.3.b) Ceramic Fuel Cell Technology Ltd (CFCL)

CFCL a été créée en 1992 par un consortium entre le secteur public et le secteur privé australien. C'est maintenant une société privée dont le capital est détenu par 7 firmes de production d'énergie et 3 agences gouvernementales. Elle emploie environ 100 personnes [13].

La technologie SOFC développée par CFCL est une technologie planaire, représentée à la Figure I-11. L'empilement est composé d'un électrolyte support de 100 μm d'épaisseur réalisé par coulage en bande, de dimensions 110*90 mm^2 , sur lequel sont déposées par sérigraphie des couches de 60 μm d'épaisseur environ pour constituer l'anode (Ni / 3YSZ) et la cathode (LSM). Les plaques d'interconnexion sont réalisées à base d'acier ferritique d'1 mm d'épaisseur.

CFCL a développé un module-test constitué de 240 couches de 16 cellules élémentaires (3840 cellules au total, Figure I-12) qui affiche une puissance de 25 kW, fonctionnant à 850°C avec du gaz naturel et à pression atmosphérique.

Dès 2003, CFCL a prévu de commercialiser des unités de 25 à 400 kW. Ces unités seraient formées de modules de 40 kW branchés en série ou en parallèle afin de fournir la puissance nécessaire.

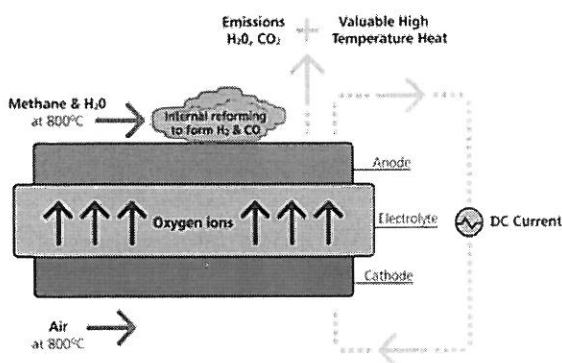


Figure I-11 : Cœur de pile développé par CFCL.



Figure I-12 : Module de 25 kW conçu par CFCL.

I-2.3.c) Global Thermoelectric Inc.

Global Thermoelectric Inc. est une société canadienne fondée en 1975. Le but de sa division « Piles à combustible » créée en 1997 est de développer une technologie SOFC commercialement viable pour les applications résidentielles, industrielles de petite taille et mobiles (APU de véhicules hybrides).

La technologie utilisée par Global Thermoelectric est planaire, mais contrairement à celle de CFCL, elle comporte une anode épaisse (1.5 mm) qui sert de support. L'électrolyte et la cathode mesurent respectivement 10 et 50 μm d'épaisseur. L'anode est réalisée par coulage en bande et les deux autres couches par sérigraphie. La surface des cellules est de $10 \times 10 \text{ cm}^2$, elles sont empilées comme représenté à la Figure I-13.

A l'heure actuelle Global Thermoelectric n'a produit que des prototypes.

En 2001, une réalisation médiatisée a été de fournir les modules pour la réalisation d'une unité APU en collaboration avec Delphi Automotive System et BMW. Cette unité, d'une puissance de 3 à 5 kW et de tension de sortie 42 V, permet d'alimenter des périphériques du véhicule comme la climatisation par exemple.

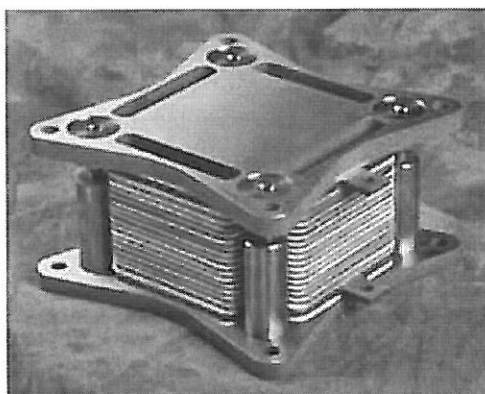


Figure I-13 : Empilement de cellules élémentaires de la société Global Thermoelectric Inc.

I-2.3.d) Tokyo Gas

Cette société de distribution de gaz japonaise a été fondée en 1885 et a commencé la R&D sur les piles à combustible SOFC en 1989 afin de développer une nouvelle utilisation du gaz naturel.

Tokyo Gas développe une technologie planaire proche de celle de CFCL. L'électrolyte de 200 μm d'épaisseur supporte l'anode et la cathode.

En 1998, Tokyo Gas a développé un module formé de 48 cellules élémentaires (Figure I-14) fonctionnant avec du gaz naturel reformé par reformage interne progressif, fonctionnant à 1000°C et générant 1.7 kW. Récemment, la réalisation de cellules d'une densité de puissance de

1 W.cm⁻² a été annoncée par la société. Ces cellules ont été testées 2000 heures sans subir aucune dégradation [14].

Actuellement, Tokyo Gas travaille à la réduction de la température de fonctionnement de ses cellules SOFC. La solution adoptée est un système d'anode supportée comme celui développé par Global Thermoelectric. Récemment, une cellule de performance 0.65 W.cm⁻² fonctionnant à 750°C a été réalisée par cette compagnie [14].

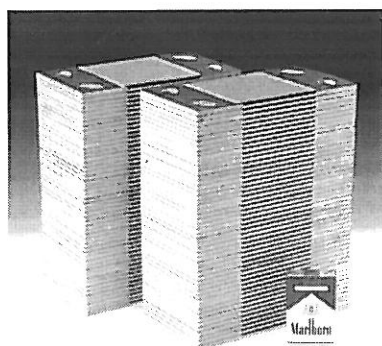


Figure I-14 : Le module de 1.7 kW composé de 48 cellules de Tokyo Gas.

I-2.3.e) Sulzer-Hexis

La société suisse Sulzer-Hexis (55 personnes environ) travaille depuis les années 1980 à la recherche et au développement des piles SOFC. Depuis 1990, Sulzer-Hexis a mis au point une technologie mixte, planaire-tubulaire, décrite à la Figure I-15. De conception planaire (empilements cathode / électrolyte / anode / interconnecteur), l'ensemble est évidé au centre, ce qui permet de faire circuler le gaz naturel. L'air arrive à l'extérieur du tube. Les gaz sont distribués aux électrodes par des canaux sculptés dans les plaques d'interconnexion. Le combustible non utilisé est brûlé en sortie et la chaleur ainsi produite peut être récupérée. Les matériaux utilisés sont les matériaux classiques décrits dans le Paragraphe I-1.3.

Le secteur visé par Sulzer-Hexis est le secteur résidentiel. En effet, après de nombreux tests ayant démontré la fiabilité de la technologie Sulzer-Hexis, des unités d'une puissance de 1 kW électrique et 3 kW thermique (de rendement électrique 25-30 % et de rendement global de l'ordre de 85 %) ont été mises en production (Figure I-16).

Entre 2001 et 2003, plusieurs centaines de ces unités « prototypes » seront vendues à des sociétés distributrices d'électricité en Autriche, Allemagne et Suisse. La commercialisation en série est prévue pour 2003 [15]. Néanmoins aucune indication du coût de telles unités n'a été publiée.

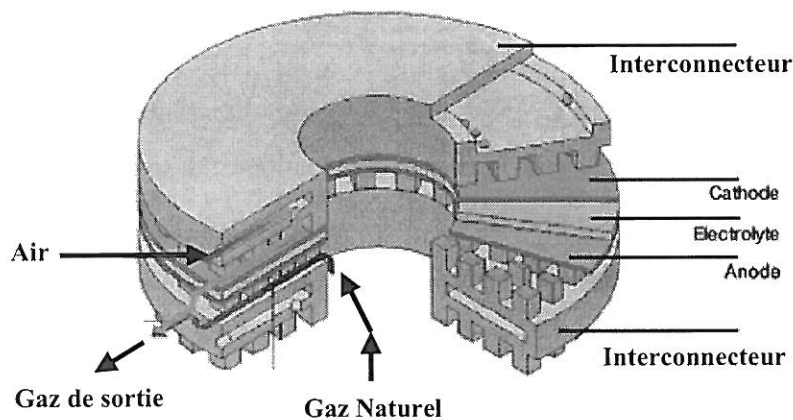


Figure I-15 : Coupe d'un empilement SOFC de conception Sulzer-Hexis.

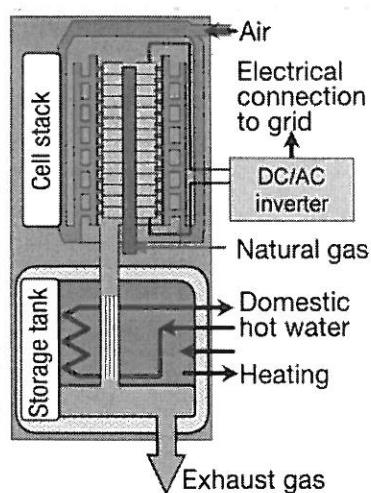


Figure I-16 : Schéma d'une unité de 1 kW électrique et 3 kW thermique de Sulzer-Hexis.

I-2.3.f) Données économiques

Ainsi que mentionné dans les paragraphes précédents, aucune information concernant le coût d'un module SOFC n'est disponible sur les sites internet des principaux développeurs cités.

L'étude réalisée par Elyo, le CEA et le CSTB [4] propose une estimation du coût de production d'un cœur de pile de conception Sulzer-Hexis (Figure I-15), pour trois techniques d'élaboration différentes :

- La compression isostatique à froid couplée à une technique de spray
- Le coulage en bande associé à une technique de spray
- La projection plasma.

Les matériaux utilisés sont les matériaux classiques décrits dans le Paragraphe I.1.3. et la densité de puissance est estimée à 1 W.cm^{-2} .

Le coût du stack a été évalué à 3580 € / kW pour une réalisation par la compression isostatique à froid, à 3380 € / kW par le coulage en bande et à seulement 220 € / kW par la projection plasma. Un autre avantage de cette dernière technique est la possibilité d'obtenir des objets de 120 mm de diamètre, ce qui n'est pas le cas lorsqu'on met en œuvre les deux autres techniques. Cependant, son utilisation implique une large production en série afin d'amortir l'installation spécifique nécessaire.

Le coût de production du système entier, incorporant les auxiliaires et le reformeur, a été estimé à 660 € / kW. Les auteurs de l'étude s'accordent sur le fait que les estimations réalisées sont grossières et que la valeur de 1 k€ / kW semble plausible pour l'horizon 2010.

I-3. LE PROBLEME DES SOFC : LA TEMPERATURE DE FONCTIONNEMENT

Ainsi que mentionné dans le Paragraphe I.1.3.a, l'utilisation de la zircone yttrée comme électrolyte impose un fonctionnement des piles SOFC à des températures élevées, de l'ordre de 900 à 1000°C. A ces températures, des interconnecteurs onéreux à base de chromite de lanthane doivent être utilisés. Des problèmes de vieillissement accéléré des piles surviennent en raison d'une réactivité chimique entre les composants exacerbée par la température (LSM et YSZ se dégradent en 2 phases isolantes, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ et SrZrO_3 [16, 17]), et d'une mauvaise tenue mécanique des matériaux (différence entre les coefficients de dilatation des composants).

Afin de résoudre ces problèmes, une diminution de la température de fonctionnement serait fortement appréciable. Une température de 650 – 700°C semble faire l'unanimité. Elle permet d'utiliser de manière efficace les combustibles classiques et autoriserait d'utiliser des aciers inoxydables comme matériaux d'interconnexion. En revanche, à cette température, d'autres problèmes surgissent et notamment l'accroissement des chutes ohmiques et des surtensions au niveau des divers composants. Ceci est illustré à la Figure I-17 pour une pile réalisée à partir des matériaux classiques Ni / YSZ, YSZ et LSM et pour une densité de courant de 100 mA.cm^{-2} [11].

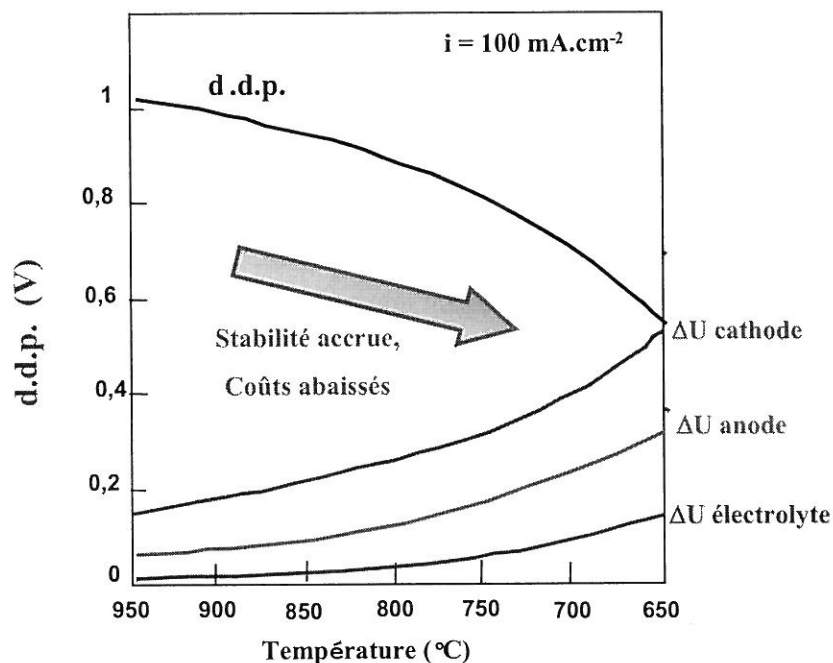


Figure I-17 : Chute de la d.d.p. aux bornes de la pile causée par l'augmentation des chutes ohmiques des composants et la polarisation des électrodes en fonction de la température.

Pour remédier à ce problème, plusieurs solutions sont envisagées :

- i) concernant l'électrolyte, trouver un matériau meilleur conducteur ionique que la zircone à 700°C paraît indispensable. Une solution palliative consiste à diminuer son épaisseur afin de réduire la chute ohmique.
- ii) concernant la cathode, il semble indispensable d'améliorer sinon de trouver de nouveaux matériaux permettant une meilleure cinétique de réduction de l'oxygène à plus basse température.

I-3.1. AMELIORATION DE L'ELECTROLYTE

Outre la zircone yttrée mentionnée précédemment, deux oxydes sont connus pour posséder des conductivités ioniques de l'oxygène importantes et se posent comme successeurs potentiels de YSZ. Il s'agit de la cérine dopée au gadolinium (CGO), de structure fluorine comme la zircone [18, 19], et d'un composé découvert plus récemment, le gallate de lanthane substitué $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM) de structure perovskite [20, 21]. Ces derniers possèdent une conductivité ionique plus importante que celle de la zircone yttrée. Un ordre de grandeur pourrait être gagné par l'utilisation d'un de ces deux matériaux. Cependant, plusieurs obstacles compromettent leur avenir pour une application en tant qu'électrolyte de SOFC.

A faible pression partielle d'oxygène, le cérium Ce^{4+} contenu dans CGO se réduit partiellement en Ce^{3+} , induisant une conductivité électronique qui génère des court-circuits au cœur de la pile. Ce phénomène est négligeable pour des températures inférieures à $600^{\circ}C$, mais engendre une perte de tension de sortie de 20 à 40 % à plus haute température. Une solution envisagée pour pallier ce problème serait d'utiliser un électrolyte multicouche CGO + YSZ ou des composites de CGO et d'YSZ, YSZ formant une barrière de réduction à l'anode.

Par ailleurs, le frein à l'utilisation de LSGM comme électrolyte est essentiellement lié au prix et à la disponibilité du gallium et à une partielle volatilisation de cet élément à haute température.

Des recherches sont en cours afin de trouver d'autres matériaux susceptibles d'être utilisés comme électrolyte, notamment au sein de notre équipe de recherche. La famille des apatites $Me_{10-x}(XO_4)_6O_{2-x}$ (Me = La, Nd, Sm, Gd..., Sr et Ca ; X = Si, P et Ge) est par exemple explorée.

La mise en forme peut également jouer un rôle assez important dans l'optimisation des propriétés des matériaux. Par exemple, il a été montré récemment par H.L. Tuller [22] que l'utilisation de nanopoudres de YSZ (de tailles de 0.01 à 0.2 μm) pouvait améliorer la conductivité ionique d'un ordre de grandeur.

Enfin, une dernière solution consiste à réduire l'épaisseur de l'électrolyte afin de diminuer sa résistance et satisfaire le critère de résistance spécifique (ASR) de $0.15 \Omega.cm^2$ énoncé au Paragraphe I-1.6. La Figure I-18 établie par Steele [23] représente la variation thermique de la conductivité ionique des oxydes YSZ, CGO et LSGM mais également l'épaisseur correspondante satisfaisant le critère ASR. A $700^{\circ}C$, la couche de zircone ne pourrait pas mesurer plus de 15 μm d'épaisseur. Cette température est abaissée à $500^{\circ}C$ pour la cériine ou la perovskite LSGM. Dans ce cas, l'électrolyte ne pourra plus supporter l'empilement. Il faudra utiliser une anode ou une cathode support comme dans la technologie actuellement développée par Global Thermoelectric par exemple (cf. § I-2.3).

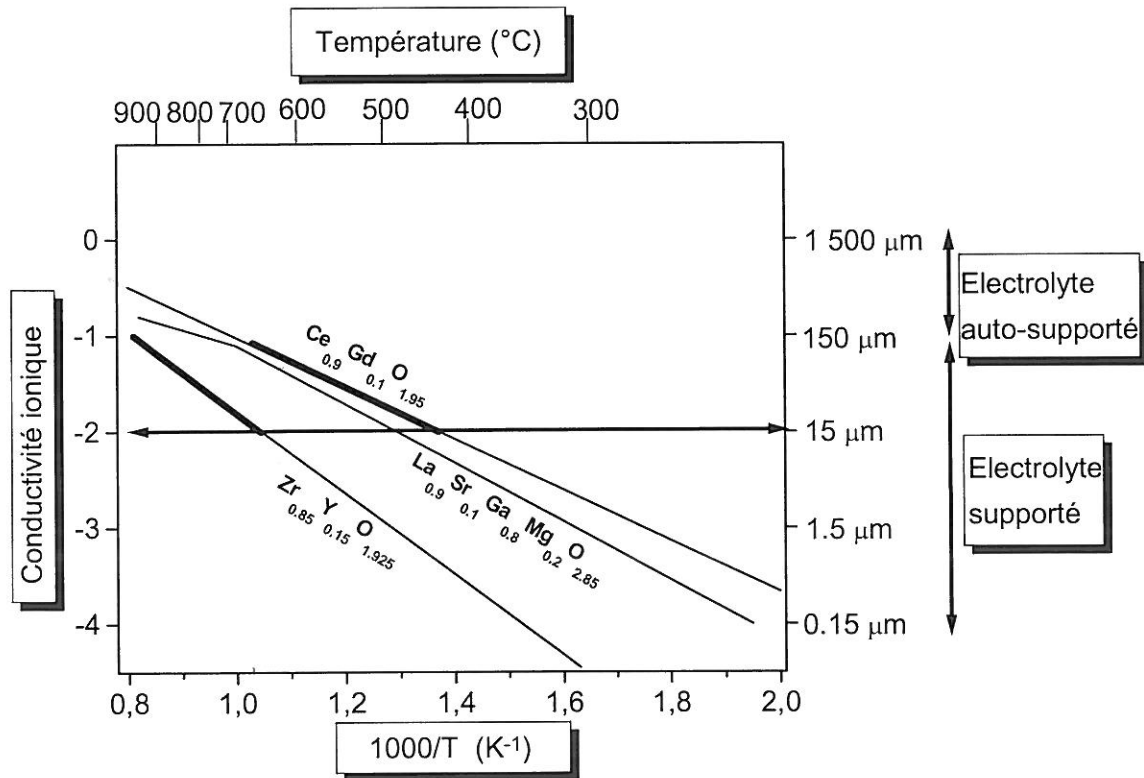


Figure I-18 : Conductivité ionique des oxydes YSZ, CGO et LSGM en fonction de la température et épaisseur correspondante satisfaisant le critère ASR ($0.15 \Omega \cdot \text{cm}^2$) [23].

I-3.2. AMELIORATION DE LA CATHODE

Ainsi que détaillé dans le Paragraphe I-1.2.c, la réduction de l'oxygène qui a lieu au point triple entre la cathode, l'électrolyte et le gaz, est fortement pénalisante d'un point de vue cinétique.

Une amélioration possible consiste à utiliser une cathode conductrice mixte, c'est-à-dire à la fois conductrice électronique et ionique (O^{2-}), permettant de « délocaliser » la réduction de l'oxygène sur toute la surface de la cathode. En effet, les ions O^{2-} formés peuvent ainsi migrer à travers la cathode, appelée ici « double interface » (Figure I-19), jusqu'à l'électrolyte. Cela implique que le matériau de cathode soit, non seulement un bon conducteur électronique, mais aussi un bon conducteur ionique et que, de plus, il possède de bonnes propriétés électrocatalytiques vis-à-vis de la réduction de l'oxygène. Celles-ci sont caractérisées par le coefficient d'échange de surface (k) qui rend compte de la cinétique de cette réaction.

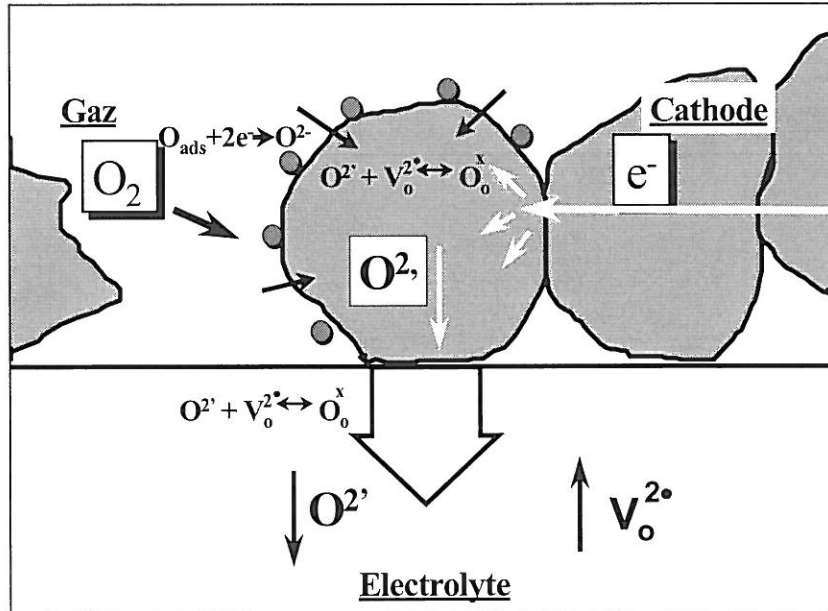


Figure I-19 : Réduction de l'oxygène et migration des ions O^{2-} dans un système électrolyte conducteur ionique / cathode conductrice mixte.

Ainsi un cahier des charges du matériau de cathode conducteur mixte pour une pile SOFC fonctionnant aux alentours de 700°C , peut être défini :

- Conductivité électronique au moins égale à $100 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 700°C .
- Conductivité ionique de l'ordre de celle requise pour l'électrolyte à la même température, environ $10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.
- Réactivité vis-à-vis de l'oxygène importante (réduction de O_2), caractérisée par un coefficient d'échange de surface $k > 10^{-6} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$.
- Stabilité thermique en composition.
- Coefficient de dilatation compatible avec celui de l'électrolyte (entre 10 et $12\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour YSZ et environ $12\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour CGO [24]).

Jusqu'à ces derniers mois, ces propriétés de conduction mixte ont surtout été recherchées dans des oxydes de type perovskite formulés $\text{AMO}_{3-\delta}$ présentant une sous-stoechiométrie en oxygène (δ) qui permet la conduction ionique des ions oxydes via l'existence de lacunes d'oxygène. Nous détaillerons les travaux réalisés dans cette famille de matériaux dans le Chapitre II (§ II-1.1).

Dans ce travail, nous nous proposons d'étudier une autre famille de matériaux, formulés A_2MO_4 (A est une terre rare : La, Pr, Nd..., et M un élément de transition : Fe, Cu, Co, Ni...) dont le type structural est le fluorure K_2NiF_4 (cf. § II-1.2.). Ces oxydes sont généralement

stœchiométriques en oxygène, toutefois, certains d'entre eux acceptent de l'oxygène excédentaire δ et sont alors formulés $A_2MO_{4+\delta}$. Différents indices laissent supposer que ces atomes d'oxygène interstitiel pourraient posséder une grande mobilité (cf. Chapitre II), avec un mécanisme de conduction ionique différent de celui identifié dans les perovskites non-stœchiométriques du type $AMO_{3-\delta}$.

Après avoir synthétisé quelques oxydes, leurs propriétés physico-chimiques (paramètres structuraux, composition en oxygène et son évolution avec la température, coefficient de dilatation) seront déterminées par des méthodes classiques (diffraction des rayons X, analyse chimique, analyse thermo-gravimétrique, dilatométrie) (cf. Chapitre II).

Afin d'étudier les propriétés de conduction mixte et électrocatalytiques, deux techniques ont été utilisées (cf. Chapitre III) : il s'agit de la méthode classique des « quatre points alignés » permettant de mesurer la conductivité électrique totale en fonction de la température et de la méthode d'échange isotopique $^{16}O / ^{18}O$ suivi d'un relevé des profils de diffusion de l'oxygène par SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) qui permet de déterminer le coefficient de diffusion de l'oxygène D^* et le coefficient d'échange de surface k , puis d'en déduire la conductivité ionique σ_i .

Des mesures de résistance de polarisation ont également été réalisées sur des demi-piles cathode poreuse / électrolyte dense / cathode poreuse par impédance complexe afin de déterminer les performances électrochimiques de ces matériaux de cathode (cf. Chapitre IV).

Enfin, leur réactivité vis-à-vis des électrolytes YSZ et CGO a été examinée (cf. Chapitre V).

I-3.3. LES PARTENAIRES NATIONAUX DE LA RECHERCHE SUR LES PILES SOFC MOYENNE TEMPERATURE

Les études présentées dans ce mémoire ont été réalisées à l'aide d'une bourse cofinancée par l'ADEME (Agence pour l'Environnement et la Maîtrise de l'Energie) et par EDF, mais aussi dans un cadre plus général de deux réseaux créés récemment : le réseau national « Piles à Combustible et Energies Nouvelles » (PACo) et le Groupement de Recherches ITSOF700.

En France, les piles SOFC sont encore au stade de la recherche fondamentale et comme nous l'avons vu dans le paragraphe I-2, aucune société française ne développe à l'heure actuelle de prototype. Néanmoins, un effort de regroupement entre certains industriels et des laboratoires de recherche du C.N.R.S. a été réalisé récemment au sein de ces deux réseaux.

I-3.3.a) Le réseau PACo

Ce réseau a été créé en juin 1999 en vue de favoriser, dans le domaine des piles à combustible, le couplage entre la recherche publique et la recherche industrielle. Sa mission est de travailler à la préparation d'une technologie « pile à combustible » française commercialement viable [25].

Dans le domaine des SOFC, trois projets ont été soutenus. Deux d'entre eux concernent la mise au point d'une nouvelle génération de pile à combustible à oxydes intégrant un reformage interne progressif et l'étude et la réalisation par coulage en bande et co-frittage de cathodes en manganite de lanthane pour piles à combustible à électrolyte solide.

Notre équipe de recherche fait partie du troisième projet dont le but est la réalisation d'une cellule complète (avec plaques bipolaires) d'une pile à combustible SOFC fonctionnant à basse température entre 700 et 800°C utilisant des méthodes de fabrication de faible coût. Les autres partenaires sont EDF (coordinateur du projet), le CEA (Commissariat à l'Energie Atomique), Rhodia Terres Rares, le Laboratoire de Recherche sur la Réactivité des Solides (LRRS, Dijon), le Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques et Energétiques (LCMIE, Toulouse) et le Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-Chimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI, Grenoble).

Au sein de ce projet, notre équipe de recherche s'intéresse à l'étude, la conception et la caractérisation des matériaux d'électrolyte et de cathode.

I-3.3.b) Le Groupement de Recherches ITSOFC700

Initié par notre équipe de recherche, ce GDR fédère 25 équipes de recherche et 4 industriels travaillant dans le domaine des piles à combustible SOFC autour de la thématique « SOFC fonctionnant à température intermédiaire » (typiquement 700 °C) [26].

REFERENCES

- [1] W.R. Grove, *Philosophical Magazine and Journal of Science*, **S3 Vol.15 (96)**, (1839).
- [2] W.R. Grove, *Philosophical Magazine and Journal of Science*. **S3 Vol.21 (140)**, (1842).
- [3] T. Mahé, *Industrie et Techniques*, **777**, 39 (1997).
- [4] Elyo, CEA et CSTB, *Rapport EASYPAC, Evaluation et analyse technico-économique des systèmes piles à combustible*, (2001).
- [5] R. Stevens, *An introduction to zirconia*, Magnesium Elektron, London (1986).
- [6] E.C. Subbarao et H.S. Maiti, *Solid State Ionics*, **11**, 317 (1984).
- [7] F.A. Kröger et H.J. Vink, *Solid State Physics*, F.Seitz & D. Turnbull Ed., Academic Press, 307 (1956).
- [8] P. Fabry, M. Kleitz et C. Desportes, *J. Solid State Chem.*, **5**, 1 (1972).
- [9] T.R. Armstrong, J.S. Hardy, S.P. Simner et J.W. Stevenson, *Proc. 6th Int. SOFC Forum*, Pennington, 706 (1999).
- [10] B.C.H. Steele, *Solid State Ionics 10*, Singapore (1995).
- [11] E. Ivers-Tiffée, A. Weber et D. Herbstritt, *J. Eur. Ceramic Soc.*, **21**, 1805 (2001).
- [12] <http://www.pg.siemens.com/en/fuelcells/>
- [13] K. Foger et B. Godfrey, *Proc. Fuel Cell 2000 Forum*, p. 185, Lucerne (2000).
- [14] http://www.tokyo-gas.co.jp/techno/stp/e_txt/19e.htm
- [15] http://www.sulzer.com/com/ProductsAndServices/IndustrialTechnology/Services/Hexis/product_list.html
- [16] D. Kuscer, J. Holc, M. Hrovat, S. Bernik, Z. Samardzija et D. Kolar, *Solid State Ionics*, **78**, 79 (1995).
- [17] Y.C. Hsiao et J.R. Selman, *Solid State Ionics*, **98**, 33 (1997).
- [18] H.L. Tuller et A.S. Nowick, *J. Electrom. Spc.*, **122**, 255 (1975).
- [19] K. Zheng, B.C.H. Steele, M. Sahibzada et I.S. Metcalfe, *Solid State Ionics*, **86-88**, 1241 (1996).
- [20] T. Ishihara, H. Matsuda et Y. Takita, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 3801 (1994).
- [21] M. Feng et J.B. Goodenough, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **31**, 663 (1994).
- [22] H.L. Tuller, *Solid State Ionics*, **131**, 143 (2000).
- [23] B.C.H. Steele, *Proc. 1st Eur. SOFC Forum*, Baden (1994).

[24] K. Kordesch et G. Simader, *Fuel Cells and their applications*, Weinheim, Cambridge, VCH (1996).

[25] <http://www.reseapaco.org/>

[26] <http://www.gdr-itsofc.u-bordeaux.fr/>

Chapitre II
Les matériaux $A_2MO_{4+\delta}$
Préparation et caractérisations électrochimiques

CHAPITRE II :

LES MATERIAUX $A_2MO_{4+\delta}$ - PREPARATION ET CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES

II-1. CHOIX DE LA STRUCTURE ET DES MATERIAUX

II-1.1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES MATERIAUX DE CATHODE DE STRUCTURE PEROVSKITE

Au cours des dix dernières années, de nombreux matériaux ont été étudiés en vue d'une utilisation comme cathodes de piles SOFC et notamment pour un fonctionnement à moyenne température (700°C). La majeure partie de ces études s'est focalisée sur les oxydes à structure perovskite AMO_3 .

Cette structure ayant été largement décrite dans la littérature, nous la rappelons brièvement ci-après. Elle est constituée d'octaèdres MO_6 (M est généralement un élément de transition) liés par leurs sommets dans les trois directions de l'espace. L'élément A, qui est un cation de taille élevée comme une terre rare par exemple, est en coordinence cuboctaédrique (12 atomes d'oxygène voisins) et se situe au centre de ce réseau d'octaèdres (Figure II-1).

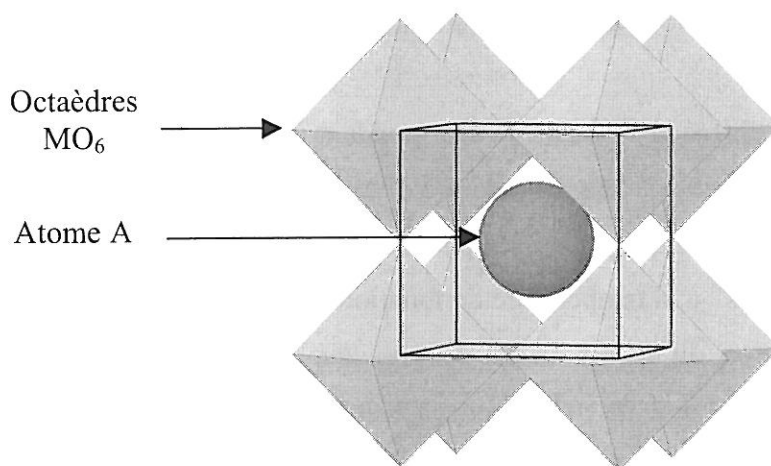


Figure II-1 : Structure cristalline de la perovskite AMO_3 .

Cette structure peut accepter aussi bien des lacunes anioniques que cationiques. Le site A peut être partiellement déficitaire comme par exemple dans les bronzes de tungstène (Na_xWO_3 [1]). Les lacunes sur le site M sont au contraire extrêmement rares ; elles existent notamment dans le composé $LaMnO_3$, que l'on formule abusivement $LaMnO_{3+\delta}$ mais qui s'écrit plus justement $La_{1-y}Mn_{1-y}O_3$ [2].

Concernant les lacunes d'oxygène dans les phases $AMO_{3-\delta}$, le taux δ peut varier dans une très large gamme de valeurs allant jusqu'à $\delta = 1$ (AMo_2 , par exemple $YBa_2Cu_3O_6$, [3]). Pour des valeurs de δ inférieures à 0.15, on considère que les lacunes sont statistiquement réparties et donc non ordonnées. La présence de lacunes d'oxygène en faible quantité peut conférer une conductivité ionique aux composés, et ceci grâce à la migration de l'oxygène au sein du réseau lacunaire. Dans certains composés, la valence mixte induite sur le métal M permet également de générer une conductivité électronique.

Les études réalisées jusqu'à présent ont montré que les meilleurs oxydes de structure perovskite pour l'application cathode de piles SOFC appartiennent principalement à deux familles : les composés à base de cobalt, dont les plus connus sont $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ (LSC), et ceux à base de manganèse, comme $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (LSM). Les compositions les plus intéressantes appartenant à ces deux familles sont données dans le Tableau II-1 avec leurs abréviations usuelles. Dans ce tableau sont également reportées les valeurs de leur conductivité électronique σ_e à 900°C. On remarque que celles-ci sont dans tous les cas supérieures à 100 S.cm^{-1} , valeur requise par le cahier des charges (§ I-3.2.).

Ainsi que mentionné dans le Chapitre I (§ I-3.2), les caractéristiques importantes que doit présenter un bon matériau de cathode, outre une conductivité électronique suffisamment élevée, sont :

- Une conductivité ionique élevée ($10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$) correspondant à un coefficient de diffusion de l'oxygène D^* de l'ordre de $10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ à la température d'utilisation.
- Une bonne activité électrocatalytique quantifiée par le coefficient d'échange de surface k . Des valeurs supérieures à $10^{-6} \text{ cm.s}^{-1}$ à la température de fonctionnement sont souhaitées.
- Un coefficient de dilatation du même ordre de grandeur que celui des électrolytes classiques ($\approx 10,5.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour YSZ et $\approx 12.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour CGO [4]).
- Une grande stabilité chimique vis-à-vis de ces mêmes électrolytes.

Sur la base de ces quatre critères, nous avons résumé dans les Tableaux II-2 et II-3 les données relatives aux perovskites à base de cobalt (et $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Ni_{0.2}O_{3-\delta}$) et à base de manganèse respectivement.

Composés	$La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$	$Gd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ $x = 0 - 0.7$	$Sm_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ $x = 0 - 0.9$	$Dy_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ $x = 0.7 - 0.9$
Abréviations	LSC	GSC	SSC	DSC
σ_e à 900°C (S.cm ⁻¹)	500 - 1500 [5]	≈ 100 (x ≠ 0.1) ≈ 50 (x = 0.1) [6]	100 - 500 [7]	100 - 300 [7]

Composés	$La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$	$La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Ni_{0.2}O_{3-\delta}$
Abréviations	LSFC	LSFN
σ_e à 900°C (S.cm ⁻¹)	≈ 200 [8]	≈ 300 [8]

Composés	$La_{1-x}Sr_xMnO_3$	$Pr_{1-x}Sr_xMnO_3$	$Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$
Abréviations	LSM	PSM	NSM
σ_e à 900°C (S.cm ⁻¹)	≈ 200 [9]	≈ 200 [10]	≈ 200 [10]

Tableau II-1 : Liste des composés de structure perovskite, leurs abrégations et leurs conductivités électroniques σ_e à 900°C.

Composés	D^* à 900°C (cm ² .s ⁻¹)	k à 900°C (cm.s ⁻¹)	α (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	Réactivité avec YSZ
LSC	10 ⁻⁹ (x = 0.1 [11]) 3.10 ⁻⁶ (x = 0.7 [12])	10 ⁻⁶ (x = 0.1 [11]) 2.10 ⁻⁵ (x = 0.7 [12])	18 - 26 [13]	Non à 800°C (96 h*) Oui à T ≥ 850°C [6]
GSC	NC	NC	NC	Non à 800°C (96 h*) Oui à T ≥ 850°C sauf x = 0 [6]
SSC	NC	NC	19 - 24 [7]	Non à 800°C (96 h*) Oui à T ≥ 900°C sauf x = 0 [7]
DSC	NC	NC	17 - 22 [7]	Non à 800°C (96 h*) Oui à T ≥ 900°C [7]
LSFC	5.10 ⁻⁷ [8]	7.10 ⁻⁷ [8]	16 [8]	Oui à 1100°C (120h*) [14]
LSFN	5.10 ⁻⁸ [8]	7.10 ⁻⁷ [8]	14 [8]	NC

Tableau II-2 : Caractéristiques des composés de structure perovskite à base de cobalt et de LSFN ($La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Ni_{0.2}O_{3-\delta}$), (NC : non connu ; * : durée de mise en contact des deux oxydes).

Composés	D^* à 900°C ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)	k à 900°C ($\text{cm}.\text{s}^{-1}$)	α (10^{-6} K^{-1})	Réactivité avec YSZ
LSM	10^{-13} ($x = 0.2$ [15])	5.10^{-8} ($x = 0.2$ [15])	10 – 12 [10]	Non à 1000°C (100h*) pour $x = 0.3 - 0.4$ [10]
PSM	NC	NC	9.5 – 12 [10]	Non à 1000°C (100h*) pour $x = 0.2 - 0.4$ [10]
NSM	NC	NC	9.5 – 12 [10]	Non à 1000°C (100h*) pour $x = 0.1 - 0.4$ [10]

Tableau II-3 : Caractéristiques des composés de structure perovskite à base de manganèse (NC : non connu ; * : durée de mise en contact des deux oxydes).

➤ Les LSC possèdent d'excellentes propriétés électrocatalytiques et sont d'excellents conducteurs ioniques, notamment lorsqu'ils contiennent beaucoup de strontium. Malheureusement, ils possèdent un fort coefficient de dilatation et ont tendance à réagir avec la zircone yttrée. Néanmoins ces matériaux sont toujours étudiés car ils sont très performants associés à la cérine dopée au gadolinium ou au samarium [16].

➤ Deux types de substitutions ont été tentées dans ces matériaux : (i) remplacer le lanthane par des terres rares de plus faible rayon ionique comme le gadolinium, le samarium ou le dysprosium afin de les rendre plus stables que LSC, (ii) substituer le cobalt par d'autres métaux de transition comme le fer par exemple, afin surtout de diminuer le coefficient de dilatation mais aussi d'améliorer encore les propriétés de conductivité ionique.

➤ Les GSC, SSC et DSC s'avèrent finalement n'être pas plus stables que les LSC à l'exception de $\text{GdCoO}_{3-\delta}$ et $\text{SmCoO}_{3-\delta}$. De plus leurs coefficients de dilatation restent trop élevés par rapport à ceux des électrolytes.

➤ L'une des compositions les plus optimisées dans le système Fe-Co est $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSFC). Ce composé a été largement étudié [8, 17, 18, 19] ; il possède de bonnes propriétés de conductivité mixte et électrocatalytiques ainsi qu'un coefficient de dilatation plus faible que celui des LSC, mais qui reste trop élevé par rapport à ceux des électrolytes.

➤ Par analogie avec LSFC, le matériau homologue au nickel $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSFN) a été étudié à l'Institut par J.N. Audinot [8] ; il présente comme LSFC de bonnes performances diffusionnelles et électrocatalytiques, mais avec un coefficient de dilatation moins élevé donc plus proche de ceux des électrolytes classiques. Il est donc une bonne alternative aux composés à base de cobalt, s'il s'avère être stable vis-à-vis des électrolytes.

➤ Au contraire des LSC, les LSM sont de mauvais conducteurs ioniques et leurs coefficients k sont moins élevés que ceux des composés contenant du cobalt. En revanche, ils ont l'avantage de posséder des coefficients de dilatation en très bon accord avec ceux des électrolytes. De plus, certaines compositions sont assez stables vis-à-vis de la zircone et il a même été montré qu'un déficit en cation A permettait de réduire fortement les réactions chimiques avec YSZ [20].

➤ Un autre moyen de diminuer la réactivité avec la zircone est d'utiliser d'autres terres rares de rayon ionique plus faible comme le praséodyme ou le néodyme. Certains composés des solutions solides $Ln_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($Ln = Pr, Nd$) réagissent moins avec YSZ que les LSM tout en gardant des coefficients de dilatation appropriés.

La conclusion de cette étude bibliographique est qu'à l'heure actuelle, aucun matériau de la famille des perovskites ne répond complètement au cahier des charges. De plus, il semble qu'aucun de ces matériaux ne pourrait convenir pour des piles dont la température de fonctionnement serait abaissée à 700°C.

Par ailleurs, J.N. Audinot [8] a proposé une corrélation entre la valeur du coefficient de diffusion de l'oxygène D^* à 900°C (proportionnel à la conductivité ionique) – pour certains des matériaux cités précédemment et d'autres purement conducteurs ioniques – et le paramètre réduit a_c de la maille de la perovskite, qui est directement lié à la compacité du réseau et à la distance cation-oxygène (Figure II-2).

Pour les conducteurs purement ioniques, la courbe passe par un maximum pour un paramètre a_c de l'ordre de 3.92 Å. La diffusion de l'oxygène semble facilitée dans une maille de grand volume jusqu'à une valeur limite au-delà de laquelle ce paramètre devient défavorable. L'ion O^{2-} , de rayon ionique 1.40 Å, est un ion de grand volume nécessitant un large chemin de diffusion. On comprend donc aisément que l'accroissement de la taille de la maille cristallographique soit un facteur plus favorable. En revanche une maille trop grande conduit à des distances de sauts trop importantes.

Pour les conducteurs mixtes, le maximum est atteint pour des mailles plus petites, de paramètre a_c de l'ordre de 3.85 Å. D^* diminue rapidement lorsque le volume de la maille augmente. Ce résultat a été interprété par la mise en jeu d'une espèce diffusante différente et plus petite, O^- . Celle-ci proviendrait d'une réaction de transfert de charges entre l'ion 3d présent dans la structure et l'oxygène O^{2-} , rendue possible par la proximité des niveaux des orbitales $3d_\sigma$ du cation et $2p$ de l'oxygène.

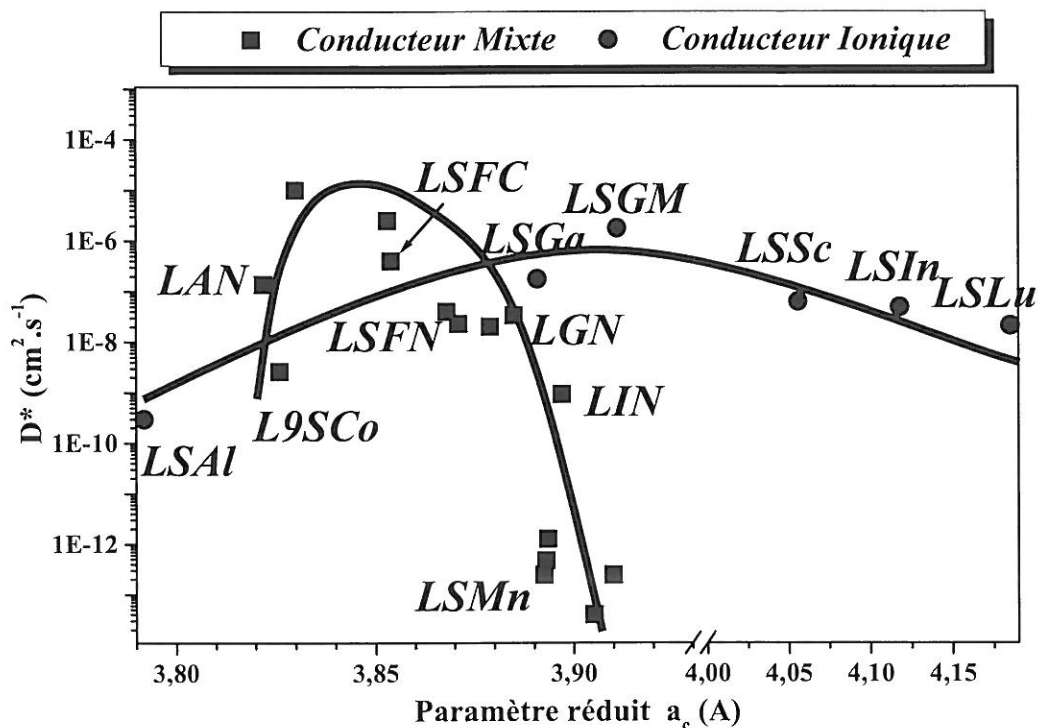


Figure II-2 : Variation du coefficient de diffusion D^* à 900°C en fonction du paramètre réduit a_c dans les oxydes conducteurs mixtes LSC, LSFC, LSFN, $LaGa_{0.5}Ni_{0.5}O_{3-\delta}$ (LGN5) et $LaGa_{0.8}Ni_{0.2}O_{3-\delta}$ (LGN2), $LaGa_{0.5}Al_{0.5}O_{3-\delta}$ (LAN), $LaIn_{0.5}Ni_{0.5}O_{3-\delta}$ (LIN) et LSM, et dans les oxydes conducteurs ioniques $La_{0.9}Sr_{0.1}M^{III}O_{2.95}$ ($M^{III} = Al, Ga, Sc, In, Lu$) et $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85}$ (LSGM).

La conclusion de cette étude est qu'un maximum semble avoir été atteint en ce qui concerne les propriétés de conductivité ionique dans la famille des oxydes de structure perovskite conducteurs mixtes.

Il nous a donc paru judicieux de chercher une nouvelle famille de matériaux pouvant convenir pour l'application visée et étant de ce fait susceptible de remplir le cahier des charges énoncé au paragraphe I-3.2. Rappelons que l'un des critères est une conductivité ionique par ions O^{2-} élevée à 700°C. Dans les oxydes, la migration des ions O^{2-} est liée à la présence de défauts structuraux. Ceux-ci peuvent être de deux types : *i*) lacunes d'oxygène comme dans le cas des perovskites précédentes sous-stoechiométriques en oxygène ou *ii*) atomes d'oxygène interstitiel associés à une sur-stoechiométrie en oxygène, comme par exemple dans le cas de quelques oxydes de type K_2NiF_4 . A l'Institut, le groupe PCOC a depuis de nombreuses années étudié des oxydes ayant cette structure, comme par exemple $La_2CuO_{4+\delta}$ ou $La_2NiO_{4+\delta}$. Nous avons donc choisi d'étudier des composés appartenant à cette famille dont nous décrivons le type structural dans le paragraphe II-1.2.a. Les compositions choisies sont énoncées et justifiées dans le paragraphe II-1.2.b.

II-1.2. LES OXYDES $A_2MO_{4+\delta}$

II-1.2.a) Aspects structuraux

Les oxydes formulés A_2MO_4 peuvent cristalliser dans plusieurs types structuraux selon les tailles respectives des cations A et M. Nous décrivons ici le type structural K_2NiF_4 qui concerne les oxydes que nous avons étudiés.

Une description simple consiste à dire que cette structure est formée d'une succession de plans d'octaèdres MO_6 de type perovskite décalés les uns par rapport aux autres de $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, de telle sorte qu'ils apparaissent liés entre eux par un feuillet AO de type NaCl (Figure II-3a). Ceci permet de comprendre pourquoi ces composés sont considérés comme le terme $n = 1$ de la famille des phases de Ruddlesden-Popper $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ [21], décrites comme des intercroissances entre des feuillets de type perovskite ($n = \infty$) et un feuillet AO de type NaCl ($n = 0$).

En fait, les atomes d'oxygène apicaux sont éloignés du plan équatorial. Lorsque cet éloignement est important, comme par exemple par effet Jahn-Teller, une représentation plus exacte de la structure peut être faite en considérant que le métal M est en coordinence plan-carré. La structure peut alors être décrite comme une succession de feuillets de plans carrés MO_2 et de couches A_2O_2 type NaCl, tel que représenté à la Figure II-3b.

La stabilité de cette structure peut être appréhendée par le facteur de tolérance de Goldschmidt (t) défini à l'origine pour les composés de type perovskite [22] :

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

où r_A , r_M et r_O représentent respectivement les rayons ioniques du cation A en coordinence 9, du cation M en coordinence 6 et de l'anion O^{2-} qui est de 1.40 Å d'après les tables de Shannon et Prewitt [23].

Ce facteur traduit l'écart à la symétrie idéale quadratique. Selon sa valeur, on peut prédire les domaines de stabilité de la structure et les distorsions susceptibles d'apparaître (Tableau II-4) :

➤ Pour des valeurs proches de 1, la structure est non distordue de symétrie quadratique $I4/mmm$ (type T).

➤ Lorsque $0.87 < t < 1$, la structure subit une distorsion orthorhombique, le volume de la maille élémentaire devenant double par rapport à celui de la maille quadratique (type T/O, Figure II-4).

➤ Lorsque $t < 0.87$, les composés ne cristallisent plus dans la structure T/O mais dans une structure type T' dans laquelle les ions O^{2-} apicaux de l'octaèdre MO_6 sont déplacés au centre des tétraèdres formés par les ions A^{3+} au sein des couches A_2O_2 . Le cation de transition M est alors en coordination plan carré et les couches A_2O_2 sont de type fluorine et non plus NaCl. C'est par exemple le cas de Nd_2CuO_4 [24].

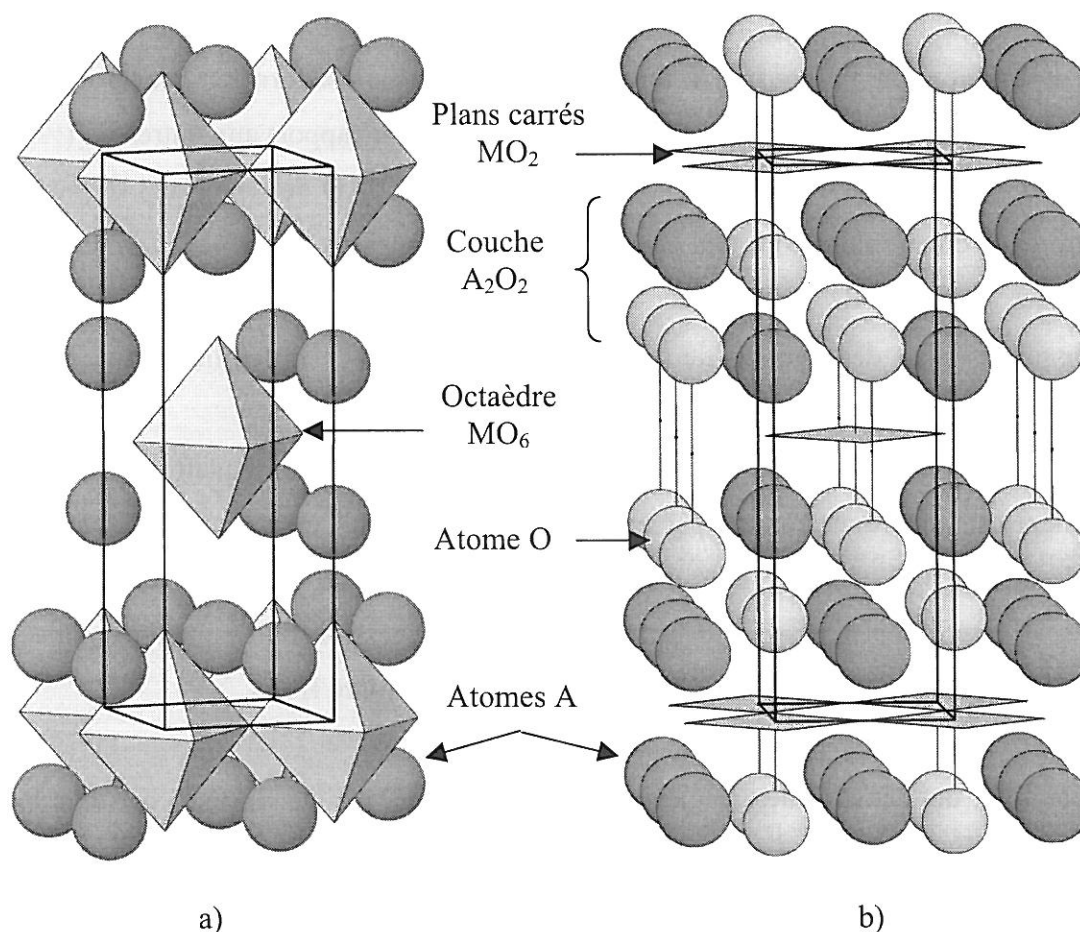


Figure II-3 : Structure A_2MO_4 quadratique idéale de type T (groupe d'espace $I4/mmm$).

Structure	T/O						T'
Composition	$LaSrFeO_4$	$LaSrNiO_4$	La_2NiO_4	La_2CuO_4	Pr_2NiO_4	Nd_2NiO_4	Nd_2CuO_4
Facteur t	0,92	0,94	0,87	0,86	0,86	0,84	0,83

Tableau II-4 : Facteurs de tolérance t calculés pour divers oxydes de structure type T/O et T'.

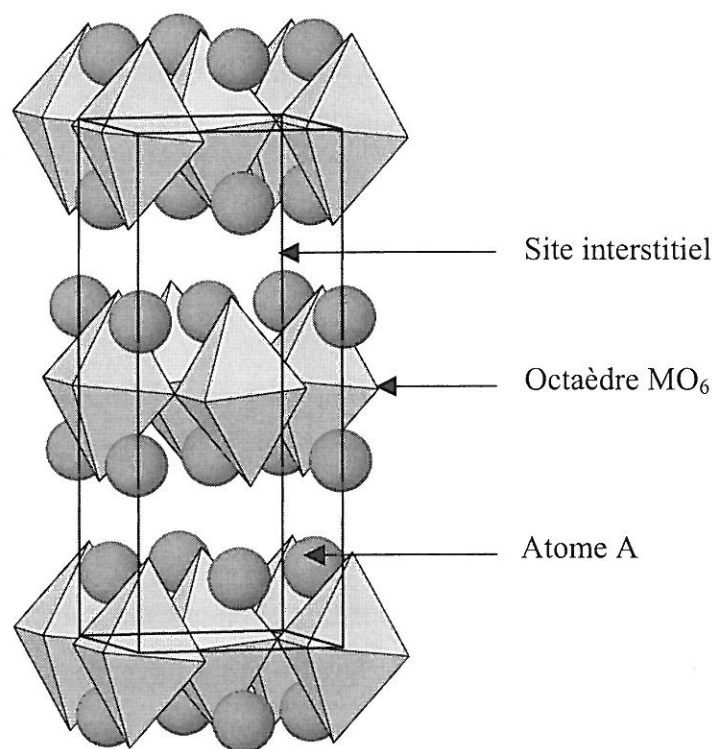


Figure II-4 : Structure A_2MO_4 distordue, de symétrie orthorhombique, de type T/O.

Comme le montre le Tableau II-4, les composés Ln_2MO_4 ($Ln = La, Pr, Nd$ et $M = Ni, Cu$) ont un facteur de tolérance proche de la limite théorique $t = 0.87$, du fait de la faible taille des terres rares Ln^{3+} et du grand rayon ionique des métaux M^{2+} . La couche A_2O_2 est donc en extension alors que le feuillet MO_2 est en compression par rapport à la structure quadratique idéale. Pour relâcher ces contraintes structurales, plusieurs solutions sont naturellement adoptées par les composés :

➤ La première consiste en un plissement du plan MO_2 , les octaèdres basculent coopérativement autour de l'axe a et la symétrie devient orthorhombique dite T/O de groupe d'espace $Bmab$ (cas de La_2CuO_4 par exemple, Figure II-4).

➤ La deuxième solution est l'insertion d'atomes d'oxygène supplémentaires dans les plans A_2O_2 (en position $(0.25, 0.25, z \approx 0.25)$ dans la maille T/O), ce qui a pour effet d'allonger les liaisons $Ln-O$ et ainsi relâcher les contraintes. Simultanément, la sur-stœchiométrie en oxygène provoque l'oxydation partielle de M^{2+} en M^{3+} dans les plans MO_2 , ce qui a également pour conséquence de diminuer les contraintes par relâchement de la contraction des plans MO_2 . C'est la raison pour laquelle certains composés Ln_2MO_4 préparés à l'air sont en fait sur-stœchiométriques en oxygène et donc formulés $Ln_2MO_{4+\delta}$.

Dans le cas de $La_2NiO_{4+\delta}$, la structure est intermédiaire entre les types T/O (orthorhombique Bmab) et T (quadratique I4/mmm). La symétrie demeure orthorhombique de groupe d'espace Fmmm. Les octaèdres ne sont pas basculés et les paramètres a et b sont assez proches.

II-1.2.b) Atouts des oxydes $A_2MO_{4+\delta}$ et choix des compositions

Les atouts des composés $A_2MO_{4+\delta}$ à mettre en valeur pour en justifier l'étude dans le cadre de ce travail sont notamment liés à leur structure elle-même. En effet, l'utilisation de cations A et M de différentes tailles induit des distorsions plus ou moins importantes au sein de la structure et donc une insertion naturelle d'oxygène interstitiel en concentration variable. En d'autres termes, faire varier la composition chimique des composés va permettre de faire varier la sur-stoechiométrie en oxygène δ . Les atomes d'oxygène supplémentaires, en faible nombre par rapport au nombre de sites interstitiels disponibles (2 par maille), se trouvent alors dans un réseau très dilué et on peut supposer que cette situation favorise leur migration. Ceci est étayé par plusieurs indices montrant que la migration de l'oxygène aurait facilement lieu dans ces composés :

- Les atomes d'oxygène interstitiel sont facilement échangés avec la phase gazeuse, de manière réversible et dès les faibles températures (400°C environ) [25].
- Il a été montré, notamment au sein de notre groupe de recherche, que de l'oxygène supplémentaire pouvait être intercalé dans ce réseau par oxydation électrochimique en milieu basique, et ce à *température ambiante*. Les taux d'oxygène additionnel δ ont été portés par exemple à $\delta = 0.10$ dans $La_2CuO_{4+\delta}$ [26] et $\delta = 0.25$ dans $La_2NiO_{4+\delta}$ [27].
- Enfin, la valence mixte M^{2+} / M^{3+} présente dans les composés $A_2MO_{4+\delta}$ laisse espérer des propriétés électroniques permettant d'atteindre le but recherché (100 S.cm^{-1} à 700°C).

Nickelates $Ln_2NiO_{4+\delta}$ ($Ln = La, Pr, Nd$) et cuprate $La_2CuO_{4+\delta}$

Nous avons choisi dans un premier temps de préparer et d'étudier les nickelates de terre rare $Ln_2NiO_{4+\delta}$ ($Ln = La, Pr, Nd$) et le cuprate $La_2CuO_{4+\delta}$, car ceux-ci sont bien connus de notre groupe de recherche depuis de nombreuses années. Les trois nickelates ont par ailleurs fait l'objet de nombreux travaux visant essentiellement à déterminer leurs propriétés structurales, électriques et magnétiques [28, 29, 30, 31, 32]. Des taux de sur-stœchiométrie δ élevés, de

l'ordre de 0.16 pour $La_2NiO_{4+\delta}$ [25, 33], 0.22 pour $Pr_2NiO_{4+\delta}$ [34, 35] et 0.28 pour $Nd_2NiO_{4+\delta}$ [36], ont été reportés.

Parallèlement à nos travaux, l'équipe de J.A. Kilner de l'Imperial College a déterminé les coefficients de diffusion de l'oxygène D^* et d'échange de surface k de $La_2NiO_{4+\delta}$ [37, 38]. En 1999, deux équipes biélorusses ont également mesuré le flux d'oxygène traversant des céramiques de cette composition par la méthode dite du flux de semi-perméabilité [39, 40]. Jusqu'à présent, à notre connaissance, les deux autres nickelates ($Pr_2NiO_{4+\delta}$ et $Nd_2NiO_{4+\delta}$) n'ont jamais fait l'objet d'études de propriétés de transport ionique et électrocatalytiques. Nous comparerons les résultats publiés sur $La_2NiO_{4+\delta}$ avec nos propres résultats dans le Chapitre III.

Le cuprate $La_2CuO_{4+\delta}$ a quant à lui été largement étudié, que ce soit pour ses propriétés structurales et magnétiques ou en raison de ses propriétés supraconductrices à basse température ($T_c \approx 40$ K). De nombreuses références concernant l'étude de ce matériau existent dans la littérature. Le point important par rapport à notre étude est que ce composé se caractérise par une sur-stoechiométrie δ faible, de l'ordre de 0.01, dans les conditions de préparation de ce travail [41]. Concernant la diffusion de l'oxygène dans cette phase, les seules expériences ont été réalisées par échange isotopique et SIMS par Opila et coll. [42].

Solution solide $La_2Ni_{1-z}Cu_zO_{4+\delta}$

Nous avons ensuite cherché à préparer des matériaux possédant des taux d'oxygène interstitiel δ intermédiaires entre ceux des nickelates et celui de $La_2CuO_{4+\delta}$. Ceci a été réalisé par l'étude de la solution solide $La_2Ni_{1-z}Cu_zO_{4+\delta}$ ($z = 0 ; 0.25 ; 0.50 ; 0.75 ; 1$). En parallèle l'influence de la nature du cation M sur les propriétés électrocatalytiques des matériaux pourra être examinée.

Quelques études structurales ont été publiées sur cette solution solide [43, 44, 45, 46] ; peu d'entre elles prennent en compte l'existence de la sur-stœchiométrie en oxygène. Une étude plus complète a été réalisée à l'Institut en 1996 par C. Monroux [41] : il a montré que la sur-stœchiométrie en oxygène des composés de cette solution solide diminue continûment avec le taux de cuivre z . Les propriétés électriques de certains composés ont par ailleurs été déterminées de 170 à 300 K environ. A haute température (entre 300 et 1100 K), Suck et coll. [47] ont montré que $La_2CuO_{4+\delta}$ a un comportement quasi-métallique, et que la substitution du cuivre par le nickel conduit dès 0.025 atome de nickel à un comportement semi-conducteur du composé.

Composés déficitaires en cation A $Nd_{2-x}NiO_{4+\delta}$

Ainsi qu'exposé dans le paragraphe 1.1, un déficit en cation A dans les manganites de lanthane LSM permet de diminuer la réactivité avec la zircone. Par analogie, nous avons étudié quelques composés $A_2MO_{4+\delta}$ déficitaires en cation A dans l'espoir d'obtenir des composés très stables chimiquement vis-à-vis des électrolytes classiques. Notre choix s'est porté sur deux composés de la série $Nd_{2-x}NiO_{4+\delta}$ ($x = 0.05 ; 0.1$) ; nous justifierons dans le Chapitre V le choix du néodyme pour cette étude. De plus, il nous a paru intéressant d'étudier l'influence des lacunes de terre rare sur les propriétés de transport et électrocatalytiques.

Le déficit en néodyme a été choisi faible (jusqu'à 5 %) afin d'obtenir des composés pour lesquels une distribution statistique des lacunes de néodyme est anticipée. Un taux de lacunes plus important pourrait conduire à une interaction entre celles-ci et mener à la disparition de plans La_2O_2 dans la structure. On aboutirait à la formation d'intercroissances de phases de type Ruddlesden-Popper $A_{n+1}M_nO_{3n+1}$ ($n = 2, 3$) au sein du composé A_2MO_4 ($n = 1$).

A ce jour, aucun travail concernant le comportement structural, électrique ou magnétique de composés de la série $Nd_{2-x}NiO_{4+\delta}$ n'a été recensé dans la littérature. Aucune information concernant le taux δ de ces composés n'a donc pu être trouvée. Néanmoins, on peut aisément prévoir qu'un composé déficitaire en cation A devrait posséder un taux δ plus faible que celui du composé stœchiométrique correspondant, en raison de la présence de lacunes de Ln^{3+} et du déficit de charges +3 ainsi généré.

Solution solide $Nd_{2-y}Ca_yNiO_{4+\delta}$

Plusieurs composés de la solution solide $Nd_{2-y}Ca_yNiO_{4+\delta}$ ($y = 0.1 ; 0.2$) ont été préparés car Takeda et coll. ont montré que la substitution du néodyme par le strontium ou le calcium à taux faible ($y < 0.2$) permet d'obtenir une conductivité électrique plus importante que celle du composé non dopé [48]. Il nous a donc paru intéressant d'observer comment la substitution d'une partie de la terre rare de charge 3+ par un alcalino-terreux de charge 2+ allait influencer sur les propriétés de transport ionique et sur les propriétés électrocatalytiques, sachant que cette substitution a également pour effet de réduire la valeur de δ par rapport au composé non dopé. Nous avons cherché à limiter cette diminution en utilisant de faibles taux de calcium (jusqu'à 10 %).

Quelques données structurales, électriques et magnétiques ont été publiées concernant la solution solide homologue $Nd_{2-y}Sr_yNiO_{4+\delta}$ [48, 49, 50, 51], mais à notre connaissance seuls Takeda et coll. [48] ont étudié la substitution par le calcium ($Nd_{2-y}Ca_yNiO_{4+\delta}$, $0 \leq y \leq 1.4$). Les

taux de sur-stoechiométrie reportés dans cette publication pour ces composés sont faibles ($\delta = 0.12$ pour $Nd_2NiO_{4+\delta}$, $\delta = 0.09$ pour $Nd_{1.8}Ca_{0.2}NiO_{4+\delta}$), car les conditions de synthèse utilisées (chauffage en tube scellé en présence de titane entre 500 et 700°C) visaient à obtenir des composés stœchiométriques en oxygène.

Solution solide $La_{2-y}Bi_yNiO_{4+\delta}$

Enfin, nous avons également tenté de réaliser la substitution du lanthane par du bismuth dans $La_2NiO_{4+\delta}$. En effet, la polarisabilité élevée de l'ion Bi^{3+} , liée à la présence dans sa structure électronique d'un doublet $6s^2$ non liant, pourrait favoriser la migration de l'oxygène, comme cela a été observé dans les phases $BiMeVO_x$ (Me = Ni, Cu...) [52]. Nous avons essayé plusieurs méthodes de préparation mais les composés $La_{2-y}Bi_yNiO_{4+\delta}$ n'ont pu être obtenus purs.

A travers l'étude de ces diverses compositions chimiques, ce travail se propose d'apporter des éléments de réponses à plusieurs questions ; ceux-ci figureront dans le Chapitre III :

- Le taux d'oxygène interstitiel δ influence-t-il sur la conductivité ionique ? Y'a-t-il une valeur de δ optimale pour obtenir de meilleures propriétés de transport ionique ?
- La diffusion de l'oxygène dans les composés $A_2MO_{4+\delta}$ se fait-elle sur la base d'un mécanisme de transfert de charges ainsi que proposé pour les perovskites [8], ce qui suppose la migration d'ions O^- et non pas O^{2-} ?
- La conduction ionique s'effectue-t-elle uniquement dans le plan A_2O_2 (faisant intervenir les sites interstitiels et les sites apicaux des atomes d'oxygène) ou également dans le plan MO_2 (faisant alors intervenir tous les sites de l'oxygène de la structure) ?

II-2. PREPARATION ET CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES MATERIAUX

II-2.1. PREPARATION PAR LA VOIE NITRATE – CITRATE

De nombreuses méthodes de synthèse étaient susceptibles d'être utilisées pour préparer les composés de formulation générale $Ln_{2-x-y}Ca_yMO_{4+\delta}$ ($Ln = La, Pr, Nd$; $M = Ni, Cu$). Nous avons choisi la voie « nitrate – citrate », car elle permet en principe l'obtention facile de composés homogènes et ne nécessite généralement pas de nombreux recuits et broyages intermédiaires.

Un mélange d'oxyde de terre rare (La_2O_3 (Strem[®] 99.99 %), Pr_6O_{11} (Aldrich[®] 99.99 %) ou Nd_2O_3 (Strem[®] 99.99 % ou Chempur[®] 99.99 %) préalablement recuit à 900°C pendant 12 heures, de carbonate de calcium ($CaCO_3$, Prolabo[®] 99.5 %) et d'oxyde de nickel NiO (Aldrich[®] 99.99 %) et/ou de cuivre CuO (Merck[®] ≥ 99 %) pris en proportions stœchiométriques est dissous en milieu nitrique. L'acide citrique (Merck[®], ≥ 99 %) est rajouté dans un rapport mole à mole avec un léger excès par rapport à la concentration de cations présents en solution. Après évaporation lente sur bain de sable, une autocombustion spontanée des précipités se produit. Elle permet d'obtenir un mélange homogène des précurseurs finement divisés (sous forme de lamelles de petite taille) ayant une bonne réactivité chimique. Une seule calcination à l'air pendant 8 heures aux températures reportées dans le Tableau II-5, suivie d'une trempe, permet d'obtenir les composés désirés, purs au sens des rayons X.

$La_2CuO_{4+\delta}$	$La_2Ni_{0.25}Cu_{0.75}O_{4+\delta}$	$La_2Ni_{0.50}Cu_{0.50}O_{4+\delta}$	$La_2Ni_{0.75}Cu_{0.25}O_{4+\delta}$	$La_2NiO_{4+\delta}$	
900°C	900°C	900°C	900°C	950°C	
$Pr_2NiO_{4+\delta}$	$Nd_2NiO_{4+\delta}$	$Nd_{1.95}NiO_{4+\delta}$	$Nd_{1.9}NiO_{4+\delta}$	$Nd_{1.9}Ca_{0.1}NiO_{4+\delta}$	$Nd_{1.8}Ca_{0.2}NiO_{4+\delta}$
1075°C	1000°C	1000°C	1000°C	1000°C	1000°C

Tableau II-5 : Températures de synthèse des divers composés étudiés.

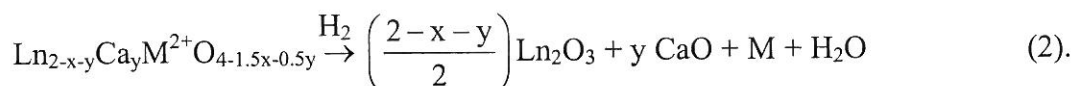
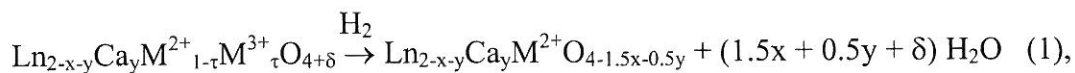
II-2.2. CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES COMPOSES

Toutes les caractérisations décrites ci-après ont été réalisées sur les composés ayant subi un recuit à l'air à 1000°C suivi d'une descente en température lente ($2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) jusqu'à température ambiante. Ce cycle permet une réoxydation progressive du matériau et une caractérisation du matériau dans un état stable à température ambiante. Cela sera justifié par l'étude ultérieure d'ATG de ces matériaux.

II-2.2.a) Etude de la composition en oxygène de 20 à 900°C

Détermination de δ à 20°C

Les oxydes de formulation générale $\text{Ln}_{2-x-y}\text{Ca}_y\text{M}^{2+}_{1-\tau}\text{M}^{3+}_\tau\text{O}_{4+\delta}$ ($M = \text{Ni}, \text{Cu}$) chauffés sous flux d'Ar / H_2 (5 %) jusqu'à 800°C (vitesse de montée en température de $0.5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) se réduisent d'abord en composés contenant uniquement le métal M au degré d'oxydation +II formulés $\text{Ln}_{2-x-y}\text{Ca}_y\text{M}^{2+}\text{O}_{4-1.5x-0.5y}$ selon la réaction (1) puis en oxydes Ln_2O_3 , CaO et en métal M, selon la réaction (2) :



Suivre la perte de masse associée à ces réductions par analyse thermogravimétrique (ATG, balance Setaram[®] MTB 10-8) permet de déterminer le taux de sur-stœchiométrie en oxygène δ à température ambiante des composés. En effet, deux paliers sont observés et correspondent à l'obtention des produits des réactions (1) et (2). Deux valeurs de δ peuvent ainsi être calculées par cette méthode. A titre d'exemple, la courbe de réduction obtenue pour $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ est donnée à la Figure II-5.

Indépendamment, il est possible de déterminer le taux τ de cation M^{3+} par dosage iodométrique, ce taux étant directement corrélé à la sur-stœchiométrie δ (cf. Annexe I).

Les valeurs obtenues par les deux méthodes sont assez proches, la différence observée n'excédant pas ± 0.01 . Les valeurs de δ retenues sont les moyennes des trois valeurs ainsi déterminées. Elles sont rassemblées dans le Tableau II-6, ainsi que les taux τ de métal M^{3+} correspondants.

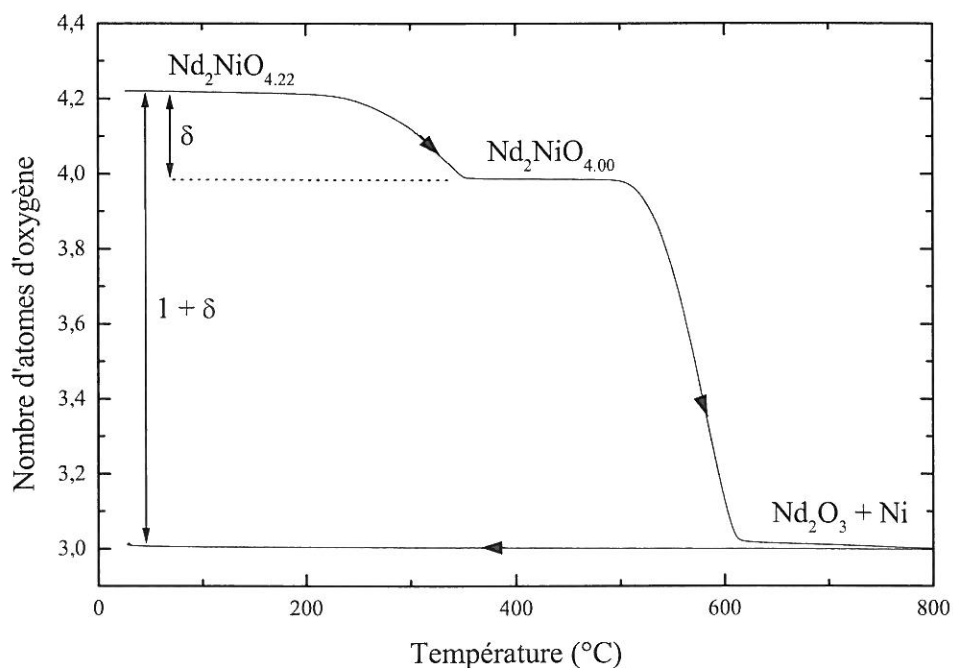


Figure II-5 : Analyse thermogravimétrique de la réduction sous flux d'Ar/H₂ de Nd₂NiO_{4+δ}.

Composés		Taux de sur-stœchiométrie δ à 20°C (± 0.01)	% de métal M^{3+} τ (± 2)
$La_2Ni_{1-z}Cu_zO_{4+\delta}$	$La_2CuO_{4+\delta}$	0.01	2
	$La_2Ni_{0.25}Cu_{0.75}O_{4+\delta}$	0.05	10
	$La_2Ni_{0.50}Cu_{0.50}O_{4+\delta}$	0.10	20
	$La_2Ni_{0.75}Cu_{0.25}O_{4+\delta}$	0.15	30
	$La_2NiO_{4+\delta}$	0.16	32
$Ln_2NiO_{4+\delta}$ (Ln = Pr, Nd)	$Pr_2NiO_{4+\delta}$	0.21	42
	$Nd_2NiO_{4+\delta}$	0.22	44
$Nd_{2-x}NiO_{4+\delta}$	$Nd_{1.95}NiO_{4+\delta}$	0.15	45
	$Nd_{1.9}NiO_{4+\delta}$	0.06	42
$Nd_{2-y}Ca_yNiO_{4+\delta}$	$Nd_{1.9}Ca_{0.1}NiO_{4+\delta}$	0.18	46
	$Nd_{1.8}Ca_{0.2}NiO_{4+\delta}$	0.10	40

Tableau II-6 : Taux de sur-stœchiométrie en oxygène (δ) et de cation M^{3+} (τ) pour les composés étudiés.

Les valeurs de δ obtenues pour la solution solide $La_2Ni_{1-x}Cu_xO_{4+\delta}$ et pour $Pr_2NiO_{4+\delta}$ sont en bon accord avec celles reportées dans les références citées dans le paragraphe II-1.3 [25, 33, 34, 35, 41]. En revanche le taux $\delta = 0.22$ déterminé pour $Nd_2NiO_{4+\delta}$ est plus faible que celui annoncé par Fernandez-Diaz et coll. [36] ($\delta = 0.28$). Pour les composés $Nd_{2-x-y}Ca_yNiO_{4+\delta}$, ainsi que déjà mentionné, aucune donnée n'a été publiée ; l'évolution observée (diminution de δ lorsque le taux de lacunes x ou le taux de calcium y augmente) est conforme à nos attentes.

Dans les composés au néodyme, deux tendances sont observées : *i*) la création de lacunes diminue fortement δ mais τ reste important, *ii*) la substitution du néodyme par le calcium (pour un faible taux) permet de garder une sur-stoechiométrie importante tout en augmentant le taux τ . Ainsi, en jouant sur ces deux paramètres, il est possible d'ajuster δ et τ en fonction du but recherché.

Ces données seront nécessaires à l'interprétation des propriétés de transport électronique dans ces matériaux (cf. Chapitre III).

Evolution thermique de δ

Le comportement thermique des matériaux a été suivi par ATG, afin de juger de leur stabilité thermique sous air. En effet, la perte de masse mesurée est directement et uniquement proportionnelle à la variation de la teneur en oxygène du matériau [33]. Ayant préalablement déterminé le taux δ à température ambiante, la valeur de δ à chaque température peut être calculée. Les courbes donnant l'évolution thermique de δ sont reportées à la Figure II-6 pour $Ln_2Ni_{1-x}Cu_xO_{4+\delta}$ ($Ln = La, Pr$) et à la Figure II-7 pour $Nd_{2-x-y}Ca_yNiO_{4+\delta}$.

La composition en oxygène est quasiment constante pour tous les composés jusqu'à environ 350°C. Au-delà de cette température, les matériaux échangent de l'oxygène avec la phase gazeuse de manière réversible. Pour les matériaux contenant du cuivre, un phénomène d'hystérésis est observé ; il est notamment important dans le cas de $La_2Ni_{0.50}Cu_{0.50}O_{4+\delta}$.

Le décrochement observé à 410°C pour $Pr_2NiO_{4+\delta}$ a été attribué par C. Allançon et coll. [34] à une transition structurale accompagnant la perte d'oxygène observée. Par analogie, nous supposons que les « accidents » observés entre 500 et 600°C pour les composés $Nd_{2-x}NiO_{4+\delta}$ sont également dus à des transitions structurales. Ceci sera examiné par diffraction des rayons X en température (cf. § II-2.2.c).

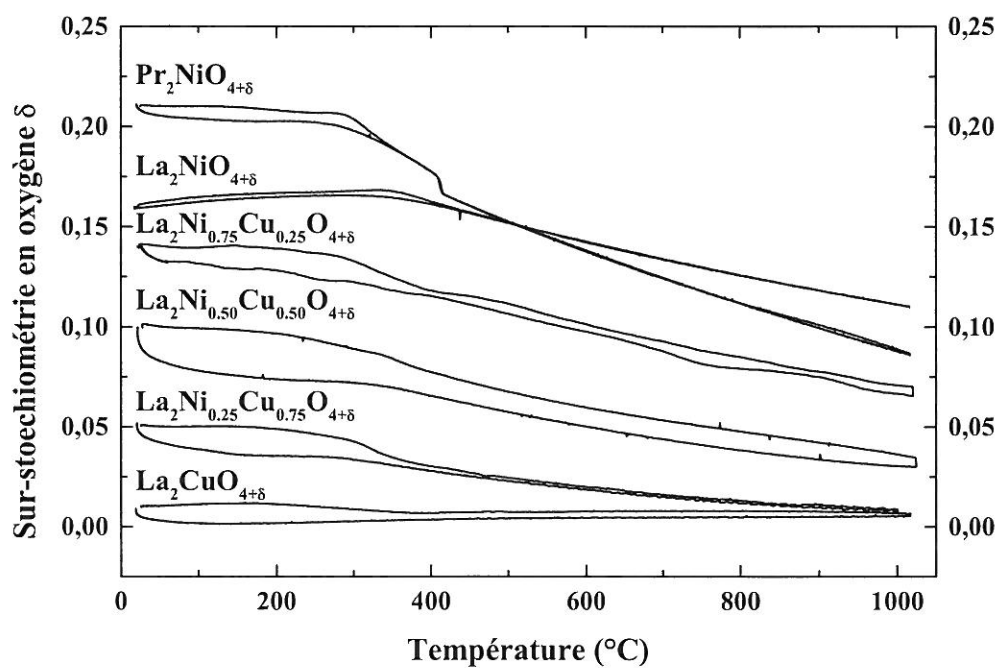


Figure II-6 : Evolution thermique du taux de sur-stœchiométrie δ dans les composés $Ln_2Ni_{1-x}Cu_xO_{4+\delta}$ ($Ln = La, Pr$).

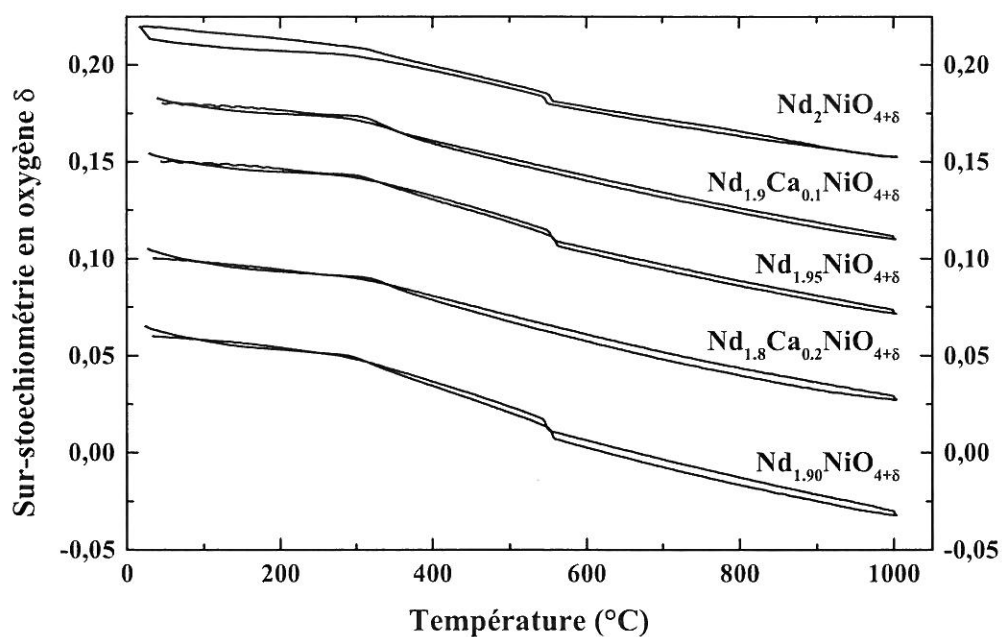


Figure II-7 : Evolution thermique du taux de sur-stœchiométrie δ dans les composés $Nd_{2-x-y}Ca_yNiO_{4+\delta}$.

Afin de comparer l'évolution de la composition en oxygène des matériaux entre eux ou avec celle des perovskites, la variation relative de δ , définie comme la valeur absolue du rapport $\frac{\delta_T - \delta_{20^\circ\text{C}}}{\text{nombre total d'atomes d'oxygène}}$, a été calculée pour chaque température et tracée en fonction de la température pour quelques compositions (Figure II-8).

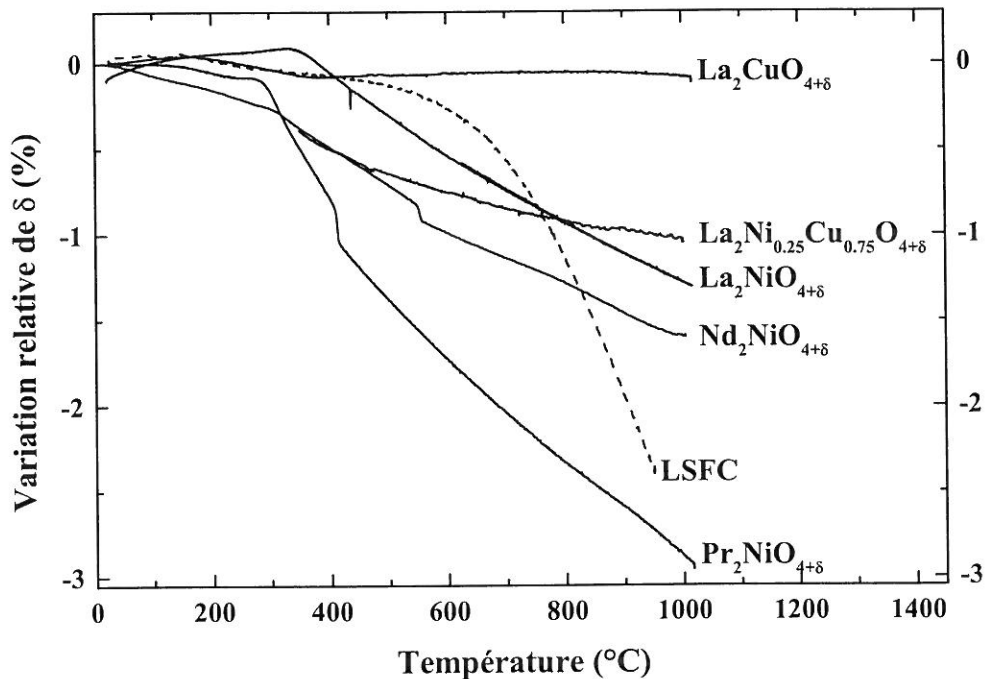


Figure II-8 : Evolution thermique relative de δ pour quelques composés $A_2MO_{4+\delta}$ et pour la perovskite LSFC.

L'examen de la Figure II-8 montre que l'allure de la courbe de LSFC est différente de celles des matériaux de type $A_2MO_{4+\delta}$; en effet sa composition en oxygène reste relativement stable jusqu'à 600°C mais chute rapidement au-delà de cette température, jusqu'à une valeur assez importante (-2.5 %). L'échange d'oxygène avec la phase gazeuse s'opère de manière plus progressive pour les composés de type $A_2MO_{4+\delta}$ et n'atteint pas des valeurs aussi importantes à l'exception de $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (-3 %). La composition de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ reste quasiment invariante.

II-2.2.b) Détermination des coefficients de dilatation thermique des matériaux

La détermination des coefficients de dilatation des composés s'avère indispensable afin de juger de leur compatibilité mécanique avec l'électrolyte.

Pour cela, l'évolution de l'allongement $\Delta l = l - l_0$ par rapport à la longueur initiale l_0 de céramiques de quelques compositions ($La_2NiO_{4+\delta}$, $Pr_2NiO_{4+\delta}$, $Nd_2NiO_{4+\delta}$, $La_2CuO_{4+\delta}$ et $La_2Ni_{0.50}Cu_{0.50}O_{4+\delta}$) préalablement frittées, a été mesurée entre 25°C et 1000°C à l'aide d'un dilatomètre Linseis® (montée et descente en température : 2°C.min⁻¹). A la Figure II-9 sont reportées les courbes obtenues pour $La_2NiO_{4+\delta}$ et $La_2Ni_{0.50}Cu_{0.50}O_{4+\delta}$ à titre d'exemple. Elles sont caractéristiques des résultats obtenus pour les 5 composés. Les variations sont quasi-linéaires et les coefficients de dilatation, définis comme la pente de ces droites, figurent dans le Tableau II-7, ainsi que ceux d'électrolytes usuels et des perovskites de référence LSFC, LSFN et LSM (Tableau II-8).

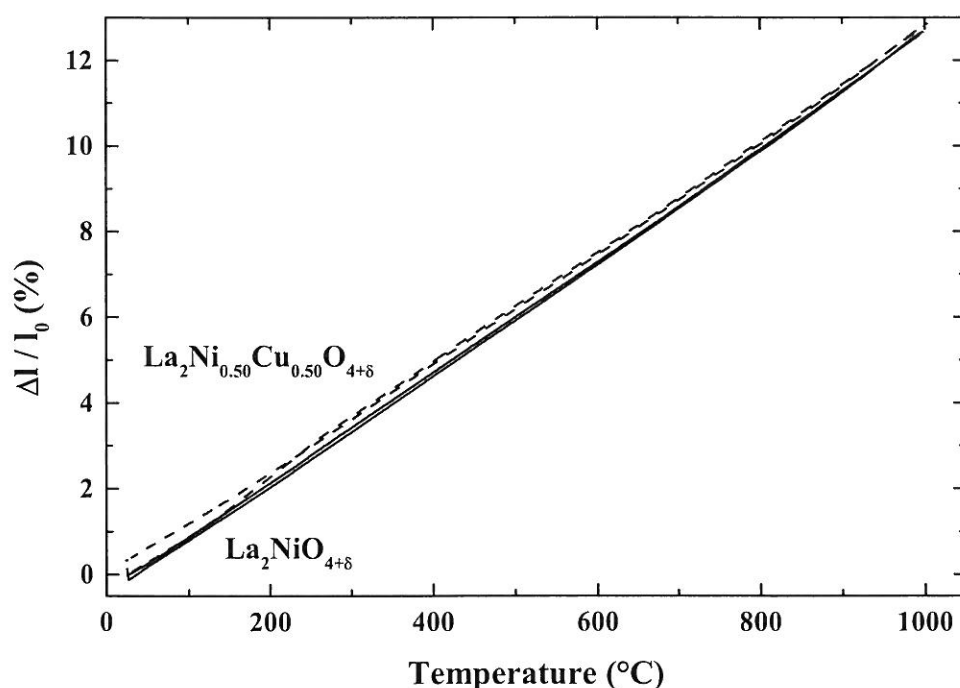


Figure II-9 : Evolution thermique de l'allongement relatif de $La_2NiO_{4+\delta}$ et $La_2Ni_{0.50}Cu_{0.50}O_{4+\delta}$ sous air.

Matériaux	Coefficients de dilatation ($10^{-6} K^{-1}$) 20-1000°C
$La_2NiO_{4+\delta}$	13,0
$Pr_2NiO_{4+\delta}$	13,6
$Nd_2NiO_{4+\delta}$	12,7
$La_2CuO_{4+\delta}$	13,8
$La_2Ni_{0.50}Cu_{0.50}O_{4+\delta}$	12,8

Tableau II-7 : Coefficients de dilatation thermique de quelques composés $A_2MO_{4+\delta}$.

	Matériaux	Coefficients de dilatation ($10^{-6} K^{-1}$) 600-1000°C
Cathodes	LSFC	16,2 [8]
	LSFN	14,3 [8]
	LSM	10 - 12 [10]
Electrolytes	YSZ	10,5 [4]
	CGO	12,2 [4]
	LSGM	10,1 [4]

Tableau II-8 : Coefficients de dilatation thermique des perovskites LSFC, LSFN et LSM, et de trois électrolytes usuels (YSZ : $Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{2-x}$; CGO : $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-x}$; LSGM : $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$).

Les cinq composés étudiés possèdent des coefficients de dilatation de l'ordre de $13 \cdot 10^{-6} K^{-1}$. Cette valeur est plus proche de celles des trois électrolytes que celles des perovskites LSFC et LSFN, même si la perovskite LSM reste le composé ayant les propriétés thermomécaniques les plus proches de celles des électrolytes. Une bonne compatibilité mécanique est néanmoins envisageable avec les matériaux de type $A_2MO_{4+\delta}$.

II-2.2.c) Données structurales

Dans un premier temps, des diffractogrammes de rayons X ont été enregistrés à température ambiante pour tous les composés à l'aide d'un diffractomètre Philips® PW 3040 Xpert. Quelques compositions ont ensuite été étudiées en fonction de la température jusqu'à 900°C, afin de compléter l'étude thermomécanique réalisée par dilatométrie. Les diffractogrammes ont été enregistrés par pas de 50°C, à l'aller et au retour afin de vérifier la réversibilité ou non des phénomènes.

Les diffractogrammes obtenus ont été affinés par la méthode de Rietveld grâce au logiciel Fullprof [53].

Diffraction des rayons X à température ambiante

Les matériaux obtenus cristallisent dans une structure de type T/O avec une symétrie orthorhombique (groupes d'espace Bmab ou Fmmm). Les paramètres cristallins déterminés sont reportés dans le Tableau II-9.

Composés		Groupe d'espace	Paramètres cristallins		
			a (Å)	b (Å)	c (Å)
$La_2Ni_{1-z}Cu_zO_{4+\delta}$	$La_2CuO_{4,01}$	Bmab	5,3504(3)	5,3969(3)	13,1374(8)
	$La_2Ni_{0,25}Cu_{0,75}O_{4,05}$	Fmmm	5,3927(1)	5,3952(1)	13,0441(2)
	$La_2Ni_{0,50}Cu_{0,50}O_{4,10}$	Fmmm	5,4202(1)	5,4174(1)	12,9182(1)
	$La_2Ni_{0,75}Cu_{0,25}O_{4,15}$	Fmmm	5,4405(2)	5,4435(1)	12,7923(2)
	$La_2NiO_{4,14}$	Fmmm	5,4499(3)	5,4574(3)	12,6724(5)
$Ln_2NiO_{4+\delta}$ (Ln = Pr, Nd)	$Pr_2NiO_{4,21}$	Bmab	5,3893(1)	5,4540(1)	12,4427(2)
	$Nd_2NiO_{4,22}$	Bmab	5,3642(2)	5,4586(2)	12,3739(6)
$Nd_{2-x}NiO_{4+\delta}$	$Nd_{1,95}NiO_{4,15}$	Bmab	5,3663(1)	5,4581(1)	12,3729(2)
	$Nd_{1,90}NiO_{4,06}$	Bmab	5,3664(1)	5,4623(1)	12,3836(3)
$Nd_{2-y}Ca_yNiO_{4+\delta}$	$Nd_{1,9}Ca_{0,1}NiO_{4,18}$	Bmab	5,3611(1)	5,4205(1)	12,3504(3)
	$Nd_{1,8}Ca_{0,2}NiO_{4,10}$	Fmmm	5,3773(1)	5,3702(1)	12,3214(2)

Tableau II-9 : Groupes d'espace et paramètres cristallins des matériaux synthétisés, après recuit à 1000°C et descente lente à température ambiante.

Pour les nickelates $Ln_2NiO_{4+\delta}$, plus le rayon ionique de la terre rare diminue ($r_{La^{3+}} > r_{Pr^{3+}} > r_{Nd^{3+}}$), plus la distorsion orthorhombique est importante. Le groupe d'espace initialement Fmmm pour $La_2NiO_{4+\delta}$ devient Bmab pour $Pr_2NiO_{4+\delta}$ et $Nd_2NiO_{4+\delta}$. La substitution du néodyme par le calcium diminue fortement la distorsion qui est quasiment gommée pour $y > 0.1$. La présence simultanée de cuivre et de nickel a également pour effet de diminuer la distorsion orthorhombique dans les composés $La_2Ni_{1-z}Cu_zO_{4+\delta}$ par rapport à $La_2NiO_{4+\delta}$ et à $La_2CuO_{4+\delta}$.

En revanche, l'introduction de lacunes de néodyme ne modifie quasiment pas les paramètres cristallins par rapport à $Nd_2NiO_{4+\delta}$. Ce résultat laisse supposer une répartition statistique des lacunes, ce qui est le but recherché. Une étude par microscopie électronique à transmission a été réalisée. Les clichés de diffraction électronique contenant l'axe c ne révèlent aucun allongement

ou traînée des principales taches $(0,0,l)$. L'image correspondant à l'axe de zone $[-1,1,0]$ est caractéristique des observations (Figure II-10). Elle illustre un ordre parfait selon l'axe c et l'absence d'intercroissances de type Ruddlesden-Popper au sein des empilements $A_2MO_{4+\delta}$, confirmant ainsi une distribution statistique des lacunes de néodyme.

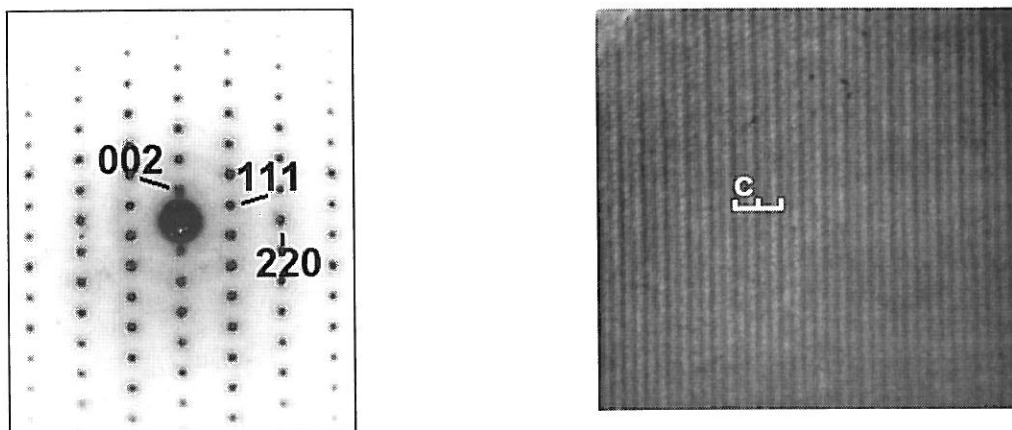


Figure II-10 : Clichés de Microscopie Electronique à Transmission réalisés sur $Nd_{1.90}NiO_{4+\delta}$.

Diffraction des rayons X entre 20 et 900°C

Les courbes de variation thermique de la composition en oxygène mesurées par A.T.G. (Figures 6 et 7) ont montré l'existence d'un accident entre 400 et 600°C pour certains composés comme $Nd_2NiO_{4+\delta}$ ou $Pr_2NiO_{4+\delta}$. En revanche, aucune anomalie n'a été observée par dilatométrie (§ II-2.2.b). Comme nous l'avons déjà mentionné, pour $Pr_2NiO_{4+\delta}$, ce décrochement a été attribué à une transition structurale [34]. Une analyse par diffraction des rayons X en fonction de la température du composé $Nd_2NiO_{4+\delta}$ a été réalisée. Nous avons également étudié les comportements thermiques de $La_2CuO_{4+\delta}$ et de $La_2NiO_{4+\delta}$, composés qui ne montrent aucune anomalie entre 20°C et 900°C par A.T.G. ou dilatométrie.

Une transition structurale orthorhombique (groupe spatial $Bmab$ ou $Fmmm$) - quadratique ($I4/mmm$) est observée pour les trois compositions à des températures différentes : entre 200 et 250°C pour $La_2CuO_{4+\delta}$, entre 150 et 200°C pour $La_2NiO_{4+\delta}$ et entre 600°C et 650°C pour $Nd_2NiO_{4+\delta}$. Pour ce dernier composé, la transition structurale a bien lieu dans le même domaine de température que l'accident observé par A.T.G.

L'évolution thermique des paramètres cristallins est représentée aux Figures II-11, II-12 et II-13 pour $La_2CuO_{4+\delta}$, $La_2NiO_{4+\delta}$ et $Nd_2NiO_{4+\delta}$ respectivement.

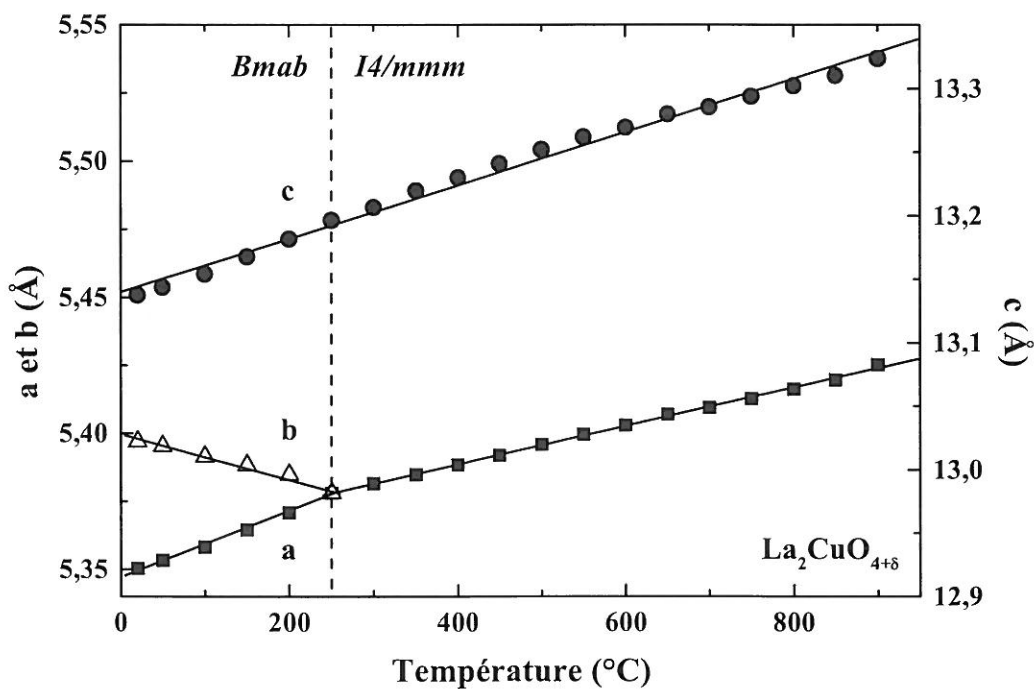


Figure II-11 : Evolution thermique des paramètres cristallins de $La_2CuO_{4+\delta}$.

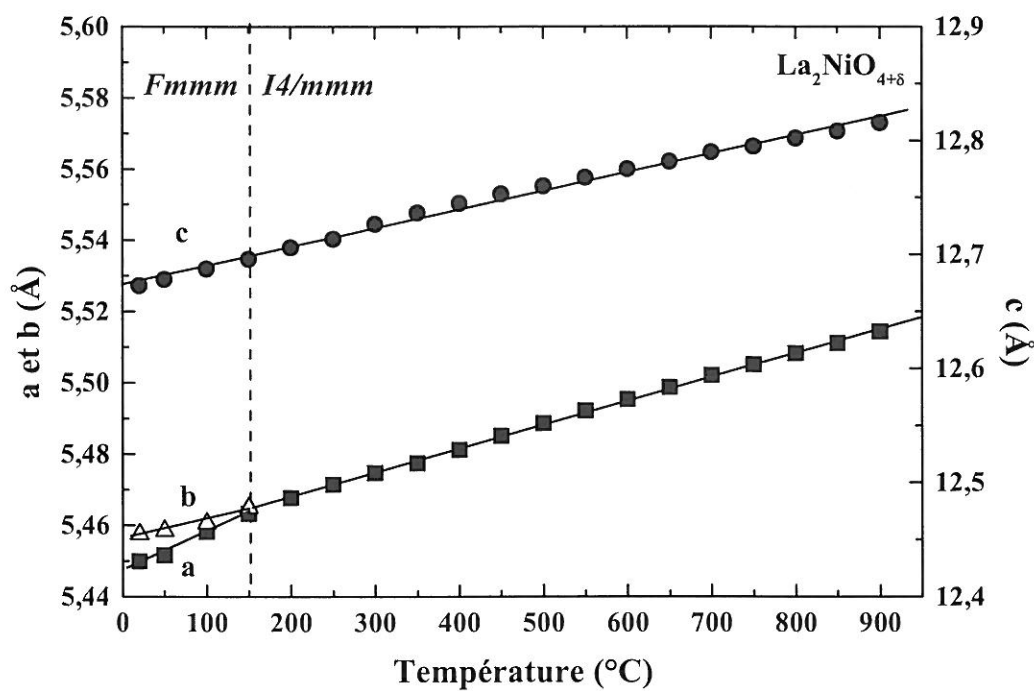


Figure II-12 : Evolution thermique des paramètres cristallins de $La_2NiO_{4+\delta}$.

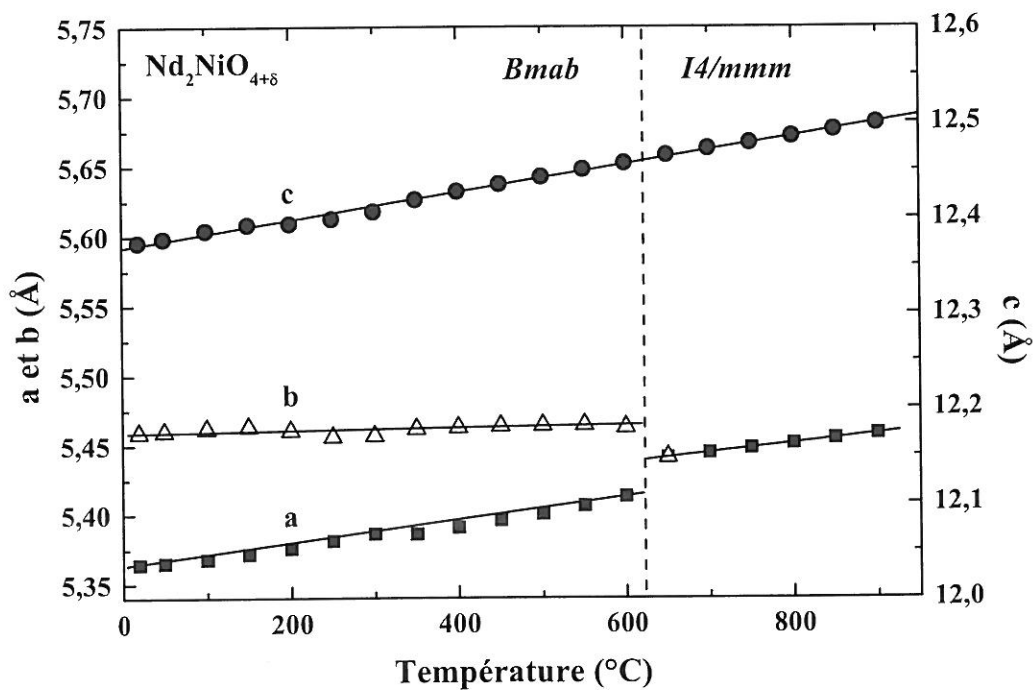


Figure II-13 : Evolution thermique des paramètres cristallins de $Nd_2NiO_{4+\delta}$.

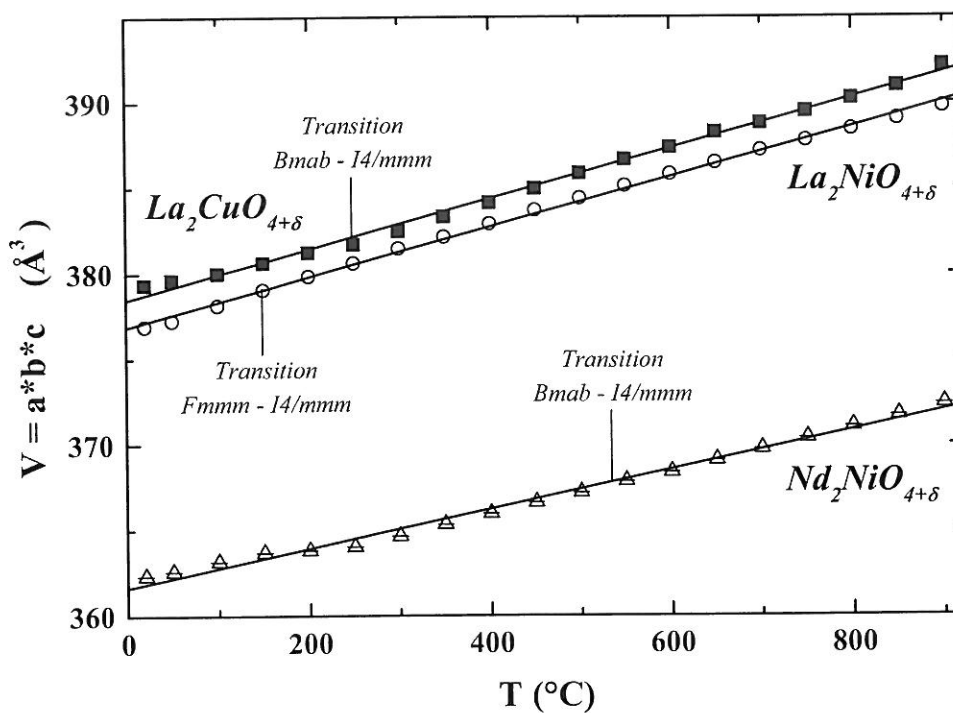


Figure II-14 : Evolution thermique du volume des mailles des composés $La_2CuO_{4+\delta}$, $La_2NiO_{4+\delta}$ et $Nd_2NiO_{4+\delta}$.

La Figure II–14 représente l'évolution thermique du volume de la maille cristalline des trois composés. Ces variations sont linéaires, sans accident notable, ce qui signifie que le volume de la maille n'est pas affecté par la perte d'oxygène des composés. Ce résultat, qui corrobore l'étude dilatométrique, est extrêmement important pour l'application SOFC. En effet, la transition structurale observée n'aura aucune influence sur le comportement thermomécanique des composés.

Les coefficients de dilatation reportés dans le Tableau II–10 ont été définis comme étant la pente de la variation relative de la racine cubique du volume calculé à chaque température. La comparaison de ces valeurs avec celles déterminées par analyse dilatométrique montre un très bon accord pour $La_2NiO_{4+\delta}$. Des valeurs un peu plus faibles pour $La_2CuO_{4+\delta}$ et $Nd_2NiO_{4+\delta}$ ont été obtenues par cette méthode, mais l'ordre de grandeur reste identique.

Matériaux	$La_2CuO_{4+\delta}$	$La_2NiO_{4+\delta}$	$Nd_2NiO_{4+\delta}$
Coefficients de dilatation ($10^{-6}K^{-1}$)	12,9	12,8	11,9

Tableau II–10 : Coefficients de dilatation déterminés à partir de l'évolution thermique des paramètres cristallins.

REFERENCES

- [1] D.J.M. Bevan et P. Hagenmuller, *Comprehensive Inorganic Chemistry, Non-stoichiometric compounds : tungsten bronzes, vanadium bronzes and related compounds*, Pergamon Press (1975).
- [2] J.A.M. Roosmalen et E.H.P. Cordfunke, *J. Sol State Chem.*, **110**,106 (1994)
- [3] A.W. Hewat, J.J. Caponi, C Chaillout, M. Marezio et E.A. Hewat, *Sol. Stae Comm.*, **64(3)**, 301, 1987.
- [4] K. Kordesch et G. Simader, *Fuel Cells and their applications*, Weinheim, Cambridge, VCH (1996).
- [5] A. Mineshige, M. Kobune, S. Fujii, Z. Ogumi, M. Inaba, T. Yao et K. Kikuchi, *J. Solid State Chem.*, **142**, 374 (1999).
- [6] Y. Takeda, H. Ueno, N. Imanishi, O. Yamamoto, N. Sammes et M.B. Phillipps, *Solid State Ionics*, **86-88**, 1187 (1996).
- [7] H.Y. Tu, Y. Takeda, N. Imanishi et O. Yamamoto, *Solid State Ionics*, **100**, 283 (1997).
- [8] J-N. Audinot, Thèse de Doctorat de l'Université de Bordeaux I (1999).
- [9] Q. Ming, M.D. Nersesyan, J.T. Richardson, D. Luss et A.A. Shiryaev, *J. Mat. Science*, **35(14)**, 3599 (2000).
- [10] Y. Sakaki, Y. Takeda, A. Kato, N. Imanishi, O. Yamamoto, M. Hattori, M. Iio et Y. Esaki, *Solid State Ionics*, **118**, 187 (1999).
- [11] T. Ishigaki, S. Yamauchi, K. Kishio, J. Mizusaki et K. Fueki, , *J. Solid State Chem.*, **73**, 179 (1988).
- [12] R.H.E. van Doorn, I.C. Fullarton, R.A. de Souza, J.A. Kilner, H.J.M. Bouwmeester et A.J. Burggraaf, *Solid State Ionics*, **96**, 1 (1997).
- [13] A. Petric, P. Huang et F. Tietz, *Solid State Ionics*, **135**, 719 (2000).
- [14] G.C. Kostogloudis, G. Tsiniarakis et C. Ftikos, *Solid State Ionics*, **135**, 529 (2000).
- [15] R.A. de Souza et J.A. Kilner, *Solid State Ionics*, **106**, 175 (1998).
- [16] M. Gödickemeier, K. Sasaki, L.J. Gauckler, I. Riess, *Solid State Ionics*, **86-88**, 691 (1996).
- [17] B.C.H. Steele, *J. Power Sources*, **49**, 1 (1994).
- [18] L.W. Tai, M.M. Nasrallah et H.U. Anderson, *J. Solid State Chem.*, **118**, 117 (1995).
- [19] S. Benson, R.J. Chater et J.A. Kilner, *3rd Int. Symp. on Ionics and Mixed Conducting Ceramics*, Paris (1997).

- [20] T. Tsai et S.A. Barnett, *Proc. 5th Int. Symp. on SOFC*, Aachen, Germany, **18**, 368 (1997).
- [21] S.N. Ruddlesden et P. Popper, *Acta Cryst.*, **10**, 538 (1957).
- [22] F.S. Galasso, *Structure, properties and preparation of perovskite-type compounds*, Pergamon Press.
- [23] R.D. Shannon et C.T. Prewitt, *Acta Cryst.*, **B25**, 925 (1969).
- [24] F. Arrouy, Thèse de Doctorat de l'Université de Bordeaux I (1992).
- [25] J.M. Bassat, P. Odier et J.P. Loup, *J. Solid State Chem.*, **110**, 124 (1994).
- [26] J.C. Grenier, N. Lagueyte, A. Wattiaux, J.P. Doumerc, P. Dordor, J. Etourneau, J.B. Goodenough, J.S. Zhou et M. Pouchard, *Physica C*, **202**, 209 (1992).
- [27] A. Demourgues, A. Wattiaux, J.C. Grenier, M. Pouchard, J.M. Dance et P. Hagemuller, *J. Solid State Chem.*, **105**, 458 (1993).
- [28] J.B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.*, **8**, 423 (1973).
- [29] P. Ganguly et C.N.R. Rao, *Mat. Res. Bull.*, **8**, 405 (1973).
- [30] D.J. Buttrey, P. Ganguly, J.M. Honig, C.N.R. Rao, R.R. Schartman et G.N. Subbanna, *J. Solid State Chem.*, **74**, 233 (1988).
- [31] R. Saez-Puche, F. Fernandez, J. Rodriguez-Carvajal et J.L. Martinez, *Solid State Comm.*, **72(3)**, 273 (1989).
- [32] J. Rodriguez-Carvajal, M.T. Fernandez-Diaz et J.L. Martinez, *J. Phys. : Condens. Matter*, **3**, 3215 (1991).
- [33] P. Odier, J-M. Bassat, J-C. Rifflet et J-P. Loup, *Solid State Comm.*, **85(7)**, 561 (1993).
- [34] C. Allançon, J. Rodriguez-Carvajal, M.T. Fernandez-Diaz, P. Odier, J-M. Bassat, J-P. Loup et J.L. Martinez, *Z. Phys. B*, **100**, 85 (1996).
- [35] C. Allançon, P. Odier, J-M. Bassat et J-P. Loup, *J. Solid State Chemistry*, **131**, 167 (1997).
- [36] M.T. Fernandez-Diaz, J.L. Martinez et J. Rodriguez-Carvajal, *Solid State Ionics*, **63-65**, 902 (1993).
- [37] S.J. Skinner et J.A. Kilner, *Ionics*, **5**, 171 (1999).
- [38] S.J. Skinner et J.A. Kilner, *Solid State Ionics*, **135**, 709 (2000).
- [39] V.V. Vashook, I.I. Yushkevich, L.V. Kokhanovsky, L.V. Makhnach, S.P. Tolochko, I.F. Kononyuk, H. Ullmann et H. Altenburg, *Solid State Ionics*, **119**, 23 (1999).
- [40] V.V. Kharton, A.P. Viskup, E.N. Naumovich et F.M.B. Marques, *J. Mater. Chem.*, **9**, 2623 (1999).

- [41] C. Monroux, Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux I (1996).
- [42] E.J. Opila, H.L. Tuller, B.J. Wuensch et J. Maier, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**[9], 2363 (1993).
- [43] K.K. Singh, P. Ganguly et C.N.R. Rao, *Mat. Res. Bull.*, **17**, 493 (1982).
- [44] K.K. Singh, P. Ganguly et J.B. Goodenough, *J. Solid State Chem.*, **52**, 254 (1984).
- [45] K.V. Ramanujachary et C.S. Swamy, *Indian J. Chem.*, **21A**, 506 (1982).
- [46] V.F. Savchenko, *Inorganic Materials*, **19** (9), 1410 (1983).
- [47] S.I. Suck, D.S. Park et S.J. Park, *AIP Conference Proceedings*, **316**, 127 (1995).
- [48] Y. Takeda, M. Nishijima, N. Imanishi, R. Kanno, O. Yamamoto et M. Takano, *J. Solid State Chem.*, **96**, 72 (1992).
- [49] B.W. Arbuckle, K.V. Ramanujachary, Z. Zhang et M. Greenblatt, *J. Solid State Chem.*, **88**, 278 (1990).
- [50] J.E. Greedan, G. Liu, B.W. Arbuckle, K.V. Ramanujachary et M. Greenblatt, *J. Solid State Chem.*, **97**, 419 (1992).
- [51] J.B. Sousa, J.A. Mendes, V.S. Amaral, M.P. Sridhar Kumar, D. McK. Paul et S.B. Palmer, *Physica B*, **192**, 358 (1993).
- [52] R.N. Vannier, *Habilitation à Diriger des Recherches de l'Université des Sciences et Technologies de Lille* (1999).
- [53] J. Rodriguez-Carvajal, programme Fullprof, ILL, Grenoble (1995).

Chapitre III
Etude des propriétés de transport
et des propriétés électrocatalytiques

CHAPITRE III :

ETUDE DES PROPRIETES DE TRANSPORT ET DES PROPRIETES ELECTROCATALYTIQUES

III-1. INTRODUCTION SUR LES TECHNIQUES DE MESURE DES PROPRIETES DE TRANSPORT

Déterminer la conductivité électrique totale d'un matériau soit purement conducteur électronique soit purement ionique n'est technologiquement pas difficile : dans le premier cas, la méthode classique des quatre points alignés [1] est utilisée alors que le deuxième cas requiert l'utilisation de la spectroscopie d'impédance, dont le principe sera détaillé dans le Chapitre IV.

En revanche, dans les matériaux conducteurs mixtes, déterminer séparément les contributions électronique (σ_e) et ionique (σ_i) peut être problématique, notamment lorsqu'une de ces deux grandeurs est prépondérante. Deux méthodes de mesure complémentaires doivent alors être utilisées.

Si σ_e et σ_i sont du même ordre de grandeur, la spectroscopie d'impédance peut être utilisée pour déterminer la conductivité totale, puis la détermination de σ_e peut être réalisée par la méthode de l'électrode bloquante : celle-ci consiste à réaliser une chaîne électrochimique dans laquelle le passage d'un courant continu dans un sens convenablement choisi permet de bloquer les échanges ioniques à l'une des électrodes [2]. Cette méthode n'est pas facile à mettre en œuvre, notamment pour des conducteurs ioniques de l'oxygène : toute la difficulté consiste à trouver et à mettre en œuvre un matériau susceptible de bloquer totalement les ions O^{2-} .

Pour un conducteur majoritairement ionique, on utilisera également la spectroscopie d'impédance pour mesurer la conductivité électrique totale. Pour déterminer la partie électronique de la conductivité, plusieurs méthodes peuvent être mises en œuvre, comme par exemple la méthode dite du flux de semi-perméabilité [2]. Celle-ci consiste à mesurer le flux

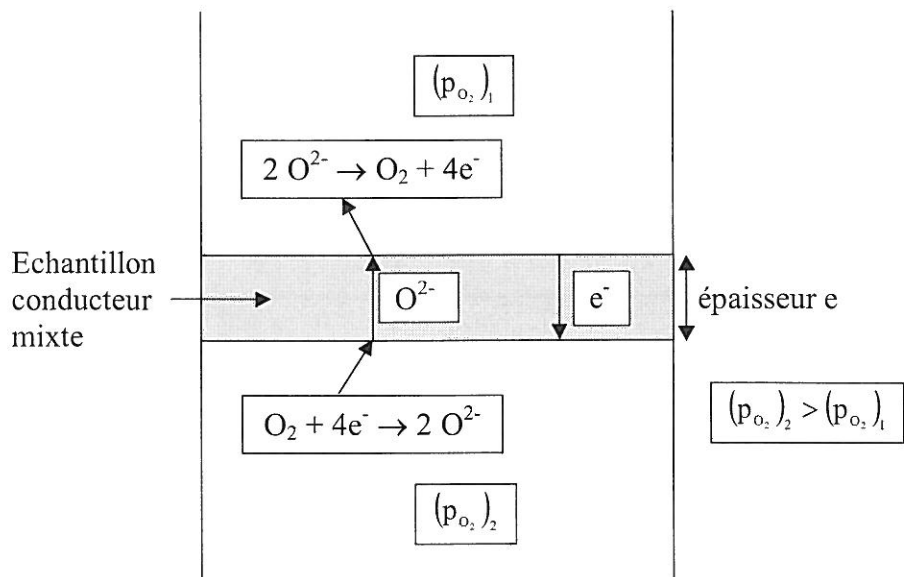


Figure III-1: Principe de la méthode du flux de semi-perméabilité.

d'oxygène qui traverse un matériau sous l'influence d'une différence de pression partielle d'oxygène de part et d'autre des faces du matériau mis sous forme de céramique dense et étanche aux gaz (Figure III-1). Une cellule de mesure vient d'être réalisée au Laboratoire.

Dans notre cas, les matériaux sont majoritairement conducteurs électroniques. La conductivité électrique totale est déterminée par la méthode des quatre points alignés et correspond donc en première approximation à la conductivité électronique. Pour déterminer σ_i , plusieurs méthodes de mesure peuvent être mises en œuvre, par exemple :

- La méthode d'échange isotopique $^{16}\text{O} / ^{18}\text{O}$ suivie d'une analyse par spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS pour Secondary Ion Mass Spectroscopy en anglais) décrite plus précisément dans le paragraphe III-3.1. Elle conduit à la détermination de deux coefficients : le coefficient de diffusion de l'oxygène D^* et le coefficient d'échange de surface k (caractérisant la cinétique de réduction de l'oxygène en surface de la cathode). Le coefficient D^* est relié à la conductivité ionique σ_i par une relation qui sera établie dans le paragraphe III-3.3.d. Le coefficient k caractérise les propriétés électrocatalytiques des matériaux.

- La méthode du flux de semi-perméabilité que l'on a décrit ci-dessus. On peut noter que cette technique peut être utilisée pour mesurer indifféremment σ_e ou σ_i lorsque l'une de ces deux grandeurs est minoritaire.

- La méthode de relaxation de conductivité [3], qui consiste à soumettre l'échantillon (mis sous forme de céramique dense) à une petite variation brutale de pression partielle

d'oxygène et à mesurer la conductivité électrique totale en fonction du temps jusqu'à ce qu'un équilibre soit atteint. La variation de pression partielle d'oxygène entraîne un changement de stœchiométrie en oxygène du matériau (donc une diffusion d'oxygène), qui fait varier le nombre de porteurs et de ce fait la conductivité électronique. Cette technique permet la détermination du coefficient de diffusion de l'oxygène « chimique » \tilde{D} lié au coefficient D^* par le rapport de Haven $H_R = \frac{D^*}{\tilde{D}}$ et donc également lié à la conductivité ionique σ_i du matériau.

Dans ce travail, nous avons principalement utilisé la première technique décrite. Celle-ci a été développée et utilisée depuis quelques années au Laboratoire. Nous avons ainsi adapté la méthode de préparation des échantillons et l'appareillage existant à l'étude de nos composés (cf. § III-3.1, 3.2 et 3.3).

Les deux autres méthodes viennent d'être mises en œuvre au Laboratoire et quelques mesures ponctuelles ont été réalisées. Nous avons néanmoins décidé de ne pas reporter ces résultats, on pourra par exemple consulter la référence [3] pour obtenir des informations sur les coefficients \tilde{D} déterminés pour le composé $\text{La}_2\text{Ni}_{0.50}\text{Cu}_{0.50}\text{O}_{4+\delta}$.

III-2. CONDUCTIVITE ELECTRIQUE TOTALE

La conductivité électrique totale des composés a été mesurée à l'air, pour des températures comprises entre 20 et 900°C, par la méthode des quatre points alignés [1]. Ainsi que mentionné dans le paragraphe précédent, cette mesure correspond en première approximation à la détermination de la conductivité électronique des matériaux (σ_e).

La variation thermique de σ_e est représentée à la Figure III-2 pour les composés $\text{Ln}_2\text{Ni}_{1-z}\text{Cu}_z\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) et à la Figure III-3 pour les composés $\text{Nd}_{2-x-y}\text{Ca}_y\text{NiO}_{4+\delta}$.

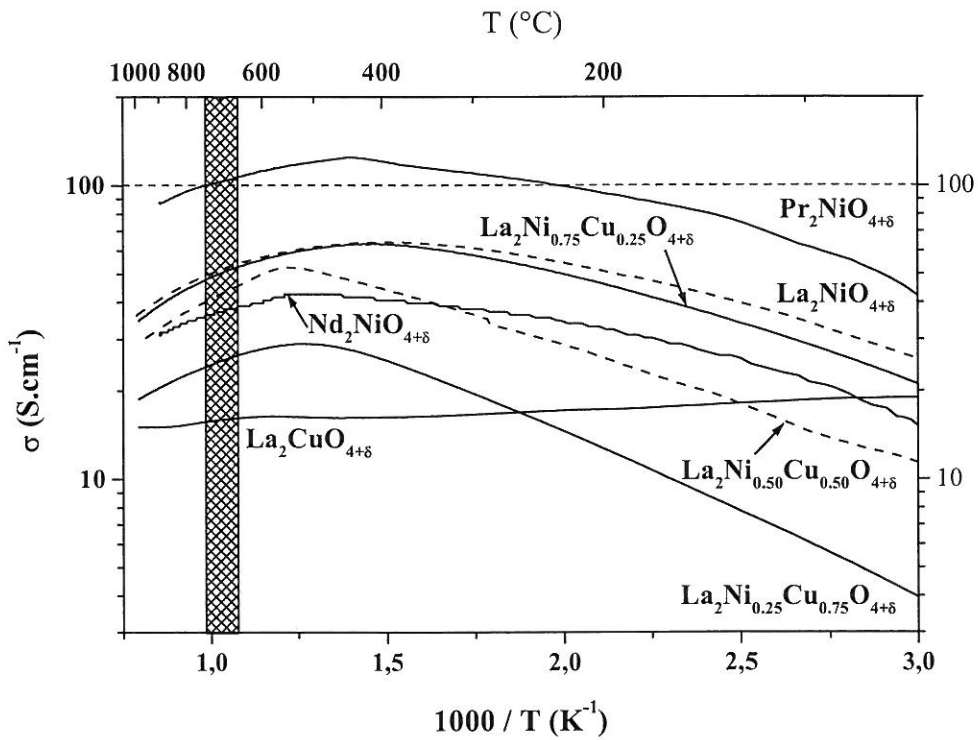


Figure III-2 : Variation thermique de la conductivité électrique totale des composés $\text{Ln}_2\text{Ni}_{1-z}\text{Cu}_z\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$).

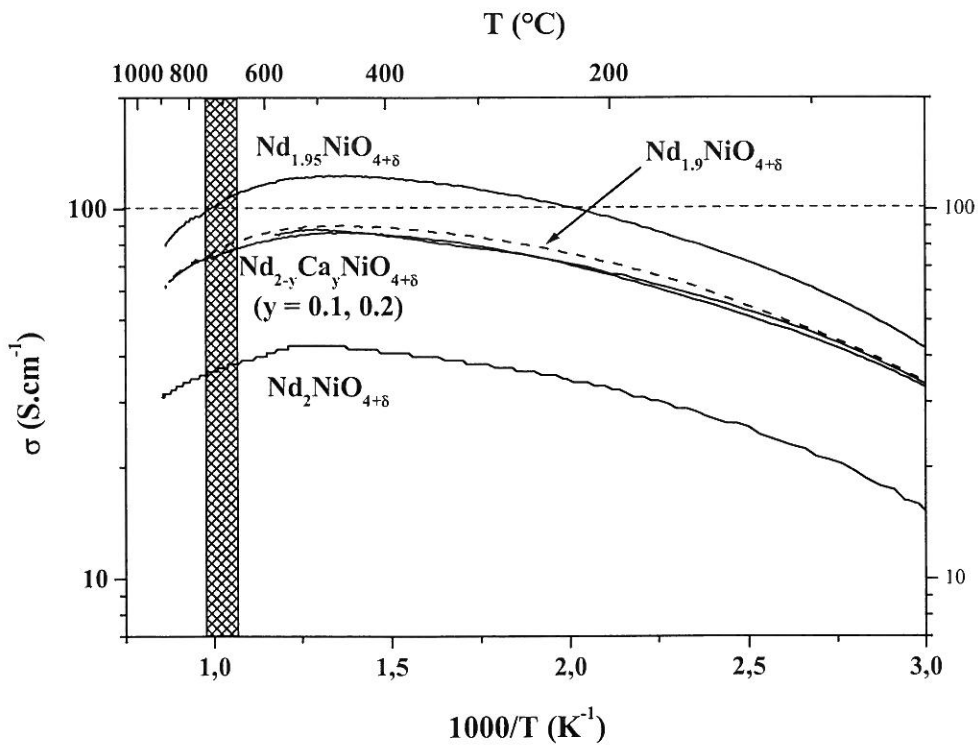


Figure III-3 : Variation thermique de la conductivité électrique totale des composés $\text{Nd}_{2-x-y}\text{Ca}_y\text{NiO}_{4+\delta}$.

L'allure des courbes est la même pour tous les composés et elle est semblable à celle reportée par J.M. Bassat et al. [4] pour les phases $\text{La}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.15$), excepté pour $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ dont le comportement est métallique dans toute la gamme de température. A basse température ($T \leq 400^\circ\text{C}$), le comportement électrique des matériaux est celui d'un semi-conducteur. La conductivité augmente puis passe par un maximum vers $400 - 500^\circ\text{C}$ et enfin décroît. Pour comprendre ce phénomène, il faut prendre en compte l'évolution de la composition des matériaux avec la température (cf. Chapitre II, § II-2.2.a). En effet, celle-ci est stable jusque vers 400°C , puis la teneur en oxygène interstitiel des matériaux diminue et corrélativement la concentration en ions M^{3+} et le nombre de porteurs également. Parallèlement, la conductivité est activée thermiquement selon une loi d'Arrhénius : $\sigma_e = \sigma_e^0 T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$. Tour à tour, l'un ou l'autre de ces phénomènes est prépondérant selon la gamme de température, ce qui explique le passage de σ_e par un maximum puis sa décroissance.

Rappelons que la conductivité électronique fixée par le cahier des charges est de l'ordre de 100 S.cm^{-1} pour $T \approx 700^\circ\text{C}$. Les valeurs obtenues à cette température sont résumées dans le Tableau III-1, ainsi que les taux de cation M^{3+} déterminés à ces températures par A.T.G. (cf. Chapitre II, § II-2.2.a). Seuls $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ et $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$ atteignent le critère de 100 S.cm^{-1} à 700°C , néanmoins les composés $\text{Nd}_{1,90}\text{NiO}_{4+\delta}$ et $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{NiO}_{4+\delta}$ ($y = 0.1$ et 0.2) possèdent des valeurs de σ_e acceptables (80 S.cm^{-1}).

Composés		Conductivité électrique à 700°C (S.cm^{-1})	% de cation M^{3+} à 700°C
$\text{La}_2\text{Ni}_{1-z}\text{Cu}_z\text{O}_{4+\delta}$	$\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$	15	2
	$\text{La}_2\text{Ni}_{0,25}\text{Cu}_{0,75}\text{O}_{4+\delta}$	25	4
	$\text{La}_2\text{Ni}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}\text{O}_{4+\delta}$	40	10
	$\text{La}_2\text{Ni}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{O}_{4+\delta}$	50	18
	$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	50	26
$\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (Ln = Pr, Nd)	$\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	100	25
	$\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	35	34
$\text{Nd}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$	$\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$	100	35
	$\text{Nd}_{1,9}\text{NiO}_{4+\delta}$	80	28
$\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{NiO}_{4+\delta}$	$\text{Nd}_{1,9}\text{Ca}_{0,1}\text{NiO}_{4+\delta}$	80	36
	$\text{Nd}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{NiO}_{4+\delta}$	80	30

Tableau III-1: Conductivités électriques totales obtenues à 700°C et taux de cation M^{3+} correspondants pour les divers composés.

La présence d'une valence mixte M^{3+}/M^{2+} permet d'expliquer l'existence d'une conductivité électronique dans les composés étudiés. Celle-ci s'effectue par un mécanisme de sauts de trous électroniques thermiquement activé. La valeur de σ_e dépend donc du nombre de trous et de la structure électronique du matériau, notamment de la largeur de bande. Nous avons tenté de corréler le taux de M^{3+} présent dans les composés avec les valeurs de σ_e mesurées.

Les composés de la solution solide $La_2Ni_{1-z}Cu_zO_{4+\delta}$ contiennent la plus faible teneur en cation M^{3+} et ce sont ainsi logiquement les moins conducteurs. Le taux de M^{3+} augmente avec la teneur en nickel (1-z), la conductivité augmente également suivant l'évolution du taux de M^{3+} .

Dans les nickelates $Ln_2NiO_{4+\delta}$ (Ln = La, Pr, Nd), l'évolution des valeurs de σ_e n'est pas directement liée à celle du taux de Ni^{3+} . En effet, celui-ci est du même ordre de grandeur pour $La_2NiO_{4+\delta}$ et $Pr_2NiO_{4+\delta}$ et il augmente pour $Nd_2NiO_{4+\delta}$; cependant l'évolution des valeurs de σ_e semble aller dans le sens contraire. Cette observation montre que le paramètre choisi (taux de M^{3+}) n'est pas le seul paramètre pertinent pour expliquer les valeurs de σ_e mesurées, comme mentionné ci-dessus.

La substitution d'une partie du néodyme par du calcium dans $Nd_2NiO_{4+\delta}$ a pour effet d'augmenter le taux de Ni^{3+} et, comme attendu, la conductivité électronique (cf. Chapitre II, § II-1.2.b). Les résultats montrent qu'un faible taux de calcium ($y = 0.1$) est suffisant puisqu'on n'observe aucune évolution entre $y = 0.1$ et $y = 0.2$, alors que le taux de Ni^{3+} est plus important pour $y = 0.1$.

Les composés déficitaires en néodyme présentent également une meilleure conductivité que celle déterminée pour $Nd_2NiO_{4+\delta}$, bien que le taux de Ni^{3+} soit du même ordre de grandeur.

Finalement, l'évolution du taux de cation M^{3+} permet d'expliquer relativement bien l'évolution des valeurs de la conductivité électronique des composés à quelques exceptions près. Une étude de la structure de bandes de ces composés permettrait une analyse plus fine de ces résultats.

III-3. TRANSPORT IONIQUE ET PROPRIETES ELECTRO-CATALYTIQUES

Ces propriétés ont été déterminées par la méthode d'échange isotopique $^{16}\text{O} / ^{18}\text{O}$ suivie d'une analyse par spectrométrie de masse (SIMS). Dans un premier temps nous décrirons le mode opératoire et l'appareillage utilisé, puis nous exposerons les résultats obtenus pour les différentes compositions.

III-3.1. ECHANGE ISOTOPIQUE ET ANALYSE PAR SIMS

Echange isotopique $^{16}\text{O} / ^{18}\text{O}$

L'oxygène ^{18}O (d'abondance naturelle 0.2 % environ) est un marqueur idéal pour suivre la diffusion de l'oxygène au sein de céramiques car il est assez facilement détectable par spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS). Il est également bien moins coûteux que l'isotope ^{17}O , dont l'abondance naturelle n'est que de 0.037 % environ.

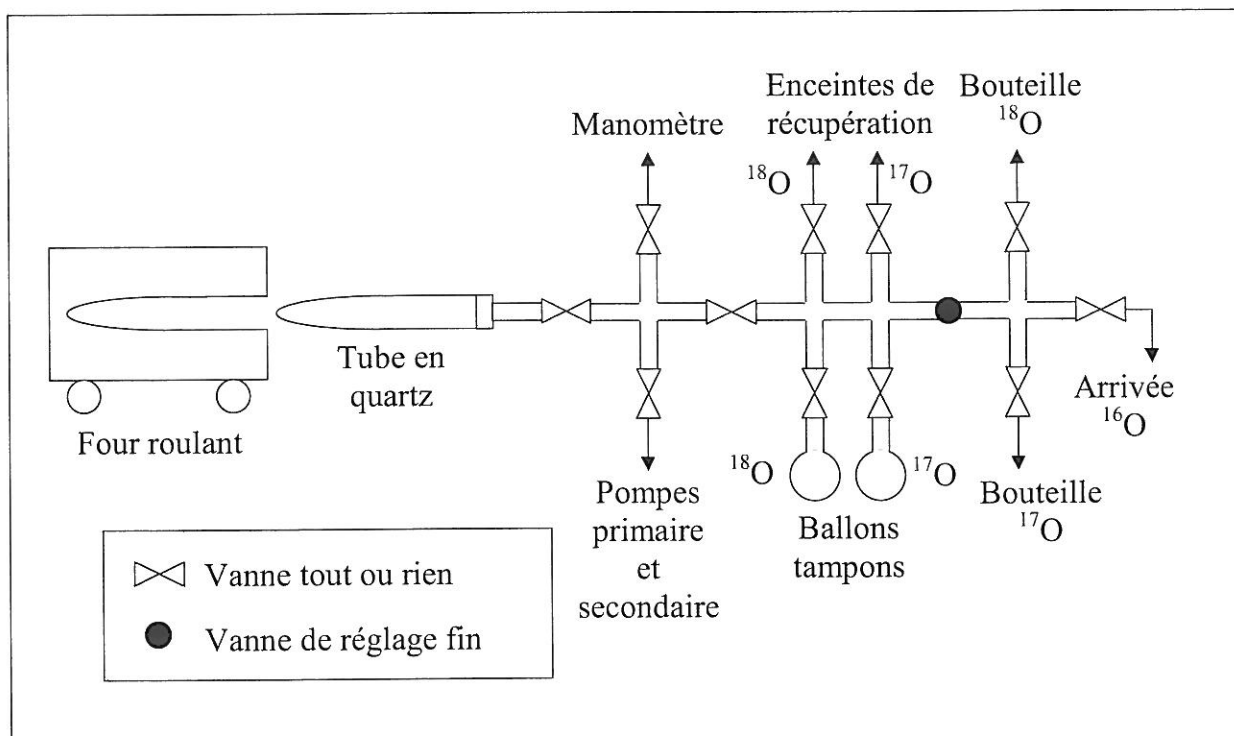


Figure III-4 : Montage permettant de réaliser les échanges isotopiques $^{16}\text{O} / ^{17}\text{O}$ et $^{16}\text{O} / ^{18}\text{O}$.

Les matériaux sont mis sous forme de pastilles denses (cf. § III-3.2. et 3.3.a) puis polis à l'aide de papiers abrasifs de SiC de granulométrie décroissante (60 à 15 μm) et d'une suspension d'alumine de granulométrie 0.3 μm . Cette étape de préparation des échantillons est essentielle et doit être réalisée de manière reproductible, car l'état de surface influe fortement sur l'électrocatalyse en surface du matériau et ainsi que sur la détermination du coefficient d'échange de surface k . Les échantillons sont ensuite nettoyés dans une cuve à ultrasons en présence d'éthanol afin d'éliminer les résidus du polissage.

Le montage utilisé est représenté à la Figure III-4. Les échantillons sont placés dans l'enceinte réactionnelle (tube en quartz) dans laquelle le vide est réalisé grâce à deux pompes successives, primaire puis secondaire (jusqu'à atteindre une pression résiduelle de 10^{-6} atm).

Avant de réaliser l'échange proprement dit, les échantillons doivent être équilibrés thermodynamiquement à la température et à la pression partielle d'oxygène utilisées lors de l'échange : les pastilles sont chauffées jusqu'à la température désirée, atteinte rapidement grâce au four roulant, sous une pression de 0.21 atm d'oxygène ^{16}O (99.75 %, soit l'abondance isotopique naturelle), pendant une durée environ égale à 10 fois celle de l'échange. Les échantillons sont ensuite trempés à température ambiante puis chauffés à nouveau à la même température sous la même pression partielle d'oxygène ^{18}O (97 %, Eurisotop[®]) pendant un temps donné. Les échantillons sont à nouveau trempés à température ambiante. L'oxygène ^{18}O est récupéré dans une enceinte à l'aide d'un pompage cryogénique à hélium liquide afin d'être réutilisé ultérieurement.

N.B. : On notera que le montage est équipé pour réaliser des expériences similaires sous ^{17}O .

Après l'échange, les pastilles sont coupées en deux parties, perpendiculairement aux surfaces polies, puis enrobées dans un alliage de Wood conducteur (Goodfellow[®]) dont le rôle est d'éliminer les charges électriques lors de l'analyse par SIMS. Un polissage à l'aide de papiers abrasifs de SiC (jusqu'à une granulométrie de 15 μm) est effectué afin d'obtenir un bon état de surface.

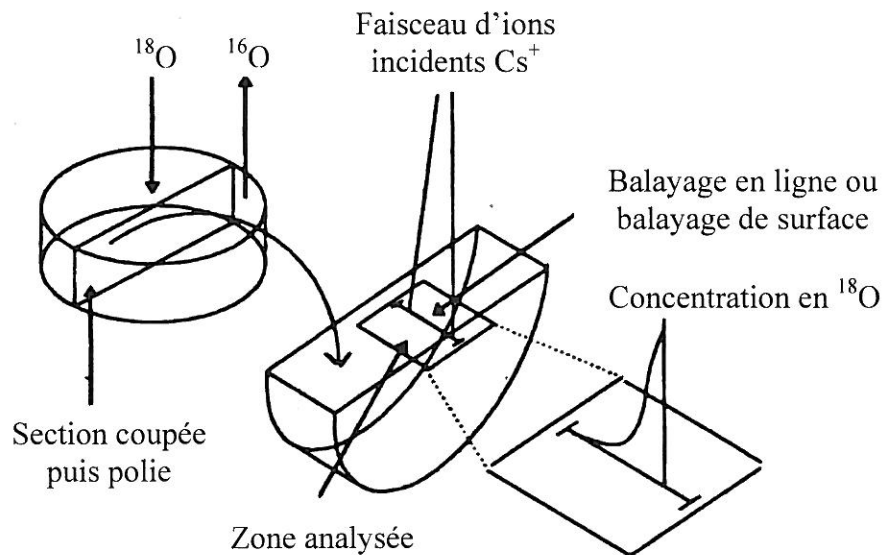


Figure III-5 : Etapes de la préparation des céramiques afin de réaliser l'analyse par SIMS [5].

Analyse par SIMS

Les profils de diffusion de l'oxygène ^{18}O sont ensuite déterminés par SIMS de la surface vers le cœur des céramiques (Figure III-5).

L'appareil SIMS utilisé est un spectromètre de type Cameca[®] IMS 6F (décrit en Annexe II) utilisant une source d'ions incidents Cs^+ . Deux modes d'analyse ont été utilisés, selon la profondeur de pénétration de l'oxygène ^{18}O dans les céramiques :

➤ Pour les profils supérieurs à 250 μm , on utilise le mode « balayage en ligne » (linescan) : l'épaisseur de la pastille est balayée par pas de 10 μm . Pour chaque mesure, une intensité (en unité arbitraire) proportionnelle à la concentration en ions $^{16}\text{O}^-$, $^{18}\text{O}^-$ et $^{58}\text{Ni}^-$ ou $^{63}\text{Cu}^-$ émis est enregistrée. L'analyse de ces deux derniers ions permet de juger de l'état de surface de la zone analysée (détection de fissures par exemple). Cette technique a été décrite par ailleurs [5]. A titre d'exemple, un profil de diffusion enregistré sur une céramique de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ après échange à 500°C pendant 2 heures est représenté à la Figure III-6.

➤ Pour les profils inférieurs à 250 μm , le mode « balayage de surface » (imagerie) a été utilisé : il consiste à réaliser une cartographie des mêmes ions sur des zones de 250 μm de côté. Ces images sont numérisées et permettent d'obtenir des profils de diffusion très précis en raison du grand nombre de points de mesure. L'analyse est effectuée beaucoup plus rapidement qu'en utilisant le balayage en ligne. Un exemple d'images enregistrées par ce mode d'analyse est représenté à la Figure III-7, et le profil de diffusion correspondant à la Figure III-8.

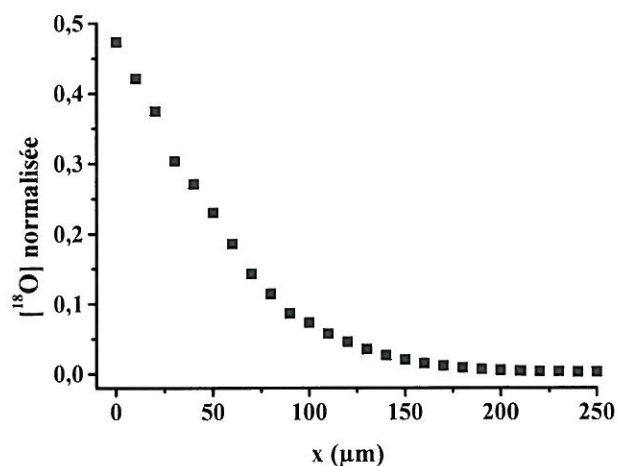


Figure III-6 : Profil de diffusion de l'oxygène ^{18}O obtenu par balayage en ligne sur une céramique de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ après échange à 500°C pendant 2 heures.

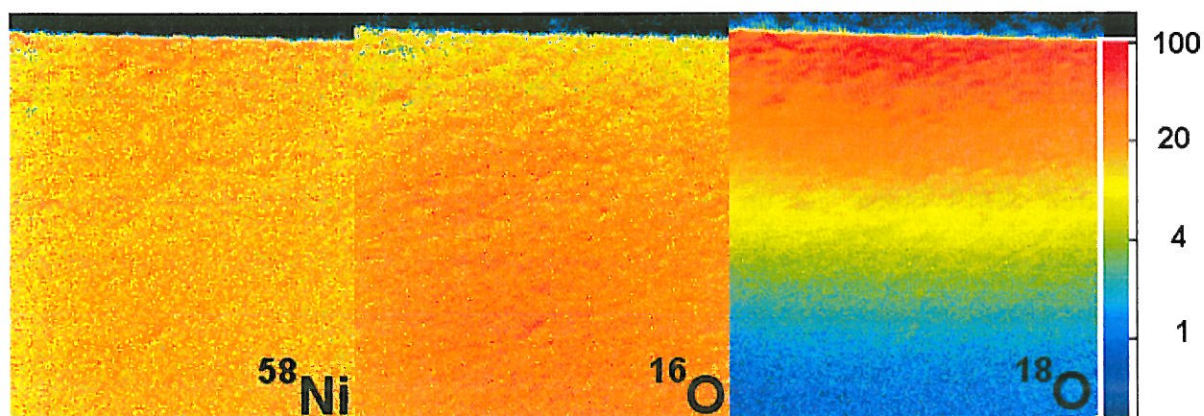


Figure III-7 : Images SIMS (^{58}Ni , ^{16}O , ^{18}O) obtenues par balayage de surface sur une céramique de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ après échange à 500°C pendant 2 heures.

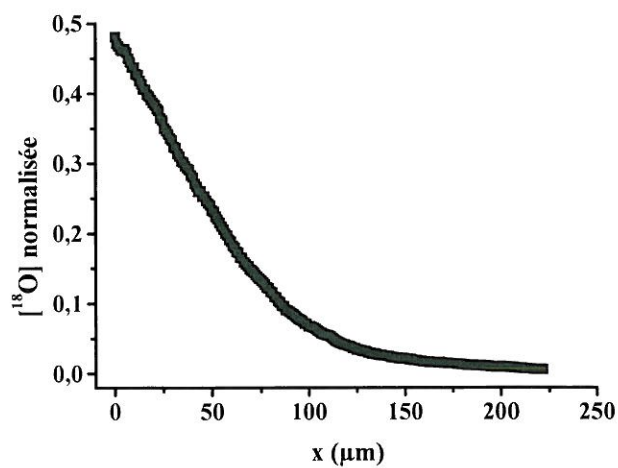


Figure III-8 : Profil diffusion de l'oxygène ^{18}O obtenu à partir des images de la Figure III-7.

Détermination des coefficients de diffusion de l'oxygène D^* et d'échange de surface k

Les profils de diffusion peuvent être décrits par la solution d'une équation issue de la deuxième loi de Fick appliquée à un milieu semi-infini. Une solution de cette équation a été proposée par Crank [6], elle est valide si les conditions suivantes sont vérifiées :

- L'épaisseur de l'échantillon est largement supérieure à la profondeur de diffusion, d'où la notion de milieu semi-infini,
- La concentration en ^{18}O dans la phase gazeuse ne varie pas en fonction du temps,
- La vitesse de l'échange à l'interface gaz /solide est proportionnelle à la différence entre la concentration en ^{18}O dans la phase gazeuse C_g et à la surface C_s à n'importe quel moment, ce qui se traduit par l'équation suivante :

$$-D^* \frac{\partial C(x)}{\partial x} \Big|_{x=0} = k(C_g - C_s)$$

avec D^* le coefficient de diffusion de l'oxygène ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et k le coefficient d'échange de surface ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$).

La solution de cette équation établie par Crank s'exprime par :

$$C(x) = \text{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D^*t}}\right) - \exp\left(\frac{k}{D^*}x + \frac{k^2}{D^*}t\right) \text{erfc}\left\{\left(\frac{x}{2\sqrt{D^*t}}\right) + \left(\frac{k}{D^*}\sqrt{D^*t}\right)\right\} \quad \{\text{III.1}\}$$

avec $\text{erfc}(x) = \int_x^\infty \exp(-x^2) dx$ et t le temps d'échange en s.

A la diffusion dans le cœur du matériau que l'on vient d'exprimer (relation {III.1}) vient s'ajouter un terme lié à la diffusion aux joints de grain qui s'exprime par :

$$C'(x) = A \cdot \exp(-Zx^{6/5})$$

où A et Z sont des paramètres caractérisant la diffusion intergranulaire.

Ainsi la concentration en ^{18}O [^{18}O] est la somme des termes $C(x)$ et $C'(x)$:

$$[^{18}\text{O}] = \text{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D^*t}}\right) - \exp\left(\frac{k}{D^*}x + \frac{k^2}{D^*}t\right) \text{erfc}\left\{\left(\frac{x}{2\sqrt{D^*t}}\right) + \left(\frac{k}{D^*}\sqrt{D^*t}\right)\right\} + A \cdot \exp(-Zx^{6/5}) \quad \{\text{III.2}\}$$

Les profils de diffusion expérimentaux ont été affinés selon la relation {III.2} par la méthode des moindres carrés et à l'aide du logiciel Microcal[®] Origin. Pour les matériaux que nous avons étudiés et aux températures utilisées, le terme de diffusion intergranulaire est largement négligeable devant celui de diffusion intragranulaire. Les paramètres A et Z ont été systématiquement déterminés mais ne seront pas exploités dans la suite de ce travail.

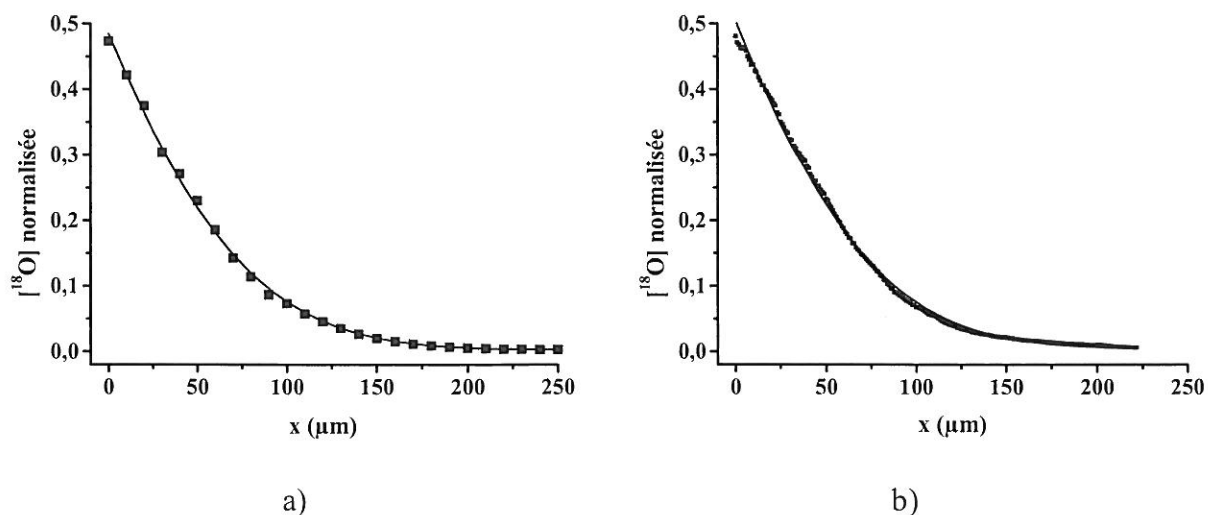


Figure III-9 : Profils de diffusion expérimentaux et courbes affinées déterminés pour une céramique de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ échangée à 500°C pendant 2 heures.
a) SIMS en mode balayage en ligne, b) SIMS en mode balayage de surface.

A titre d'exemple, les Figures III-9a et III-9b représentent les affinements réalisés à l'aide de la relation {III.2} sur les profils de diffusion des Figures 6 et 8, relatifs à la même céramique de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, préalablement échangée à 500°C pendant 2 heures : l'accord entre les affinements et les points expérimentaux est excellent. Les valeurs des coefficients D^* et k déterminés dans les deux cas sont très proches : a) $D^* = 4,54 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $k = 6,07 \cdot 10^{-7} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$; b) $D^* = 4,28 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $k = 6,32 \cdot 10^{-7} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$.

Préparation des céramiques

La méthode d'échange isotopique, de même que la plupart des méthodes de mesure des propriétés de transport, nécessite l'obtention de céramiques denses, de compacité $> 94 \%$, valeur à partir de laquelle on suppose l'absence de porosité ouverte [7]. Pour obtenir des céramiques d'une telle compacité, nous avons dans un premier temps adapté le protocole de frittage précédemment déterminé au Laboratoire pour des matériaux de type perovskite (LSFC et LSFN par exemple) [8] :

- Après synthèse, la poudre de composition désirée est finement broyée dans un broyeur à boule (Figure III-10).
- La poudre et 2 % en masse d'un lubrifiant (polyéthylène glycol, PEG) sont ensuite dispersés sous ultrasons dans de l'éthanol jusqu'à évaporation complète du liquide.

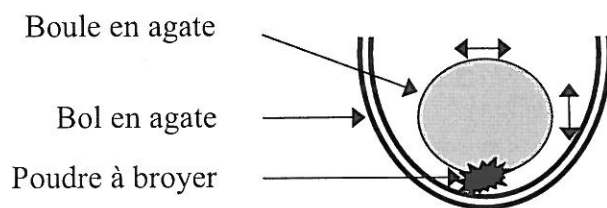


Figure III-10 : Schéma d'un broyeur à boule (Fritsch® pulverisette 00.502).

➤ Le mélange homogène poudre + PEG est mis sous forme de pastilles par pressage uniaxial (100 à 200 MPa pendant 1 minute) puis (dans certains cas) isostatique (400 MPa pendant 10 minutes).

➤ Les pastilles sont ensuite frittées par un traitement thermique permettant l'élimination progressive du PEG grâce à un palier d'une heure à 600°C (vitesse de montée en température : 0.8°C.min⁻¹). Le cycle se poursuit par une montée en température plus rapide (2°C.min⁻¹) jusqu'à la température de frittage T_f . Celle-ci dépend de la composition du matériau (1200°C < T_f < 1350°C).

Ce protocole a conduit à l'obtention de céramiques d'une compacité \approx 90 % seulement.

III-3.2. DETERMINATION DES TEMPS D'ÉCHANGE ISOTOPIQUE APPROPRIÉS

Nous avons néanmoins décidé de réaliser des échanges isotopiques sur ces échantillons (pour quelques compositions), car nous avons préalablement besoin de déterminer les temps d'échange isotopique adaptés à nos composés. Pour que les profils de diffusion soient exploitables, la diffusion de l'oxygène ¹⁸O doit avoir lieu au minimum sur quelques dizaines de microns et au maximum jusqu'à la moitié de l'épaisseur de la céramique pour éviter le recouvrement des profils de diffusion issus des deux faces de la céramique. On vérifie ensuite que l'on obtient l'abondance isotopique naturelle de ¹⁸O (\approx 0.2 %) au milieu de la céramique.

Les temps d'échange utilisés ont été établis sur la base de ceux déterminés précédemment par J.N. Audinot [8] pour les perovskites LSFC et LSFN.

Un exemple de profil obtenu par balayage en ligne sur une céramique de $\text{La}_2\text{Ni}_{0.50}\text{Cu}_{0.50}\text{O}_{4+\delta}$ échangée à 800°C pendant 40 minutes est représenté à la Figure III-11.

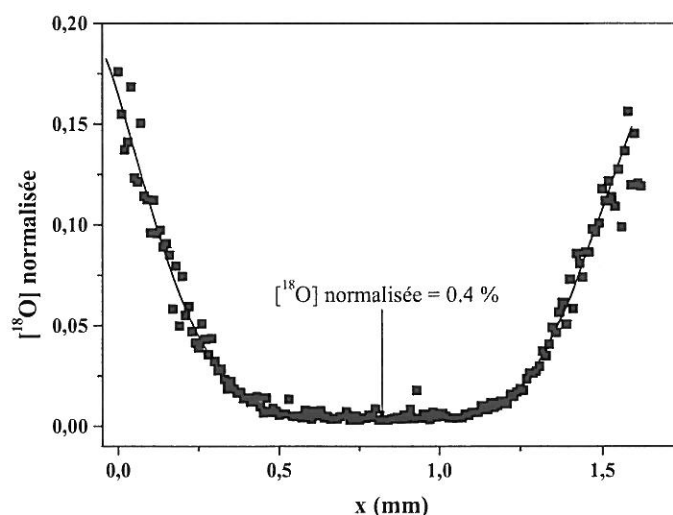


Figure III-11 : Profil de diffusion obtenu sur une céramique de $\text{La}_2\text{Ni}_{0.50}\text{Cu}_{0.50}\text{O}_{4+\delta}$ de 1.7 mm d'épaisseur, échangée à 800°C pendant 40 minutes.

Au vu de ce profil de diffusion (représentatif de tous ceux obtenus), deux conclusions peuvent être tirées :

➤ Les temps d'échanges choisis sont trop importants : l'oxygène ^{18}O a migré jusqu'à plus de la moitié de l'épaisseur de la céramique. En effet, la concentration normalisée en ^{18}O (égale au rapport $\frac{[^{18}\text{O}]}{[^{16}\text{O}] + [^{18}\text{O}]}$) au milieu de la pastille est de 0.4 %, ce qui est supérieur à l'abondance isotopique naturelle de ^{18}O . Il y a donc eu recouvrement des deux profils de diffusion de part et d'autre de la céramique. Les valeurs de D^* obtenues par affinement de ces profils sont donc surestimées.

➤ Une dispersion importante des données est observée ; nous avons attribué cela au fait que les céramiques utilisées pour ces expériences n'étaient pas suffisamment denses et contenaient probablement des fissures et microfissures. Une surestimation des coefficients D^* est également anticipée, puisque la diffusion de l'oxygène observée est ainsi la somme de plusieurs contributions : diffusion dans le cœur et les joints de grain mais aussi dans les pores et fissures de la céramique.

Finalement, ces expériences préliminaires ont permis : *i)* de déterminer les temps d'échange adaptés à nos composés, *ii)* de confirmer que des céramiques de compacité > 94 % sont absolument nécessaires pour l'obtention de profils de diffusion exploitables et de bonne qualité.

III-3.3. DETERMINATION DES COEFFICIENTS D^* ET k DE CERAMIQUES DENSES $A_2MO_{4+\delta}$

III-3.3.a) Préparation des céramiques denses

Les méthodes de frittage classiquement utilisées au Laboratoire ont toutes conduit à un échec pour l'obtention de céramiques de compacité supérieure à 94 % dans la famille de composés étudiée. Pour réussir dans cette entreprise, nous avons établi une collaboration avec César Steil, Ingénieur de Recherches C.N.R.S. au Laboratoire de Cristalochimie et Physicochimie des Solides (LCPS) de Lille, dans le cadre du Groupement de Recherche ITSOFC700 (cf. Chapitre I, § I-3.3.).

Une technique de broyage classiquement utilisée au LCPS a été mise en œuvre : le broyage par attrition. Celui-ci nécessite un volume de poudre important. Toutes les phases ont été préparées en grande quantité (30 grammes minimum).

Le broyeur par attrition (Figure III-12) est composé d'un bol de broyage en polyéthylène et d'un arbre équipé de trois disques en polyamide. La vitesse de rotation de l'arbre peut varier de 233 à 2100 tours.min⁻¹. La poudre à broyer doit être préalablement dispersée dans de l'éthanol afin de limiter l'échauffement dû au broyage, en présence de billes dures (SiC, zircone, alumine...). Un système de refroidissement équipe également le bol.

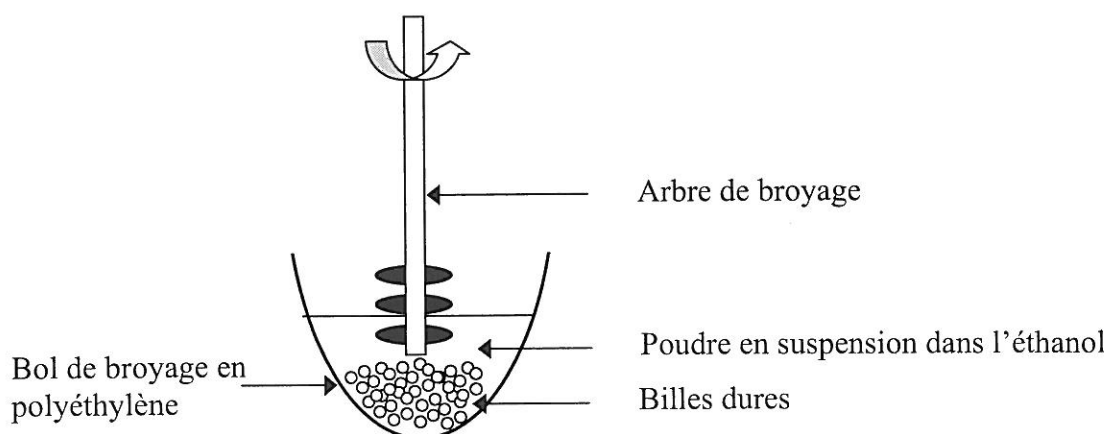


Figure III-12 : Schéma d'un broyeur par attrition (Netzsch® PE 0.75).

Les paramètres de vitesse et durée du broyage ont été optimisés et les valeurs de 1200 tours.min⁻¹ pendant 3 heures (en présence de billes de zircone de 2 mm de diamètre) ont été finalement choisies car elles permettent d'obtenir des poudres suffisamment fines avec une distribution homogène des tailles de particules.

N.B. : Suite à la collaboration avec le LCPS, notre équipe de recherche a également acquis un broyeur par attrition.

Des observations au Microscope Electronique à Balayage (MEB) des poudres avant attrition montrent que la préparation par voie « nitrate-citrate » conduit à l'obtention d'agrégats de petites particules, comme on peut le voir à la Figure III-13 pour une poudre de La₂Ni_{0.75}Cu_{0.25}O_{4+δ}. En effet, nous confirmons les résultats admis selon lesquels ce type de synthèse donne naissance à des particules très fines et très réactives qui vont s'agréger lors des traitements thermiques successifs. La Figure III-14 montre que le broyage par attrition permet de casser ces agrégats.

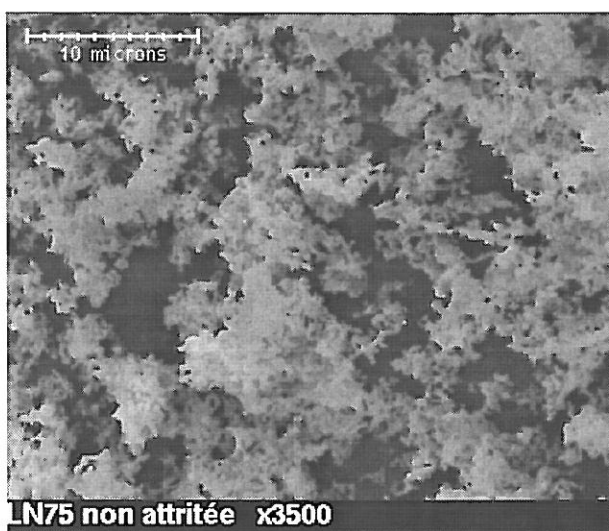


Figure III-13 : Cliché MEB de la poudre de La₂Ni_{0.75}Cu_{0.25}O_{4+δ} avant broyage par attrition.

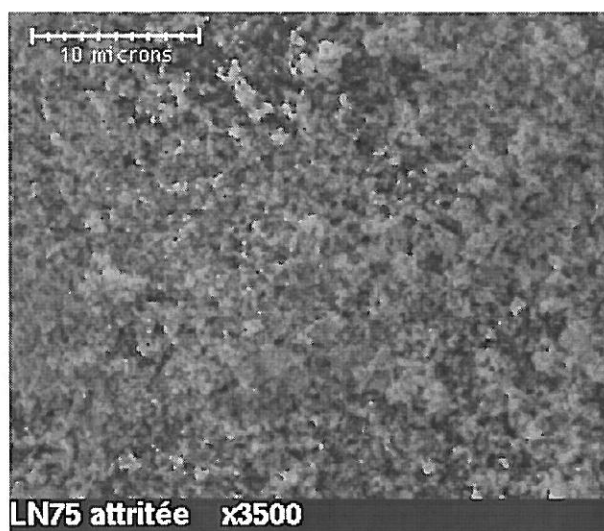


Figure III-14 : Cliché MEB de la poudre de La₂Ni_{0.75}Cu_{0.25}O_{4+δ} après broyage par attrition.

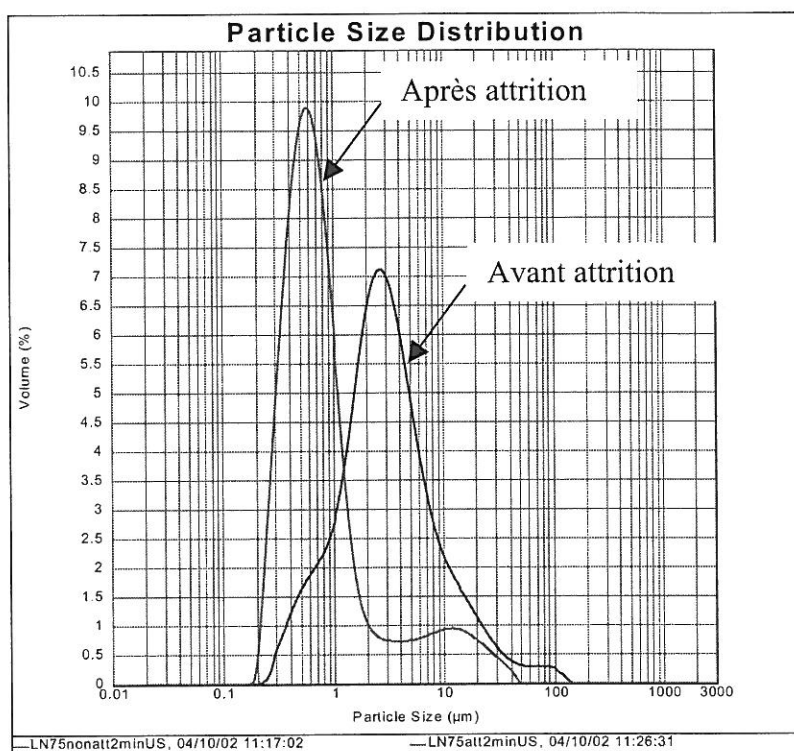


Figure III-15 : Courbes de distribution des tailles de particules de la poudre de $\text{La}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$ avant et après broyage par attrition.

Une étude de la granulométrie des poudres avant et après attrition a été réalisée à l'aide d'un granulomètre laser Malvern Instruments® Mastersizer 2000. Les courbes de distribution des tailles de particules pour la poudre de composition $\text{La}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$ sont reportées à la Figure III-15 à titre d'exemple. Avant broyage, cette distribution est assez large, ce qui peut s'expliquer par l'aggrégation constatée sur les clichés MEB (Figure III-13). Après l'attrition, les particules sont très fines ($d_{\text{moy}} \approx 0.5 \mu\text{m}$) et la distribution de leurs tailles est plus étroite, même s'il reste une faible part de particules non broyées.

Une étude dilatométrique a été réalisée, à l'aide d'un dilatomètre Linseis®, sur des pastilles fabriquées à partir des poudres attritées (pressage uniaxial de 100 MPa pendant 1 minute) afin d'en mesurer le retrait en fonction de la température. Les conditions optimales de frittage sont déterminées à partir de ces courbes, dont un exemple est donné à la Figure III-16 pour une poudre de $\text{La}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$. Le frittage de cette poudre débute vers 1000°C et se termine au-delà de 1250°C . Plusieurs températures de frittage comprises entre 1150 et 1300°C ont été utilisées ; un frittage à 1250°C pendant une heure avec une vitesse de montée en température de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et une vitesse de descente de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ a été choisi pour cette composition et a conduit à l'obtention de céramiques de compacité égale ou supérieure à 97 % (valeurs mesurées à l'aide d'un pycnomètre à hélium de type Micromeritics® AccuPyc 1330).

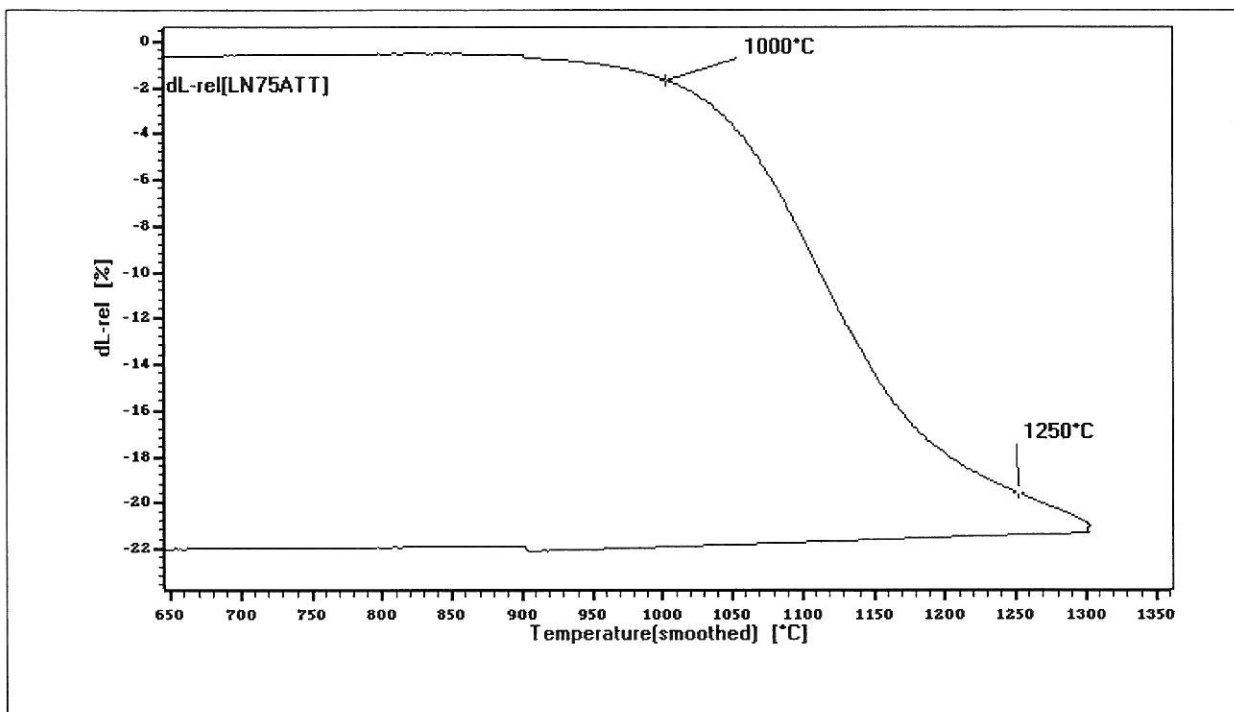


Figure III-16 : Evolution thermique du retrait d'une céramique fabriquée à partir d'une poudre attritée de $\text{La}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$ (Vitesse de montée en température : $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, palier de 2 heures à 1300°C).

A titre d'exemple, un cliché MEB obtenu sur l'une des céramiques frittées à 1250°C , de densité 97 %, préalablement polie et attaquée thermiquement (1150°C pendant 30 minutes) afin de révéler les joints de grains est représenté à la Figure III-17. Cette image permet d'observer que la céramique ne comporte qu'une faible porosité ; par ailleurs, la taille des grains est relativement homogène (1 à 3 μm).

Les températures de frittage des poudres préalablement attritées et correspondant à toutes les compositions étudiées ont été déterminées par la méthode décrite ci-dessus et sont reportées dans le Tableau III-2.

Des céramiques de compacité supérieure à 95 % ont été obtenues dans tous les cas.

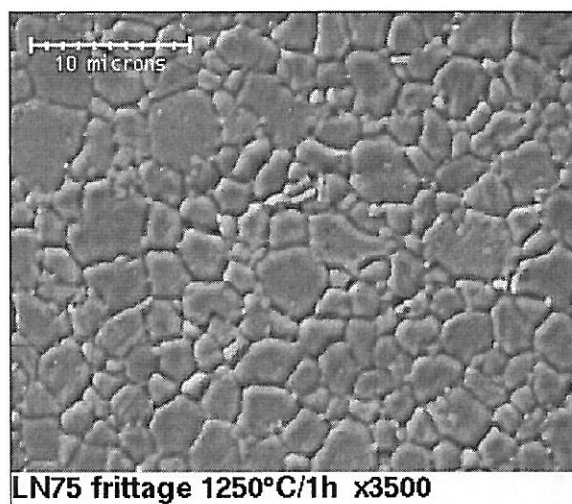


Figure III-17 : Cliché MEB d'une céramique de $\text{La}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$ frittée à 1250°C pendant 1 heure, de compacité 97 %.

$\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$	$\text{La}_2\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}\text{O}_{4+\delta}$	$\text{La}_2\text{Ni}_{0.50}\text{Cu}_{0.50}\text{O}_{4+\delta}$	$\text{La}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$	$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	
975°C	1140°C	1175°C	1250°C	1350°C	
$\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	$\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	$\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$	$\text{Nd}_{1.9}\text{NiO}_{4+\delta}$	$\text{Nd}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{NiO}_{4+\delta}$	$\text{Nd}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NiO}_{4+\delta}$
1350°C	1350°C	1350°C	1350°C	1350°C	1350°C

Tableau III-2 : Températures de frittage déterminées pour les poudres de diverses compositions après attrition.

Les céramiques denses ainsi préparées ont été échangées avec de l'oxygène ^{18}O , pendant des temps plus courts que ceux utilisés pour l'étude préliminaire (§ III-1.3.b). Ceux-ci, résumés dans le Tableau III-3, ont été estimés à partir des coefficients D^* déterminés pour les céramiques de compacité 90 % et à l'aide de la relation :

$$L = 2\sqrt{D^* \cdot t} \quad [9]$$

où L est la longueur de diffusion (profondeur de diffusion dans la céramique) et t le temps d'échange. Ces calculs ont été réalisés pour des longueurs de diffusion L de $250 \mu\text{m}$.

Température	500°C	600°C	700°C	800°C
Temps d'échange	2 heures	40 minutes	20 minutes	10 minutes

Tableau III-3 : Durées des échanges isotopiques $^{16}\text{O} / ^{18}\text{O}$ en fonction de la température.

Les coefficients D^* et k ont été déterminés pour toutes les compositions synthétisées. A titre d'exemple, un profil de diffusion enregistré sur l'une des céramiques denses de composition $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ est donné à la Figure III-18 pour comparaison avec celui de la

Figure III–11 obtenu sur une céramique de compacité environ égale à 90 %. On constate que la dispersion des points est bien moins importante (voire inexistante) et que la profondeur de diffusion de ^{18}O est correcte puisque la concentration normalisée en ^{18}O correspond à l'abondance isotopique naturelle au milieu de la céramique.

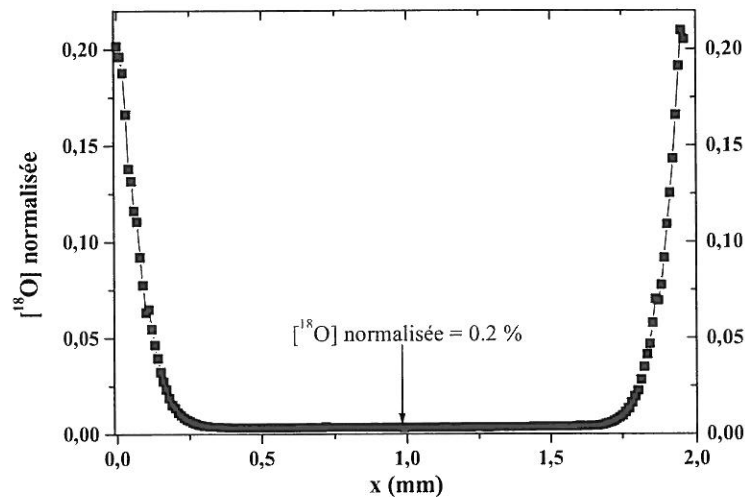


Figure III–18 : Profil de diffusion obtenu sur une céramique de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ de 2 mm d'épaisseur, échangée à 800°C pendant 12 minutes.

III-3.3.b) Coefficients de diffusion de l'oxygène D^*

L'évolution thermique des coefficients D^* a été tracée à la Figure III–19 pour les composés $\text{Ln}_2\text{Ni}_{1-z}\text{Cu}_z\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) et à la Figure III–20 pour les composés $\text{Nd}_{2-x-y}\text{Ca}_y\text{NiO}_{4+\delta}$. Les valeurs déterminées par J.N. Audinot [8] pour les perovskites LSFC et LSFN ont également été reportées sur ces figures pour comparaison.

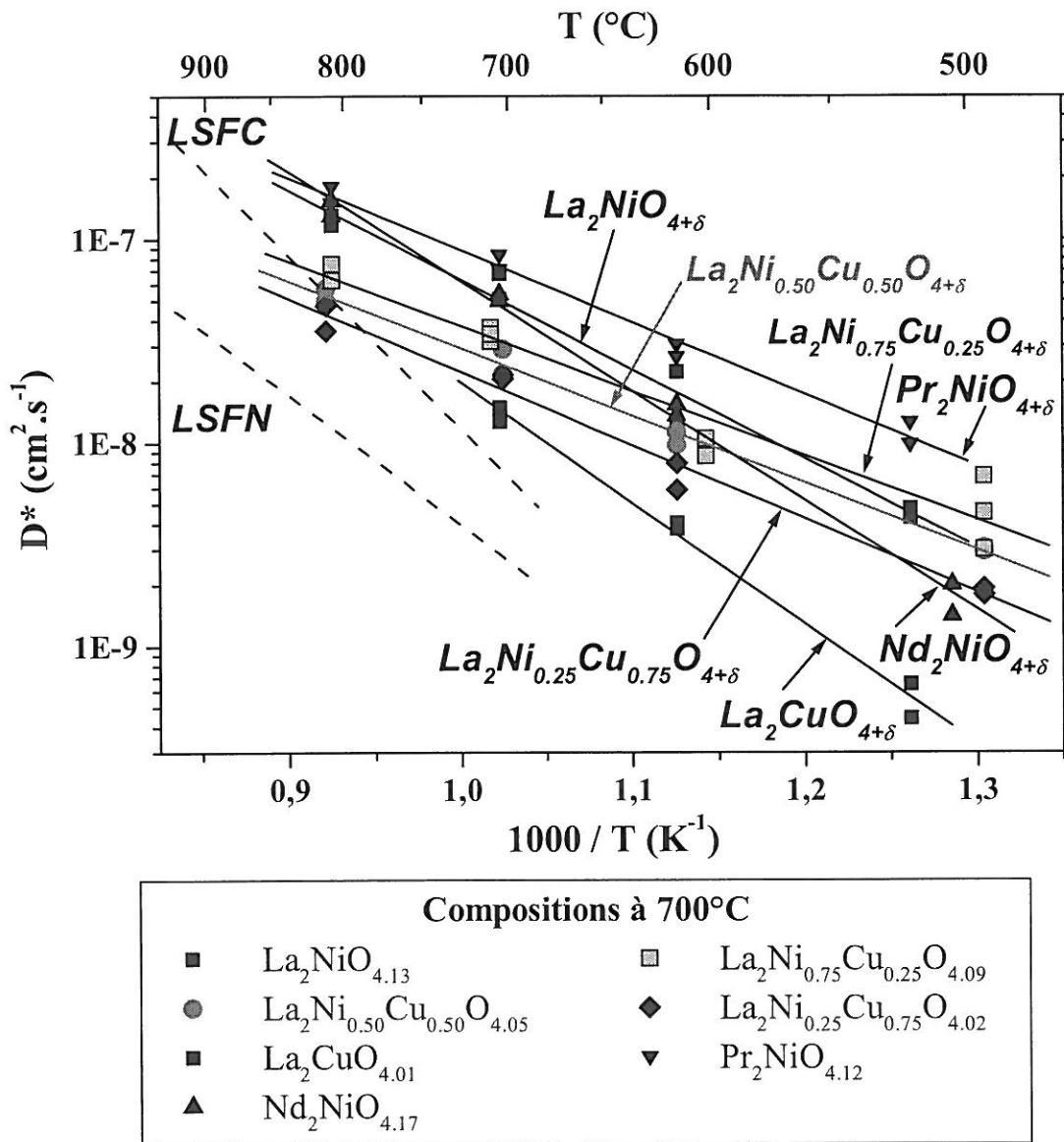


Figure III-19 : Evolution thermique des coefficients de diffusion de l'oxygène D^* des composés $\text{Ln}_2\text{Ni}_{1-z}\text{Cu}_2\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) et des perovskites LSFC et LSFN.

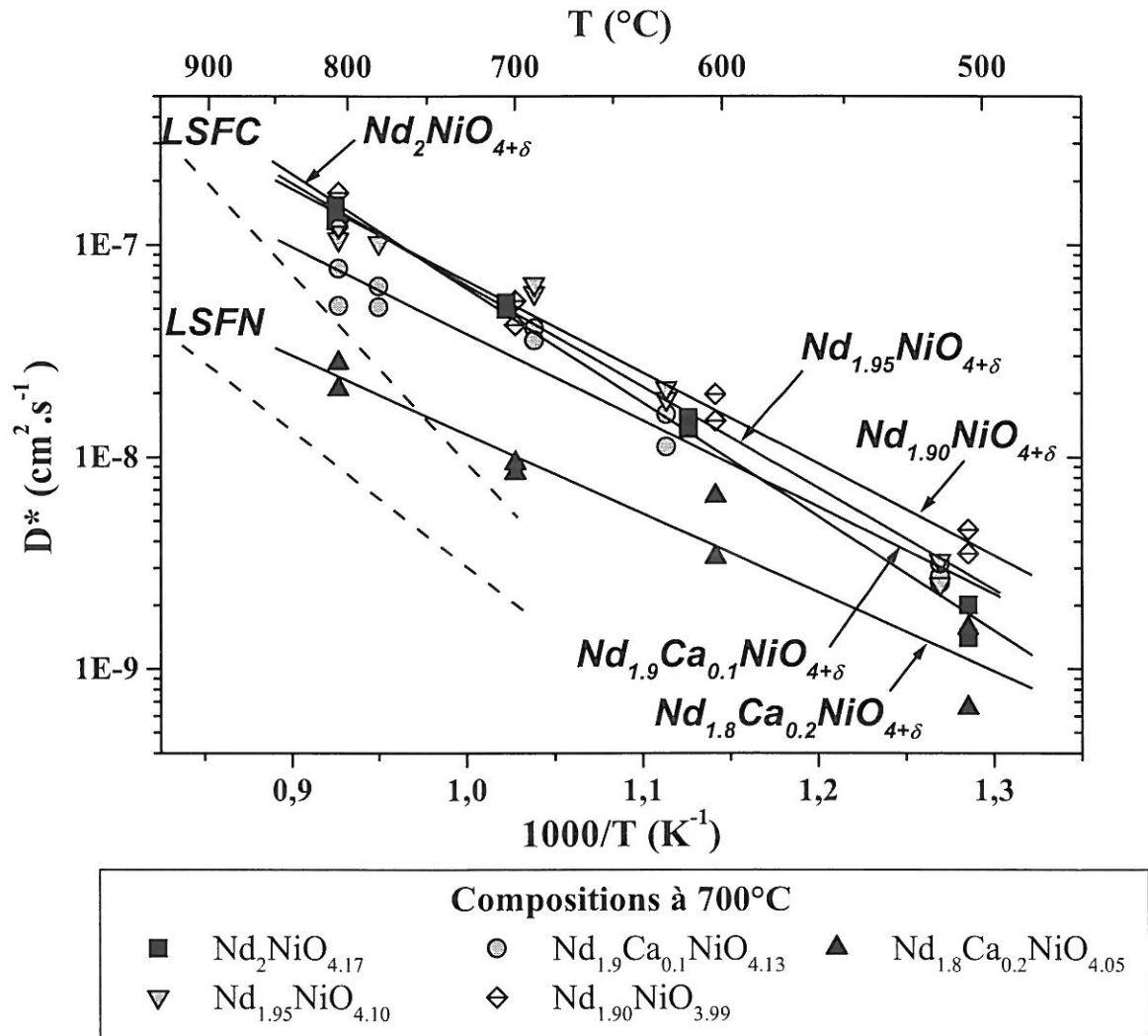


Figure III-20 : Evolution thermique des coefficients de diffusion de l'oxygène D^* des composés $\text{Nd}_{2-x-y}\text{Ca}_y\text{NiO}_{4+\delta}$ et des perovskites LSFC et LSFN.

L'examen de ces deux figures montre que, d'une façon générale, les composés $\text{A}_2\text{MO}_{4+\delta}$ étudiés présentent de *meilleurs coefficients D^* que ceux des perovskites LSFC et LSFN*, et ce notamment à *basse température* en raison d'*énergies d'activation plus faibles*. Pour certaines compositions, à 700°C, les coefficients D^* sont supérieurs d'*un ordre de grandeur* par rapport à ceux de LSFC et LSFN.

Dans la série $\text{La}_2\text{Ni}_{1-z}\text{Cu}_z\text{O}_{4+\delta}$, $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ est le composé le moins performant en terme de diffusion de l'oxygène. Il reste néanmoins un peu meilleur que les perovskites, notamment à basse température. En revanche, la substitution du cuivre par le nickel a pour effet d'augmenter progressivement le coefficient D^* . Finalement, le composé ne contenant que du

nickel ($\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$) montre les valeurs de D^* les plus élevées sur toute la gamme de température.

Parmi les nickelates $\text{Ln}_{2-x-y}\text{Ca}_y\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$), $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ présente les meilleures performances diffusionnelles, la diffusion de l'oxygène étant, semble-t-il, favorisée par de forts taux d'oxygène interstitiel δ . Nous discuterons ce point dans le paragraphe III-3.5.

La création de lacunes cationiques sur le site A dans $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ne semble pas avoir d'effet significatif sur les valeurs des coefficients D^* . En revanche, la substitution du néodyme par le calcium affecte ces valeurs, dans une mesure relativement faible pour un faible taux de calcium ($y = 0.1$), de façon plus importante lorsque le taux x augmente (pour $y = 0.2$, les coefficients D^* sont abaissés d'un demi ordre de grandeur environ).

III-3.3.c) Coefficients d'échange de surface k

L'évolution thermique des coefficients k a été tracée à la Figure III-21 pour les composés $\text{Ln}_2\text{Ni}_{1-z}\text{Cu}_z\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) et à la Figure III-22 pour les composés $\text{Nd}_{2-x-y}\text{Ca}_y\text{NiO}_{4+\delta}$. De même que précédemment, les valeurs relatives aux perovskites LSFC et LSFN sont également tracées pour comparaison [8].

De même que les coefficients D^* , les valeurs des coefficients k des composés $\text{A}_2\text{MO}_{4+\delta}$ sont *supérieures à celles des perovskites LSFC et LSFN*. A 700°C , certaines compositions présentent des valeurs de k supérieures d'un ordre de grandeur environ à celles des deux perovskites.

Concernant la solution solide $\text{La}_2\text{Ni}_{1-z}\text{Cu}_z\text{O}_{4+\delta}$, il apparaît que les composés ne contenant qu'un seul cation M ($\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ et $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$) sont très performants en terme d'électrocatalyse. En revanche, lorsqu'à la fois du cuivre et du nickel sont présents, les valeurs des coefficients k diminuent, ce qui laisserait penser que la présence de deux cations de transition différents n'est pas favorable pour les propriétés électrocatalytiques.

Dans les nickelates, il semble que les meilleurs coefficients k soient obtenus pour le composé contenant la terre rare de plus grand rayon ionique ($r_{\text{La}^{3+}} > r_{\text{Pr}^{3+}} > r_{\text{Nd}^{3+}}$).

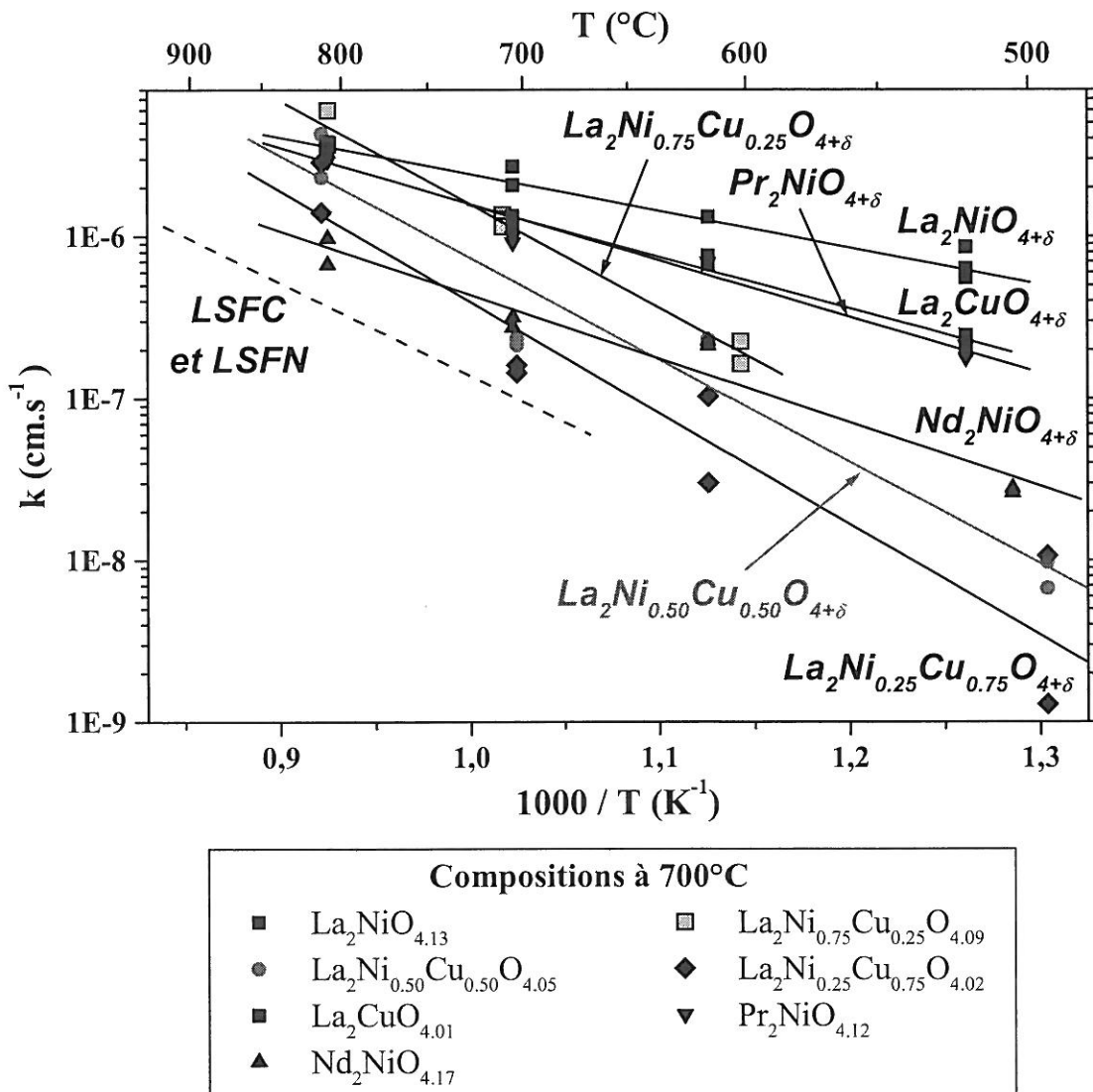


Figure III-21 : Evolution thermique des coefficients d'échange de surface k des composés $\text{Ln}_2\text{Ni}_{1-z}\text{Cu}_z\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) et des perovskites LSFC et LSFN.

Pour les composés déficitaires en néodyme, à faible taux de lacunes ($x = 0.05$) le coefficient k est légèrement amélioré tandis qu'à taux plus important ($x = 0.10$), il reste quasiment inchangé par rapport à $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. Pour la substitution par le calcium, les conclusions sont quasiment identiques : à faible taux ($y = 0.1$), les coefficients k sont meilleurs, par contre à taux plus important ($y = 0.2$), ils sont d'autant plus abaissés que la température est faible.

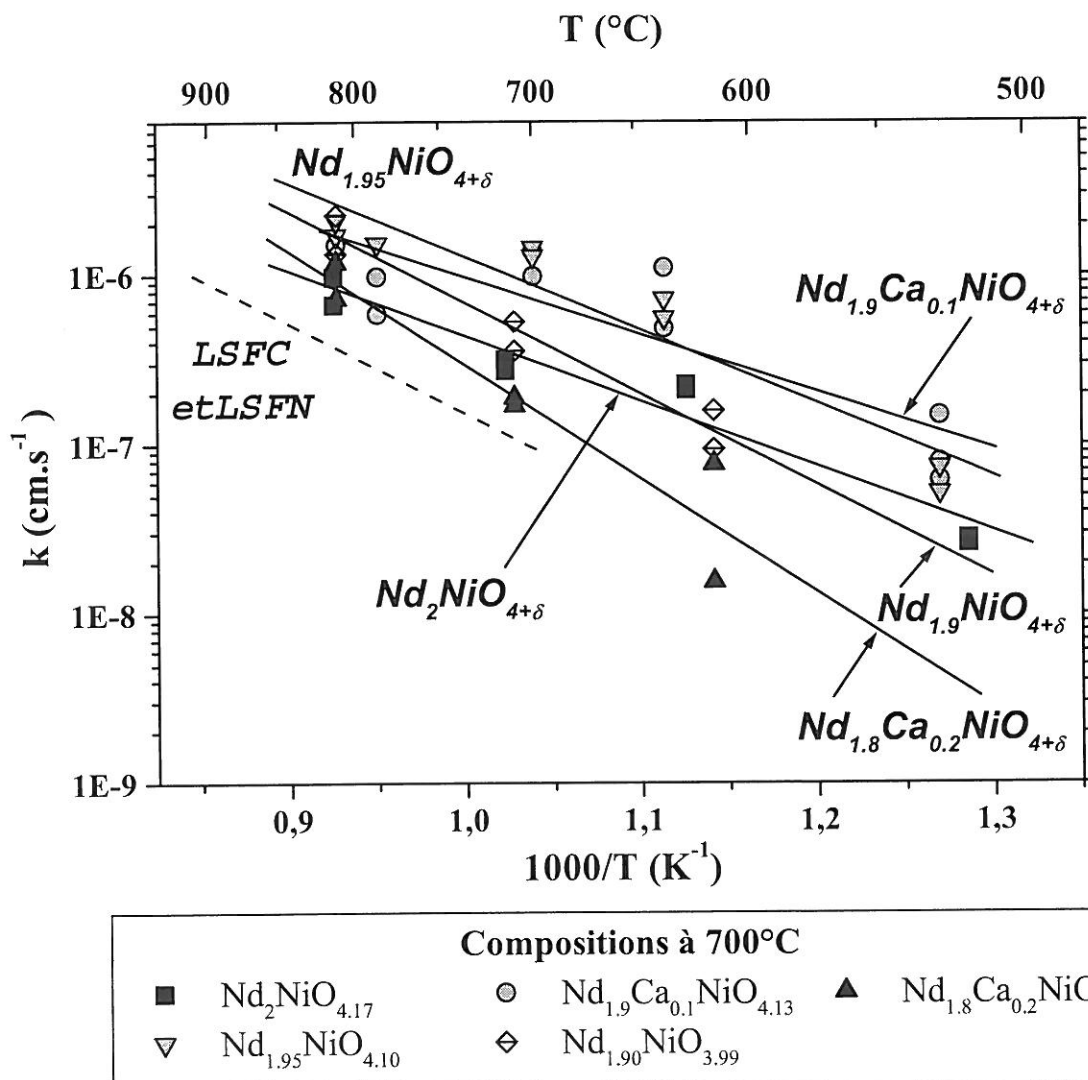


Figure III-22 : Evolution thermique des coefficients d'échange de surface k des composés $\text{Nd}_{2-x-y}\text{Ca}_y\text{NiO}_{4+\delta}$ et des perovskites LSFC et LSFN.

III-3.4. PROPRIETES DE TRANSPORT IONIQUE DANS LES MATERIAUX $A_2\text{MO}_{4+\delta}$

Les études précédentes ont permis de déterminer la conductivité électronique σ_e et le coefficient de diffusion de l'oxygène D^* . On se propose dans ce chapitre de calculer la conductivité ionique σ_i à partir des valeurs de D^* . Dans un premier temps, nous établirons la relation qui corrèle ces deux grandeurs, et nous verrons que celle-ci fait intervenir plusieurs paramètres que nous tenterons de déterminer. Puis nous calculerons les conductivités ioniques de quelques-uns des matériaux étudiés afin de les comparer à celles des perovskites LSFC et LSFN et des électrolytes classiques.

III-3.4.a) Relation entre coefficient de diffusion D^* et conductivité ionique σ_i

La conductivité ionique σ_i est proportionnelle à la concentration $[i]$ de l'espèce i mobile, à sa charge ($q \cdot e$) et à sa mobilité μ_i :

$$\sigma_i = \mu_i \cdot [i] \cdot q \cdot e$$

Dans notre cas, l'espèce mobile étant O^{2-} , cette relation devient :

$$\sigma_i = \mu_{O^{2-}} \cdot [O^{2-}] \cdot 2 \cdot e$$

La loi de Nernst-Einstein [2] exprime la mobilité des espèces en fonction de leur coefficient de diffusion. Appliquée dans le cas d'un conducteur ionique pur, cette relation a permis de calculer une conductivité ionique en accord avec celle mesurée par impédance complexe. Nous supposons sans que cela ait été prouvé que cette relation est aussi applicable à un conducteur mixte :

$$\mu_{O^{2-}} = \frac{2e}{kT} \cdot D_{O^{2-}}$$

D'où la relation entre $D_{O^{2-}}$ et σ_i :

$$\sigma_i = \frac{4e^2 \cdot [O^{2-}]}{kT} \cdot D_{O^{2-}}$$

Cependant, le coefficient de diffusion D^* déterminé par la méthode d'échange isotopique et SIMS ne correspond qu'à un facteur près à $D_{O^{2-}}$. En effet, le déplacement du marqueur ^{18}O n'est pas aléatoire mais corrélé, il faut donc tenir compte d'un facteur f appelé facteur de corrélation [10] et liant D^* à $D_{O^{2-}}$ par :

$$D^* = f \cdot D_{O^{2-}}$$

Il en découle la relation entre D^* et σ_i :

$$\sigma_i = \frac{4e^2 [O^{2-}]}{kT} \cdot \frac{D^*}{f} \quad \{\text{III.3}\}$$

Cette relation est dépendante de la concentration $[O^{2-}]$ en ions O^{2-} (espèce mobile), qui s'exprime par :

$$[O^{2-}] = \frac{N}{V_m} \quad \{\text{III.4}\}$$

avec N le nombre d'atomes d'oxygène par groupement formulaire $A_2MO_{4+\delta}$ et V_m le volume d'un groupement formulaire. Ce volume V_m est égal à $\frac{V}{Z}$ avec V le volume de la maille et Z le nombre de groupements formulaires par maille.

Dans le cas d'une maille quadratique (I4/mmm) de volume V_T , la concentration $[O^{2-}]$ s'écrit :

$$[O^{2-}] = \frac{2 \cdot N}{V_T}$$

Pour une maille orthorhombique (T/O) de volume V_O , la concentration $[O^{2-}]$ s'exprime par :

$$[O^{2-}] = \frac{4 \cdot N}{V_O}$$

Selon la définition de $[O^{2-}]$, le nombre N est égal à $4+\delta$ pour les composés $A_2MO_{4+\delta}$. On peut néanmoins s'interroger sur le fait de considérer que les $(4+\delta)$ atomes d'oxygène de la structure participent effectivement au mécanisme de diffusion, ou seulement une partie d'entre eux. En effet, rappelons que dans la structure des composés étudiés plusieurs types d'atomes d'oxygène coexistent (Figure III-23) :

➤ Les atomes des plans MO_2 , que l'on appelle *équatoriaux*, sont fortement liés au métal de transition M et sont donc peu susceptibles de se déplacer. Ils sont au nombre de deux par maille A_2MO_4 .

➤ Les atomes aux sommets des octaèdres allongés selon l'axe c , appelés *apicaux*, sont moins fortement liés aux cations M car ils en sont plus éloignés que les atomes équatoriaux. Par ailleurs, ils appartiennent aux couches A_2O_2 et sont géométriquement relativement proches du réseau d'atomes interstitiels. Ils sont au nombre de deux par maille A_2MO_4 .

➤ Les atomes interstitiels localisés au centre de tétraèdres d'ions A^{3+} dans les couches A_2O_2 . Deux sites de ce type existent dans une maille A_2MO_4 .

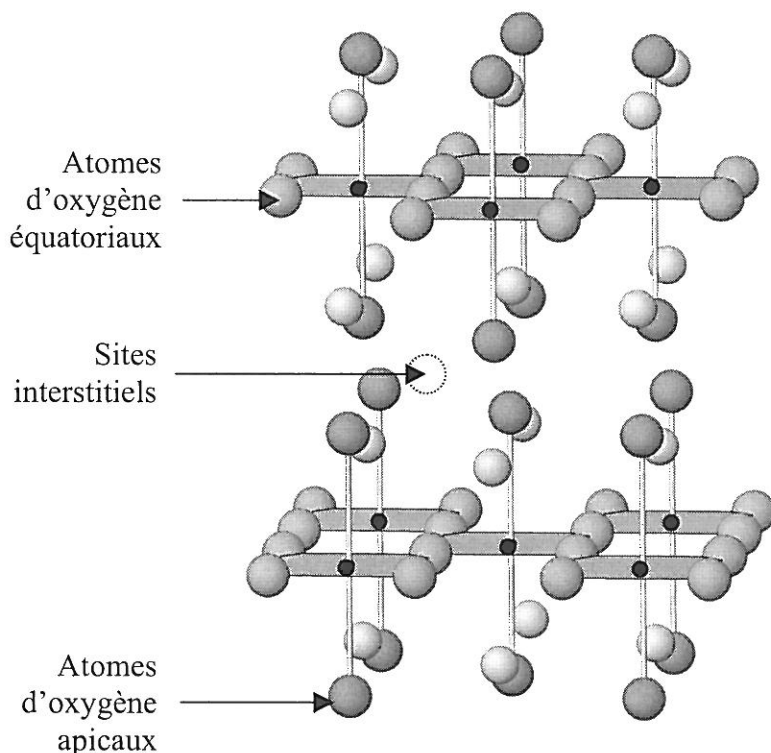


Figure III–23 : Structure $A_2MO_{4+\delta}$ de groupe d'espace $Fmmm$.

Ainsi le nombre N peut-il prendre trois valeurs différentes :

- (i) $N = \delta$, si on considère que seuls les atomes interstitiels sont mobiles, se déplaçant de site interstitiel en site interstitiel vacant. Il s'agit alors d'un mécanisme de diffusion appelé interstitiel direct.
- (ii) $N = 2 + \delta$, en supposant que les atomes apicaux participent également au mécanisme de diffusion par un phénomène « push-pull » : un atome interstitiel vient prendre la place d'un atome apical. Ce dernier se déplace alors dans un site interstitiel vacant. Cette hypothèse est étayée par le fait que les atomes équatoriaux sont très fortement liés au métal M .
- (iii) $N = 4 + \delta$, ce qui suppose que tous les atomes sont susceptibles de se déplacer dans la structure.

Dans les deux derniers cas, le mécanisme de diffusion est appelé interstitiel indirect.

Des calculs de stabilité de défauts ont été réalisés par Allan et Mackrodt il y a une dizaine d'années pour le composé $La_2CuO_{4+\delta}$. Rappelons que ce composé est très peu sur-stœchiométrique en oxygène ($\delta = 0.01$). Ces auteurs ont montré que les atomes d'oxygène interstitiels sont des « défauts » énergétiquement stables dans ce composé, ce qui est observé

expérimentalement. Un résultat plus surprenant est que *les lacunes d'oxygène* (défauts de Frenkel) sont également stables dans le composé, *ces lacunes pouvant à la fois exister sur les sites apicaux et équatoriaux* [11]. Les auteurs ont par la suite calculé les énergies de migration à température ambiante des lacunes et des atomes d'oxygène interstitiels [12]. Les résultats indiquent que *ces énergies sont du même ordre de grandeur pour les deux types de défauts*. Les chemins de diffusion les plus probables font intervenir des lacunes des plans MO_2 et des sites apicaux pour la « diffusion lacunaire », et des sites interstitiels et apicaux pour la « diffusion interstitielle ».

Plus récemment, Minervini et coll. [13] ont réalisé des calculs similaires pour le composé $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. De même qu'Allan et Mackrodt, ils ont conclu que *les lacunes d'oxygène* sont des *défauts énergétiquement stables*, que ce soit sur les sites *apicaux* ou *équatoriaux*. En revanche, selon ces auteurs, la diffusion de l'oxygène dans $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ a uniquement lieu par un mécanisme interstitiel indirect impliquant les atomes d'oxygène apicaux. La structure A_2MO_4 étant anisotrope (bidimensionnelle), les auteurs ont différencié la direction c de la direction du plan (a, b) : ils prédisent par leurs calculs que le même type de mécanisme interstitiel indirect mettant en jeu les atomes apicaux ont lieu dans les deux directions, avec une énergie d'activation beaucoup plus élevée dans la direction c (≈ 3 eV) que dans le plan (a, b) (≈ 0.88 eV).

L'ensemble de ces considérations nous incite à penser que l'hypothèse (i) selon laquelle seuls les atomes d'oxygène interstitiels sont impliqués dans le mécanisme de diffusion n'est pas réaliste. Par ailleurs, Minervini et coll. concluent que seuls les atomes d'oxygène interstitiels et apicaux interviennent dans le mécanisme de diffusion proposé. L'hypothèse la plus probable serait alors (ii), soit une valeur de N égale à $(2+\delta)$. Cependant, à ce stade de la réflexion, l'hypothèse (iii), c'est-à-dire $N = 4+\delta$, ne peut pas être écartée.

Compte tenu des divers choix possibles pour la valeur de N et en l'absence de conclusions bien nettes, il nous a paru indispensable de mener des expériences complémentaires susceptibles de nous éclairer.

III.3.4.b) Mesure de l'anisotropie du coefficient D^* d'un monocristal de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$

Nous avons eu l'opportunité de réaliser des mesures de coefficients de diffusion de l'oxygène D^* et d'échange de surface k sur un monocristal de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ grâce (i) à l'expérience de J-M. Bassat dans le domaine de la cristallogénèse de composés à fusion congruente comme $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ [14] ou $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ [15] et (ii) à une collaboration avec P. Odier (Laboratoire de Cristallographie de Grenoble) initiée dans le cadre du GDR ITSOFC700. Nous avons ainsi pu déterminer les coefficients D^* et k au sein d'un monocristal de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ selon les principales directions cristallographiques.

La croissance du cristal a été réalisée au Laboratoire de Cristallographie de Grenoble par la méthode de la zone flottante dans un four à image. Nous ne détaillerons pas cette technique qui est décrite dans l'article de K. Dembinski et coll. [14]. Le monocristal a été orienté grâce à l'analyse Laüe en retour, effectuée en collaboration avec J-C. Launay. Une analyse chimique réalisée par iodométrie (cf. Annexe I) a permis de déterminer la composition $\text{La}_2\text{NiO}_{4.14}$ à température ambiante, valeur très proche de celle mesurée pour une céramique polycristalline ($\delta = 0.16$, cf. Chapitre II).

Les échanges isotopiques ont été réalisés à plusieurs températures dans les mêmes conditions expérimentales que celles décrites dans le paragraphe 3.1, utilisant les temps d'échange résumés dans le Tableau III-4.

Température	255°C	463°C	600°C	800°C	900°C
Temps d'échange	20 heures	223 minutes	41 minutes	18 minutes	4 minutes

Tableau III-4 : Durées des échanges isotopiques $^{16}\text{O} / ^{18}\text{O}$ réalisés sur le monocristal de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ à différentes températures.

Le monocristal était naturellement clivé selon l'orientation cristallographique reportée à la Figure III-24. Sur cette figure est également représentée la découpe ayant permis l'analyse selon les deux directions particulières parallèles aux axes c et $[110]$.

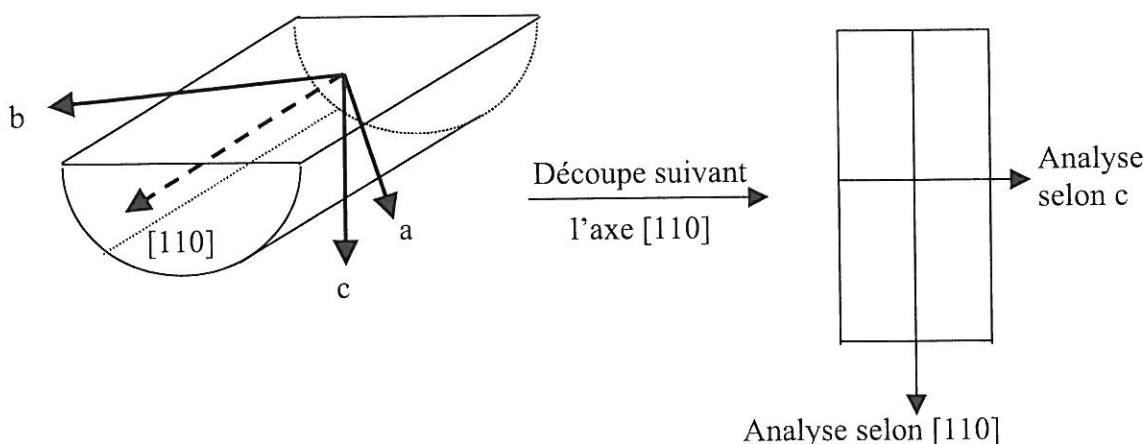


Figure III-24 : Orientation du monocristal de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ et découpe réalisée.

Les affinements des profils de diffusion ont été réalisés à l'aide de la relation {III.1}. En effet, en raison du caractère monocristallin de l'échantillon, aucun terme relatif aux joints de grains n'a été pris en compte. Les coefficients D^* et k ont été déterminés à chaque température et pour chaque direction cristallographique, excepté pour 255°C . A cette température, en dépit d'une durée d'échange relativement longue, aucune diffusion n'a pu être observée. Ce résultat est relativement surprenant et n'a pu être expliqué. Un coefficient k trop faible à cette température pourrait être à l'origine de cette observation.

Pour les températures plus élevées, les profils de diffusion ont pu être exploités. Les résultats n'ont montré aucune anisotropie des coefficients k selon la direction considérée. De plus les valeurs obtenues sont du même ordre de grandeur que celles mesurées sur des céramiques polycristallines de même composition. Néanmoins nous ne détaillerons pas ces résultats, car leur exploitation nécessite d'effectuer quelques expériences complémentaires.

A 800°C , des analyses suivant les directions a et b ont été réalisées. Celles-ci étant quasiment équivalentes dans la structure $\text{A}_2\text{MO}_{4+\delta}$, les résultats obtenus sont extrêmement proches l'un de l'autre, mais également de celui obtenu dans la direction « moyenne » $[110]$. Ainsi, nous avons considéré dans la suite de cette étude que la diffusion de l'oxygène est isotrope dans le plan (a, b) et que cela est vrai à toute température.

L'évolution thermique des coefficients D^* obtenus dans la direction c et dans le plan (a, b) a été tracée à la Figure III-25, ainsi que celle précédemment déterminée pour une céramique polycristalline de même composition.

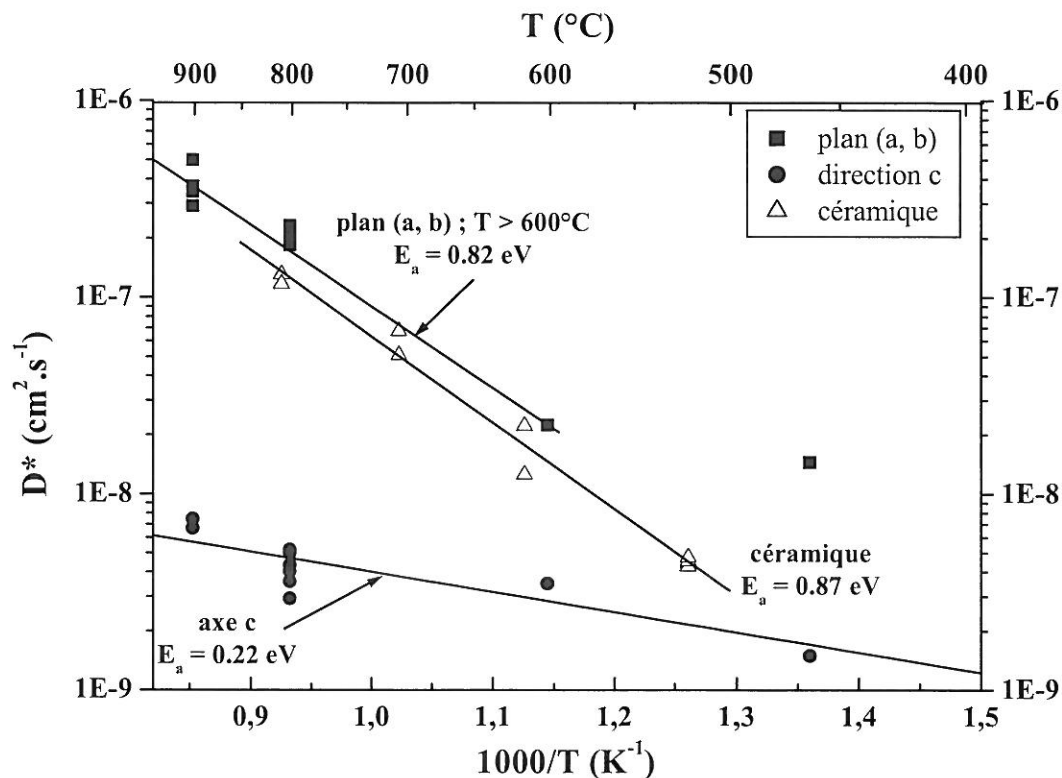


Figure III-25 : Evolution thermique des coefficients D^* d'un cristal de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ dans le plan (ab) et la direction c et comparaison avec les valeurs obtenues sur une céramique.

L'examen de la Figure III-25 montre l'existence d'une anisotropie des coefficients D^* selon la direction cristallographique considérée. Celle-ci est d'autant plus importante que la température augmente. En effet, les valeurs des coefficients D^* mesurées dans le plan (a, b) sont plus élevées que celles mesurées dans la direction c d'un à deux ordres de grandeur selon la température. Elles sont également sensiblement plus élevées que celles des céramiques.

Dans les composés $\text{A}_2\text{MO}_{4+\delta}$, il a été montré que la conductivité électronique σ_e d'un polycristal pouvait s'exprimer sous la forme [16] :

$$(\sigma_e)_{\text{polycrist}} \approx 2/3 (\sigma_e)_{(ab)} + 1/3 (\sigma_e)_{(c)}$$

Faisons l'hypothèse que cette relation est transposable à la conductivité ionique. Selon la relation {III.3} liant σ_i et D^* , on pourrait alors exprimer le coefficient de diffusion D^* d'un polycristal selon :

$$(D^*)_{\text{polycrist}} \approx 2/3 (D^*)_{(ab)} + 1/3 (D^*)_{(c)} \quad \{\text{III.5}\}$$

Les coefficients $(D^*)_{\text{polycrist}}$ ont été calculés à partir de cette relation et sont reportés dans le Tableau III-5 pour les températures auxquelles ont été réalisés les échanges isotopiques. Il apparaît que pour les températures supérieures à 600°C, les résultats expérimentaux sont en accord avec les valeurs calculées.

Température	$(D^*)_{(ab)}$	$(D^*)_{(c)}$	$(D^*)_{\text{polycrist}}$ calculé	$(D^*)_{\text{polycrist}}$ mesuré
463°C	$1,45 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-9}$	10^{-8}	$1,5 \cdot 10^{-9}$
600°C	$2,25 \cdot 10^{-8}$	$3,5 \cdot 10^{-9}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-8}$
800°C	$2 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-9}$	$1,35 \cdot 10^{-7}$	10^{-7}
900°C	$3 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$

Tableau III-5 : Comparaison des valeurs des coefficients $(D^*)_{\text{polycrist}}$ calculées à l'aide de la relation {III.5} et mesurées (cf. § III-3.3.b).

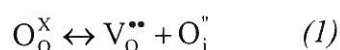
L'énergie d'activation E_a dans le plan (a, b) au-dessus de 600°C est très proche de celle déterminée pour les céramiques ($\approx 0.8 - 0.9$ eV) et elle est en parfait accord avec celle calculée par Minervini et coll. (≈ 0.88 eV) [13], ce qui semble valider le mécanisme interstitiel indirect proposé, impliquant les atomes apicaux.

En revanche, l'énergie d'activation obtenue dans la direction c est très faible (≈ 0.2 eV), et en tout état de cause bien plus faible que celle calculée par Minervini et coll. (≈ 3 eV) qui supposaient que le mécanisme de diffusion était le même quelle que soit la direction. On peut donc supposer que selon la direction c, le mécanisme est différent.

Dans le plan (a, b), une énergie d'activation beaucoup plus faible semble caractériser la diffusion de l'oxygène pour des températures inférieures à 600°C. Celle-ci semble être similaire à celle obtenue dans la direction c. Ce résultat est à considérer avec prudence puisqu'une seule mesure a été réalisée pour une température inférieure à 600°C. D'autres mesures devront être effectuées pour confirmer ce phénomène.

Discussion

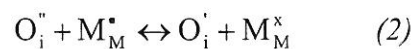
Nous avons précédemment mentionné que les lacunes d'oxygène $V_O^{\bullet\bullet}$ sont des défauts stables dans les composés $A_2MO_{4+\delta}$, notamment en position équatoriale ; ce sont des défauts de Frenkel pour lesquels on peut écrire l'équilibre suivant :



La loi d'action des masses impliquerait que le nombre de lacunes V_O^{**} diminue lorsque δ croît, puisque le nombre d'atomes interstitiels O_i'' augmente. Cette considération peut cependant être pondérée si l'on se base sur le modèle de non-stœchiométrie proposé par Tranquada et coll. [17] pour les composés $La_2NiO_{4+\delta}$ ($0.05 < \delta < 0.11$). En effet, selon ce modèle, la formation de plans d'antiphase de type (001), disposés de manière régulière selon c , génère des sites favorables à l'intercalation de l'oxygène. En effet, chaque couche A_2O_2 possède deux sites tétraédriques par maille susceptibles d'accueillir l'oxygène interstitiel O_i'' . En l'absence de plans d'antiphase, ces sites, situés en $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \approx \frac{1}{4})$, sont relativement petits pour accueillir un oxygène O_i'' ($d_{O-O} = 2.60 \text{ \AA}$, [18]). La formation d'un plan d'antiphase transforme ces deux sites équivalents en deux sites de volumes différenciés ($d_{O-O} = 2.71 \text{ \AA}$ et $d_{O-O} = 2.54 \text{ \AA}$, [18]) qui s'associent par file selon l'axe [100].

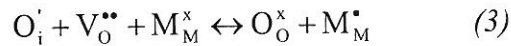
Par ailleurs, Paulus et coll. ont montré que ces plans d'antiphase seraient conservés jusqu'à des températures aussi élevées que 400°C [19], c'est-à-dire supérieures à la température de transition structurale ($T \approx 200^\circ\text{C}$). En faisant l'hypothèse que le modèle de Tranquada s'applique aussi à haute température, on peut alors penser que l'accroissement du taux d'oxygène interstitiel δ provoque une augmentation du nombre de sites de volume important. La stabilisation résultante de l'ion O_i'' du défaut de Frenkel nous laisse en outre supposer que la concentration de lacunes V_O^{**} reste suffisante (équilibre (1)) pour permettre d'assurer un mécanisme de conduction tel que décrit ci-dessous.

La migration dans la direction c implique un transfert d'oxygène perpendiculairement au plan (a, b) , d'une couche A_2O_2 à une autre. Nous avons rappelé dans le Chapitre II (§ II-1.2.a) que l'oxygène interstitiel est naturellement inséré dans les couches A_2O_2 afin de diminuer les contraintes structurales entre ces couches et les plans MO_2 . Si l'oxygène interstitiel se déplace d'une couche à l'autre, l'équilibre engendré par la relaxation précédente sera détruit. Ainsi on peut imaginer que pour minimiser cet effet, l'espèce transférée entre les couches soit un ion O_i' , beaucoup plus petit. Un tel transfert sera rendu possible par l'existence du taux de lacunes V_O^{**} mentionné plus haut et du mécanisme de transfert de charges :



facile dans ce type d'oxyde. Cependant, le taux de lacunes étant vraisemblablement faible par rapport au taux d'atomes interstitiels δ , la concentration de porteurs (O_i', V_O^{**}) est elle aussi faible. Ceci pourrait expliquer les faibles valeurs de $D_{(c)}^*$. Par ailleurs, ces porteurs ont une

grande mobilité puisque O_i' , de faible taille, ne porte qu'une seule charge moins. L'énergie d'activation de $D_{(c)}^*$ sera donc faible. La relation décrivant la migration de O_i' peut s'écrire :



Ce mécanisme suppose cependant que deux plans successifs selon c puissent participer au phénomène de diffusion. Malgré un désordre important à haute température, le taux δ est suffisamment élevé pour que cette probabilité soit importante.

Ainsi les résultats expérimentaux obtenus sur un monocristal de $La_2NiO_{4+\delta}$ semblent montrer l'existence de deux mécanismes de diffusion de l'oxygène distincts selon les directions cristallographiques c ou (a, b). Dans le plan (a, b), l'hypothèse de Minervini selon laquelle il existe un mécanisme interstitiel indirect impliquant les atomes d'oxygène apicaux a été confirmée expérimentalement. Dans la direction perpendiculaire, selon l'axe c, un mécanisme a été proposé impliquant la migration d'ions O^- et non plus O^{2-} et faisant intervenir les lacunes d'oxygène créées sur les sites équatoriaux.

Ainsi la diffusion de l'oxygène observée pour une céramique serait-elle majoritairement liée à la diffusion dans le plan (a, b), mais une contribution de la migration selon la direction c, impliquant les sites équatoriaux, ne peut pas être négligée.

Conclusion

Ces résultats nous amènent à conclure que tous les atomes d'oxygène participent à la conduction ionique. Ainsi semble-t-il raisonnable de considérer une valeur de N égale à $(4+\delta)$ dans la relation {III.4}.

On peut finalement déduire la relation {III.6} à partir des relations {III.3} et {III.4} :

$$\sigma_i = \frac{4e^2}{kT} \cdot \frac{(4+\delta)}{V_m} \cdot \frac{D^*}{f} \quad \{\text{III.6}\}$$

III.3.4.c) Comparaison des conductivités ioniques σ_i

D'après la relation {III.6}, le calcul de la conductivité ionique σ_i implique de connaître plusieurs paramètres, dont le facteur de corrélation f. Celui-ci dépend de la structure cristallographique et du type de défauts qui permet la diffusion ; il a été calculé pour les

perovskites $\text{AMO}_{3-\delta}$ (dans lesquelles les ions O^{2-} migrent grâce à la présence de lacunes) : $f = 0.69$ [20].

Pour un mécanisme interstitiel direct, c'est-à-dire dans lequel la migration des atomes interstitiels a lieu grâce aux sites interstitiels vacants, le facteur f est égal à 1 [10]. Pour un mécanisme interstitiel indirect qui semble probable dans la structure A_2MO_4 , ce facteur est compris entre 0.67 et 1 [10]. Dans la plupart des cas cités, il est même relativement proche de 1 (> 0.95).

La détermination de f implique de réaliser des calculs statistiques non triviaux. Nous avons donc décidé de supposer un facteur f égal à 1 pour la suite de nos calculs, considérant qu'une faible erreur sera engendrée par le fait que cette valeur ne soit pas connue précisément.

Les autres données nécessaires pour le calcul de σ_i sont la composition en oxygène (δ) à la température considérée (valeurs précédemment mesurées et reportées au Chapitre II) et le volume de la maille V (paramètres a , b et c). L'évolution des paramètres cristallographiques en fonction de la température n'ayant pas été déterminée pour toutes les compositions, nous avons calculé l'évolution thermique prévisible de V à l'aide des valeurs des coefficients de dilatation α (Chapitre II).

Les évolutions thermiques de σ_i de quelques phases $\text{A}_2\text{MO}_{4+\delta}$ ont été reportées à la Figure III-26, de même que celles des perovskites LSFC et LSFN [8] et de la zircone 8YSZ [21] à titre de comparaison. Nous avons tracé des droites pour chaque phase, alors que l'évolution ne se reporte pas à la même composition sur toute la gamme de température (puisque δ évolue avec T). Néanmoins cette variation est relativement faible et le résultat peut être considéré comme correct en première approximation.

L'examen de cette figure montre que les conductivités ioniques des matériaux $\text{A}_2\text{MO}_{4+\delta}$ sont dans l'ensemble plus élevées que celles des perovskites LSFC et LSFN. L'ordre de grandeur observé à 700°C pour les coefficients D^* entre les composés $\text{A}_2\text{MO}_{4+\delta}$ et les perovskites est conservé pour les conductivités ioniques.

Les valeurs de σ_i à 700°C sont de l'ordre de $3 \cdot 10^{-2}$ à 10^{-2} $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour les meilleurs composés $\text{A}_2\text{MO}_{4+\delta}$, ce qui est un peu plus faible que la valeur que nous avons fixée dans le cahier des charges (10^{-1} $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, cf. Chapitre I, § I-3.2).

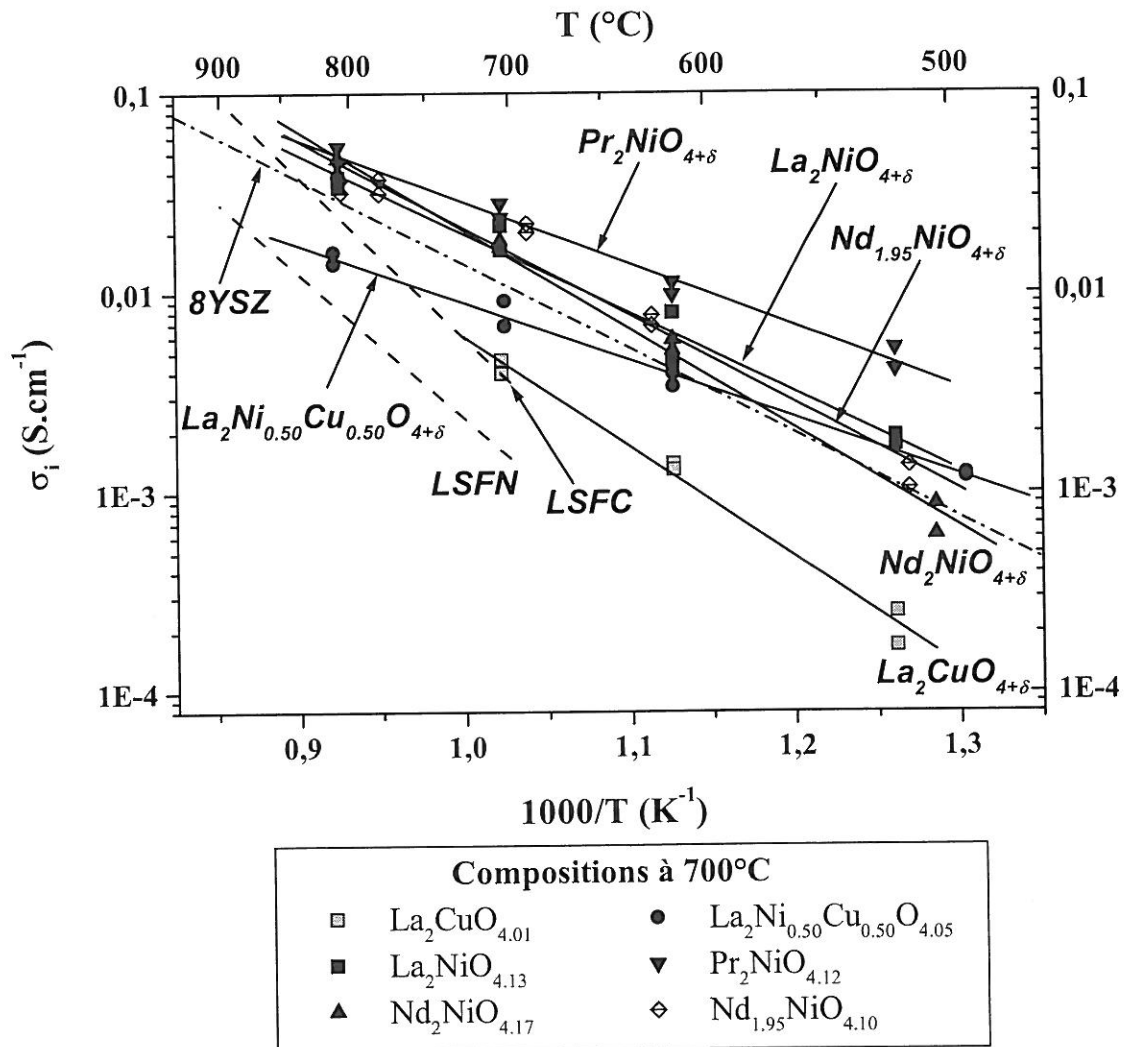


Figure III-26 : Evolution thermique des conductivités ioniques de quelques composés $A_2MO_{4+\delta}$, des perovskites LSFC et LSFN et de la zircone 8YSZ.

III-3.5. DISCUSSION

III-3.5.a) Comparaison des mesures réalisées sur $La_2NiO_{4+\delta}$ avec celles publiées dans la littérature

La plupart des travaux concernant les propriétés de conductivité mixte dans les composés $A_2MO_{4+\delta}$ ont été réalisés à l'Imperial College par l'équipe de J.A. Kilner [22, 23, 24, 25] et par les équipes biélorusses de V.V. Kharton et coll. [26, 27] et V.V. Vashook et coll. [28].

J.A. Kilner et ses collaborateurs ayant mesuré les coefficients D^* et k par échange isotopique et SIMS, leurs résultats sont directement comparables aux nôtres. En revanche, les

deux équipes biélorusses mesurent des flux d'oxygène par la méthode du flux de semi-perméabilité (voir description, § III-1) ; une étape de calculs annexes est alors nécessaire pour corrélérer leurs résultats aux coefficients D^* , ainsi que nous le verrons dans la suite de ce paragraphe.

$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ est le seul composé étudié dans ce travail qui soit commun aux études de deux de ces équipes (celle de Kilner et celle de Vashook). Dans un premier temps, comparons les coefficients D^* et k que nous avons obtenus avec ceux publiés par Kilner et coll. (Figure III-27).

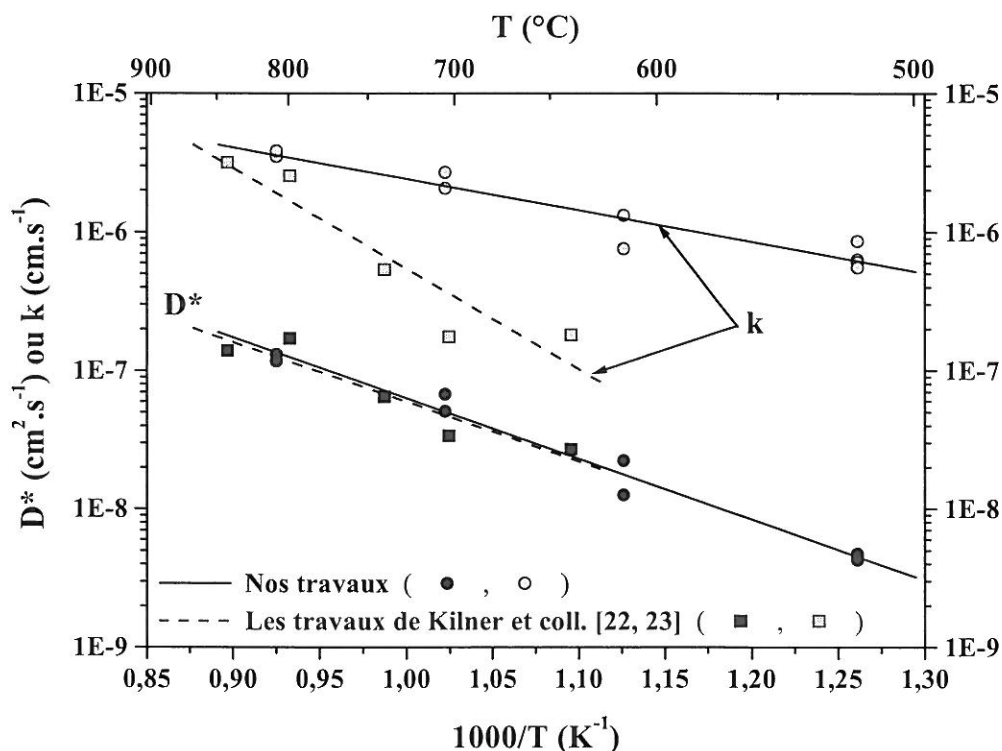


Figure III-27 : Comparaison des coefficients D^* et k de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ obtenus par Kilner et coll. [22, 23] et dans ce travail.

L'examen de la Figure III-27 montre que les coefficients k obtenus par les deux équipes sont les mêmes à haute température (800 – 850°C) mais diffèrent largement à plus basse température. Cette différence ne peut pas s'expliquer par l'état de surface des céramiques utilisées, le polissage effectué étant quasiment identique dans les deux cas (0.25 μm pour les céramiques anglaises et 0.3 μm pour les nôtres), ni par la pression partielle d'oxygène à laquelle sont réalisés les échanges isotopiques ($p_{\text{O}_2} = 0.21$ atm dans les deux cas). En revanche, elle pourrait éventuellement provenir du fait que nous avons attrité les poudres

ayant servi à fabriquer les céramiques, au contraire de l'équipe de Kilner. Ainsi la forme et la taille des cristallites sont-elles probablement différentes dans les deux cas.

Soulignons qu'un accord parfait est observé pour les coefficients D^* mesurés par les deux équipes, paramètre qui ne dépend pas de la morphologie des poudres.

Comparons ensuite les résultats obtenus par l'équipe biélorusse de Vashook (mesure du flux d'oxygène J_{O_2}) avec les coefficients D^* mesurés par la méthode d'échange isotopique et SIMS. La relation corrélant ces deux grandeurs (établie en Annexe III) s'écrit :

$$D^* = f \cdot \frac{4F}{e} \cdot \frac{J_{O_2}}{[O^{2-}]} = f \cdot \frac{4F}{e} \cdot \frac{V_m}{N} \cdot J_{O_2} \quad \{\text{III.7}\}$$

Cette relation est dépendante des paramètres f et N discutés précédemment. Le facteur f est pris égal à 1 ainsi que justifié au paragraphe 3.4.c. Deux valeurs de N ont été considérées pour réaliser les calculs : $(2+\delta)$ et $(4+\delta)$. Les résultats sont représentés à la Figure III-28.

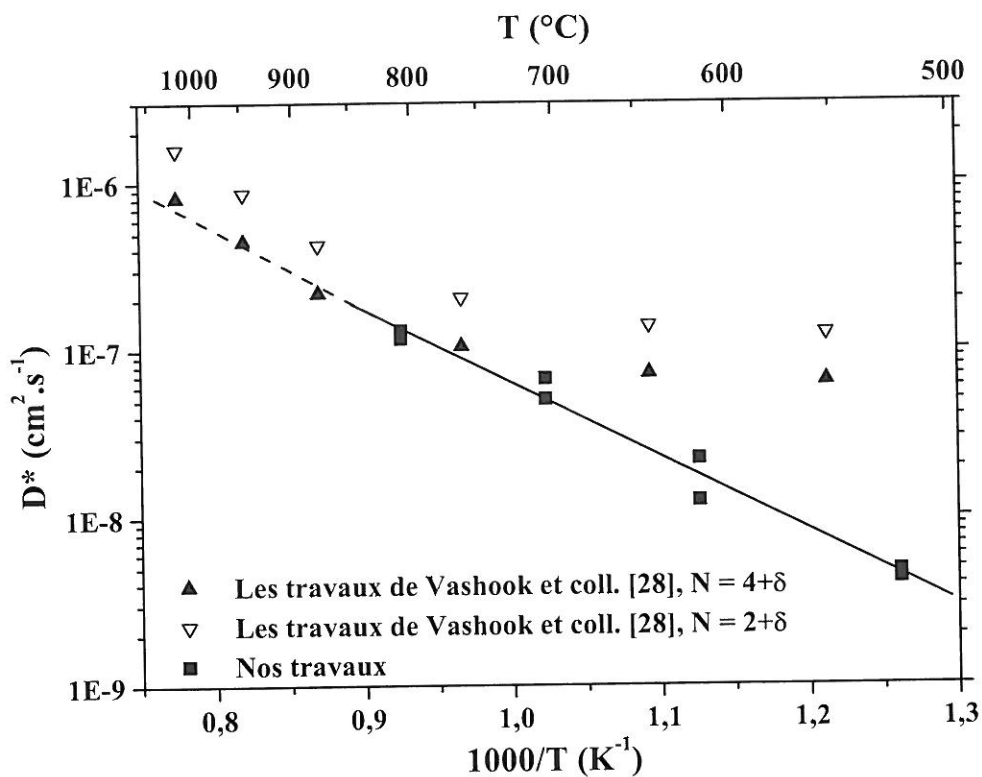


Figure III-28 : Evolution thermique des coefficients D^* mesurés par échange isotopique et SIMS (nos travaux) et calculés à partir de mesures de flux de semi-perméabilité J_{O_2} (les travaux de Vashook et coll. [28]).

L'examen de la Figure III–28 montre que, au moins pour les températures supérieures à 700°C, l'hypothèse (iii) selon laquelle N est égal à $(4+\delta)$ conduit à un très bon accord entre deux mesures différentes, le flux J_{O_2} et le coefficient D^* . Cependant le calcul avec $(2+\delta)$ ne donne pas un écart suffisamment significatif pour rejeter définitivement cette hypothèse.

Pour les températures inférieures, les coefficients D^* calculés à partir des flux d'oxygène J_{O_2} sont nettement plus élevés que ceux que nous avons mesurés. Cependant, pour établir la relation {III.7}, nous avons supposé que la contribution des échanges de surface était négligeable lors de la mesure du flux J_{O_2} (étape non limitante, cf. Annexe III). Cette hypothèse impose que l'épaisseur de la céramique L (1.3 mm dans les expériences de Vashook et coll.) soit largement supérieure à la longueur critique de diffusion L_c , définie par le rapport $\frac{D_{O^{2-}}}{k}$, soit $\frac{D^*}{f \cdot k}$. Ceci est vérifié à 700°C où la longueur L_c (calculée à partir des valeurs de D^* et k déterminées) est de 0.03 mm alors qu'à 600°C cette valeur augmente à 0.2 mm, ce qui n'est plus négligeable devant l'épaisseur L . Pour des températures inférieures à 650°C, la relation {III.7} n'est donc plus valable. Il est nécessaire de rajouter les deux résistances d'échange de surface R_{ech} dans l'expression du flux J_{O_2} (cf. Annexe III), et il n'existe alors plus de relation simple entre J_{O_2} et D^* .

III-3.5.b) Influence des substitutions dans le composé $La_2NiO_{4+\delta}$

La seule substitution dans le composé $La_2NiO_{4+\delta}$ réalisée dans ce travail est celle du nickel par le cuivre. Néanmoins, un certain nombre de données sont disponibles dans la littérature, notamment pour les solutions solides $La_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ [22, 23], $La_2Ni_{1-y}Fe_yO_{4+\delta}$ [22] et $La_2Ni_{1-y}Co_yO_{4+\delta}$ [24, 25] étudiées par l'équipe de J.A. Kilner. Nous avons tracé les coefficients D^* mesurés sur quelques uns de ces composés à la Figure III–29, ainsi que ceux que nous avons déterminés pour $La_2Ni_{0.75}Cu_{0.25}O_{4+\delta}$.

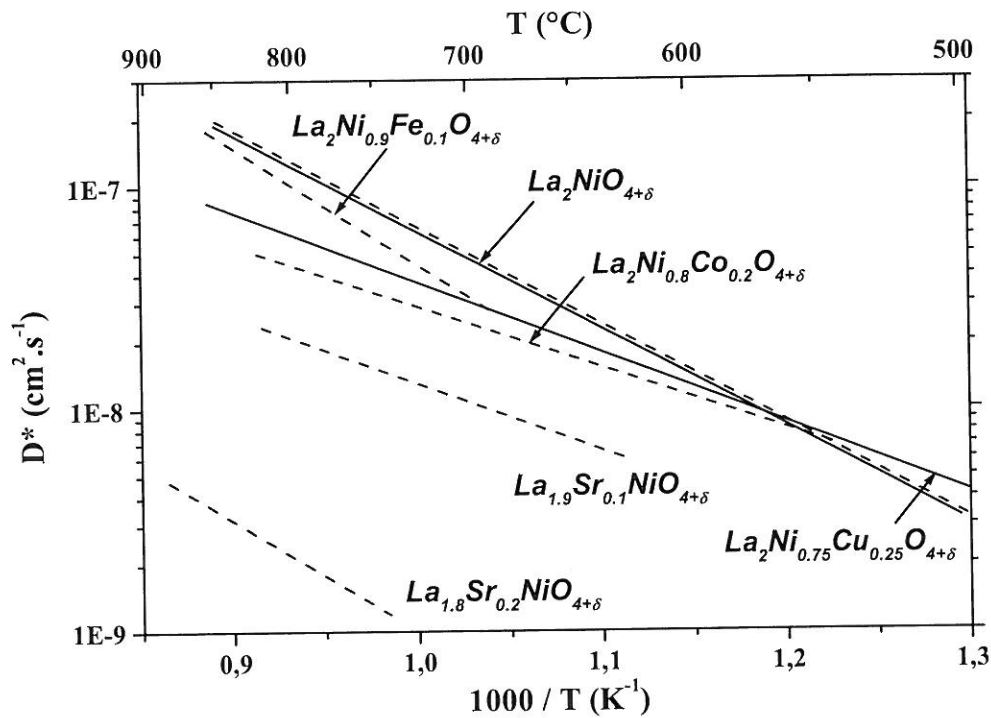


Figure III-29 : Evolution thermique des coefficients D^* des composés $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($M = \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Co}$) d'après Kilner et coll. (---) [22, 23, 24, 25] et nos travaux (—).

Influence de la substitution sur le site du cation A

La substitution du lanthane par le strontium conduit à une diminution des coefficients D^* par rapport au composé non dopé $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, comme nous l'avons également constaté dans le cas des composés $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{NiO}_{4+\delta}$ (Figure III-20). Néanmoins cette diminution est plus importante que dans le cas des composés au néodyme (pour 10 % de calcium dans $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, moins d'un ordre de grandeur de différence ; pour 10 % de strontium dans $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, environ un ordre de grandeur et demi de différence).

Selon C.A.J. Fisher [29], la diffusion est favorisée lorsque dans l'environnement immédiat de l'ion mobile, un ion est remplacé par un autre ion de degré d'oxydation plus faible et de rayon ionique identique. Dans notre cas, les atomes d'oxygène interstitiel sont tétracoordinés par des cations A. Ca^{2+} a un rayon ionique très proche de celui de Nd^{3+} (1.18 Å et 1.16 Å respectivement [30]), alors que celui de Sr^{2+} est plus élevé que celui de La^{3+} (1.31 Å et 1.22 Å respectivement [30]). Mais il faut certainement également prendre en compte la diminution du

taux d'oxygène interstitiel δ induite par la substitution d'un ion A^{3+} par un ion A^{2+} , ce qui pourrait expliquer la diminution de coefficient D^* observée dans les deux cas.

Considérons également les résultats obtenus pour les composés $Nd_2NiO_{4+\delta}$ déficitaires en néodyme : dans ce cas Nd^{3+} est remplacé par une lacune, autrement dit par une espèce de degré d'oxydation inférieur et qui est communément considérée comme ayant un rayon ionique similaire à celui de l'ion qu'elle remplace. La situation est donc plus favorable que dans les deux cas précédents, et effectivement on constate expérimentalement que les coefficients D^* des deux composés déficitaires étudiés sont quasiment identiques à ceux de $Nd_2NiO_{4+\delta}$, et ce malgré la diminution importante du taux δ dans ces composés.

Il semblerait donc intéressant d'étudier, dans un futur proche, les propriétés de diffusion de l'oxygène de composés $La_2NiO_{4+\delta}$ déficitaires en lanthane.

Dans le cas de composés contenant du strontium, il a été montré qu'une couche de carbonate de strontium était susceptible de se former en surface du matériau à haute température, ce qui pourrait également contribuer à diminuer les performances de ces matériaux par rapport à celles de $La_2NiO_{4+\delta}$ (A. Reller, référence 87 du chapitre III de la thèse de C.K.M. Shaw [25]).

Une autre hypothèse permettant d'expliquer l'effet négatif du strontium serait la formation d'ions peroxyde (O_2^{2-}) par association d'un atome d'oxygène interstitiel, soit avec un autre atome interstitiel soit avec un oxygène du réseau (apical). Cette formation est favorisée par la présence d'alcalino-terreux (Ba, Sr, Ca) qui sont des éléments basiques.

Influence de la substitution sur le site du cation M

La substitution du nickel par d'autres métaux de transition, pour des taux de substitution faibles, affecte relativement peu les coefficients de diffusion D^* . On constate notamment qu'aucune des substitutions réalisées n'améliore de façon notable les performances diffusionnelles dans le domaine de température considéré, même dans le cas de la substitution du nickel par le cobalt où la sur-stœchiométrie en oxygène est supérieure à celle de $La_2NiO_{4+\delta}$ (δ compris entre 0.16 et 0.22 pour 10 à 50 % de cobalt à température ambiante [25]). Finalement, le composé non dopé $La_2NiO_{4+\delta}$ semble être meilleur conducteur ionique que ses dérivés substitués.

M. Aniya a proposé plusieurs critères empiriques décrits comme nécessaires à l'obtention de matériaux conducteurs superioniques [31]. L'un d'eux, lié à la structure du matériau, spécifie que l'ion mobile doit être faiblement coordonné. Dans la plupart des conducteurs superioniques, cet ion mobile est situé au centre d'un tétraèdre cationique. Il est évident que l'environnement direct de l'ion mobile est un paramètre important pour sa migration. Une coordinence élevée implique un caractère fortement ionique des liaisons A-O_i, donc une réactivité avec l'environnement extérieur (CO₂, H₂O) accrue, alors qu'au contraire une coordinence faible implique des liaisons très covalentes donc très rigides et une migration de l'oxygène difficilement envisageable (comme dans SiO₂ par exemple où l'oxygène est en coordinence 2 et pour lequel on n'observe aucune conductivité).

Dans la structure A₂MO₄, les atomes d'oxygène interstitiels sont situés au centre d'un tétraèdre d'ions A³⁺, situation favorable selon Aniya. Ceci pourrait expliquer pourquoi le cation M a peu d'influence sur le coefficient de diffusion de l'oxygène D*, contrairement à la nature du cation A.

Etude comparative des coefficients k

A la Figure III-30 sont reportés les coefficients k des composés cités précédemment. Rappelons que les résultats obtenus par l'équipe de Kilner comportent quelques divergences avec les nôtres, comme nous l'avons vu au paragraphe III-3.5.a.

La substitution du nickel par le cobalt permet d'améliorer les coefficients k, au contraire de celle par le cuivre. Le fer, ajouté en faible quantité, semble ne pas changer significativement l'activité électrocatalytique.

Pour expliquer les meilleures performances des composés dopés au cobalt, C.K.M. Shaw [25] souligne que dans le cas des perovskites AMO₃, une relation assez étroite entre la nature du cation M et l'activité catalytique a été mise en évidence [32], celle-ci étant la plus importante pour M = Co. Sazonov et coll. [33] suggèrent que l'activité électrocatalytique des perovskites est liée aux ions M³⁺. Ainsi, C.K.M. Shaw suppose que c'est le cobalt présent préférentiellement au degré d'oxydation +3 qui permet l'augmentation de l'activité électrocatalytique par rapport au composé non dopé.

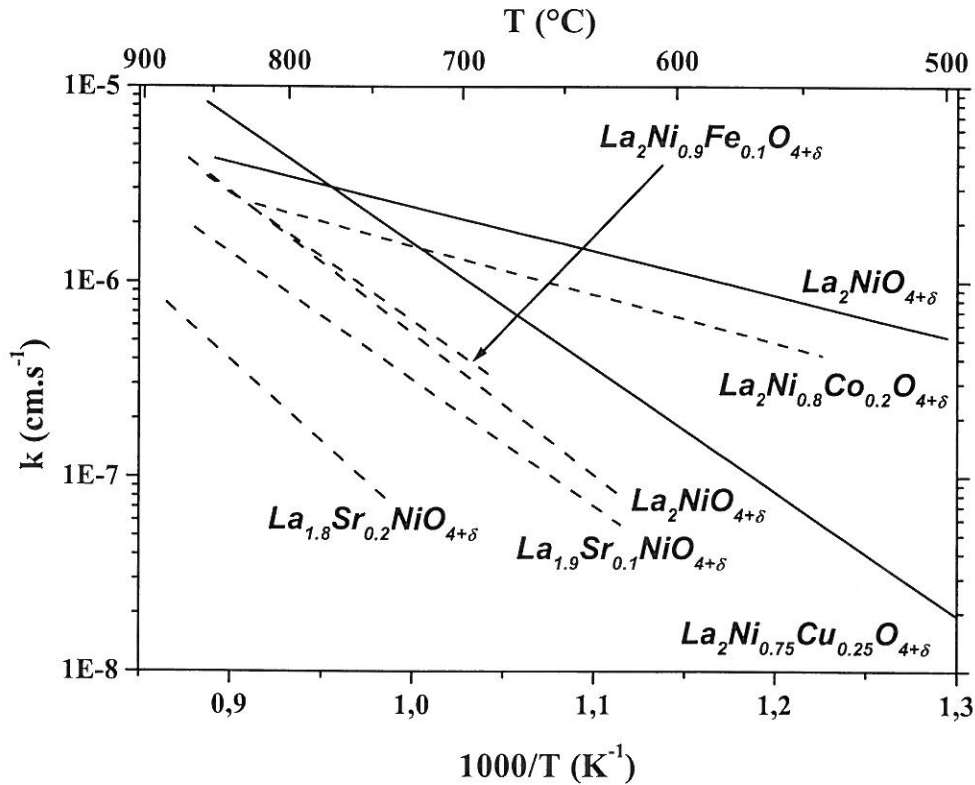


Figure III-30 : Evolution thermique des coefficients k des composés $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Co}$) d'après Kilner et coll. (---) [22, 23, 24, 25] et nos travaux (—).

Les plans cristallographiques constituant la surface de matériaux polycristallins sont les plans les plus stables, d'énergie minimale, du cristal correspondant. Une modélisation de ces plans de surface a été réalisée par M.S.D. Read et coll. [34] pour des cristaux de La_2NiO_4 purs et substitués par du fer ou du cuivre (25 %). Parmi les plans (100), (001), (110), (011) et (111) (maille quadratique $I4/mmm$), les deux plans les plus stables seraient le plan (111), représenté à la Figure III-31, et le plan (100), représenté à la Figure III-32. Ces deux plans contiennent les trois types d'ions (A, M et O).

Par ailleurs, C. Monroux a montré que le plan (114) (Figure III-33) est le plan de densité maximale dans la structure A_2MO_4 , il pourrait donc être majoritairement présent en surface [35]. De plus, il contient des atomes A et O, mais également les sites interstitiels de l'oxygène. Les cations M ne sont pas contenus dans ce plan, mais sont extrêmement proches des atomes d'oxygène apicaux. Ainsi, on pourrait proposer le mécanisme suivant : un atome d'oxygène apical migre dans un site interstitiel, créant ainsi une lacune sur le site apical. L'oxygène de la phase gazeuse vient se fixer sur cette lacune, cette réaction étant favorisée par la présence du métal M à proximité.

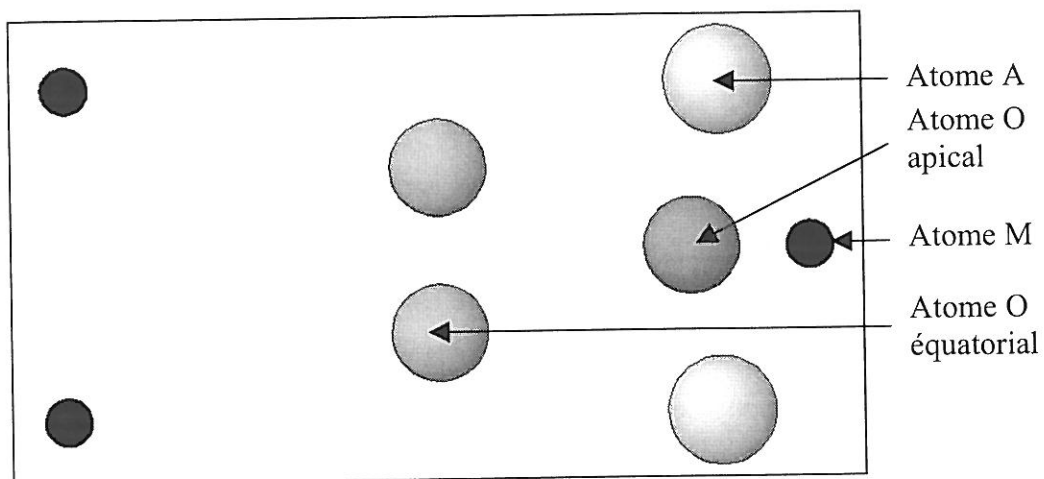


Figure III-31 : Représentation du plan (111) de la maille A_2MO_4 quadratique (I4/mmm).

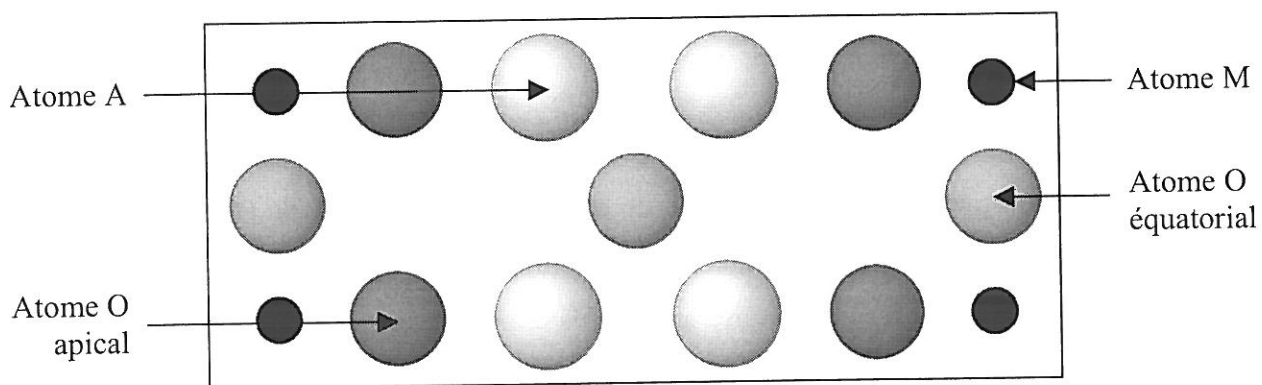


Figure III-32 : Représentation du plan (100) de la maille A_2MO_4 quadratique (I4/mmm).

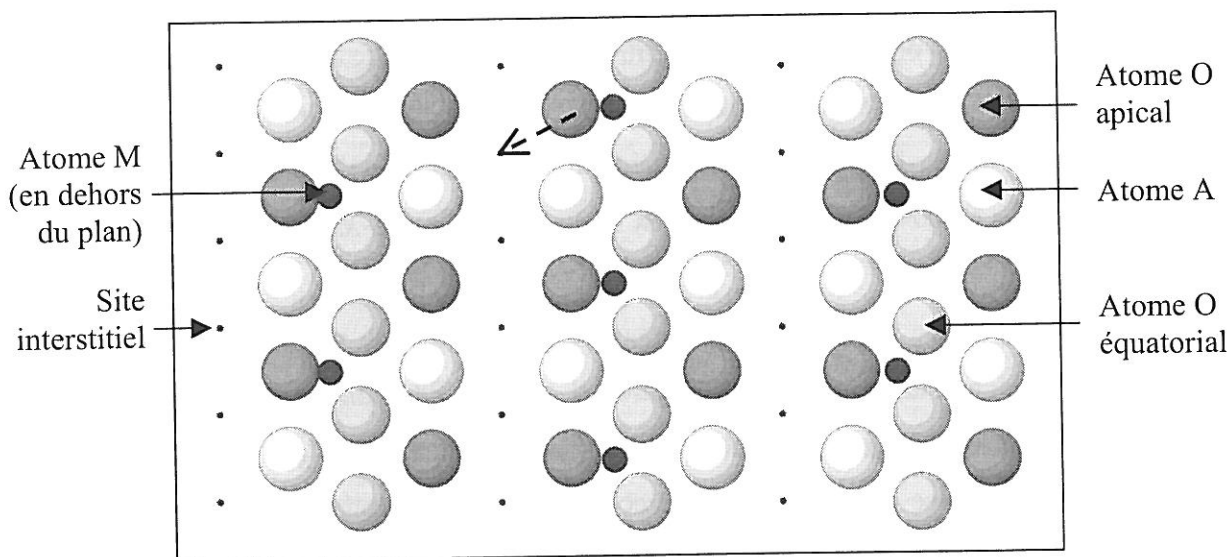


Figure III-33 : Représentation du plan (114) de la maille A_2MO_4 quadratique (I4/mmm).

Une étude XPS de la surface de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ a montré un enrichissement de celle-ci en lanthane et en oxygène [36], ce qui corroborerait l'hypothèse selon laquelle, dans ce composé, le plan (114) dominerait en surface.

Ainsi, on peut supposer que pour les phases A_2MO_4 , la catalyse n'est pas uniquement liée à la nature du métal M mais aussi à celle du cation A. Et en effet, on observe expérimentalement une influence de la nature du cation A puisque la substitution du lanthane par le strontium fait chuter les coefficients k, de la même manière que nous l'avons observé pour la substitution du néodyme par le calcium (Figure III-22).

III-3.5.c) Détermination d'un paramètre pertinent influant sur la diffusion de l'oxygène

Plusieurs paramètres pourraient avoir une influence notable sur les valeurs des coefficients D^* : le taux de sur-stœchiométrie (δ), le taux de cation M^{3+} (τ), le taux de Goldschmidt (t) rendant compte des déformations structurales des composés (cf. Chapitre II). Ces derniers n'ont pas pu être calculés aux températures auxquelles ont été déterminés les coefficients D^* . Cette étude aurait nécessité de connaître préalablement les distances A-O et M-O à ces températures par affinement complet des diffractogrammes des rayons X en température. Ceux-ci n'ont pas été réalisés pour toutes les phases.

En revanche, nous avons vu dans le Chapitre II (§ II-2.2.a) que le taux δ et le taux de cation M^{3+} sont liés, et que par le biais de substitutions diverses, on peut faire varier indépendamment l'un ou l'autre, ou simultanément. Les évolutions des coefficients D^* en fonction de δ et de τ à 700°C ont été tracées aux Figures III-34 et III-35 respectivement.

L'examen de la Figure III-34 montre qu'aucune relation directe ne semble exister entre D^* et δ . En revanche, la courbe de la Figure III-35 semble montrer un maximum aux alentours d'un taux de cation M^{3+} égal à 30 %. Ce paramètre serait alors plus pertinent. Néanmoins cette tendance est à considérer avec prudence, étant donné le faible nombre de données disponibles. En effet, nous n'avons pas pu inclure les coefficients D^* mesurés par Kilner et coll. dont nous avons discuté précédemment (§ III-3.4.b), car les évolutions thermiques des taux δ et τ ne sont pas connues pour ces composés.

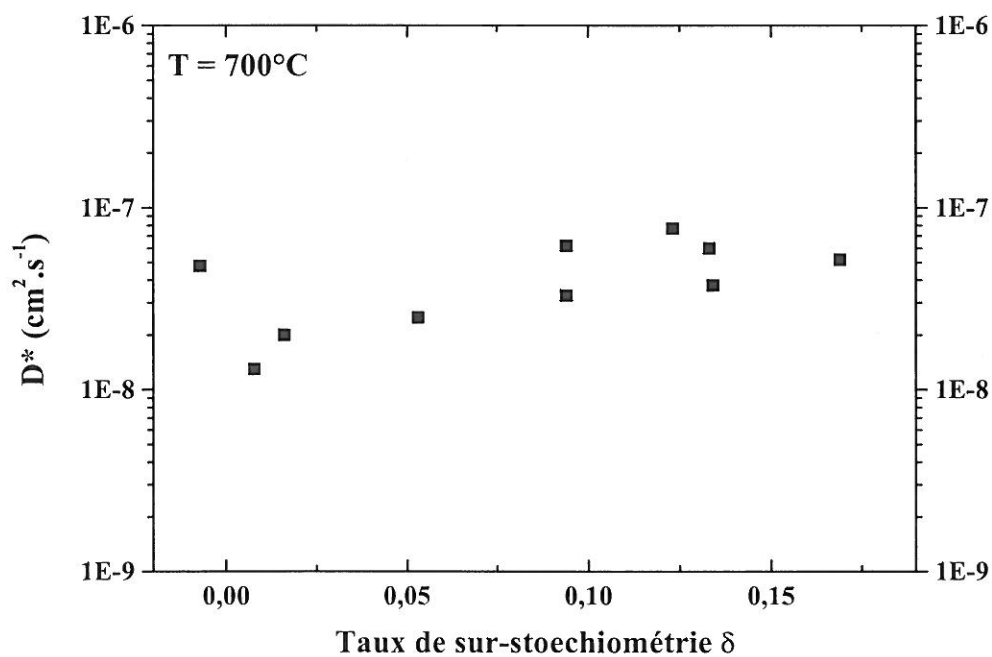


Figure III-34 : Evolution des coefficients D^* à 700°C en fonction du taux de sur-stoechiométrie δ des composés $\text{A}_2\text{MO}_{4+\delta}$.

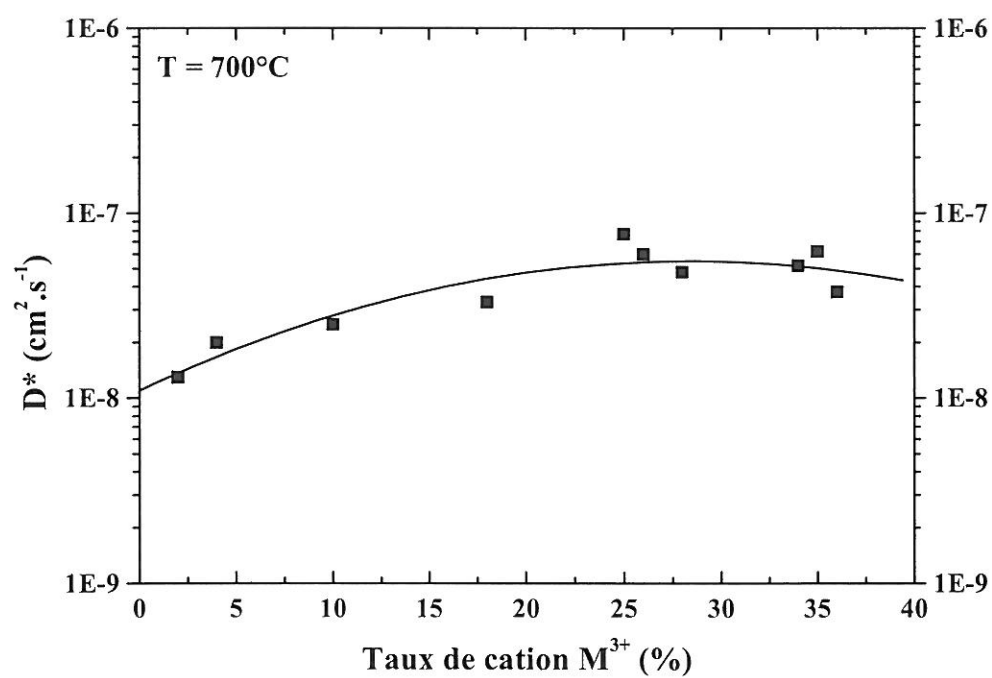


Figure III-35 : Evolution des coefficients D^* à 700°C en fonction du taux de cation M^{3+} contenu dans les composés $\text{A}_2\text{MO}_{4+\delta}$.

III-4. CONCLUSIONS

Au cours de cette étude, nous avons déterminé les propriétés de transport et les propriétés électrocatalytiques des matériaux précédemment préparés et caractérisés d'un point de vue physico-chimique.

D'une part, la conductivité électronique a été déterminée. Les valeurs obtenues varient en fonction des compositions mais sont proches de celle fixée par le cahier des charges (100 S.cm^{-1} à 700°C) dans la plupart des cas.

D'autre part, les coefficients de diffusion de l'oxygène D^* et d'échange de surface k ont été mesurés. Les résultats montrent qu'une amélioration d'un ordre de grandeur est obtenue à 700°C entre les coefficients D^* et k des meilleurs matériaux $\text{A}_2\text{MO}_{4+\delta}$ et ceux des meilleures perovskites conductrices mixtes, LSFC et LSFN.

Les conductivités ioniques σ_i ont été calculées à partir des valeurs des coefficients D^* . Ces calculs ont nécessité une réflexion préalable afin de déterminer quelle concentration en oxygène mobile devait être considérée dans les matériaux $\text{A}_2\text{MO}_{4+\delta}$. Cette étude nous a conduit à réaliser des mesures de coefficients D^* et k sur un monocristal de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ et à proposer deux types de mécanisme de diffusion dans ces matériaux, différenciant la diffusion dans le plan (a, b) de celle selon la direction c. Dans le premier cas, un mécanisme de type « push-pull » impliquant les atomes d'oxygène interstitiel et apical, déjà proposé par Minervini et coll. [13] a été validé. Selon la direction c, un mécanisme impliquant la migration d'ions O^- et non plus O^{2-} et faisant intervenir des lacunes d'oxygène créées sur les sites équatoriaux a été avancé.

Une conclusion forte de ce travail est que la diffusion de l'oxygène observée pour une céramique serait majoritairement liée à la diffusion dans le plan (a, b), mais que la contribution de la migration selon la direction c n'est pas totalement négligeable. Ainsi tous les atomes d'oxygène participeraient-ils à la conduction ionique dans ces phases. Ceci confirme le caractère bidimensionnel de la migration de l'oxygène dans les plans A_2O_2 suspecté sur la base de considérations structurales.

Un bon accord a été obtenu entre les résultats de ce travail pour $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ et ceux d'autres équipes de recherche. Les coefficients D^* et k ont notamment été comparés avec ceux déterminés par l'équipe anglaise de J.A. Kilner et avec les flux d'oxygène mesurés par la méthode du flux de semi-perméabilité par V.V. Vashook et coll. par le biais de calculs complémentaires.

L'influence des substitutions sur les sites A et M a été évaluée par la comparaison des résultats de ce travail avec les données publiées par J.A. Kilner et coll.

Il semblerait que le cation A ait la plus grande influence sur la diffusion de l'oxygène étant donné qu'il constitue l'environnement direct des atomes d'oxygène interstitiel.

Le cation M, quant à lui, aurait une influence plus importante sur les propriétés électrocatalytiques des matériaux.

REFERENCES

- [1] P. Dordor, E. Marquestaut, C. Salducci et P. Hagenmuller, *Phys. Appl.*, **20**, 795 (1985).
- [2] C. Desportes, M. Duclot, P. Fabry, J. Fouletier, A. Hammou, M. Kleitz, E. Siebert et J-L. Souquet, *Electrochimie des Solides*, Ed. Presses Universitaires de Grenoble (1994).
- [3] F. Mauvy, J-M. Bassat, E. Boehm, P. Dordor et J-P. Loup, *Solid State Ionics* (soumis).
- [4] J-M. Bassat, P. Odier et J-P. Loup, *J. Solid State Chem.*, **110**, 124 (1994).
- [5] R.J. Chater, S. Carter, J.A. Kilner et B.C.H. Steele, *Solid State Ionics*, **53-56**, 859 (1992).
- [6] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Oxford University Press, Oxford (1975).
- [7] W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann, *Introduction to ceramics*, John Wiley, New York (1976).
- [8] J.N. Audinot, Thèse de Doctorat de l'Université de Bordeaux I (1999).
- [9] J-P. Baïlon et J-M. Dorlot, *Des Matériaux*, Presses Internationales, Ecole Polytechnique de Montréal, 3^{ème} Edition (2000).
- [10] J. Philibert, *Atom movements, diffusion and mass transport in solids*, Ed. de Physique (1991).
- [11] N.L. Allan et W.C. Mackrodt, *Phil. Mag. A*, **58(4)**, 555 (1988).
- [12] N.L. Allan et W.C. Mackrodt, *Phil. Mag. A*, **64(5)**, 1129 (1991).
- [13] L. Minervini, R.W. Grimes, J.A. Kilner et K.E. Sickafus, *J. Mater. Chem.*, **10**, 2349 (2000).
- [14] K. Dembinski, J-M. Bassat, J-P. Coutures et P. Odier, *J. Mat. Science Letters*, **6**, 1365 (1987).
- [15] F. Gervais, R.P.S.M. Lobo, C. Allançon, N. Pellerin, J-M. Bassat, J-P. Loup et P. Odier, *Solid State Comm.*, **88(3)**, 245 (1993).
- [16] J-M. Bassat, F. Gervais, P. Odier et J-P. Loup, *Mater. Sci. And Eng.*, **B3**, 507 (1989).
- [17] J.M. Tranquada, Y. Kong, J.E. Lorenzo, D.J. Buttrey, D.E. Rice et V. Sachan, *Phys. Rev. B*, **50(9)**, 6340 (1994).
- [18] J.D. Jorgensen, B. Dabrowski, S. Pei, D.R. Richards et D.G. Hinks, *Phys. Rev. B*, **40(4)**, 6340 (1989).
- [19] W. Paulus, A. Cousson, G. Heger, A. Revcolevschi, G. Dhahlenne et S. Hosoya, *Physica B*, **234-236**, 20 (1997).

- [20] T. Ishigaki, S. Yamauchi, K. Kishio, J. Mizusacki et K. Fueki, *J. Sol. State Chem.*, **73**, 179 (1988).
- [21] B.C.H. Steele, *Proc. 1st Eur. SOFC Forum*, Baden (1994).
- [22] S.J. Skinner et J.A. Kilner, *Ionics*, **5**, 171 (1999).
- [23] S.J. Skinner et J.A. Kilner, *Solid State Ionics*, **135**, 709 (1999).
- [24] C.K.M. Shaw et J.A. Kilner, *Proc. 4th Eur. SOFC Forum*, A.J. McEvoy Eds, 611 (2000).
- [25] C.K.M. Shaw, *Thèse de Doctorat de l'Université de Londres* (2001).
- [26] V.V. Kharton, A.P. Viskup, E.N. Naumovich et F.M.B. Marques, *J. Mater. Chem.*, **10**, 2349 (2000).
- [27] V.V. Kharton, A.P. Viskup, A.V. Kovalevsky, E.N. Naumovich et F.M.B. Marques, *Solid State Ionics*, **143**, 337 (2001).
- [28] V.V. Vashook, I.I. Yushkevich, L.V. Kokhanovsky, L.V. Makhnach, S.P. Tolochko, I.F. Kononyuk, H. Ullmann et H. Altenburg, *Solid State Ionics*, **119**, 23 (1999).
- [29] C.A.J. Fisher, *Thèse de Doctorat de l'Université d'Oxford* (1996).
- [30] R.D. Shannon et C.T. Prewitt, *Acta Cryst.*, **B25**, 925 (1969).
- [31] M. Aniya, *Solid State Ionics*, **50**, 125 (1992).
- [32] L.G. Tejuca, J.L.G. Fierro et J.M.D. Tascon, *Adv. In Catalysis*, **36**, 237 (1989).
- [33] L.A. Sazonov, Z.V. Moskvina et E.V. Artamonov, *Kinet. Catal.*, **15**, 100 (1974).
- [34] M.S.D. Read, M.S. Islam, G.W. Watson et F.E. Hancock, *J. Mater. Chem.*, **11**, 2597 (2001).
- [35] C. Monroux, *Thèse de Doctorat de l'Université de Bordeaux I* (1996).
- [36] J. Choisnet, N. Abadzhieva, P. Stefanov, D. Klissurski, J-M. Bassat, V. Rives et L. Minchev, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **90(13)**, 1987 (1994).

Chapitre IV
Caractérisations électrochimiques
par spectroscopie d'impédance

CHAPITRE IV :

CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES

PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE

IV-1. ASPECTS GENERAUX

IV-1.1. BUT DE L'ETUDE

Le but de cette étude est de caractériser les matériaux de cathode mis sous forme de couches poreuses au contact d'un électrolyte dense, afin de se rapprocher de la configuration utilisée dans une pile SOFC. A cet effet, des mesures sont réalisées par spectroscopie d'impédance sur des demi-piles symétriques cathode poreuse / électrolyte dense (8YSZ) / cathode poreuse. Elles permettent de juger des performances électrochimiques des matériaux. La détermination de la résistance de polarisation R_p rend compte de la cinétique d'adsorption et de dissociation de l'oxygène gazeux ainsi que de la diffusion des ions O^{2-} dans le volume de la cathode et à l'interface cathode - électrolyte.

L'ensemble de ces études a été réalisé en collaboration avec F. Mauvy.

IV-1.2. LA SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE

Principe

L'impédance électrique $Z(\omega)$ d'un élément de circuit est le rapport de la tension sinusoïdale appliquée de faible amplitude $U(\omega) = U_0 \exp(i\omega t)$ au courant résultant $I(\omega) = I_0 \exp(i\omega t + \Phi)$ (loi d'Ohm en mode alternatif : $U(\omega) = Z(\omega) \cdot I(\omega)$).

$Z(\omega)$ est un nombre complexe que l'on peut représenter en coordonnées polaires par son module $|Z|$ et sa phase Φ , ou en coordonnées cartésiennes par :

$$Z(\omega) = \text{Re}(Z) + i \text{Im}(Z) = Z' + i Z''$$

où $\text{Re}(Z) = Z'$ et $\text{Im}(Z) = Z''$ sont respectivement les parties réelle et imaginaire de l'impédance $Z(\omega)$.

Les relations entre les différentes grandeurs sont les suivantes :

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

$$\Phi = \text{Arctan} \frac{Z'}{Z''}$$

$$Z' = |Z| \cos \Phi$$

$$Z'' = |Z| \sin \Phi$$

Diagrammes d'impédance

Pour chaque pulsation ω du signal appliqué, on mesure l'impédance du système. Ainsi un diagramme d'impédance complexe est-il un ensemble de mesures d'impédance réalisées pour différentes pulsations, dans des conditions expérimentales fixées. Dans ce travail, l'impédance est représentée dans le plan complexe de Nyquist [$-\text{Im}(Z) = f(\text{Re}(Z))$] (Figure IV-1b). Il existe d'autres représentations, comme par exemple dans le plan de Bode [$|Z| = f(\log(\omega))$ et $\Phi = f(\log(\omega))$] (Figure IV-1c).

Pour les matériaux étudiés, les paramètres pertinents sont la température ou la pression partielle d'oxygène. Les diagrammes d'impédance sont parfois étudiés en fonction de la microstructure ou du courant appliqué (composante continue).

Exemple d'un circuit électrique simple

Un circuit simple est représenté à la Figure IV-1a. Le diagramme d'impédance de ce circuit est un cercle de rayon $R/2$ centré à $(r + R/2)$ sur l'axe réel. Ce demi-cercle coupe l'axe réel à r lorsque $\omega \rightarrow \infty$ et à $(r + R)$ lorsque $\omega \rightarrow 0$.

Le maximum d'amplitude de Z'' est tel que $Z'' = R/2$ et il est atteint pour :

$$\omega_0 RC = 2\pi f_0 RC = 1 \quad \{\text{IV.1}\}$$

Ainsi, la détermination de la pulsation caractéristique ω_0 ou de la fréquence de relaxation f_0 au sommet du demi-cercle permet de calculer la capacité C du circuit.

Des circuits électriques de ce type permettent de modéliser le comportement électrique d'un matériau. Pour l'exemple donné ci-dessus, r pourrait correspondre à la résistance des amenées de courant de la cellule électrochimique, R à la résistance du matériau et C à la capacité associée à la constante diélectrique du matériau. Néanmoins, dans la pratique, des

circuits plus complexes doivent être utilisés afin de décrire le comportement électrochimique des cellules étudiées.

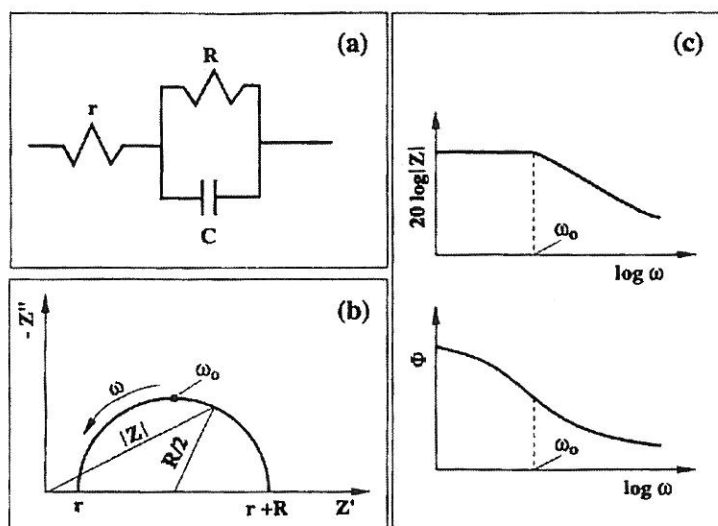


Figure IV-1 : Représentations de l'impédance complexe d'un circuit électrique simple
 (a) Circuit électrique. (b) Diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist.
 (c) Représentation du module $|Z|$ et du déphasage Φ en fonction de la pulsation ω (plan de Bode), d'après [1].

Cellules de mesure et conditions expérimentales

Deux cellules de mesures ont été utilisées : l'une d'elles permet de travailler jusqu'à 800°C sous air et l'autre jusqu'à 900°C sous air ou sous balayage de gaz (pression partielle d'oxygène contrôlée par mélanges Ar/O₂). Les collectages de courant sont assurés par deux grilles de platine placées au contact de l'échantillon. Les deux cellules sont reliées à un impédancemètre Autolab® PGSTAT30 capable de travailler dans la gamme de fréquences 10⁻³ Hz - 1 MHz et délivrant une tension sinusoïdale d'amplitude ajustable entre 0 et 300 mV. Les conditions expérimentales choisies sont une gamme de fréquence de 5.10⁻³ à 10⁶ Hz et une tension d'amplitude 50 mV. Les mesures ont été réalisées à l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire après une durée de stabilisation en température et en pression partielle d'oxygène de 3 heures. De plus, aucune polarisation (pas de composante continue) n'a été appliquée aux demi-piles.

IV-1.3. PREPARATION DES ECHANTILLONS

Les échantillons étudiés sont des demi-piles symétriques cathode poreuse / électrolyte dense (8YSZ) / cathode poreuse (Figure IV-2).

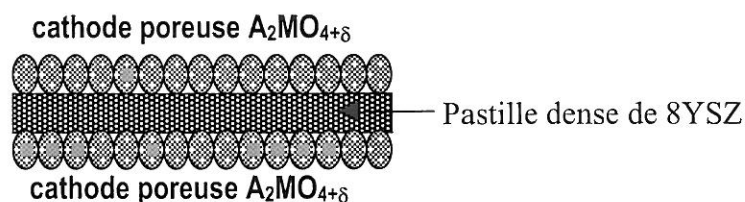


Figure IV-2 : Cellule électrochimique étudiée, composée d'un électrolyte dense et de deux électrodes poreuses.

Une pastille de zircone 8YSZ de 20 mm de diamètre et environ 1.5 mm d'épaisseur est préparée par mise en forme d'une poudre commerciale (Tosoh[®], 99.99 %) puis frittage à 1350°C pendant 2 heures. La compacité mesurée est de l'ordre de 95 %.

Les électrodes constituées des matériaux de cathode que nous étudions sont déposées par peinture, celle-ci étant composée de poudre dispersée dans de l'éthanol. Deux couches sont successivement appliquées ; un recuit est réalisé après chaque application afin d'obtenir une bonne adhérence de la couche sur le substrat. Nous discuterons dans le paragraphe IV-2.1 de l'influence de la préparation des électrodes et de la température des recuits sur les propriétés électrochimiques des demi-piles.

Un cliché MEB, réalisé sur une demi-cellule 8YSZ / La₂Ni_{0.50}Cu_{0.50}O_{4+δ} pour laquelle le recuit de l'électrode a été effectué à 900°C pendant 2 heures, est représenté à la Figure IV-3. On distingue parfaitement la céramique dense d'électrolyte de la couche poreuse de cathode. L'interface entre l'électrolyte et la cathode est bien définie et l'adhérence semble bonne. L'épaisseur de la couche déposée est de l'ordre de 15 μm.

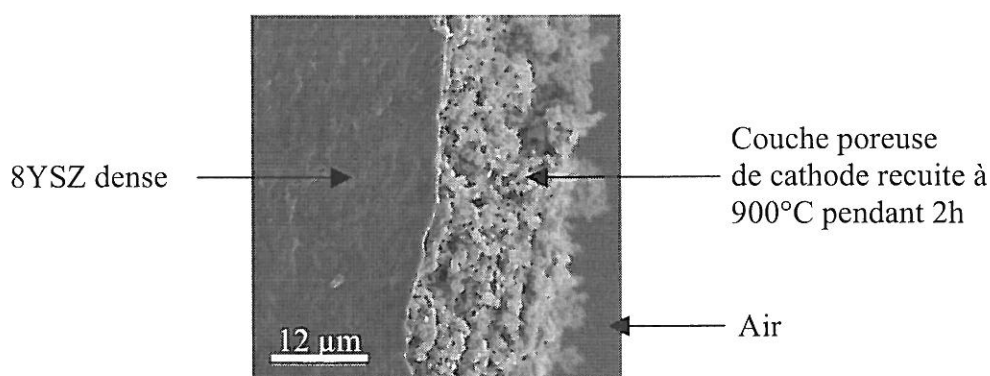


Figure IV-3 : Cliché MEB d'une demi-cellule 8YSZ / La₂Ni_{0.50}Cu_{0.50}O_{4+δ} dont le recuit de l'électrode a été effectué à 900°C pendant 2 heures [2].

IV-1.4. ANALYSE DES DIAGRAMMES D'IMPEDANCE

Ainsi que mentionné ci-dessus, les cellules électrochimiques comportent deux électrodes (constituées des oxydes que nous étudions) séparées par un conducteur ionique de l'oxygène (8YSZ dans notre cas). Le diagramme d'impédance « théorique » attendu pour un tel système est représenté à la Figure IV-4 [3, 4]. Il comprend quatre demi-cercles ; aux hautes fréquences (HF), on observe les contributions du cœur (bulk en anglais) et des joints de grain de l'électrolyte (de résistance R_b et R_{jdg} respectivement), aux moyennes fréquences (MF), celle du transfert des ions O^{2-} à l'interface cathode / électrolyte (R_t) et aux basses fréquences (BF), celle des phénomènes d'électrode (R_e) comprenant la réduction de l'oxygène (adsorption, dissociation...) et la diffusion des ions O^{2-} . Ces quatre principales contributions peuvent être séparées si les fréquences de relaxation des phénomènes f_b , f_{jdg} , f_t et f_e sont suffisamment différentes (rapport $\frac{f_1}{f_2} > 50$). Chaque demi-cercle peut être modélisé par un circuit RC parallèle.

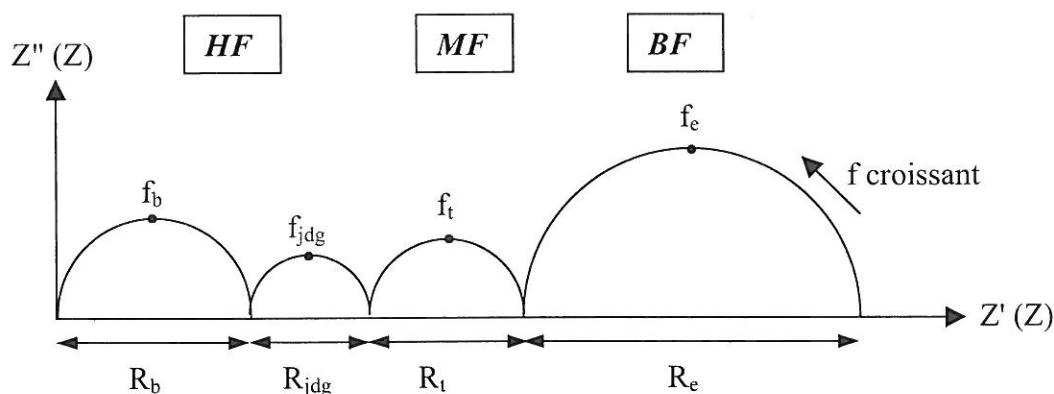


Figure IV-4 : Diagramme d'impédance « théorique » d'une cellule composée d'un électrolyte et de deux électrodes.

Pour identifier les contributions, il est commode d'utiliser les diagrammes proposés par Schouler [5, 6]. Celui-ci a montré que le diagramme d'Arrhenius des fréquences de relaxation f constitue une sorte de « signature d'identification » des phénomènes mesurés, car elles ne dépendent pas des caractéristiques géométriques de l'échantillon. La Figure IV-5 reporte les résultats obtenus pour une cellule constituée de zircone YSZ (9 % mol. de Y_2O_3) et de deux électrodes métalliques.

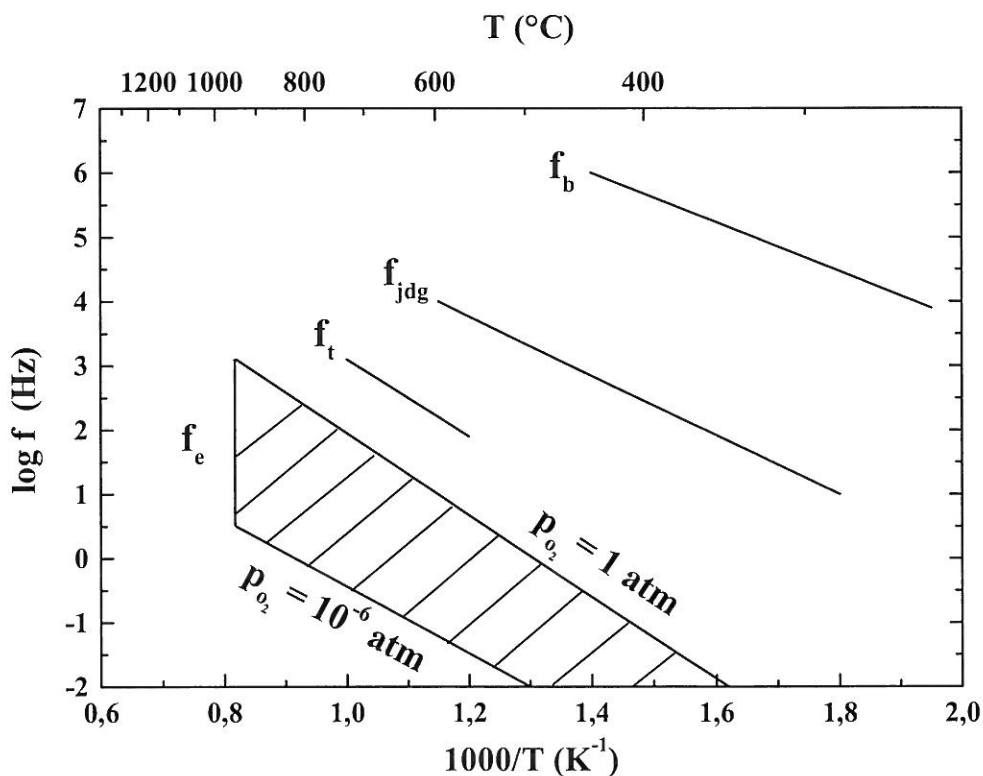


Figure IV-5 : Diagramme établi par Schouler donnant la variation thermique sous air des fréquences de relaxation des propriétés du cœur (f_b) et des joints de grain (f_{jdg}) de 9YSZ. Les fréquences f_t et f_e correspondent au transfert de charge (f_t) et aux phénomènes d'électrodes (f_e), d'après [7].

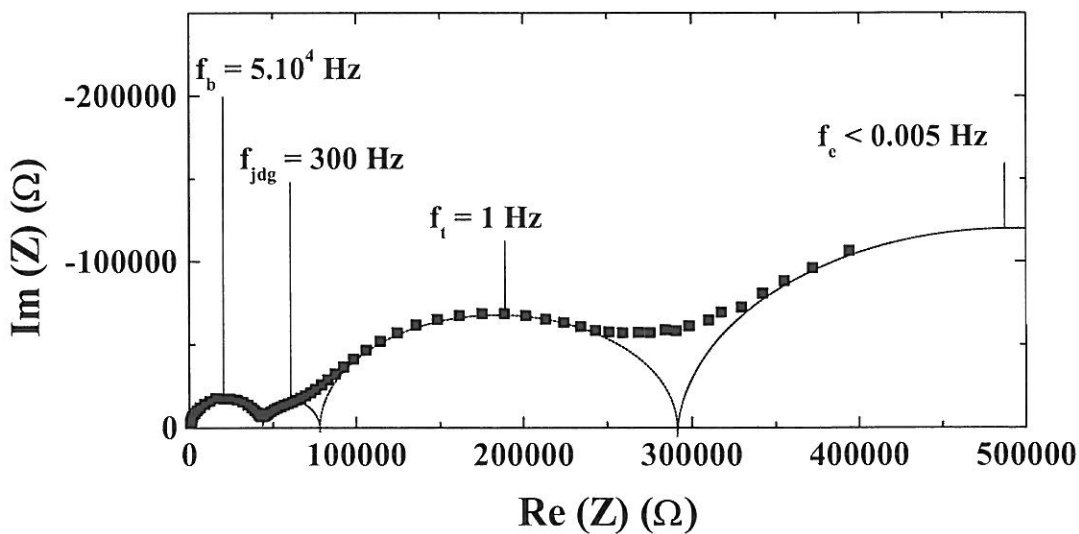


Figure IV-6 : Diagramme d'impédance obtenu à 272°C sous air pour une cellule $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta} / 8\text{YSZ} / \text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (les pointillés sont des guides pour les yeux).

Les fréquences de relaxation correspondant aux différents phénomènes associés à nos cellules sont généralement suffisamment différentes pour permettre leur séparation. Un exemple de diagramme d'impédance obtenu à 272°C pour une cellule $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ / 8YSZ / $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ est représenté à la Figure IV-6 pour lequel quatre contributions sont observées, comme attendu. A HF, les demi-cercles obtenus correspondent bien aux propriétés du cœur et des joints de grain de la zircone.

En revanche, à MF et BF, les contributions ne sont pas des demi-cercles parfaits et ils sont décentrés par rapport à l'axe des réels d'un angle α (appelé angle de décentrage) relativement élevé ($> 15^\circ$). Celui-ci traduit une hétérogénéité locale des propriétés [8] ; il peut être interprété en terme de distribution des fréquences de relaxation. Lorsque cet angle α est supérieur à 15° , il n'est plus raisonnable de modéliser l'impédance mesurée à l'aide d'un circuit RC parallèle unique. Un circuit électrique équivalent plus complexe doit être envisagé. Des modèles d'impédances ont été proposés pour des électrodes poreuses à oxygène ; ils nécessitent la détermination de paramètres tels que la surface spécifique, la rugosité ou la tortuosité des couches d'électrode [3]. Nous n'avons pas, dans un premier temps, utilisé ces modèles et nous avons choisi de considérer une caractéristique plus globale et usuellement retenue pour caractériser les matériaux de cathode : la résistance de polarisation R_p . Elle regroupe les deux contributions BF et est ainsi définie comme la somme des résistances R_i et R_e . Elle permet d'évaluer les performances électrochimiques des matériaux de cathode, qui sont donc d'autant meilleures que R_p est faible.

Le diagramme « de type Schouler » obtenu pour l'exemple précédent de la cellule $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ / 8YSZ / $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ est reporté à la Figure IV-7.

La comparaison des fréquences de relaxation obtenues aux Figures 5 et 7 montre quelques différences entre les valeurs observées par Schouler et celles mesurées pour la cellule $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ / 8YSZ / $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, notamment pour la contribution due à l'électrode, ce qui provient de la différence de nature de cette électrode (métallique pour Schouler, oxyde conducteur mixte dans notre cas).

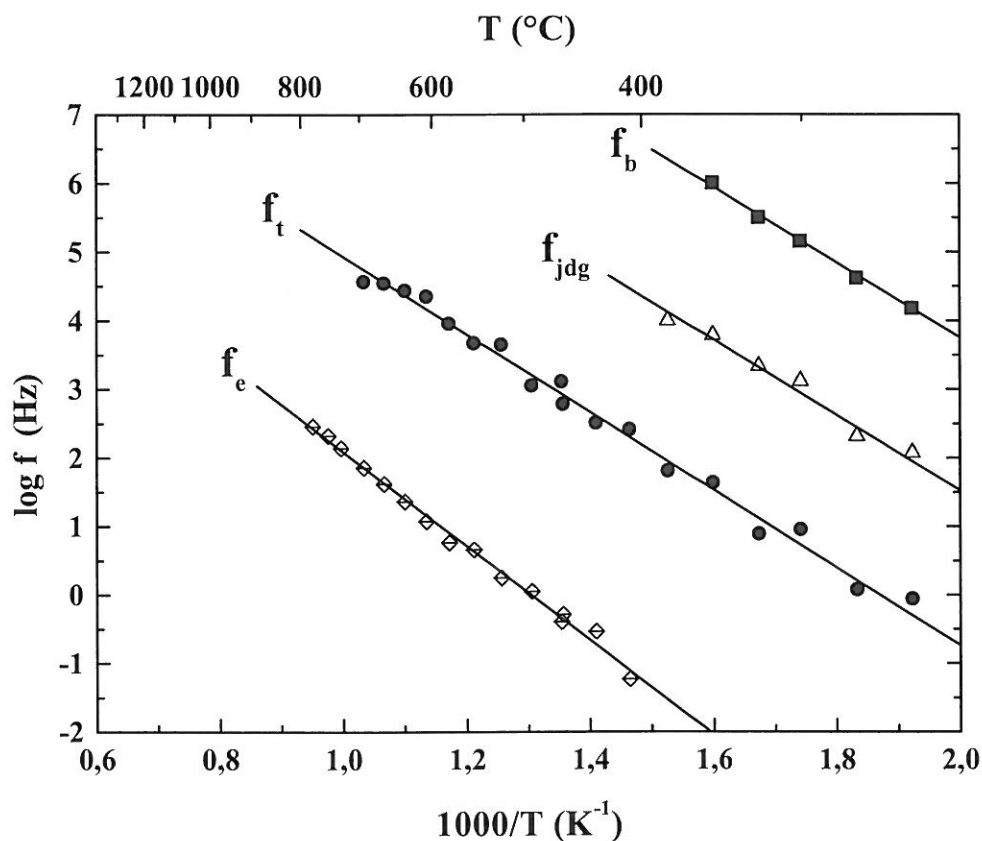


Figure IV-7 : Diagramme « de type Schouler » des fréquences de relaxation des différents phénomènes associés à une cellule $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta} / 8\text{YSZ} / \text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($200 < T(^{\circ}\text{C}) < 800$, sous air).

La capacité C associée à chaque phénomène (calculée à partir de la relation {IV.1}) est une autre caractéristique que l'on peut examiner. Elle ne varie pas avec la température lorsque l'échantillon ne subit aucune dégradation (réaction chimique par exemple). Les capacités associées à chaque contribution, reportées par L. Dessemond [9], sont résumées dans le Tableau IV-1. Les valeurs de C observées dans ce travail sont en bon accord avec les valeurs attendues.

	Electrolyte 8YSZ		Interface	Cathode
	Bulk	Joint de grain	Transfert des ions O^{2-}	Phénomènes d'électrodes
Capacité associée C (F.cm^{-2}) [9]	10^{-11}	10^{-8}	10^{-6}	$10^{-2}-10^{-4}$

Tableau IV-1 : Capacités caractéristiques des différents phénomènes observés, d'après [9].

Une autre méthode permettant de confirmer l'attribution des contributions consiste à faire varier la pression partielle d'oxygène p_{O_2} . La Figure IV-8 représente les diagrammes d'impédance d'une cellule $Nd_2NiO_{4+\delta} / YSZ / Nd_2NiO_{4+\delta}$ à $600^\circ C$ pour plusieurs pressions partielles d'oxygène p_{O_2} ($10^{-3} < p_{O_2} \text{ (atm)} < 1$). Notons qu'à cette température, les deux demi-cercles relatifs à YSZ (R_b et R_{jdg}) ne sont plus observables sur le diagramme ; la zircone est suffisamment peu résistante pour que les demi-cercles soient masqués par la contribution selfique des fils de connexion. On constate que la contribution due au transfert des ions O^{2-} n'évolue pas avec p_{O_2} , alors que la résistance de la contribution BF augmente. Ceci tend à confirmer l'attribution réalisée précédemment. En effet, on peut aisément concevoir que le transfert d' O^{2-} de la cathode vers l'électrolyte soit peu dépendant de p_{O_2} , contrairement aux phénomènes de catalyse de réduction de l'oxygène et de diffusion d'ions O^{2-} dans la cathode.

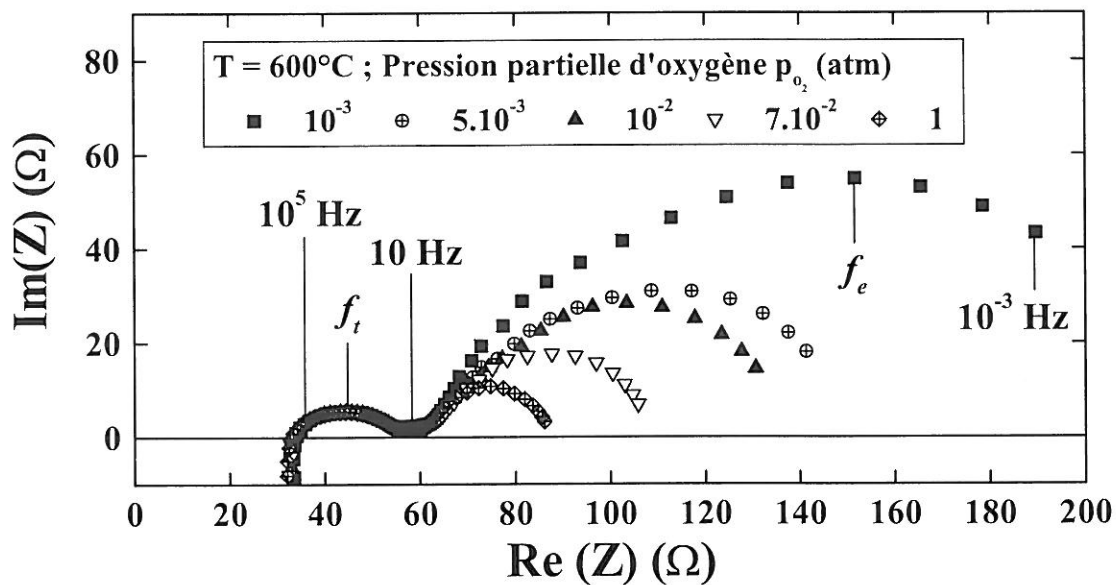


Figure IV-8 : Diagrammes d'impédance obtenus à $600^\circ C$ pour une cellule $Nd_2NiO_{4+\delta} / YSZ / Nd_2NiO_{4+\delta}$ sous diverses pressions partielles d'oxygène p_{O_2} .

IV-1.5. NORMALISATION DES RESULTATS

Les résistances de polarisation R_p mesurées sont normalisées par rapport à la surface géométrique des électrodes, de manière à obtenir une résistance surfacique (ASR, en $\Omega \cdot \text{cm}^2$), grandeur usuellement retenue pour caractériser les performances d'un élément (anode, électrolyte ou cathode, cf. Chapitre I, § 1.5). L'ASR de la cathode est calculée à l'aide de la relation suivante :

$$\text{ASR} = \frac{R_p \cdot S}{2} \quad \{\text{IV.2}\}$$

avec S la surface géométrique de l'électrode. Le facteur 2 rend compte de la symétrie de la cellule.

Le même type de normalisation est réalisé pour les capacités C (exprimées en $\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$) :

$$C = \frac{2 \cdot C_{\text{mesurée}}}{S} \quad \{\text{IV.3}\}$$

IV-2. MESURES DES RESISTANCES SURFACIQUES (ASR)

IV-2.1. INFLUENCE DES CONDITIONS DE PREPARATION DES ELECTRODES

IV-2.1.a) Préparation des électrodes

Dans un premier temps, l'influence de la préparation des échantillons a été étudiée : d'une part 3 couches de cathode ont été déposées au lieu de 2 (ce qui implique une épaisseur un peu supérieure à celle observée à la Figure IV-3), et d'autre part une attaque acide (eau régale concentrée) préalable du substrat a été réalisée afin d'obtenir une surface rugueuse susceptible de conduire à un meilleur accrochage des électrodes. Ces expériences ont été réalisées par S. Touzeau dans le cadre de son stage de Maîtrise de Chimie Physique [2].

La Figure IV-9 représente l'évolution des ASR déterminées pour ces trois échantillons dont la composition des électrodes est identique ($\text{La}_2\text{Ni}_{0.50}\text{Cu}_{0.50}\text{O}_{4+\delta}$).

Quelles que soient les conditions utilisées pour préparer les échantillons, les ASR mesurées sont quasiment identiques, aux erreurs expérimentales près. L'influence des conditions de préparation des électrodes sur les mesures électrochimiques est donc faible.

Dans la suite de ce travail, deux couches ont systématiquement été appliquées, sans attaque acide préalable du substrat, ce qui a conduit à des électrodes d'une épaisseur de l'ordre de 15 μm environ.

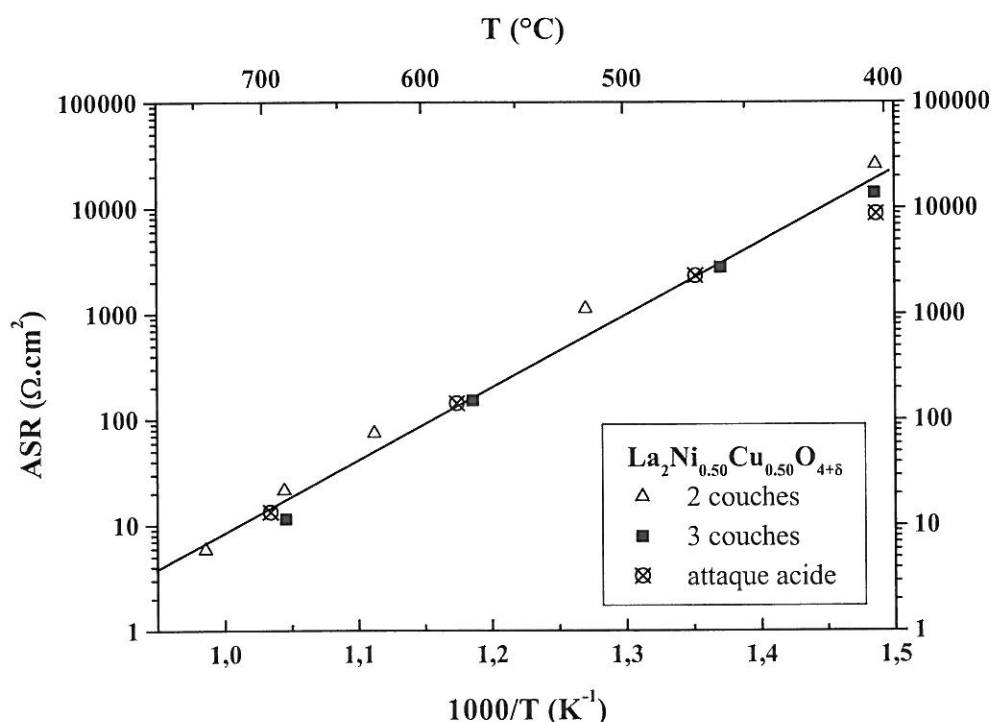


Figure IV-9 : Influence de la préparation des couches sur les mesures des ASR (réalisées sur un échantillon $\text{La}_2\text{Ni}_{0.50}\text{Cu}_{0.50}\text{O}_{4+\delta}$ / YSZ / $\text{La}_2\text{Ni}_{0.50}\text{Cu}_{0.50}\text{O}_{4+\delta}$).

IV-2.1.b) Température de recuit des électrodes

Le choix de la température de recuit des électrodes est un paramètre important. Il s'agit d'un compromis entre une température suffisamment élevée pour permettre une bonne adhérence du dépôt sur le substrat et une température suffisamment basse pour éviter les problèmes de dégradation à l'interface par réaction chimique avec l'électrolyte. De plus une température élevée peut entraîner une diminution de la surface active de l'électrode par un phénomène de densification.

Cas d'un matériau stable au contact de la zircone

Deux cellules dont les électrodes de $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ont été recuites à deux températures différentes (900 $^{\circ}\text{C}$ et 1200 $^{\circ}\text{C}$) ont été étudiées par spectroscopie d'impédance. Les ASR

mesurées se sont avérées plus faibles d'un demi-ordre de grandeur environ dans le cas du recuit à 1200°C (Figure IV-10).

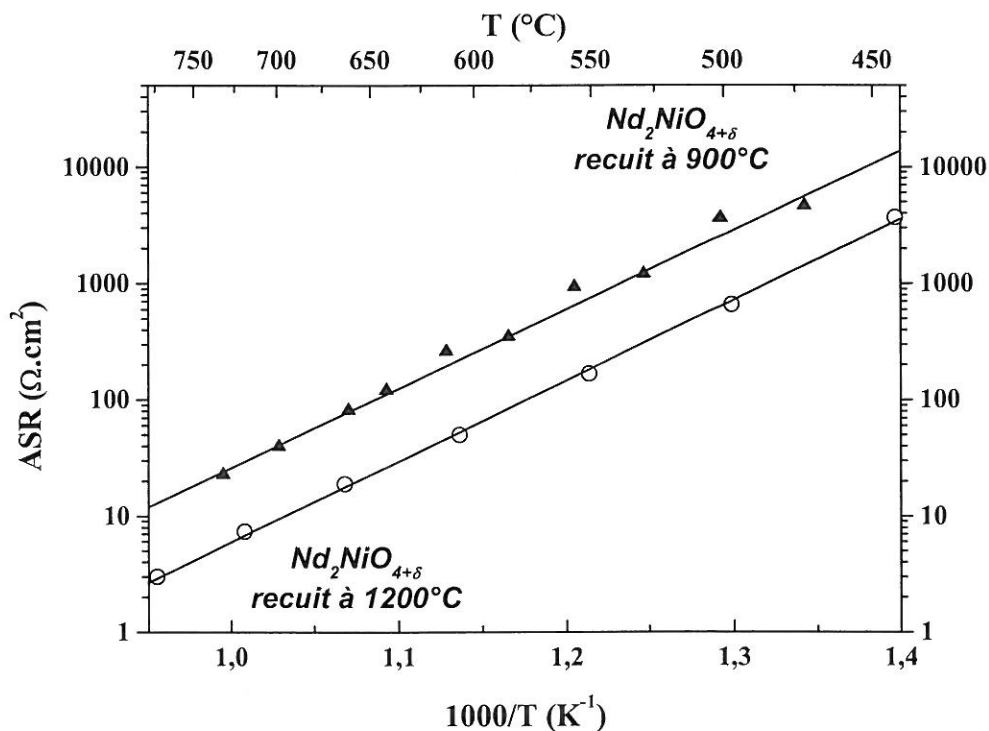


Figure IV-10 : Evolution thermique des ASR de deux cellules dont les électrodes de $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ont été recuites à 900°C et 1200°C pendant 2 heures.

Les diagrammes d'impédance de chaque cellule sont composés des contributions MF et BF, liées au transfert des ions O^{2-} d'une part et à la réduction de l'oxygène gazeux et à la diffusion des ions O^{2-} d'autre part. Deux exemples de diagrammes obtenus à 720°C sont représentés à la Figure IV-11.

On constate que les deux contributions sont plus importantes dans le cas où la température de recuit est la plus faible. Ainsi, la résistance R_t relative à l'interface électrolyte – cathode est-elle plus grande dans le cas d'une température de recuit plus faible, ce qui peut s'expliquer par le fait que l'adhérence de la couche d'électrode est moins bonne et l'interface entre les deux matériaux moins intime. En ce qui concerne la réduction de l'oxygène, la probable diminution de surface active due à une densification des électrodes à haute température, aurait laissé supposer que le recuit à 1200°C aurait été le moins favorable. Cependant, la situation contraire est observée.

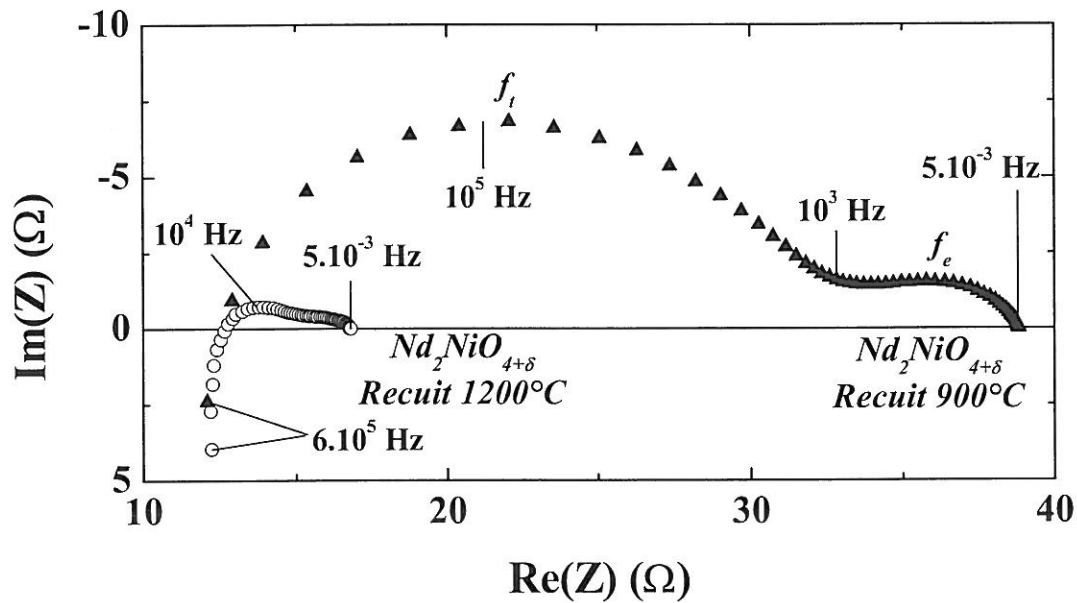


Figure IV-11 : Diagrammes d'impédance obtenus sous air à 720°C pour deux cellules dont les électrodes de $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ont été recuites à 900°C et 1200°C pendant 2 heures.

Cas d'un matériau se dégradant au contact de la zircone à haute température

Les Figures IV-12a et IV-12b représentent deux clichés MEB de deux échantillons $\text{La}_2\text{Ni}_{0.50}\text{Cu}_{0.50}\text{O}_{4+\delta}$ / 8YSZ / $\text{La}_2\text{Ni}_{0.50}\text{Cu}_{0.50}\text{O}_{4+\delta}$ recuits respectivement à 900°C et à 1200°C pendant 2 heures. L'examen de ces deux figures montre que la densification de la couche de cathode est plus importante dans le cas du recuit à 1200°C. Dans ce cas, l'interface entre YSZ et la cathode est extrêmement intime, on distingue plus difficilement la différence entre les deux matériaux.

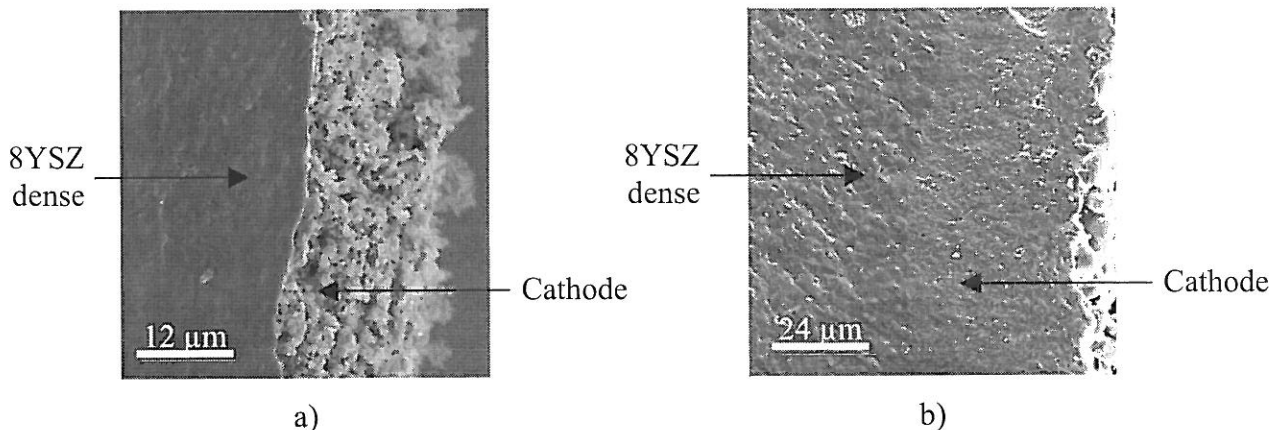


Figure IV-12 : Clichés MEB de deux cellules $\text{La}_2\text{Ni}_{0.50}\text{Cu}_{0.50}\text{O}_{4+\delta}$ / 8YSZ / $\text{La}_2\text{Ni}_{0.50}\text{Cu}_{0.50}\text{O}_{4+\delta}$ dont les recuits des électrodes ont été effectués pendant 2 heures, a) à 900°C et b) à 1200°C [2].

Cependant, comme mentionné précédemment, une haute température de recuit peut favoriser les réactions de dégradation entre l'électrolyte et la cathode. En effet, pour l'échantillon représenté à la Figure IV-12b, recuit à 1200°C, une analyse par diffraction des rayons X a montré que la couche de $\text{La}_2\text{Ni}_{0.50}\text{Cu}_{0.50}\text{O}_{4+\delta}$ s'est partiellement transformée en phase isolante $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ après le traitement thermique à 1200°C.

Deux diagrammes d'impédance relatifs à ces deux cellules, obtenus sous air à 740°C, sont représentés aux Figures IV-13 et IV-14. La comparaison de ces deux diagrammes montre que dans le cas du recuit à 1200°C, du fait de la formation de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, la résistance de polarisation R_p obtenue est extrêmement élevée ($> 1000 \Omega$).

Pour réaliser les mesures électrochimiques reportées dans la suite de ce travail, les électrodes ont été recuites à 900°C pendant 2 heures par précaution, bien qu'on ait observé de meilleures performances électrochimiques avec une température de 1200°C lorsqu'aucune dégradation n'a lieu. Une analyse par diffraction des rayons X a systématiquement été réalisée, avant et après les mesures d'impédance, pour vérifier l'absence de dégradation des électrodes.

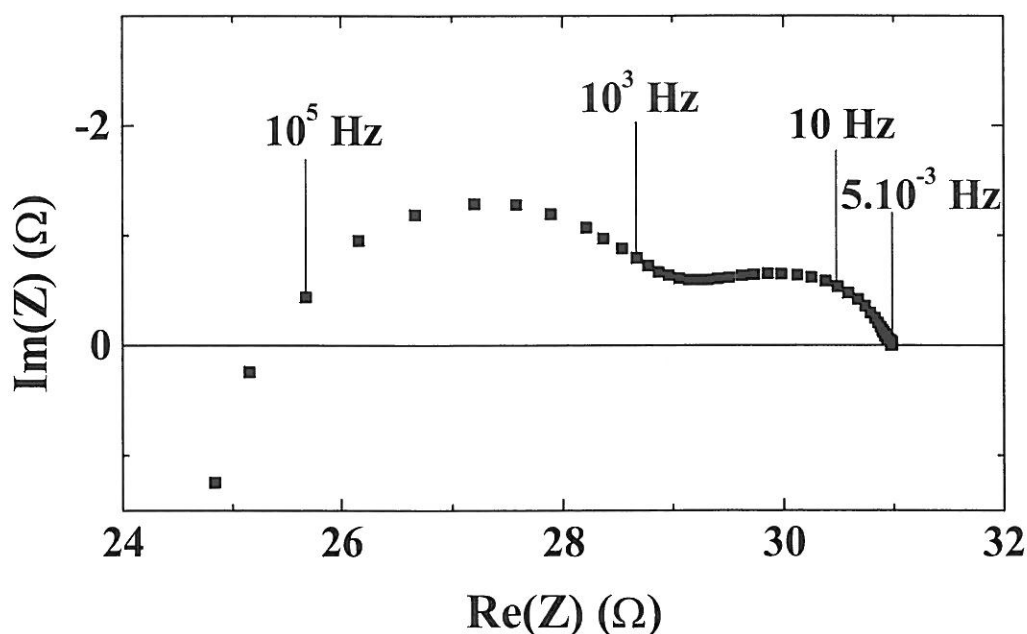


Figure IV-13 : Diagramme d'impédance obtenu sous air à 740°C pour une cellule $\text{La}_2\text{Ni}_{0.50}\text{Cu}_{0.50}\text{O}_{4+\delta} / 8\text{YSZ} / \text{La}_2\text{Ni}_{0.50}\text{Cu}_{0.50}\text{O}_{4+\delta}$ dont les recuits des électrodes ont été effectués à 900°C pendant 2 heures.

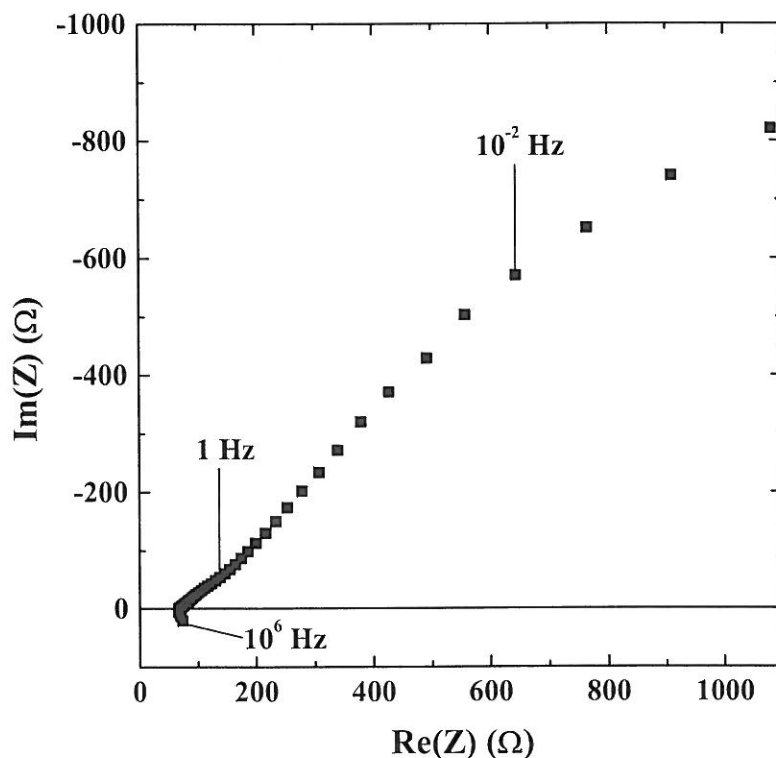


Figure IV-14 : Diagramme d'impédance obtenu sous air à 740°C pour une cellule $\text{La}_2\text{Ni}_{0.50}\text{Cu}_{0.50}\text{O}_{4+\delta}$ / 8YSZ / $\text{La}_2\text{Ni}_{0.50}\text{Cu}_{0.50}\text{O}_{4+\delta}$ dont les recuits des électrodes ont été effectués à 1200°C pendant 2 heures.

IV-2.1.c) Granulométrie des poudres

L'influence de la granulométrie des poudres utilisées pour le dépôt des électrodes sur les mesures électrochimiques a été étudiée. A cet effet, des mesures ont été effectuées sur des cellules dont les électrodes ont été réalisées à base de poudres attritées ou non, recuites à la même température (900°C).

Des cellules comportant deux compositions de cathode différentes ont été analysées : $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ et $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. Les résultats sont reportés à la Figure IV-15. Des ASR plus faibles sont obtenues dans le cas des poudres attritées (donc plus fines). Environ un ordre de grandeur est observé entre les ASR des poudres attritées et non attritées, ce qui confirme l'importance de la microstructure sur les performances des cathodes. Les énergies d'activation sont relativement proches : $E_a = 1.07$ et 1.02 eV pour $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ attrité et non attrité respectivement ; $E_a = 1.20$ et 1.30 eV pour $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ attrité et non attrité respectivement.

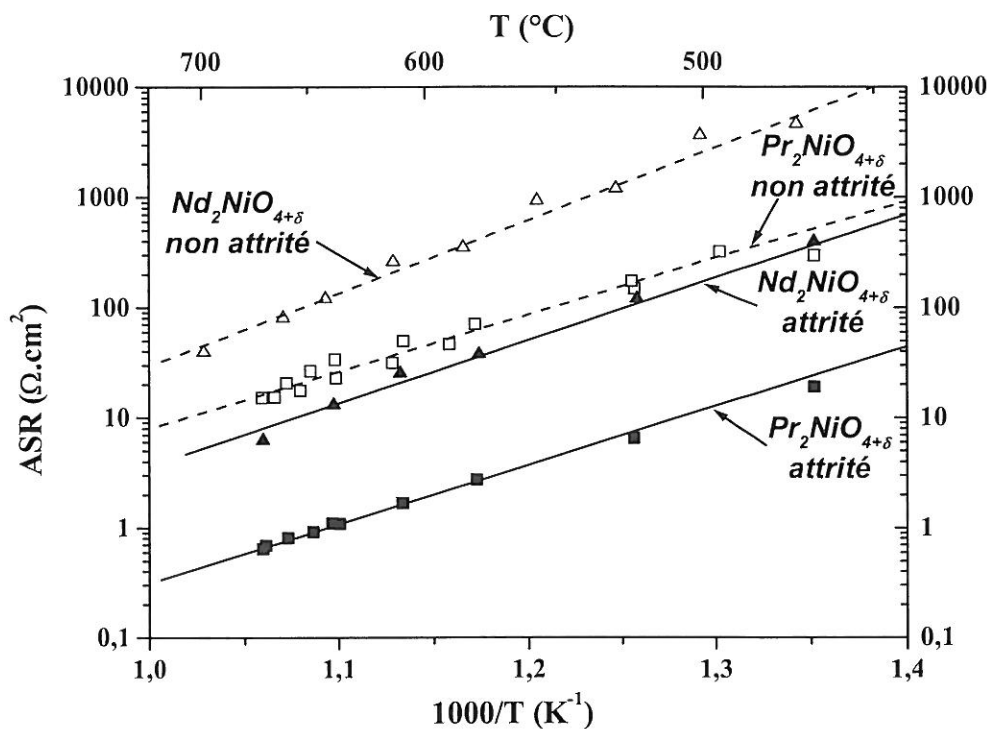


Figure IV-15 : Evolution thermique des ASR pour des cellules de compositions $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ et $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ dont les électrodes ont été réalisées à base de poudres attritées et non attritées.

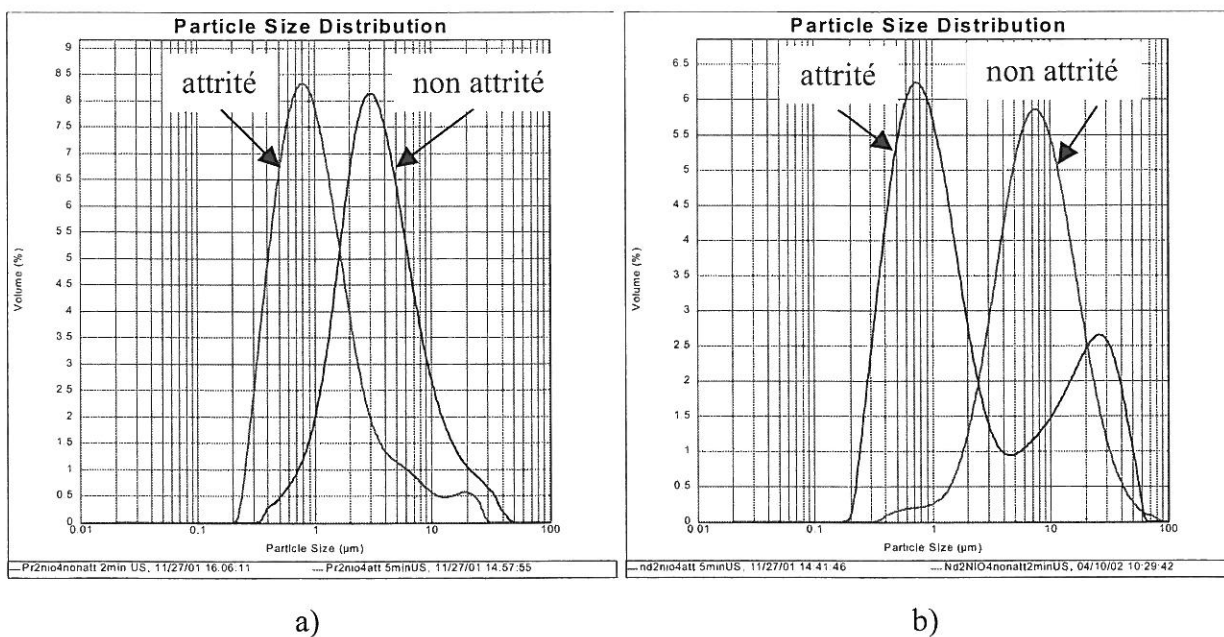


Figure IV-16 : Distribution des tailles de particules des poudres attritées et non attritées, a) pour $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ et b) pour $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$.

La distribution des tailles des particules des poudres utilisées a été déterminée par granulométrie laser (Malvern Instruments[®] Mastersizer 2000) (Figure IV–16). Les courbes de distribution obtenues montrent qu'un facteur 4 à 10 est obtenu entre la taille moyenne des particules attritées et non attritées. Dans le cas de $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, l'examen de la Figure IV–16b montre qu'une partie des particules n'a pas été broyée et que la poudre résultante est un mélange de particules fines et de particules de taille plus importante.

La granulométrie des poudres utilisées pour réaliser les électrodes est un paramètre influant sur les mesures électrochimiques. En effet, d'une manière générale, on peut dire que des particules dix fois plus petites conduisent à des ASR abaissées d'un ordre de grandeur, avec des énergies d'activation relativement proches.

Pour les mesures reportées dans la suite de ce chapitre, les électrodes ont été réalisées avec des poudres non attritées, de granulométrie proche (taille moyenne : 5 μm), afin que les résultats soient directement comparables entre eux.

IV-2.3. COMPARAISON DES ASR POUR QUELQUES COMPOSITIONS

Les mesures d'ASR ont été réalisées pour les phases de compositions $\text{La}_2\text{Ni}_{0.50}\text{Cu}_{0.50}\text{O}_{4+\delta}$, $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ et $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. Pour comparaison, les perovskites LSFN et LSM ont été étudiées dans les mêmes conditions. La poudre de LSFN a été préparée par la méthode « nitrates – citrates » comme les phases $\text{A}_2\text{MO}_{4+\delta}$ et la poudre de LSM est d'origine commerciale (Rhodia[®]) ; sa granulométrie moyenne est de l'ordre de 2.5 μm , soit un peu plus faible que celle des autres phases.

La Figure IV–17 rassemble les résultats obtenus sur les différentes cellules. Les composés $\text{A}_2\text{MO}_{4+\delta}$ montrent des performances électrochimiques supérieures à celles de LSFN (un à deux ordres de grandeur). $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ et $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ possèdent les ASR les plus faibles. Cette observation est en accord avec les coefficients D^* et k déterminés (Chapitre III) ; en effet, les coefficients D^* et k les plus élevés ont été obtenus pour ces deux compositions.

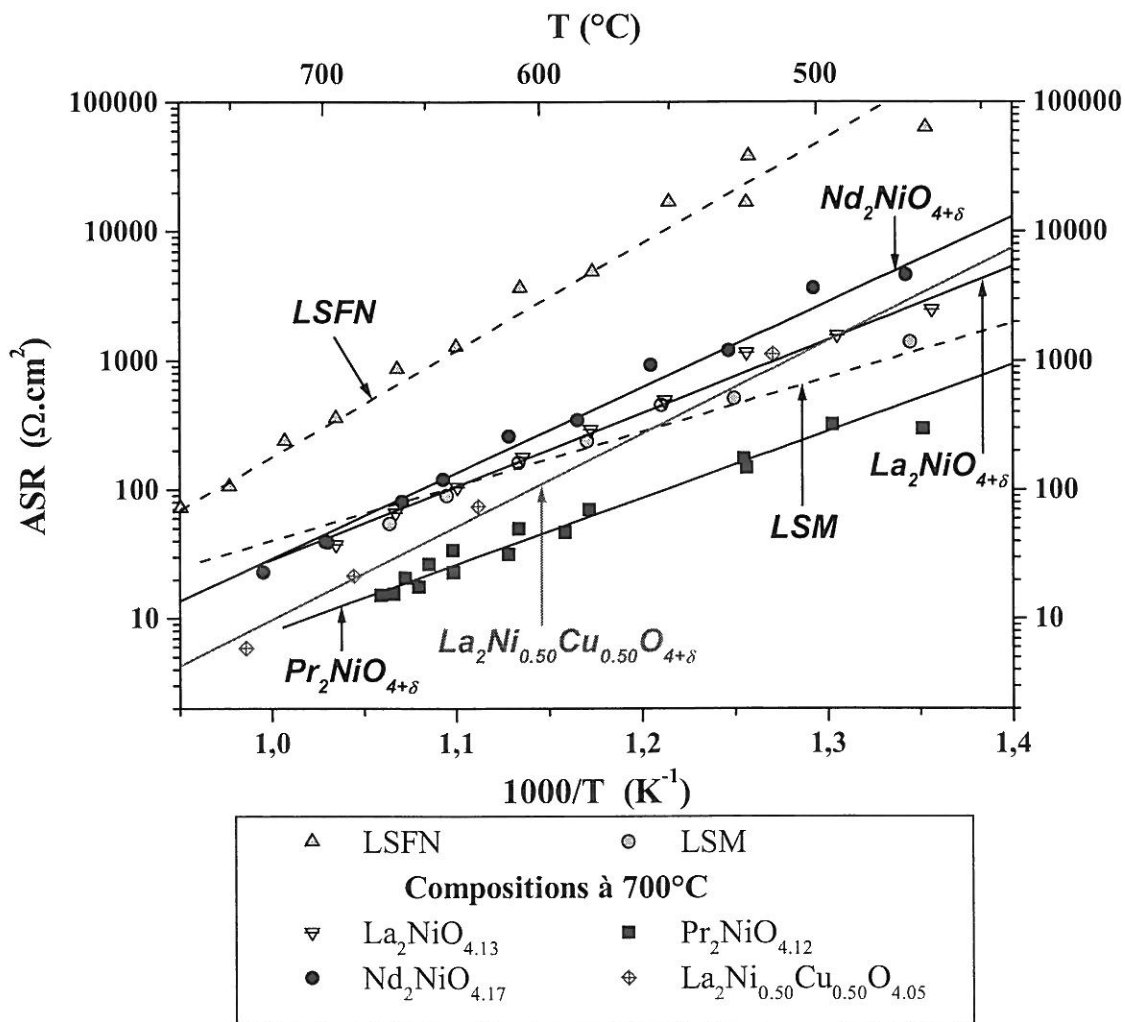


Figure IV-17 : Evolution thermique des ASR de demi-piles symétriques comprenant des électrodes de compositions : La₂Ni_{0.50}Cu_{0.50}O_{4+δ}, La₂NiO_{4+δ}, Pr₂NiO_{4+δ}, Nd₂NiO_{4+δ}, LSFN et LSM.

Pour LSM, les ASR mesurées sont relativement proches de celles des phases A₂MO_{4+δ}. Ceci est d'autant plus étonnant que les coefficients de diffusion D* comme les coefficients k de LSM sont bien inférieurs à ceux des matériaux A₂MO_{4+δ} (environ 5 ordres de grandeur pour D* et 2 ordres de grandeur pour k [10]). Ces valeurs laissaient supposer des ASR bien plus importantes dans le cas de LSM, ce qui n'est pas le cas.

Néanmoins, la corrélation entre ces deux types de mesures semble difficilement réalisable, notamment car les mesures ne sont pas effectuées sur les mêmes « objets » : des céramiques denses de cathode dans le cas de l'analyse SIMS et des cellules cathode poreuse / électrolyte dense / cathode poreuse pour la spectroscopie d'impédance. De plus, il a été mis en évidence que le transfert d'ions O²⁻ à l'interface électrolyte – cathode pénalisait assez fortement les ASR : la résistance R_i représente généralement de 50 à 75 % de la résistance totale R_p

(cf. Figures IV-11 et IV-13 par exemple). Dans le cas de LSM, les résistances R_i et R_e n'ont pu être identifiées avec certitude, car elles sont apparues comme difficilement séparables.

La granulométrie de la poudre commerciale de LSM est un peu plus fine que celle des matériaux préparés par la méthode « nitrates – citrates » (2.5 μm pour LSM comparé à 5 μm en moyenne pour les autres matériaux) ; cette taille moyenne inférieure pourrait contribuer à expliquer la faible différence d'ASR observée mais cet argument n'est cependant pas suffisant.

IV-2.4. CONCLUSIONS

Les résistances surfaciques ASR ont été déterminées pour quelques unes des compositions $A_2\text{MO}_{4+\delta}$ étudiées. Les performances électrochimiques des matériaux $A_2\text{MO}_{4+\delta}$ apparaissent meilleures que celles des meilleures perovskites préparées dans les mêmes conditions. Cependant l'utilisation d'une poudre commerciale de perovskite LSM conduit à des ASR plus faibles que cela aurait pu être prévu sur la base des coefficients D^* et k déterminés par ailleurs [10].

La diminution des ASR est vraisemblablement liée à plusieurs facteurs :

➤ Une amélioration de la microstructure du matériau, soit en terme de granulométrie, soit par la fabrication d'électrodes composites à gradient de composition, comme cela a été reporté en 1992 pour des électrodes LSM-YSZ par Kenjo et Nishiya [11] ou plus récemment par Hart et coll. [12] pour des électrodes LSM-YSZ et LSM-CGO. Ces deux alternatives conduiraient probablement à une amélioration de la qualité de l'interface électrolyte – cathode qui semble primordiale pour l'application recherchée. A ce sujet, on peut également citer les travaux d'E. Ivers-Tiffée et coll. qui déposent préalablement des particules de YSZ sur des substrats denses de YSZ avant d'appliquer la couche poreuse de cathode, afin d'augmenter la surface de contact entre les deux matériaux [13].

➤ Une amélioration des matériaux eux-mêmes, par exemple par des dopages adéquats permettant d'accroître l'électrocatalyse de la réduction de l'oxygène.

Enfin, soulignons que les mesures ont été uniquement réalisées à l'équilibre, c'est-à-dire sans polarisation des échantillons ($i = 0$).

Des mesures sous polarisation sont actuellement en cours afin d'étudier le comportement des matériaux dans des conditions plus proches du fonctionnement d'une pile SOFC.

REFERENCES

- [1] C. Desportes, M. Duclot, P. Fabry, J. Fouletier, A. Hammou, M. Kleitz, E. Siebert et J.L. Souquet, *Electrochimie des Solides*, Edition Presses Universitaires de Grenoble (1994).
- [2] S. Touzeau, *Rapport de Stage de Maîtrise de Chimie Physique de l'Université de Bordeaux I* (2001).
- [3] S.B. Adler, *Solid State Ionics*, **111**, 125 (1998).
- [4] D.Y. Wang et A.S Nowick, *J. Electrochem. Soc.*, **126(7)**, 1166 (1979).
- [5] E.J.L. Schouler, *Thèse de Doctorat de l'Université de Grenoble*, (1979).
- [6] E.J.L. Schouler, N. Mesbahi et G. Vitter, *Solid State Ionics*, **9-10**, 989 (1983).
- [7] M. Kleitz, H. Bard, E. Fernandez, E. Schouler, *Adv. in Ceramics, vol. 3, Science and Technology of Zirconia*, Eds. N. Claussen, L.W. Hobbs, 310 (1981).
- [8] D. Ravaine et A.F. Wright, *J. Phys.*, Colloque C9, **12(43)**, 399 (1982).
- [9] L. Dessemond, *Thèse de Doctorat de l'Université de Grenoble*, (1992).
- [10] R.A. de Souza et J.A. Kilner, *Solid State Ionics*, **106**, 175 (1998).
- [11] T. Kenjo et M. Nishiya, *Solid State Ionics*, **57**, 295 (1992).
- [12] N.T. Hart, N.P. Brandon, M.J. Day et N. Lapeña-Rey, *J. Power Sources*, **4678**, 1 (2002).
- [13] E. Ivers-Tiffée, A. Weber et D. Herbstritt, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**, 1805 (2001).

Chapitre V
Réactivité des composés $A_2MO_{4+\delta}$ avec les
électrolytes classiques : Etudes préliminaires

CHAPITRE V :
REACTIVITE DES COMPOSES $A_2MO_{4+\delta}$
AVEC LES ELECTROLYTES CLASSIQUES :
ETUDES PRELIMINAIRES

En vue d'une application éventuelle des matériaux préparés dans ce travail, il était indispensable de vérifier leur compatibilité chimique avec les deux électrolytes les plus courants actuellement, la zircone yttrée 8YSZ et la cérine gadolinée CGO. Des études préliminaires de réactivité entre ces matériaux ont été entreprises.

Dans les conditions de fonctionnement des piles SOFC, la réaction entre l'électrolyte et la cathode peut se produire à l'interface entre ces deux composants. Nous avons réalisé deux types d'études :

➤ L'électrolyte et la cathode ont été mélangés sous forme de poudres. Ces mélanges ont été portés, sous air, à 650°C, température de fonctionnement la plus faible envisagée et à plus haute température, 800°C, afin d'accélérer le vieillissement et d'exacerber les réactions. Cette méthode permet de préparer et d'analyser un grand nombre d'échantillons, de manière simple et rapide. Les expériences ont été réalisées pour quelques-unes des phases $A_2MO_{4+\delta}$ étudiées avec 8YSZ et dans certains cas avec CGO.

➤ Des électrodes poreuses de $Nd_2NiO_{4+\delta}$ (le choix de ce matériau sera justifié au paragraphe 2.1) ont été déposées sur des pastilles denses de 8YSZ afin d'étudier l'évolution de la résistance de polarisation R_p en fonction du temps par spectroscopie d'impédance, sous air et à une température donnée (650°C et 800°C). L'utilisation de cette deuxième technique permet de bénéficier de la grande sensibilité de mesure de la spectroscopie d'impédance : l'interface cathode – électrolyte est étudiée directement car la formation de phases parasites à cette interface va altérer les propriétés électrochimiques de l'ensemble. De plus, les conditions utilisées sont plus proches de celles du fonctionnement d'une pile SOFC, à une polarisation des demi-piles près ($i = 0$).

V-1. EVALUATION DE LA REACTIVITE PAR MELANGES DE POUDRES

V-1.1. MODE OPERATOIRE

Les poudres de diverses compositions $A_2MO_{4+\delta}$ ont été mélangées avec la poudre de zircone yttrée 8YSZ (Tosoh[®]) ou de cérine gadolinée CGO (Rhodia[®]) dans un rapport massique 1/1 (broyage manuel dans un mortier en agate). Les mélanges ont été mis sous forme de pastilles de 16 mm de diamètre et environ 2 mm d'épaisseur par pressage uniaxial (≈ 100 MPa pendant 1 minute).

Les pastilles ont ensuite été chauffées à 800°C pendant 5 jours d'une part et 650°C pendant 5 semaines d'autre part (deux séries d'échantillons distincts). En l'absence de réaction, les expériences ont été poursuivies pour quelques compositions.

Les pastilles ont ensuite été broyées et analysées par diffraction des rayons X (DRX).

V-1.2. REACTIVITE AVEC 8YSZ

Les résultats obtenus sur différentes phases $A_2MO_{4+\delta}$ sont rassemblés dans le Tableau V-1.

Pour illustrer ces résultats, des exemples de diffractogrammes de rayons X sont donnés aux Figures V-1, V-2 et V-3 pour les mélanges suivants : $Pr_2NiO_{4+\delta}$ + 8YSZ après traitement thermique à 650°C pendant 5 semaines, $La_2NiO_{4+\delta}$ + 8YSZ après traitement thermique à 800°C pendant 5 jours et $Nd_2NiO_{4+\delta}$ + 8YSZ après traitement thermique à 650°C pendant 5 semaines. Ces trois exemples sont représentatifs des trois situations auxquelles nous avons été confrontés : réaction totale, réaction partielle et absence de réaction, respectivement.

Electrolyte	Cathode	TRAITEMENT THERMIQUE	
		800°C pendant 5 jours	650°C pendant 5 semaines
8YSZ	$La_2Ni_{0,75}Cu_{0,25}O_{4+\delta}$	$La_2Zr_2O_7 + LaNiO_{3-x}$ (*)	-
	$La_2NiO_{4+\delta}$	$\epsilon La_2Zr_2O_7 + \epsilon LaNiO_{3-x}$	<i>pas de réaction apparente</i>
	$Pr_2NiO_{4+\delta}$	$Pr_4Ni_3O_{10} + Pr_6O_{11}$ (**)	$Pr_4Ni_3O_{10} + Pr_6O_{11}$ (**)
	$Nd_2NiO_{4+\delta}$	$\epsilon Nd_2Zr_2O_7 + \epsilon NdNiO_{3-x}$	<i>pas de réaction apparente</i>
	$Nd_{1,95}NiO_{4+\delta}$	$\epsilon Nd_2Zr_2O_7 + \epsilon NdNiO_{3-x}$	<i>pas de réaction apparente</i>
	$Nd_{1,90}NiO_{4+\delta}$	<i>pas de réaction apparente</i>	<i>pas de réaction apparente</i>
	$Nd_{1,9}Ca_{0,1}NiO_{4+\delta}$	$\epsilon Nd_2Zr_2O_7 + \epsilon NdNiO_{3-x}$	<i>pas de réaction apparente</i>
	LSM	<i>pas de réaction apparente</i>	<i>pas de réaction apparente</i>

(*) grande quantité (**) réaction totale

Tableau V-1 : Produits de réaction obtenus pour des mélanges de poudres de compositions $A_2MO_{4+\delta} + 8YSZ$ après traitement thermique.

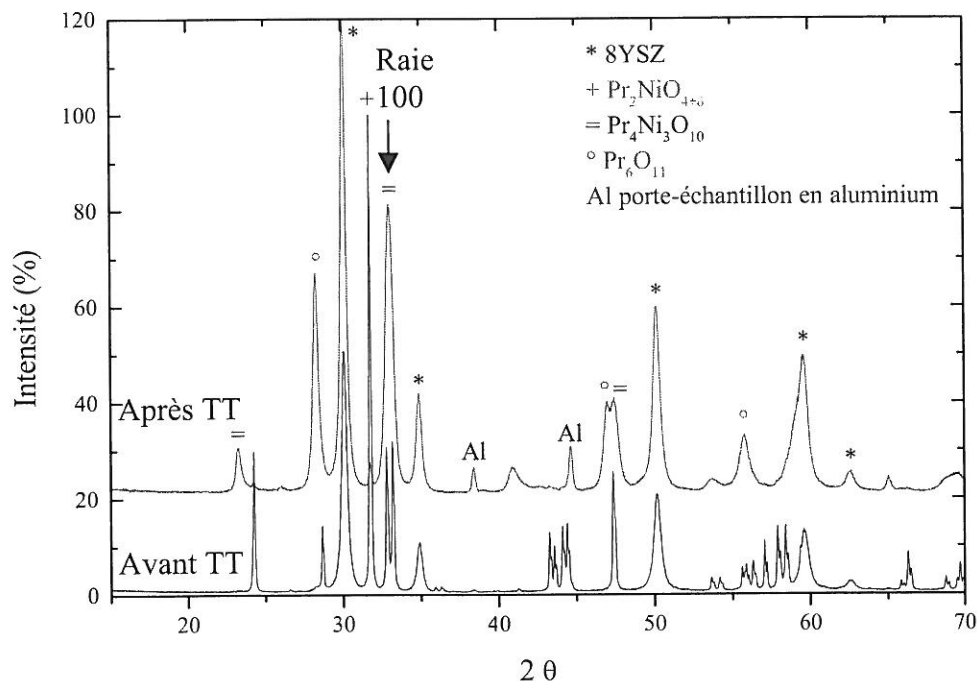


Figure V-1 : Diffractogrammes de rayons X d'un mélange de $Pr_2NiO_{4+\delta}$ et de 8YSZ avant et après traitement thermique (TT) à 650°C pendant 5 semaines.

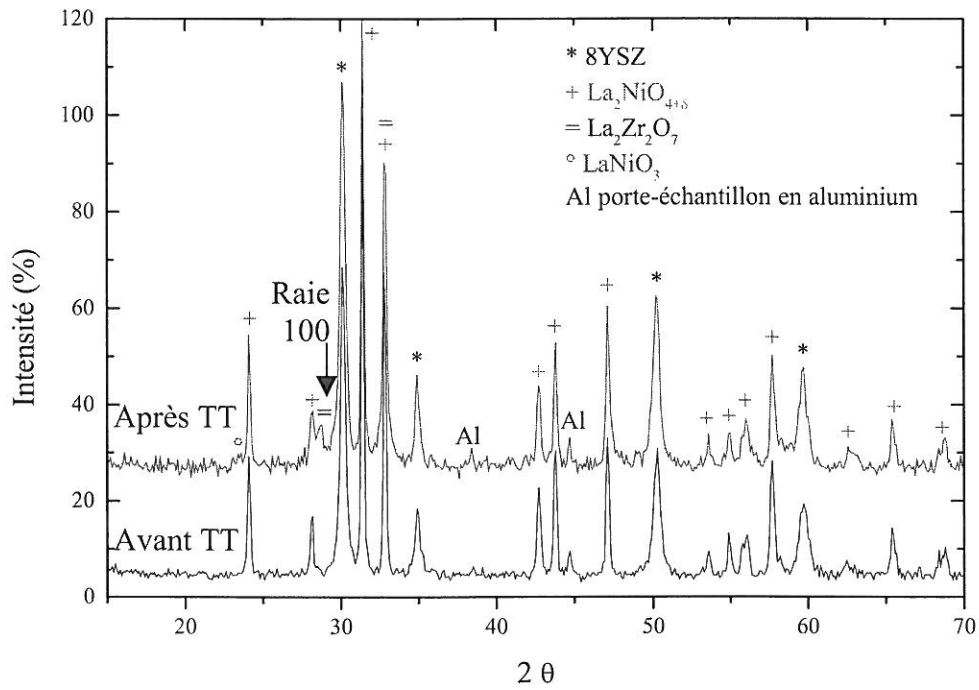


Figure V-2 : Diffractogrammes de rayons X d'un mélange de $La_2NiO_{4+\delta}$ et de 8YSZ avant et après traitement thermique (TT) à 800°C pendant 5 jours.

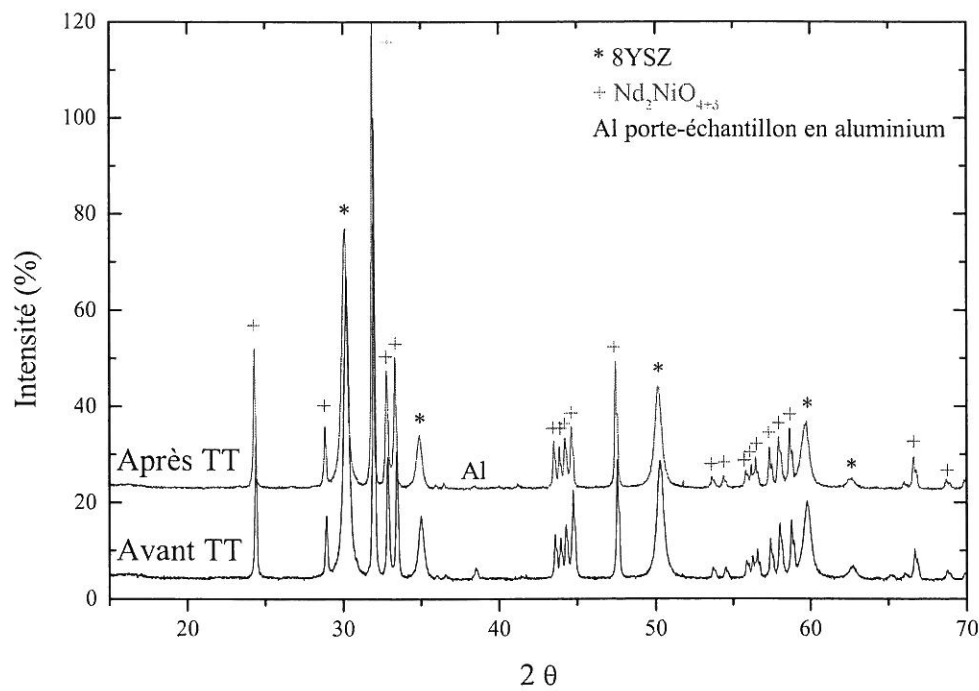


Figure V-3 : Diffractogrammes de rayons X d'un mélange de $Nd_2NiO_{4+\delta}$ et de 8YSZ avant et après traitement thermique (TT) à 650°C pendant 5 semaines.

Après traitement thermique à 800°C pendant 5 jours

➤ Le composé de type perovskite LSM n'a pas encore réagi avec la zircone à cette température. Effectivement, il est connu depuis quelques années que ce composé se dégrade en $La_2Zr_2O_7$ et $SrZrO_3$ en présence de zircone pour des températures au moins égales à 900°C [1, 2, 3]. Cette réaction est rédhibitoire pour le fonctionnement des piles SOFC car $La_2Zr_2O_7$ est isolant.

➤ Pour les deux composés $A_2MO_{4+\delta}$ contenant du lanthane ($La_2Ni_{0.75}Cu_{0.25}O_{4+\delta}$ et $La_2NiO_{4+\delta}$), on note la présence du composé de structure pyrochlore $La_2Zr_2O_7$ (comme dans le cas de LSM) et de la perovskite $LaNiO_{3-x}$ après chauffage à 800°C. Ces deux composés sont présents en quantités plus importantes dans le cas de $La_2Ni_{0.75}Cu_{0.25}O_{4+\delta}$; ce résultat suggère que le cuivre accélérerait la formation de ces deux sous-produits.

➤ Dans le cas des composés au néodyme, excepté pour $Nd_{1.90}NiO_{4+\delta}$ pour lequel aucune réaction n'est observée, les composés formés sont le pyrochlore $Nd_2Zr_2O_7$ et la perovskite $NdNiO_{3-x}$. Néanmoins ils sont présents en faible quantité puisqu'ils sont à peine détectés par l'analyse DRX (seuil de détection $\approx 5\%$), et dans une plus faible mesure par rapport aux phases parasites observées dans le cas de $La_2NiO_{4+\delta}$. On peut noter au passage que la préparation de $NdNiO_{3-y}$ nécessite d'utiliser une forte pression d'oxygène ou au moins un flux oxydant [4, 5, 6, 7].

➤ Ainsi qu'observé pour LSM, il semble qu'un déficit en cation A diminue la réactivité des composés $A_2MO_{4+\delta}$ avec 8YSZ [8]. Rappelons que les phases déficitaires $Nd_{2-x}NiO_{4+\delta}$ ont été préparées dans ce but (cf Chapitre II). Le résultat obtenu est donc satisfaisant puisqu'il correspond à nos attentes.

➤ Concernant $Pr_2NiO_{4+\delta}$, les composés formés ne sont pas du même type que dans le cas de $La_2NiO_{4+\delta}$ et $Nd_2NiO_{4+\delta}$: après 5 jours à 800°C au contact de la zircone, on ne détecte quasiment plus aucune trace du composé de départ ; celui-ci s'est entièrement transformé en $Pr_4Ni_3O_{10}$ et Pr_6O_{11} . Cette transformation a déjà été observée sous flux d'oxygène à plus haute température (850°C) mais jamais sous air [9].

Dans ce cas mais aussi dans le cas de la formation de $NdNiO_{3-y}$ à partir de $Nd_2NiO_{4+\delta}$ et 8YSZ, il semble raisonnable de penser que la zircone joue le rôle de catalyseur permettant à ces réactions d'oxydation de se produire. Ce résultat relativement surprenant mériterait la réalisation d'expériences complémentaires permettant sa compréhension.

Après traitement thermique à 650°C pendant 5 semaines

Après ce traitement thermique plus long et à plus basse température, le seul composé à avoir réagi avec la zircone (dans la limite de la détection de l'analyse DRX) est $Pr_2NiO_{4+\delta}$. Celui-ci s'est à nouveau transformé presque complètement en $Pr_4Ni_3O_{10}$ et Pr_6O_{11} .

Trois compositions n'ayant pas réagi au bout de 5 semaines ($Nd_2NiO_{4+\delta}$, $Nd_{1,95}NiO_{4+\delta}$ et $Nd_{1,9}Ca_{0,1}NiO_{4+\delta}$) ont été traitées à 650°C 10 semaines supplémentaires. Les résultats de ces traitements thermiques sont résumés dans le Tableau V-2.

Après ce traitement thermique de 15 semaines à 650°C, $Nd_2NiO_{4+\delta}$ et $Nd_{1,95}NiO_{4+\delta}$ n'ont toujours pas réagi avec 8YSZ. En revanche, pour $Nd_{1,9}Ca_{0,1}NiO_{4+\delta}$, de très faibles quantités de $Nd_2Zr_2O_7$ et $NdNiO_{3-x}$ sont observées.

		TRAITEMENT THERMIQUE : 650°C pendant 15 semaines
<i>Electrolyte</i>	<i>Cathode</i>	
8YSZ	$Nd_2NiO_{4+\delta}$	<i>pas de réaction apparente</i>
	$Nd_{1,95}NiO_{4+\delta}$	<i>pas de réaction apparente</i>
	$Nd_{1,9}Ca_{0,1}NiO_{4+\delta}$	$\varepsilon Nd_2Zr_2O_7 + \varepsilon NdNiO_{3-x}$

Tableau V-2 : Produits de réaction obtenus sur des mélanges de $Nd_2NiO_{4+\delta}$, $Nd_{1,95}NiO_{4+\delta}$ et $Nd_{1,9}Ca_{0,1}NiO_{4+\delta}$ avec 8YSZ après traitement thermique à 650°C pendant 15 semaines.

V-1.3. REACTIVITE AVEC CGO

Ces expériences ont été réalisées sur les trois nickelates de compositions : $La_2NiO_{4+\delta}$, $Pr_2NiO_{4+\delta}$ et $Nd_2NiO_{4+\delta}$, ainsi que sur la perovskite LSM pour comparaison (Tableau V-3).

Après 5 jours à 800°C, le même type de réaction est observé pour les trois matériaux $A_2MO_{4+\delta}$: le composé $Ln_4Ni_3O_{10}$ ($Ln = La, Pr, Nd$) est formé. Pour $Pr_2NiO_{4+\delta}$, la réaction est totale ainsi qu'observé précédemment avec 8YSZ, alors que pour les deux autres compositions, une quantité relativement faible de phase parasite est détectée.

A 650°C, après 5 semaines, $Pr_2NiO_{4+\delta}$ a toujours complètement disparu au profit de $Pr_4Ni_3O_{10}$ et Pr_6O_{11} , alors qu'aucune réaction n'est observée pour les deux autres compositions.

Pour LSM, aux températures considérées, aucune réaction n'est décelable, comme cela a été observé dans le cas du mélange avec 8YSZ.

		TRAITEMENT THERMIQUE	
<i>Electrolyte</i>	<i>Cathode</i>	800°C pendant 5 jours	650°C pendant 5 semaines
CGO	$La_2NiO_{4+\delta}$	$\varepsilon La_4Ni_3O_{10}$	<i>pas de réaction apparente</i>
	$Pr_2NiO_{4+\delta}$	$Pr_4Ni_3O_{10} + Pr_6O_{11}$ (**)	$Pr_4Ni_3O_{10} + Pr_6O_{11}$ (**)
	$Nd_2NiO_{4+\delta}$	$\varepsilon Nd_4Ni_3O_{10}$	<i>pas de réaction apparente</i>
	LSM	<i>pas de réaction apparente</i>	<i>pas de réaction apparente</i>

(**) réaction totale

Tableau V-3 : Produits de réaction obtenus sur des mélanges de poudres de $La_2NiO_{4+\delta}$, $Pr_2NiO_{4+\delta}$ et $Nd_2NiO_{4+\delta}$ avec CGO après différents traitements thermiques.

V-1.4. CONCLUSIONS

$Pr_2NiO_{4+\delta}$ semble inutilisable en tant que cathode de pile à combustible SOFC en association avec 8YSZ ou CGO comme électrolyte, pour des températures au moins égales à 650°C. Ce résultat est d'autant plus regrettable que ce matériau possède des coefficients D^* et k parmi les plus importants mesurés dans ce travail (Chapitre III). Cependant, la compatibilité de ce matériau avec d'autres électrolytes (apatites par exemple) méritera d'être évaluée.

La comparaison des résultats obtenus pour $La_2NiO_{4+\delta}$ et $Nd_2NiO_{4+\delta}$ montre que le composé au néodyme semble un peu plus stable que celui au lanthane. C'est la raison initiale pour laquelle nous avons décidé de réaliser les substitutions de la terre rare par le calcium ou de créer des lacunes dans le système Nd-Ni-O. Finalement, les composés déficitaires en néodyme paraissent aussi stables, voire plus stables que le composé non dopé. En revanche, la substitution par le calcium a entraîné une légère augmentation de la réactivité après 15 semaines à 650°C.

La substitution du nickel par le cuivre a montré une augmentation assez catastrophique de la réactivité avec la zircone. Les expériences n'ont pas été réalisées avec CGO. En effet, nous avons décidé de ne pas poursuivre l'étude de ces matériaux dans la mesure où ils ont de plus montré des performances diffusionnelles et électrocatalytiques moins intéressantes que celles des nickelates non substitués.

V-2. ETUDE DE LA STABILITE DE DEMI-PILES AU COURS DU TEMPS PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE

V-2.1. MODE OPERATOIRE

Les demi-piles symétriques ont été préparées comme décrit précédemment dans le Chapitre IV (§ 1.4). Les électrodes ont été réalisées à partir de poudres attritées de composition $Nd_2NiO_{4+\delta}$. Ce matériau a été choisi en raison de sa faible réactivité avec la zircone, ainsi que vu dans la première partie de ce Chapitre.

Les études ont été effectuées sous air à 650°C et 800°C pour deux demi-piles différentes. Des analyses *in situ* ont été réalisées par spectroscopie d'impédance au cours du temps. Des diagrammes d'impédance ont été enregistrés à intervalles de temps réguliers et la variation de la résistance de polarisation R_p au cours du temps a été déterminée. Aucune polarisation n'a été appliquée au système ($i = 0$).

V-2.2. RESULTATS A $T = 650^\circ C$

A titre d'exemple, trois diagrammes d'impédance enregistrés respectivement au début des mesures ($t = 0$), après 14 puis 70 jours passés à 650°C sous air sont reportés à la Figure V-4.

L'intersection avec l'axe des réels à haute fréquence, caractéristique des propriétés de l'électrolyte (cf. Chapitre IV), ne varie pas au cours du temps, ce qui confirme la bonne stabilité de 8YSZ dans ces conditions opératoires. En revanche, la résistance de polarisation R_p , définie comme la différence entre les intersections avec l'axe des réels à basse et haute fréquence, augmente au cours du temps. Nous avons représenté à la Figure V-5 la variation de R_p en fonction du temps. Cette variation semble suivre une loi de type $R_p = K\sqrt{t} + \text{constante}$, caractéristique d'un phénomène de type diffusionnel [1, 10]. K est homogène à une constante cinétique et vaut $3,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-0.5}$.

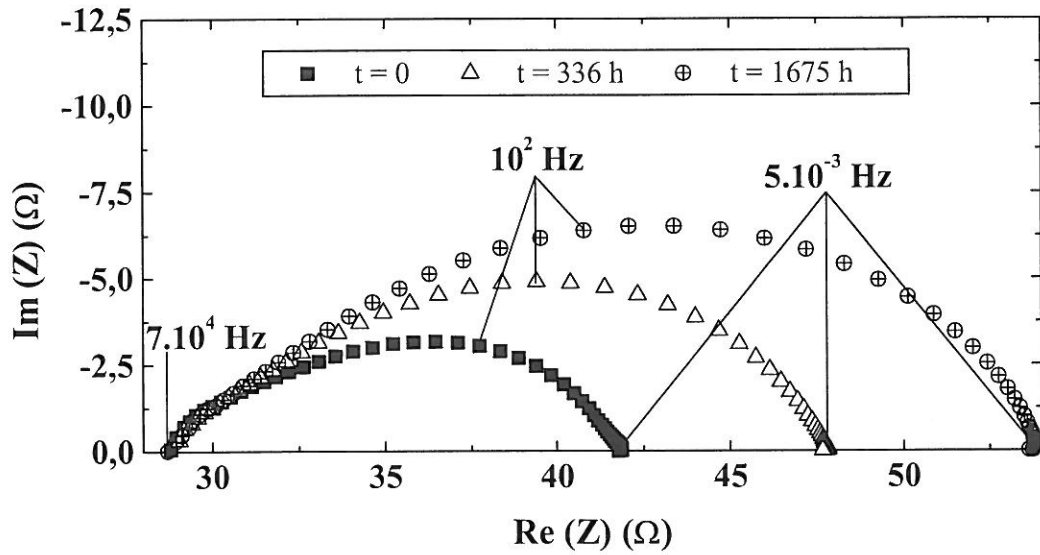


Figure V-4 : Diagrammes d'impédance d'une demi-pile $Nd_2NiO_{4+\delta} / YSZ / Nd_2NiO_{4+\delta}$ enregistrés après 0, 336 et 1675 heures passées à $650^\circ C$ sous air.

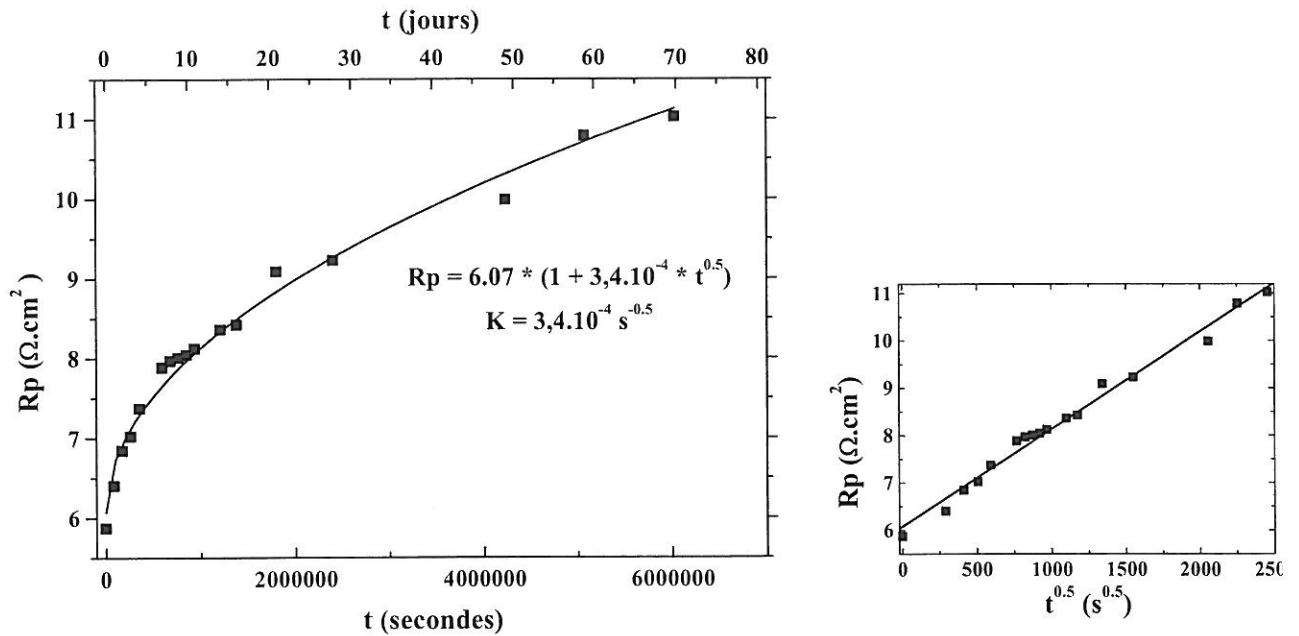


Figure V-5 : Variation de la résistance de polarisation R_p en fonction du temps à $650^\circ C$ sous air d'une demi-pile $Nd_2NiO_{4+\delta} / 8YSZ / Nd_2NiO_{4+\delta}$.

A notre connaissance, peu de travaux similaires ont été publiés à l'heure actuelle. Citons ceux réalisés par A. Ringuedé [10] qui a étudié la stabilité au cours du temps d'échantillons composés d'une céramique dense de 8YSZ et d'électrodes denses de cobaltites de lanthane (LSC) par impédance complexe. A des températures relativement basses, de l'ordre de 400°C, elle a observé des évolutions de R_p selon des lois de type $R_p = K\sqrt{t} + \text{constante}$. Pour des températures plus élevées, un comportement linéaire, de type $R_p = K \cdot t + \text{constante}$, a été mis en évidence. Les constantes cinétiques déterminées sont difficilement comparables à celle reportée dans ce travail. En effet, les températures auxquelles ont été réalisées les mesures ne sont pas identiques.

L'augmentation de R_p pourrait être attribuée à la formation d'une fine couche isolante (de type $Nd_2Zr_2O_7$ par exemple) aux interfaces 8YSZ / $Nd_2NiO_{4+\delta}$. A ce sujet, des études complémentaires sont actuellement en cours, par le biais d'une collaboration avec le Laboratoire de Recherche sur la Réactivité des Solides de Dijon (LRRS) initiée dans le cadre du GDR ITSOFC700. Ces études consistent en l'analyse SIMS d'interfaces 8YSZ – $Nd_2NiO_{4+\delta}$ et 8YSZ – $Nd_{1,95}NiO_{4+\delta}$ sur des échantillons constitués de céramiques denses de matériau de cathode recouvertes d'une couche de 8YSZ dense de quelques centaines de nm d'épaisseur.

V-2.3. RESULTATS A $T = 800^\circ\text{C}$

De même que précédemment, trois diagrammes d'impédance ont été reportés à la Figure V-6. Ils ont été enregistrés respectivement au début des mesures ($t = 0$), après 9 puis 25 jours passés à 800°C sous air. L'intersection à haute fréquence avec l'axe des réels reste constante quelle que soit la durée du traitement thermique. En revanche, la résistance de polarisation R_p augmente largement au cours du temps.

Au début des mesures ($t = 0$), une seule contribution est observée, dont la capacité associée C est de l'ordre de $10^{-4} \text{ F.cm}^{-2}$, soit une valeur proche de celle classiquement observée pour les phénomènes d'électrode (cf. Chapitre IV). Au cours du temps, deux contributions distinctes apparaissent, comme le montre le diagramme obtenu après 25 jours (Figure V-6). Leurs capacités C sont de l'ordre de 10^{-6} et $10^{-3} \text{ F.cm}^{-2}$, des hautes vers les basses fréquences. De telles valeurs de C peuvent être attribuées respectivement aux contributions du transfert des ions O^{2-} à l'interface cathode – électrolyte (R_i) et des phénomènes d'électrode (R_e).

Les variations de R_i , R_e et R_p en fonction du temps ont été tracées à la Figure V-7. Notons que la résistance R_i a été calculée à l'aide de la relation : $R_i = R_p - R_e$ pour les

temps $t < 1,2 \cdot 10^6$ s (pour lesquels elle était trop faible pour être mesurée) et a été déterminée graphiquement pour les temps $t > 1,2 \cdot 10^6$ s.

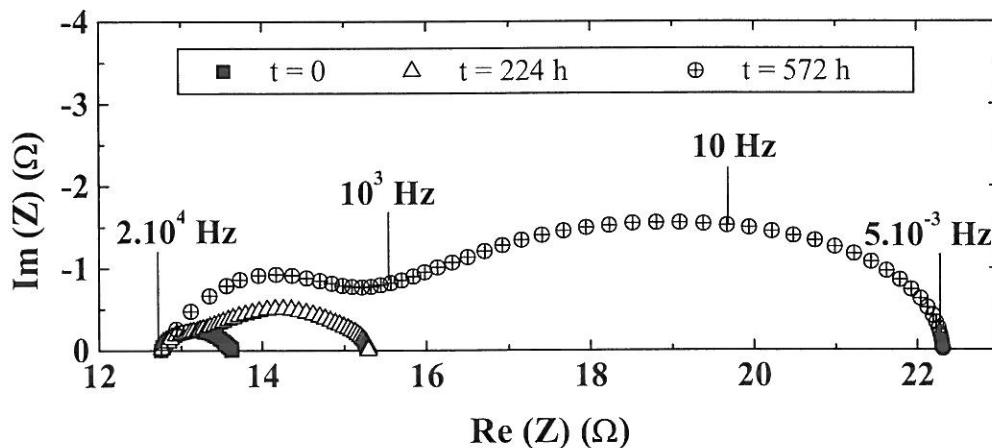


Figure V-6 : Diagrammes d'impédance d'une demi-pile $Nd_2NiO_{4+\delta} / YSZ / Nd_2NiO_{4+\delta}$ enregistrés après 0, 224 et 572 heures passées à $800^\circ C$ sous air.

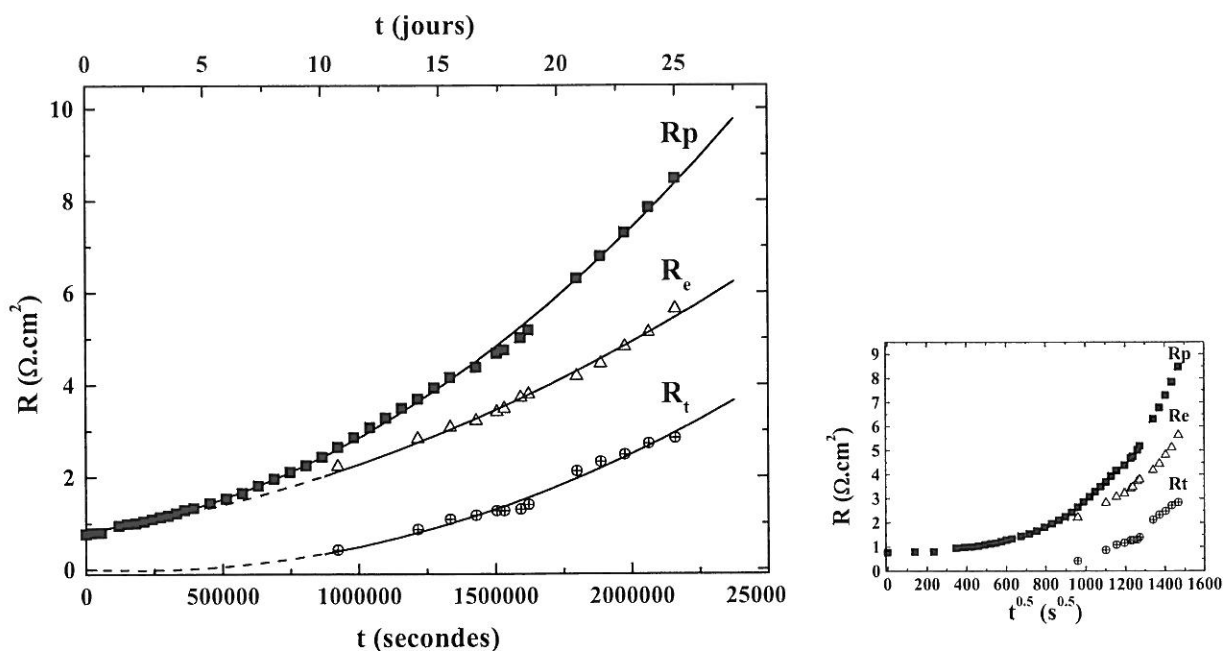


Figure V-7 : Variation des résistances R_t , R_e et R_p en fonction du temps à $800^\circ C$ sous air d'une demi-pile $Nd_2NiO_{4+\delta} / 8YSZ / Nd_2NiO_{4+\delta}$.

Les lois de variation obtenues pour les trois résistances ne sont pas de type $R = K\sqrt{t} + \text{constante}$ comme à 650°C mais pourraient être relativement proches de lois de type parabolique $R = K_1 \cdot t^2 + K_2 \cdot t + \text{constante}$. Ceci suggère un changement de régime cinétique et une modification de l'origine physico-chimique de la variation observée. Néanmoins, dans l'état actuel de cette étude, ce résultat n'a pas été interprété.

L'influence de la microstructure sur les valeurs de R_p a été montrée au Chapitre IV. Après quelques dizaines de jours passés à 800°C, on peut penser que la microstructure des électrodes a évolué (densification), entraînant une modification de R_p se superposant aux variations liées à la dégradation des électrodes.

V-2.4. CONCLUSIONS

Des études préliminaires de stabilité au cours du temps ont été réalisées par spectroscopie d'impédance sur des demi-piles symétriques $Nd_2NiO_{4+\delta} / 8YSZ / Nd_2NiO_{4+\delta}$, sous air, à 650 et 800°C. A ces deux températures, une augmentation de la résistance de polarisation R_p en fonction du temps est mise en évidence. A 650°C, la variation semble être de type diffusionnel ($R_p = K\sqrt{t} + \text{constante}$), alors qu'à 800°C, un changement de régime cinétique est observé puisque le comportement pourrait être de type parabolique ($R_p = K_1 \cdot t^2 + K_2 \cdot t + \text{constante}$). Ces résultats n'ont, à ce jour, pas été expliqués. Des expériences complémentaires doivent être menées.

Une différence est observée à 650°C entre les résultats obtenus par impédance et ceux reportés dans la première partie de ce Chapitre : en effet, le mélange de poudres $Nd_2NiO_{4+\delta} + 8YSZ$ n'a montré aucune évolution par analyse DRX au bout de 15 semaines, alors que la résistance R_p de la demi-pile a évolué de manière relativement importante au bout de 10 semaines. La différence pourrait s'expliquer par la granulométrie des poudres employées ; des poudres non attritées ont été utilisées pour réaliser les expériences sur mélanges de poudres, alors que des poudres attritées ont été employées pour réaliser les électrodes des demi-piles.

Par ailleurs, rappelons que la spectroscopie d'impédance est une méthode de mesure plus sensible que l'analyse DRX. Une fine couche isolante formée à l'interface électrolyte – cathode perturberait de manière relativement importante la mesure de R_p alors qu'elle ne serait peut-être pas détectée par l'analyse DRX.

REFERENCES

- [1] J.A.M. van Roosmalen, E.H.P. Cordfunke, *Solid State Ionics* **52**, 303 (1992).
- [2] K. Wiik, C.R. Schmidt, S. Shamsili, M.A. Einarsrud and T. Grande, *High Temperature Electrochemistry : Ceramics and Metals. Proceedings of the 17th Risø International Symposium on Materials Science*, Risø Nat. Lab., Roskilde (Denmark), 491 (1996).
- [3] Y. Sakaki, Y. Takeda, A. Kato, N. Imanishi, O. Yamamoto, M. Hattori, M. Iio et Y. Esaki, *Solid State Ionics*, 118, 187 (1999).
- [4] G. Demazeau, A. Marbeuf, M. Pouchard and P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* **3**, 582 (1971).
- [5] P. Lacorre, J.B. Torrance, J. Pannetier, A.I. Nazzari, P.W. Wang and T.C. Huang, *J. Solid State Chem.* **91**, 225 (1991).
- [6] M.J. Martinez-Lope and J.A. Alonso, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **32**, 361 (1995).
- [7] J. Blasco and J. Garcia, *J. Phys. Chem. Solids* **55(9)**, 843 (1994).
- [8] T. Tsai et S.A. Barnett, *Proc. 5th Int. Symp. on SOFC*, Aachen, Germany, **18**, 368 (1997).
- [9] P. Odier, C. Allançon and J.M. Bassat, *J. Solid State Chem.* **153**, 381 (2000).
- [10] A. Ringuedé, *Thèse de Doctorat de l'Université de Grenoble* (1999).

Conclusion

CONCLUSION

Assurer à terme une diminution notable de la température de fonctionnement des piles à combustible SOFC est un challenge actuel majeur. Les travaux présentés dans ce mémoire se placent dans ce contexte ; ils visaient à rechercher et étudier des matériaux de cathode à conductivité mixte (à la fois conducteurs électroniques et ioniques) appartenant à une famille jusqu'alors non étudiée dans ce cadre : les oxydes $A_2MO_{4+\delta}$ ($A = La, Pr, Nd, Ca$ et $M = Ni, Cu$). Le choix de ces matériaux résulte du fait, d'une part qu'ils sont sur-stœchiométriques en oxygène (des travaux antérieurs du groupe laissaient supposer une forte mobilité de l'oxygène), d'autre part que le cation métallique est dans un état de valence mixte favorable à une conductivité électrique élevée.

Après avoir préparé ces matériaux, leur composition en oxygène a été déterminée en fonction de la température entre 25 et 1000°C. La variation d'oxygène est inférieure à 3 %. Une transition structurale orthorhombique (Fmmm ou Bmab) \rightarrow quadratique (I4/mmm) a été identifiée par diffraction des rayons X. Il a été vérifié qu'elle n'avait aucune influence sur le comportement thermomécanique des composés. Des coefficients de dilatation de l'ordre de $13.10^{-6} K^{-1}$ ont été obtenus, valeurs qui laissent supposer une bonne compatibilité avec les électrolytes classiques.

Les propriétés de transport et les propriétés électrocatalytiques des matériaux ont été déterminées. Les valeurs de conductivité électronique varient en fonction des compositions mais sont dans l'ensemble relativement proches de la valeur fixée par le cahier des charges ($100 S.cm^{-1}$ à 700 °C, cf. Chapitre I).

Les coefficients de diffusion de l'oxygène D^* et d'échange de surface k ont été mesurés par échange isotopique et SIMS. Ils sont, pour toutes les compositions, plus importants que ceux des deux meilleures perovskites conductrices mixtes LSF (La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3- δ}) et LSFN (La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Ni_{0.2}O_{3- δ}). Un ordre de grandeur a été obtenu à 700°C entre les coefficients D^* et k des nickelates les plus performants (La₂NiO_{4+ δ} , Pr₂NiO_{4+ δ}) et ceux des perovskites.

Les conductivités ioniques σ_i ont été calculées à partir des coefficients D^* . L'amélioration d'un ordre de grandeur observée à 700°C pour les coefficients D^* est conservée pour les conductivités ioniques. Les valeurs de σ_i obtenues à 700°C, de l'ordre de $3 \cdot 10^{-2}$ à 10^{-2} S.cm⁻¹, sont un peu inférieures à celle fixée par le cahier des charges (10^{-1} S.cm⁻¹).

Ces calculs ont nécessité la détermination préalable de *la concentration en oxygène mobile à considérer* dans ces phases. Cette réflexion nous a conduit à réaliser des mesures de coefficients D^* et k sur un monocristal de La₂NiO_{4+δ}. Les résultats obtenus nous ont permis de proposer deux types de mécanismes pour la diffusion de l'oxygène dans ces matériaux, différenciant la diffusion dans le plan (a, b) de celle selon la direction c. Dans le premier cas, un mécanisme de type « push-pull » impliquant les atomes d'oxygène interstitiel et apical, déjà proposé sur la base de calculs théoriques par Minervini et coll. [1], a été validé. Selon la direction c, un mécanisme impliquant la migration d'ions O⁻ et non plus O²⁻ et faisant intervenir des lacunes d'oxygène créées sur les sites équatoriaux a été avancé.

Ainsi, la diffusion de l'oxygène observée pour une céramique de composition A₂MO_{4+δ} serait-elle majoritairement liée à celle dans le plan (a, b). Mais la contribution de la migration selon la direction c ne peut pas être totalement négligée. Une des conclusions de ce travail est donc que *tous les atomes d'oxygène participeraient à la conduction ionique dans ces phases*.

L'influence des substitutions sur les sites A et M a été évaluée par comparaison entre les résultats de ce travail et les données publiées par l'équipe anglaise de J.A. Kilner.

Il semblerait que le cation A, qui constitue l'environnement direct des atomes d'oxygène interstitiel, ait la plus grande influence sur la diffusion de l'oxygène. La situation la plus favorable est obtenue pour des phases déficitaires en cation A (Nd_{1.95}NiO_{4+δ} par exemple).

Quant au cation M, il aurait une influence plus importante sur les propriétés électrocatalytiques des matériaux. A ce sujet, le cobalt semble meilleur que le nickel, le cuivre ou le fer.

Les matériaux ont été déposés sous forme de couches poreuses sur un électrolyte dense afin de réaliser des mesures de résistances surfaciques (ASR) par spectroscopie d'impédance. Les *performances électrochimiques* des matériaux A₂MO_{4+δ} apparaissent *meilleures* que celles des meilleures perovskites préparées dans les mêmes conditions. Cependant une poudre commerciale de perovskite LSM (La_{1-x}Sr_xMnO₃, cathode actuellement utilisée dans les

[1] L.Minervini, R.W. Grimes, J.A. Kilner et K.E. Sickafus, *J. Mater. Chem.*, **10**, 2349 (2000).

systèmes en développement) conduit à des ASR plus faibles que cela aurait pu être prévu sur la base des coefficients D^* et k déterminés par ailleurs [2]. Néanmoins, ces deux types de mesures sont difficilement comparables.

Il a en particulier été montré que la granulométrie des poudres utilisées pour réaliser les électrodes et les températures de recuit de celles-ci sont deux paramètres essentiels pour l'obtention de faibles ASR. La qualité de l'interface électrolyte – cathode est également un paramètre primordial pour le même objectif. Ce point est d'importance et fera l'objet de futures recherches au sein de notre groupe de recherche.

Par ailleurs, les performances électrochimiques ont été mesurées sur des demi-piles à l'équilibre, c'est-à-dire sans qu'aucune polarisation ne leur soit appliquée. Des expériences sous courant sont actuellement en cours, afin de se rapprocher des conditions de fonctionnement des piles à combustible.

La réactivité chimique de quelques compositions $A_2MO_{4+\delta}$ avec les électrolytes classiques 8YSZ (ZrO_2 , 8% mol. Y_2O_3) et CGO ($Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_2$) a été évaluée. Ces expériences ont été réalisées sur des mélanges de poudres portés à 650 et 800°C pendant respectivement 5 semaines et 5 jours, puis analysés par diffraction des rayons X.

Les compositions les plus stables par rapport aux deux électrolytes sont $La_2NiO_{4+\delta}$ et les *phases au néodyme*, notamment la phase déficitaire $Nd_{1.95}NiO_{4+\delta}$.

La stabilité de demi-piles $Nd_2NiO_{4+\delta}$ poreux / électrolyte dense / $Nd_2NiO_{4+\delta}$ poreux a été suivie à 650 et 800°C au cours du temps par spectroscopie d'impédance. Les résistances de polarisation évoluent de manière relativement importante à 800°C et dans une moindre mesure à 650°C. L'interprétation de ces résultats n'a, à l'heure actuelle, pas été réalisée.

Les expériences sur poudres ont montré une meilleure stabilité de $Nd_{1.95}NiO_{4+\delta}$ par rapport à $Nd_2NiO_{4+\delta}$. Des demi-piles à base de phase déficitaire seront ainsi réalisées et l'évolution de R_p sera suivie au cours du temps.

[2] R.A. de Souza et J.A. Kilner, *Solid State Ionics*, **106**, 175 (1998).

Les bonnes performances de $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$, en termes de propriétés de transport, électrocatalytiques, ou de stabilité au cours du temps, nous incitent à proposer l'étude du matériau $\text{La}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$.

Par rapport à $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$, l'utilisation du calcium n'a pas montré d'amélioration notable des performances. Cet élément pourrait être écarté, considérant qu'à performances égales, il est préférable de limiter le nombre de cations.

Dans ce travail, peu de substitutions du cation M ont été réalisées. L'influence du cobalt et du fer ont été évaluées par d'autres équipes de recherche. Par ailleurs, les coefficients k de LSM sont relativement élevés. L'ajout de manganèse, dans $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ par exemple, pourrait contribuer à l'amélioration des propriétés électrocatalytiques.

Les résultats encourageants obtenus au cours de ce travail nous ont conduit à proposer une exploitation de ces matériaux dans le cadre du réseau PACo.

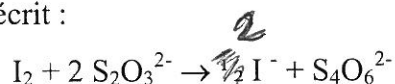
Annexes

ANNEXES

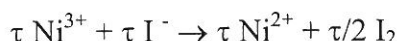
ANNEXE I : DOSAGES IODOMETRIQUES

Le dosage iodométrique permet de déterminer le taux τ d'ions M^{3+} ($M = Ni$ et/ou Cu) dans les phases de compositions $Ln_2Ni^{2+}_{1-\tau}Ni^{3+}_\tau O_{4+\tau/2}$ ($Ln = La, Pr, Nd$), $Nd_{2-x}Ni^{2+}_{1-\tau}Ni^{3+}_\tau O_{4+(\tau-3x)/2}$, $Nd_{2-y}Ca_yNi^{2+}_{1-\tau}Ni^{3+}_\tau O_{4+(\tau-y)/2}$, $La_2Cu^{2+}_{1-\tau}Cu^{3+}_\tau O_{4+\tau/2}$ et $La_2Cu^{2+}_{1-z-\alpha}Cu^{3+}_\alpha Ni^{2+}_{z-\beta}Ni^{3+}_\beta O_{4+(\alpha+\beta)/2}$ (où $\tau = \alpha + \beta$),.

Une masse m du composé à analyser est dissoute dans 10 ml de HCl (6N) en présence d'un excès d'iodure de potassium KI solide. L'iode formé est dosé rapidement à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium ($Na_2S_2O_3$, 0.1 ou 0.01N) en présence d'un indicateur de fin de réaction, l'amidon. La réaction s'écrit :



Dans le cas des phases de compositions $Ln_{2-x-y}Ca_yNiO_{4+\tau/2}$, les ions Ni^{3+} sont réduits en ions Ni^{2+} par les ions I^- selon la réaction suivante :



Le taux τ est ensuite calculé à partir de la relation établie à partir des réactions précédentes :

$$\tau = \frac{M_o NV}{1000m - 8NV}$$

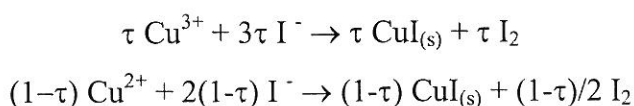
avec : m : masse de la prise d'essai en g

M_o : masse molaire du composé stœchiométrique

N : normalité de la solution de thiosulfate de sodium

V : volume équivalent en ml

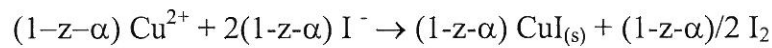
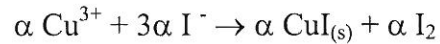
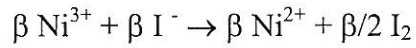
Dans le cas de $La_2CuO_{4+\tau/2}$, les ions Cu^{2+} et les ions Cu^{3+} sont réduits en ions Cu^+ par les ions I^- , formant ainsi CuI solide :



D'où la relation :

$$\tau = \frac{M_o NV - 1000m}{1000m - 8NV}$$

Dans $La_2Cu^{2+}_{1-z-\alpha}Cu^{3+}_\alpha Ni^{2+}_{z-\beta}Ni^{3+}_\beta O_{4+(\alpha+\beta)/2}$, les ions Ni^{3+} sont réduits en ions Ni^{2+} et les ions Cu^{2+} et Cu^{3+} sont réduits en Cu^+ selon les réactions :



La valeur du taux global de cuivre et de nickel trivalents devient alors :

$$\tau = \alpha + \beta = \frac{M_o NV - 1000m(1-z)}{1000m - 8NV}$$

Dans le cas de $Ln_2MO_{4+\delta}$ (M= Ni, Cu), la relation entre τ et δ s'écrit : $\tau = 2\delta$.

Pour $Nd_{2-x}NiO_{4+\delta}$, cette relation devient : $\tau = 2\delta + 3x$.

Enfin pour $Nd_{2-y}Ca_yNiO_{4+\delta}$, cette relation s'écrit : $\tau = 2\delta + y$.

ANNEXE II : SPECTROMETRIE DE MASSE D'IONS SECONDAIRES (SIMS)

Le principe du SIMS est basé sur le bombardement d'une surface par un faisceau d'ions de forte énergie (quelques keV), générant l'émission d'ions secondaires. Ce processus est schématisé à la Figure 8. Lors du bombardement, les ions primaires s'implantent en surface du solide, générant des collisions en cascade dans le solide. Le transfert d'énergie et de moment aux atomes cibles peut permettre l'émission de photons, d'électrons, d'atomes et de molécules neutres ou ionisées vers la surface. C'est le phénomène de pulvérisation. Une tension d'accélération judicieusement choisie permet de collecter les espèces chargées. Celles-ci sont filtrées en fonction de leur rapport masse sur charge (m/z) et comptées par le spectromètre de masse.

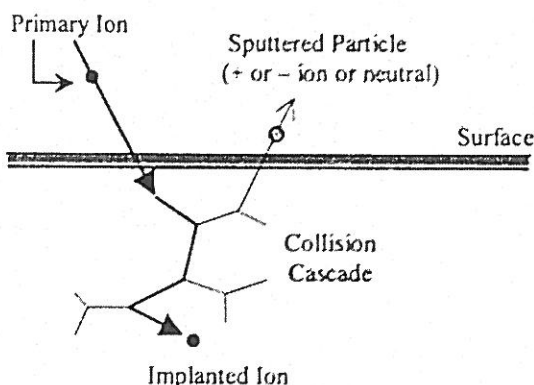


Figure 8 : Représentation du phénomène de pulvérisation, d'après [3].

L'appareil SIMS utilisé à l'INSA de Toulouse, représenté à la Figure 9, est un Cameca IMS 4F + 6F. Il est composé de plusieurs parties :

- Une source d'ions et une optique ionique associée,
- Une optique de transfert qui assure l'extraction des ions secondaires et le traitement du faisceau correspondant pour obtenir une image ionique de la surface,
- Un spectromètre électrostatique susceptible d'assurer le filtrage en énergie des ions secondaires,

[3] C.K.M. Shaw, Thèse de Doctorat de l'Université de Londres (2001).

- Un spectromètre de masse qui assure le filtrage en masse,
- Un dispositif de détection des ions secondaires, soit par mesure quantitative, soit par visualisation d'une image.

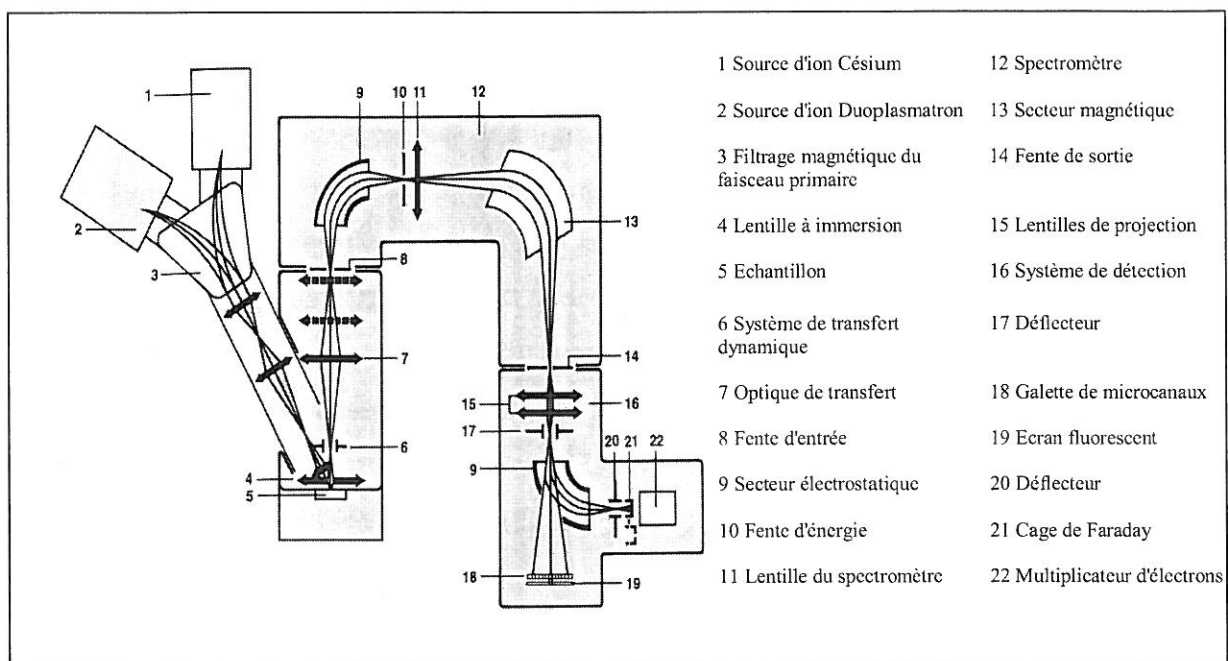
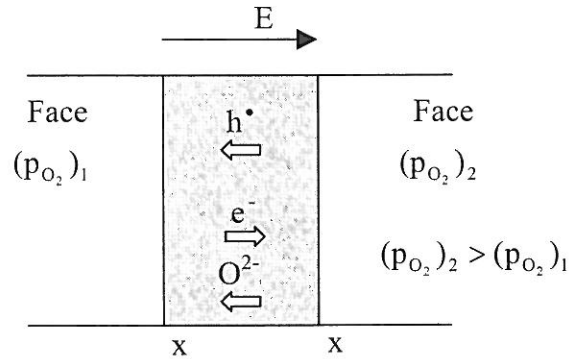


Figure 9 : Schéma du système optique de l'appareil Cameca[®] IMS 4F + 6F.

ANNEXE III : RELATION ENTRE J_{O_2} et D^*

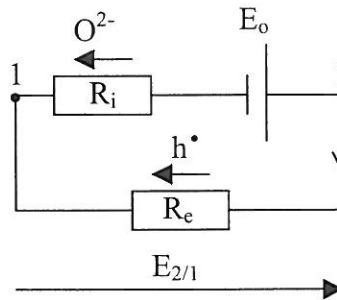
Schématisons la perméation d'oxygène au travers d'une membrane conductrice mixte d'épaisseur L :



$$E_{2/1} = t_i \cdot \frac{RT}{4F} \cdot \ln \frac{(p_{O_2})_2}{(p_{O_2})_1} = t_i \cdot E_o$$

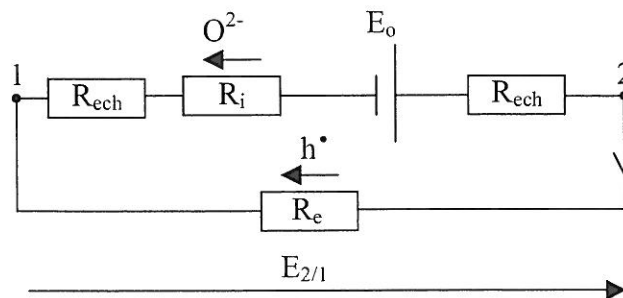
avec t_i le nombre de transport ionique, c'est-à-dire : $t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_i + \sigma_e}$, et $E_o = \frac{RT}{4F} \cdot \ln \frac{(p_{O_2})_2}{(p_{O_2})_1}$.

Schéma électrique équivalent :



où R_i et R_e représentent les résistances ionique et électronique du matériau respectivement.

En tenant compte des échanges de surface sur chaque face de la céramique, représentés par deux résistances R_{ech} , ce schéma équivalent devient :



De ce schéma on peut déduire :

$$E_o = (R_i + R_e + 2 R_{ech}) \cdot I, \text{ soit } E_o = \left(\frac{1}{S} \cdot \frac{L}{\sigma_i} + \frac{1}{S} \cdot \frac{L}{\sigma_e} + \frac{2}{S} \cdot \frac{D_{O^{2-}}}{\sigma_i k} \right) \cdot I$$

Or le courant I peut s'exprimer en fonction du flux d'ions O^{2-} $j_{O^{2-}}$ par la relation :

$$I = 2 F S \cdot j_{O^{2-}}$$

Le flux d'oxygène O_2 j_{O_2} étant égal à la moitié du flux d'ions O^{2-} $j_{O^{2-}}$, on peut écrire :

$$I = 4 F S \cdot j_{O_2}$$

Enfin on définit un flux d'oxygène J_{O_2} normalisé par rapport au gradient de pression partielle d'oxygène et à l'épaisseur de la céramique :

$$J_{O_2} = \frac{j_{O_2}}{L} \cdot \ln \frac{(p_{O_2})_2}{(p_{O_2})_1}$$

Finalement ce flux J_{O_2} s'exprime par :

$$J_{O_2} = \frac{RT}{16 F^2 \left(\frac{1}{\sigma_i} + \frac{1}{\sigma_e} + \frac{2 D_{O^{2-}}}{\sigma_i k} \right)}$$

Dans les matériaux conducteurs mixtes étudiés dans ce travail, la conductivité électronique σ_e est largement supérieure à la conductivité ionique σ_i . Le terme $\frac{1}{\sigma_e}$ est donc négligeable devant $\frac{1}{\sigma_i}$. L'expression de J_{O_2} devient alors :

$$J_{O_2} = \frac{RT}{16 F^2 \left(\frac{1}{\sigma_i} + \frac{2 D_{O^{2-}}}{\sigma_i k} \right)}$$

Les matériaux étudiés possèdent également des propriétés électrocatalytiques vis-à-vis de la réduction de l'oxygène assez importantes, ce qui implique des échanges de surface très rapides. En d'autres termes, l'épaisseur de la pastille L est très supérieure à la longueur critique de diffusion L_c définie par le rapport $\frac{D_{O^{2-}}}{k}$. Cela permet de négliger les deux résistances

d'échange de surface $R_{ech} = \frac{1}{S} \cdot \frac{D_{O^{2-}}}{\sigma_i k}$.

Finalement une relation simple entre le flux d'oxygène J_{O_2} et la conductivité ionique σ_i est établie :

$$J_{O_2} = \frac{RT}{16F^2} \cdot \sigma_i$$

Par ailleurs, on a établi dans le Chapitre III (§ 3.4.a) la relation entre la conductivité ionique σ_i et le coefficient de diffusion de l'oxygène D^* :

$$\sigma_i = \frac{4e^2[O^{2-}]}{kT} \cdot \frac{D^*}{f}$$

De ces deux dernières relations, on peut déduire l'expression liant D^* et J_{O_2} :

$$D^* = f \cdot \frac{4F}{e} \cdot \frac{J_{O_2}}{[O^{2-}]}$$

