HAL
open science

Elaboration et caractérisation de matériaux d'anode à conduction mixte protonique / électronique pour l'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température

Grégory Goupil

▶ **To cite this version:**

Grégory Goupil. Elaboration et caractérisation de matériaux d'anode à conduction mixte protonique / électronique pour l'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température. Autre. Université de Grenoble, 2011. Français. NNT : 2011GRENI024 . tel-00680357

HAL Id: tel-00680357

https://theses.hal.science/tel-00680357

Submitted on 19 Mar 2012

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

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

UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Grégory GOUPIL

Thèse dirigée par **Florence LEFEBVRE-JOUD**
codirigée par **Béatrice SALA et Thibaud DELAHAYE**

préparée au sein du **Laboratoire d'Innovation pour les Technologies des Energies Nouvelles et les Nanomatériaux (CEA-LITEN)**
dans **l'École Doctorale IMEP2**

Elaboration et caractérisation de matériaux d'anode à conduction mixte protonique/électronique pour l'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température

Thèse soutenue publiquement le **18 janvier 2011**,
devant le jury composé de :

M. Gilles CABOCHE
Professeur à l'université de Bourgogne, rapporteur
Mme Rose-Noëlle VANNIER
Professeur à l'université de Lille, rapporteur
M. Fabrice MAUVY
Professeur à l'université de Bordeaux, membre
M. Jacques FOULETIER
Professeur à l'université de Grenoble, membre
M. Pascal BERGER
Chargé de recherche au CEA Saclay/CNRS, membre
Mme Florence LEFEBVRE-JOUD
Ingénieur docteur HDR au CEA Grenoble, membre
Mme Béatrice SALA
Docteur ès sciences, expert, AREVA Montpellier, membre
M. Thibaud DELAHAYE
Ingénieur docteur, CEA Marcoule

N° attribué par la bibliothèque

|__|__|__|__|__|__|__|__|__|__|

UNIVERSITE DE GRENOBLE

INSTITUT POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'Université de Grenoble
délivré par l'Institut polytechnique de Grenoble

Spécialité : «Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie»

préparée au Laboratoire d'Innovation pour les Technologies des Energies Nouvelles et les Nanomatériaux (CEA-LITEN)
dans le cadre de **l'Ecole Doctorale** *« i-MEP2 »*

Elaboration et caractérisation de matériaux d'anode à conduction mixte protonique/électronique pour l'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température

Présentée
et soutenue publiquement par

Grégory GOUPIL

Le 18 janvier 2011, devant les membres du jury ci-dessous

Rapporteurs	M. CABOCHE Gilles	*Professeur* ● Université de Bourgogne
	Mme. VANNIER Rose-Noëlle	*Professeur* ● Université de Lille
Examinateurs	M. MAUVY Fabrice	*Professeur* ● Université de Bordeaux
	M. FOULETIER Jacques	*Professeur* ● Université de Grenoble
	M. BERGER Pascal	*Chargé de recherche* ● CEA Saclay/CNRS
	Mme. LEFEBVRE-JOUD Florence	*Ingénieur Docteur HDR* ● CEA Grenoble
	Mme. SALA Béatrice	*Docteur es-sciences, Expert* ● AREVA Montpellier
	M. DELAHAYE Thibaud	*Ingénieur Docteur* ● CEA Marcoule

Directrices de thèse : Mmes LEFEBVRE-JOUD Florence et SALA Béatrice
Co-encadrant : M. DELAHAYE Thibaud

UNIVERSITE DE GRENOBLE

INSTITUT POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'Université de Grenoble
délivré par l'Institut polytechnique de Grenoble

Spécialité : «Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie»

préparée au Laboratoire d'Innovation pour les Technologies des Energies Nouvelles et les Nanomatériaux (CEA-LITEN)
dans le cadre de **l'Ecole Doctorale** *« i-MEP2 »*

Elaboration et caractérisation de matériaux d'anode à conduction mixte protonique/électronique pour l'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température

Présentée
et soutenue publiquement par

Grégory GOUPIL

Le 18 janvier 2011, devant les membres du jury ci-dessous

Rapporteurs	M. CABOCHE Gilles	*Professeur* ● Université de Bourgogne
	Mme. VANNIER Rose-Noëlle	*Professeur* ● Université de Lille
Examinateurs	M. MAUVY Fabrice	*Professeur* ● Université de Bordeaux
	M. FOULETIER Jacques	*Professeur* ● Université de Grenoble
	M. BERGER Pascal	*Chargé de recherche* ● CEA Saclay/CNRS
	Mme. LEFEBVRE-JOUD Florence	*Ingénieur Docteur HDR* ● CEA Grenoble
	Mme. SALA Béatrice	*Docteur es-sciences, Expert* ● AREVA Montpellier
	M. DELAHAYE Thibaud	*Ingénieur Docteur* ● CEA Marcoule

Directrices de thèse : Mmes LEFEBVRE-JOUD Florence et SALA Béatrice
Co-encadrant : M. DELAHAYE Thibaud

Ces travaux ont été réalisés au sein du CEA Grenoble, au Laboratoire d'Innovation pour les Technologies des Energies Nouvelles et de Nanomatériaux (**LITEN**), et plus précisément au Département des Technologies de l'Hydrogène (**DTH**) en collaboration avec AREVA-NP. Je remercie **Etienne Bouyer** pour m'avoir accueilli au sein de son Laboratoire des Procédés et des Composants pour l'Energie, avoir mis les moyens techniques du laboratoire à ma disposition et ainsi m'avoir permis de mener à terme ces travaux au sein d'une équipe formidable.

Je remercie **Gilles Caboche**, Professeur à l'ICB de Dijon, et **Rose-Noëlle Vannier**, Professeur à l'UCCS de Lilles, d'avoir accepté d'évaluer la qualité de ce travail en tant que rapporteurs.

Je remercie également **Fabrice Mauvy**, Professeur à l'ICMCB de Bordeaux et **Jacques Fouletier**, Professeur au LEPMI-UJF de Grenoble, d'avoir accepté de faire parti du jury de cette thèse.

Je voudrais exprimer ma gratitude à **Pascal Berger**, chargé de recherche CNRS/CEA à Saclay, pour sa participation et son implication dans ces travaux de thèse. Grâce à lui, il m'a été possible de comprendre et d'exploiter les possibilités de l'interaction rayonnement/matière.

Je voudrais maintenant remercier celle qui m'a encadré durant ces trois années de thèse à Grenoble, **Florence Lefebvre-Joud**, Coordinatrice Programmes Hydrogène et Piles à Combustible et Biomasse du LITEN. Son soutien, sa bonne humeur et sa disponibilité n'ont d'égales que sa rigueur au travail qu'elle a su me transmettre pour ma thèse et mon avenir. Ses connaissances et ses idées m'auront permis de conclure ces trois ans sur un bilan positif et pour cela elle aura toujours ma plus grande gratitude.

Je voudrais adresser un remerciement particulier à **Béatrice Sala**, Chef du Centre Technique AREVA-NP à l'Université de Montpellier, qui a codirigé et cofinancé ces travaux, m'a témoigné sa confiance en m'apportant son expertise, son aide et des électrolytes quand j'en ai eu besoin.

C'est avec un très grand plaisir que je remercie **Thibaud Delahaye** dit « Grand Maitre Barbu » (et j'en passe) pour tout ce qu'il a pu m'apporter aussi bien scientifiquement qu'humainement. Sa franchise (parfois piquante) et son dévouement envers ces travaux ont fait de cette étude ce qu'elle est maintenant. Je garderai beaucoup de très bons souvenirs d'avoir travaillé avec lui et je souhaite aux futurs étudiants qu'il aura l'occasion d'encadrer d'en apprendre et d'en subir autant que moi.

Ses travaux n'auraient pas pu être sans l'idée originelle lancée par **Gilles Gauthier**, actuellement Professeur à l'UIS en Colombie, le maître de la structure et de la synthèse sous toutes ses formes. Je le remercie pour son aide aussi bien en tant que scientifique qu'en tant que traducteur espagnol lors de ma

visite de son continent. Il a réussi à me transmettre sa passion des poudres (céramiques j'entends) et sa volonté de comprendre et d'analyser les relations structures cristallographiques/propriétés des matériaux.

Toute ma gratitude va également à **John A. Kilner**, Professeur à l'Imperial College of London, pour nos discussions riches et motivantes sur les conducteurs mixtes protonique/électronique ainsi que pour son aide précieuse dans l'analyse et la compréhension des résultats SIMS.

Je tiens à remercier **Claude Chabrol**, **Alexandre Montani** et **Marc Vieillerot** qui m'ont ouvert les portes de la caractérisation ainsi que **Pascal Roussel** pour son aide pour certains affinements de structure un peu compliqués.

Je remercie également toutes les personnes de mon équipe avec qui j'ai travaillé plus ou moins longtemps au cours de ces trois ans. Merci donc à **Richard Laucournet** pour son aide dans le domaine de la science des céramiques, à **Jean-Louis Gabelle**, grand formateur d'étudiants sur la vie laborantine et plus spécifiquement sur les techniques de synthèse, à **Myriam Dalmasso** pour son aide durant le moment critique de la fin de thèse et pour son indissociable bonne humeur et joie de vivre qu'elle transmet en continu et à **Nathalie Diaféria**, chef des caractérisations thermiques qui reprendra mon flambeau dans le montage/démontage de ces appareils. Une très grosse pensée à ma chère **Charline Lebrun**… **Arrivé** je veux dire, et à tous les moments de craquage au bureau et les très bonnes soirées que nous avons passé ensemble. Mais non tu ne seras pas seule dans ce bureau des thésards car **Guilhem Seure** mon premier ex-stagiaire, collègue aquariophile et amoureux de la gente féminine, t'accompagnera et ce, jusqu'à la fin de ta thèse que tu finiras avec brio j'en suis sûr.

Je remercie également toutes les personnes que j'ai pu côtoyer à Grenoble ou à Montpellier : **Elisa Lay**, mon elfe du grand nord préférée, **Cédric Périllat-Merceroz**, le montagnard et futur guide surdiplômé **Pankaj Kumar Patro** mon professeur d'anglais, **Souhila Rédaounia**, **Thibault Reynier**, **Mathilde Rieu**, **Sabine Roudeau**, **Sandrine Barthelemy**, l'équipe Intégration du bâtiment E et enfin l'équipe d'AREVA de Montpellier, notamment **Stéphanie Willemin** et **Elodie Tétard**, pour leur gentillesse lors de mes courtes apparitions dans leur magnifique ville.

Bien évidemment je remercie mes parents **Didier** et **Mireille** ainsi que mon frère **Kévin** pour m'avoir soutenu dans le monde des études jusqu'à l'aboutissement de ces huit années post-baccalauréat et sans qui je n'aurais pas pu aller si loin dans le monde de la recherche.

Enfin, pour conclure je remercierai la personne qui partage ma vie depuis tant d'année et qui m'a toujours épaulé que ce soit dans les bons moments ou les plus difficiles, **Béatrice**. Tu es et resteras ma source d'inspiration au travers les années à venir et au travers de notre fils **Cyann**… Notre rayon de soleil au milieu des montagnes.

Sommaire

Introduction 1

Chapitre 1 : Contexte de l'étude 5

I Production d'hydrogène 7
I.1 Reformage par la vapeur d'eau 7
I.2 Gazéification du charbon 7
I.3 Gazéification de la Biomasse 8
I.4 Dissociation thermique de l'eau et cycles thermochimiques 8
I.5 Electrolyse de l'eau 9
I.6 Bilan 10
II Principe de fonctionnement d'un électrolyseur d'eau 12
II.1 Dissociation de la molécule d'eau 12
II.2 Etude thermodynamique 14
III Le cœur d'un EVHT : La cellule électrochimique 17
III.1 Mode de fonctionnement 17
III.2 Electrolyse protonique 20
III.2.1 Formation des défauts protoniques 20
III.2.2 Transport des protons 21
III.2.3 Electrolyte conducteur protonique 22
III.2.4 Cathode 24
III.2.5 Anode 25
IV Bilan 26
V Références bibliographiques 26

Chapitre 2 : Sélection et synthèse des matériaux d'anode 34

I Le matériau d'anode : cahier des charges 34
II Le choix des matériaux d'anode 37
II.1 Structures pérovskites et dérivées 37
II.1.1 La structure pérovskite idéale 37
II.1.2 La structure pérovskite hexagonale 39
II.1.3 Les structures déficitaires en oxygène 40
II.2 La basicité 41
II.3 La conductivité électronique des oxydes céramiques 45
II.4 Du conducteur électronique au MPEC 47
II.5 Les cobaltites désordonnées et lacunaires en tant qu'électrodes 50
II.6 Bilan 53
III Synthèses et caractérisations structurales 55
III.1 Synthèse des matériaux à structure pérovskite classique $ACoO_3$ 56
III.1.1 $BaCoO_3$ 56
III.1.2 $SrCoO_3$ 59
III.1.3 $LaCoO_3$ 60
III.1.4 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ 61
III.1.5 $Sr_{0.5}La_{0.5}CoO_3$ 62
III.1.6 $Ba_{0.5}La_{0.5}CoO_3$ 63
III.2 Synthèse des matériaux à structure pérovskite lacunaire 64
III.2.1 $CeBaCo_2O_5$ 64
III.2.2 $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ (Ln = Gd, Nd, Sm, Pr) 65
III.2.3 $YBaCo_2O_{5+\delta}$ 69
III.2.4 $SrYCo_2O_{5+\delta}$ 71

III.2.5 $Ca_2Co_2O_{5+\delta}$ 71
III.2.6 $Ca_3Co_4O_9$ 72
III.2.7 $Ca_3Co_2O_6$ 73
III.2.8 $YBaCo_4O_{7+\delta}$ 74
IV Bilan des synthèses 75
V Caractérisations morphologiques 76
V.1 La microscopie électronique à balayage 76
V.2 Etude par granulométrie laser 77
V.3 Mesure de la surface spécifique 79
VI Bilan 80
VII Références bibliographiques 81

Chapitre 3 : Stabilité en condition de fonctionnement et réactivité des matériaux d'anode avec un électrolyte 93

I Stabilité sous air 93
I.1 Les matériaux à structure pérovskite classique 94
I.1.1 Le composé BCo 94
I.1.2 Le composé SrCo6515 96
I.1.3 Les composés LCo, SLCo5050, BLCo5050 et BSCo5050 97
I.2 Les matériaux à structure pérovskite lacunaire 101
I.2.1 Les composés $LnBaCo_2O_5$ avec Ln = Gd, Nd, Sm et Pr 101
I.2.2 Le composé YBCo 102
I.2.3 Le composé CaCo349 103
I.2.4 Le composé CaCo326 104
I.2.5 Le composé YBCo1147 104
I.3 Bilan des stabilités à 600℃ sous air 106
II Stabilité sous atmosphère humidifiée 106
II.1 Les matériaux à structure pérovskite classique 107
II.1.1 Le composé BCo 107
II.1.2 Le composé BSCo5050 108
II.1.3 Les composés LCo, SLCo5050 et BLCo5050 109
II.2 Les matériaux à structure pérovskite lacunaire 110
II.2.1 Les composés $LnBaCo_2O_5$ avec Ln = Gd, Nd, Sm et Pr 110
II.2.2 Les composés CaCo349 et CaCo326 112
II.3 Bilan des stabilités à 400℃ sous air humidifié 113
III Réactivité anode-électrolyte 113
III.1 Réactivité 114
III.1.1 Les pérovskites classiques 115
III.1.2 Les pérovskites lacunaires 117
IV Bilan 118
V Références bibliographiques 119

Chapitre 4 : Incorporation des protons 123

I Détermination de la stœchiométrie en oxygène en fonction de la température 123
I.1 Détermination de la stœchiométrie en oxygène à température ambiante .. 124
I.1.1 Analyse par iodométrie 125
I.1.2 Résultats et discussion 126
I.2 Variation du taux d'oxygène avec la température 128
I.2.1 Les pérovskites classiques désordonnées 128

I.2.2 Les matériaux à structure lacunaires 131
I.3 Bilan 135
II Suivi de l'incorporation des protons par ATG 137
II.1 Les matériaux à structure pérovskite classique 137
II.1.1 Les composés BCo et LCo 137
II.1.2 Les composés BLCo5050 et SLCo5050 138
II.2 Les matériaux à structure pérovskite lacunaire 139
II.2.1 Le composé GBCo 139
II.2.2 Le composé SBCo 141
II.2.3 Les composés NBCo et PBCo 142
II.3 Bilan sur l'incorporation des protons dans les cobaltites 143
II.4 Cinétique d'incorporation des protons observée par ATG 145
II.4.1 Le composé SLCo5050 145
II.4.2 Le composé NBCo 146
II.5 Hydratation sous pression 147
II.6 Bilan 149
III Bilan de l'étude d'incorporation des protons dans les cobaltites 150
IV Références bibliographiques 151

Chapitre 5 : Quantification par SIMS et microanalyse nucléaire des protons incorporés 155

I Interaction rayonnement/matière 155
II Préparation des échantillons 157
II.1 Le frittage 157
II.2 La mise en forme des échantillons 160
II.3 L'hydratation des pastilles 161
III SIMS 162
III.1 Principe 162
III.2 Profilométries en deutérium 163
III.2.1 Le composé SLCo5050 164
III.2.2 Le composé NBCo 165
III.2.3 Mesure des coefficients de diffusion 166
III.3 Bilan 168
IV Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) 169
IV.1 Principe 170
IV.2 Résultats 173
IV.2.1 Etalonnage des spectres RBS 173
IV.2.2 Composition élémentaire de la surface des échantillons 176
IV.3 Bilan 178
V Analyse de Spectrométrie de Recul Elastique (ERDA) 179
V.1 Principe 180
V.2 Résultats et discussion 183
V.2.1 Profondeur d'analyse 183
V.2.2 SLCo5050 186
V.2.3 NBCo 190
V.2.4 Bilan 192
V.2.5 Hydratation eau lourde 193
VI Bilan 195
VII Références Bibliographiques 197

Chapitre 6 : Synthèse et perspectives 201

I Synthèse commentée des résultats 201
II Mesures électrochimiques 205
II.1 Vers la mesure de la conductivité protonique des matériaux d'anode 206
II.1.1 Principe 206
II.1.2 Résultats 208
II.1.3 Bilan 209
II.2 Fonctionnement en cellules symétriques 209
II.2.1 Choix de l'électrolyte 210
II.2.2 Optimisation de la température de frittage des matériaux d'anode 210
II.2.3 Optimisation de l'épaisseur des anodes 214
II.2.4 Mesures des performances des cellules symétriques 216
II.3 Bilan des premières mesures électrochimiques et perspectives 218
III Références Bibliographiques 219

Conclusion 222
Annexe $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_3$ 226
Annexe $BaIn_{0.8}Ti_{0.2}O_3$ 249
Annexe Diffusion dans les solides 264

Introduction

L'hydrogène, aujourd'hui très largement utilisé dans l'industrie chimique, est également considéré comme un vecteur énergétique potentiel, susceptible de pallier l'appauvrissement des ressources fossiles. Toutefois, pour qu'il constitue une solution renouvelable à faible empreinte carbone, déployable à grande échelle, il convient de remplacer le procédé industriel actuel de vaporeformage d'hydrocarbures par un moyen de production massive à faible coût n'émettant pas de gaz à effet de serre. Parmi les différentes techniques de production de l'hydrogène, l'Electrolyse de la Vapeur d'eau à Haute Température (EVHT) a été retenue car elle présente l'avantage d'être théoriquement plus favorable tant d'un point de vue thermodynamique que cinétique.

A l'échelle industrielle, différents projets prévoient le couplage de tels électrolyseurs à des centrales électriques (thermiques, nucléaires ou solaires). Toutefois, pour optimiser le rendement de couplage et notamment injecter dans l'électrolyseur le maximum de chaleur perdue par les centrales électriques, il convient de fixer la température de fonctionnement de l'EVHT dans une gamme de températures comprise entre 300 et 600°C. L'objectif de cette thèse, en partenariat avec AREVA, est ainsi le développement de systèmes EVHT fonctionnant à température intermédiaire.

Ces températures de fonctionnement s'avèrent cependant trop basses pour bénéficier dans les cellules de l'électrolyseur d'une conductivité anionique suffisante avec les électrolytes à base de zircone. La recherche se tourne donc actuellement vers de nouvelles cellules d'électrolyse dont les porteurs de charges ioniques seraient les protons, plus mobiles dans la gamme de températures visée. En outre, l'hydrogène produit par un EVHT à conduction protonique est sec, ce qui contribue à renforcer sa pertinence.

De nombreux travaux sur les matériaux constitutifs des cellules concernent le développement d'électrolytes conducteurs protoniques à base de composés céramiques, généralement à structure pérovskite, qui présentent des niveaux de conductivité exploitables dans la gamme de températures visée. L'hydrogène sec produit à la cathode permet l'utilisation, pour cette électrode, de composites céramique (l'électrolyte) - métal (généralement du nickel), à faible coût de production et déjà très largement caractérisés. Il reste donc à développer des matériaux d'anode capables de catalyser les réactions de dissociation de l'eau et de production de l'oxygène et d'incorporer des défauts protoniques tout en présentant un niveau de

conductivité électronique élevé. En outre, pour favoriser la cinétique de ces réactions, généralement sources de fortes surtensions, une solution consiste à développer des matériaux présentant à la fois une conductivité électronique et une conductivité protonique afin de délocaliser les réactions dans tout un volume réactionnel. Un problème a néanmoins été soulevé quant à la compatibilité des conductivités protonique et électronique [1]. Ainsi, cette thèse s'inscrit dans l'optique de vérifier et valider la possibilité pour un composé céramique conducteur électronique, de former les défauts protoniques mobiles nécessaires à la conductivité protonique.

Dans le premier chapitre, le contexte et la motivation de ce travail sont détaillés et permettent d'introduire les spécifications du matériau d'anode.

La démarche scientifique nous ayant conduit à sélectionner plusieurs compositions à base de cobaltites d'alcalino-terreux et de terre-rares comme matériaux d'anode conducteurs mixtes est présentée dans le chapitre 2 ainsi que les études relatives à la synthèse des poudres de ces matériaux.

Dans le chapitre 3 sera présentée l'étude de la stabilité de ces matériaux sous air et sous vapeur d'eau dans la gamme de températures de fonctionnement visée. Nous avons également testé leur compatibilité chimique vis-à-vis d'un électrolyte couramment utilisé dans ce type de système.

Au cœur de ce travail, le chapitre 4 rassemble les études d'incorporation des protons par formation de défauts protoniques en présence de vapeur d'eau. Pour cela, nous avons déterminé la stœchiométrie en oxygène de chaque composé et sa variation en fonction de la température, puis suivi l'incorporation d'eau par ATG.

La localisation et la quantification des protons incorporés en fonction du traitement d'hydratation ont été réalisées par SIMS et ERDA dans des échantillons de céramiques denses. Ces mesures sont présentées dans le chapitre 5.

Dans une dernière partie, des mesures électrochimiques préliminaires pour tenter de déterminer les niveaux de conductivité protonique des cobaltites sont présentées avec une première optimisation microstructurale de ces matériaux.

[1] K.D. Kreuer
Proton Conductivity: Materials and Applications
Chem. Mater., 8 (1996) 610-641

Chapitre 1

Contexte de l’étude

Chapitre 1 : Contexte de l'étude 5
I Production d'hydrogène 7
I.1 Reformage par la vapeur d'eau 7
I.2 Gazéification du charbon 7
I.3 Gazéification de la Biomasse 8
I.4 Dissociation thermique de l'eau et cycles thermochimiques 8
I.5 Electrolyse de l'eau 9
I.6 Bilan 10
II Principe de fonctionnement d'un électrolyseur d'eau 12
II.1 Dissociation de la molécule d'eau 12
II.2 Etude thermodynamique 14
III Le cœur d'un EVHT : La cellule électrochimique 17
III.1 Mode de fonctionnement 17
III.2 Electrolyse protonique 20
III.2.1 Formation des défauts protoniques 20
III.2.2 Transport des protons 21
III.2.3 Electrolyte conducteur protonique 22
III.2.4 Cathode 24
III.2.5 Anode 25
IV Bilan 26
V Références bibliographiques 26

Chapitre 1 : Contexte de l'étude

Que soit considéré le réchauffement de la planète et le phénomène d'effet de serre, induit notamment par les émissions de CO_2, ou la diminution des ressources fossiles ou la demande croissante en énergie de nos sociétés, il devient de plus en plus urgent de développer des moyens de production d'énergie respectueux de l'environnement et économes en ressources fossiles. La demande globale d'énergie primaire devrait, en effet, croître d'environ 1,6% par an, c'est-à-dire être multipliée par 1,5 entre 2006 et 2030 (Figure 1). Les émissions de CO_2 correspondantes seraient alors multipliées par un facteur 1,5 entre 2004 et 2030 générant 40 milliards de tonnes de CO_2 rejetées dans l'atmosphère soit encore 14 milliards de tonnes en plus par rapport au niveau de 2004 [1]. Dans ce contexte, les sources d'énergies dites « renouvelables », sans rejet de gaz à effet de serre et leurs inépuisables réserves deviennent un centre d'intérêt majeur de ces dernières années, tout comme les vecteurs énergétiques sans ou à faible empreinte carbone.

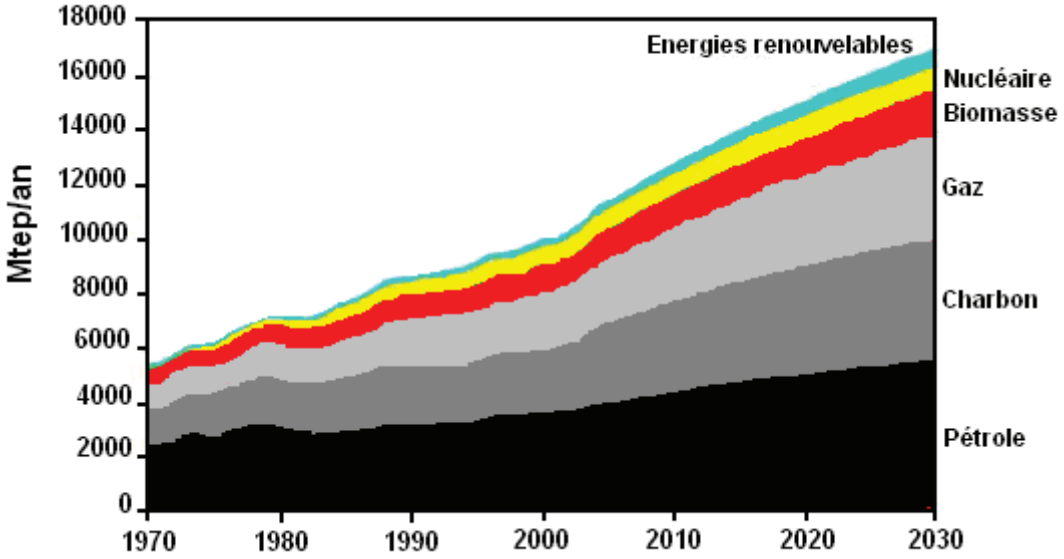


Figure 1 : consommation des sources d'énergies mondiales [1].

Jules Verne, dès 1874, écrivait, dans l'Ile Mystérieuse : « Je pense qu'un jour, l'hydrogène et l'oxygène seront les sources inépuisables fournissant chaleur et lumière ». Cette citation se vérifie aujourd'hui avec un intérêt croissant pour l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique [2]. L'hydrogène possède, en effet, un haut pouvoir énergétique : 120 $MJ.kg^{-1}$ comparé au pétrole (45 $MJ.kg^{-1}$), au

méthanol (20 $MJ.kg^{-1}$) ou au gaz naturel (50 $MJ.kg^{-1}$) et sa combustion ne produit que de l'eau. L'hydrogène constitue, ainsi, un vecteur énergétique exempt de carbone susceptible de compléter l'énergie électrique grâce à sa capacité à être transporté et stocké [3].

A ce jour, l'hydrogène est déjà très largement utilisé dans l'industrie chimique, pétrochimique, métallurgique et verrière. Ainsi, en 2008, la demande s'établissait aux alentours de 630 milliards de Nm^3 d'hydrogène par an [4] : la moitié était liée à la consommation des raffineries (320 milliards de Nm^3/an) et un tiers à la production d'ammoniac (212 milliards de Nm^3/an). Le raffinage est donc devenu la première industrie consommatrice d'hydrogène, avec une demande qui croît extrêmement rapidement. Cette tendance est amenée à s'accentuer d'une part en raison des spécifications de plus en plus rigoureuses pour les carburants et de la qualité de plus en plus médiocre du pétrole issu des forages et, d'autre part, via l'exploitation de sables bitumineux ou la mise en œuvre de procédés *Biomass to Liquid* ou *Coal to Liquid* - procédés très gourmands en hydrogène. Les autres débouchés tels que la production d'huiles alimentaires, l'industrie du semi-conducteur ou la production de carburant cryogénique sont plus marginaux, mais la production de métaux ou de ciment pourraient contribuer également à faire croitre la demande dans les années à venir.

L'hydrogène reste en revanche assez peu utilisé dans le domaine de l'énergie puisqu'il ne représente aujourd'hui que ~2% de la demande mondiale d'énergie primaire [5]. Cependant, de nombreux pays envisagent son utilisation à court/moyen terme en tant que vecteur énergétique d'une « économie hydrogène » respectueuse de l'environnement [6].

L'un des principaux problèmes de cette molécule est qu'elle n'existe pas sous forme naturelle. Il faut la produire. Actuellement, 78% de l'hydrogène produit et utilisé dans le monde provient du vaporeformage d'hydrocarbures. Le problème réside alors dans le fait qu'à travers ce procédé, chaque mole d'hydrogène produite est associée à l'émission de CO_2 et à l'appauvrissement des réserves fossiles d'hydrocarbures. Pour se rapprocher d'une filière énergétique durable et non émettrice de gaz à effet de serre tel que le CO_2, l'hydrogène doit pouvoir être produit en masse sans affecter l'environnement.

C'est dans ce contexte de croissance de la consommation d'hydrogène et de recherche de diminution des émissions de gaz à effet de serre que cette étude s'est

focalisée sur le développement d'un procédé propre de production massive d'hydrogène.

Après une revue des différents procédés de production de l'hydrogène, une description plus détaillée des différentes technologies d'électrolyse de l'eau sera faite. L'intérêt de l'Electrolyse de la Vapeur d'eau à Haute Température (EVHT) et le principe de fonctionnement d'une cellule d'électrolyseur seront ensuite présentés. L'étude se focalisera sur les cellules à oxyde solide et à conduction protonique et détaillera les composants de cœur qui les constituent. A partir de ces descriptions, la problématique de cette étude sera introduite.

I Production d'hydrogène

Différents procédés sont actuellement exploités industriellement afin de produire de l'hydrogène. Parmi ces méthodes, les principales sont exposées ci-après.

I.1 Reformage par la vapeur d'eau

La majeure partie de la production d'hydrogène actuelle se fait par vaporeformage d'hydrocarbures dans des installations de grande capacité (quelques 10^5 Nm^3/h). Cette technique consiste à craquer les composés carbonées, comme le méthane, avec de la vapeur d'eau et de la chaleur. Dans ce procédé, l'eau décompose l'hydrocarbure à l'aide d'un catalyseur (souvent le nickel) en monoxyde de carbone (CO) et hydrogène (H_2) à des températures de l'ordre de 750 - 1000℃ et sous pression de vapeur d'eau (typiquement 2,5 MPa). Cette étape de vaporeformage est suivie d'une seconde étape, dite réaction de gaz à l'eau, qui consiste à oxyder le monoxyde de carbone formé en dioxyde de carbone et hydrogène par action, encore une fois, de la vapeur d'eau et ce à des températures inférieures (200 - 475℃). Le bilan de ces deux réactions ($CH_4 + 2\ H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2$) conduit alors à l'émission de 0,25 mole de CO_2 pour chaque mole d'hydrogène produite.

I.2 Gazéification du charbon

La gazéification du charbon, ou transformation du charbon en un gaz riche en hydrogène, est également réalisée dans des installations de grande capacité. Très utilisée dans les années 1945 - 1955 avant l'utilisation du gaz naturel, elle fait à

nouveau l'objet d'un fort intérêt pour produire du gaz de synthèse. Cette technique intègre une étape de pyrolyse du charbon entre 500 - 900℃ au cours de laquelle le charbon est décomposé en composés volatiles (essentiellement H_2 et CH_4), en vapeurs condensables (huiles, goudrons et vapeurs d'eau) et en résidus solides (le coke). S'en suit une étape de gazéification des résidus solides au cours de laquelle l'oxygène et la vapeur d'eau réagissent avec le carbone pour conduire à un mélange contenant un ratio variable de monoxyde de carbone (CO), d'hydrogène (H_2), de dioxyde de carbone (CO_2), d'eau (H_2O), de méthane (CH_4), de sulfure d'hydrogène (H_2S), d'ammoniac (NH_3) etc. [7]. Pour produire de l'hydrogène, ce gaz hydrogéné subit ensuite une étape de reformage qui permet la production d'un hydrogène de pureté moyenne. Avec ce procédé la production d'hydrogène s'accompagne comme précédemment de la production de CO et CO_2 et même de sulfures et de gaz à base d'azote [8].

I.3 Gazéification de la Biomasse

La biomasse est une source d'hydrogène potentiellement très importante. La biomasse végétale est notamment constituée de tous les végétaux (bois, paille, etc.) qui se renouvellent à la surface de la terre. Une fois asséchée elle contient en moyenne 19 kJ/g, et riche en carbone, elle peut faire l'objet d'un traitement de pyrolyse et gazéification similaire à celui décrit dans le cas du charbon [9]. Cette solution est attrayante car la quantité de CO_2 émise au cours de la conversion de la biomasse en hydrogène est à peu près équivalente à celle qu'absorbent les plantes utilisées au cours de leur croissance ; l'écobilan est donc nul [10]. La production d'hydrogène à partir de la biomasse végétale intervient, cependant, en concurrence avec la production de biocarburants ou de précurseurs pour l'industrie.

A noter également, les recherches conduites sur la production d'hydrogène à partir de bactéries et d'algues. Il a été, en effet, récemment découvert que certains de ces organismes pouvaient produire de l'hydrogène sous l'action de la lumière [11,12]. Ce procédé prometteur, fait l'objet d'un effort de recherches accru mais n'en est aujourd'hui qu'au stade du prototype.

I.4 Dissociation thermique de l'eau et cycles thermochimiques

La dissociation de l'eau par voie thermochimique consiste à décomposer l'eau en oxygène et hydrogène à une température inférieure à celle de sa décomposition

directe par thermolyse. Elle fait intervenir une série de réactions chimiques en deux ou trois étapes [13]. Typiquement, dans un cycle en deux étapes, un oxyde métallique est tout d'abord réduit pour produire de l'oxygène. Cet oxyde métallique réduit (ou métal) est oxydé par la vapeur d'eau pour produire de l'hydrogène et retrouver son degré d'oxydation initial. Il s'agit d'un cycle car les composés chimiques intermédiaires utilisés pour décomposer la molécule d'eau sont restitués et le bilan global s'écrit $H_2O \rightarrow H_2 + ½ O_2$. L'engouement pour ce procédé, dont la faisabilité a été démontrée à petite échelle est actuellement un peu retombé car les réactifs chimiques et les températures utilisées imposent des matériaux et des réacteurs onéreux qui sont à l'origine d'un coût de l'hydrogène produit prohibitif [14].

I.5 Electrolyse de l'eau

Pour développer une filière énergétique durable et faiblement voire pas émettrice de gaz à effet de serre, l'électrolyse constitue une voie privilégiée sous réserve toutefois, que l'électricité utilisée ne provienne pas de combustibles fossiles. Son principe consiste à décomposer la molécule d'eau à l'aide d'un courant électrique. La réaction de décomposition de l'eau est séparée en deux demi-réactions électrochimiques faisant intervenir des électrons et des ions et générant chacune l'oxygène et l'hydrogène. Suivant la nature des ions impliqués dans les demi-réactions (H^+ ou OH^-) et suivant la nature de l'électrolyte utilisé pour le transport des ions et la séparation des deux demi-réactions, les technologies utilisées varient. La technologie la plus mature industriellement est l'électrolyse alcaline connue depuis plus de 200 ans et exploitée industriellement depuis les années 1950 dans des installations de capacité variant entre 0,5 et 800 Nm^3/h. L'électrolyse alcaline de l'eau ne représente à l'heure actuelle que quelques pourcents de la production mondiale d'hydrogène et il s'agit du seul procédé d'électrolyse déployé industriellement. Le rendement énergétique (de conversion de l'énergie électrique en énergie chimique) théorique de ce système est de l'ordre de 80 % [15]. Cependant, la seule source d'énergie utilisée étant l'énergie électrique, suivant le rendement de production de l'électricité, le rendement énergétique global peut chuter à environ 27% [16]. L'électrolyse dite PEM (*Polymer Electrolyte Membrane* en langue anglaise), procédé également mature, permet d'atteindre des rendements supérieurs mais nécessite des catalyseurs chers qui augmentent fortement le coût de l'hydrogène produit. Il apparaît, depuis une dizaine d'année, que l'EVHT serait une

solution performante et économiquement viable pour la production de masse d'hydrogène. Le rendement énergétique théorique d'un EVHT peut, en effet, atteindre voir dépasser 100% grâce à l'apport d'énergie sous forme de chaleur se substituant à l'énergie électrique [17]. Ainsi, dans l'hypothèse où une partie de la chaleur perdue par une installation industrielle voisine de l'électrolyseur pourrait être récupérée pour chauffer l'eau ou la vapeur, le rendement de conversion de l'énergie électrique en énergie chimique se trouverait augmenté. De telles températures pourraient être obtenues par le biais de réacteurs nucléaires à haute température de nouvelle génération, actuellement à l'étude, ou de centrales solaires. Un électrolyseur couplé à une centrale nucléaire offrirait un rendement global d'environ 70% [16].

A noter, au stade de la recherche, une technique d'électrolyse de l'eau utilisant la lumière du soleil a été mise au point pour produire un courant électrique via un photo-catalyseur à semi conducteur local et dissocier la molécule d'eau dans une cellule photo-électrochimiques [18].

I.6 Bilan

Pour résumer, plusieurs méthodes de production de l'hydrogène sont développées à des degrés de maturité plus ou moins avancés. Les techniques de production de l'hydrogène les plus utilisées actuellement génèrent de fortes émissions de gaz à effet de serre et poussent la recherche à s'intéresser à de nouvelles méthodes de production plus respectueuses de l'environnement. Le Tableau 1 synthétise les caractéristiques de chacune d'entres elles.

Tableau 1 : bilan des différents modes de production de l'hydrogène [19,20]. Le coût des matières premières est obtenu à partir des données de septembre 2010.

Méthode de production	Reformage du méthane	Gazéification du charbon	Gazéification de la Biomasse	Cycles thermo-chimiques	Electrolyse de l'eau
Degré de Maturité	Commercial	Commercial	prototype	R&D	Commercial et R&D
Contribution à la prod. mondiale en 2009 (%)	78	18	-	-	4
Capacité des installations Volume H_2 (Nm^3/h)	100 000	100 000	40 000	150	Jusqu'à 800
Emission de CO_2 associée	Forte	Forte	Forte mais avec un écobilan nul	Faible et indirecte	Faible et indirecte
Coût H_2 (€/Gj)*	7 - 10	13	15	9 - 50	9 - 50

* en 2009 à comparer aux coûts du GJ gaz naturel (3,8 €) et du GJ diesel (9,9 €) en 2010

Parmi ces procédés, deux types de production continue semblent répondre à la problématique de production massive sans émission de gaz à effet de serre : les cycles thermochimiques et l'électrolyse à haute température [21,22,23]. Ces procédés, fonctionnant à haute température, en présence de sources de chaleur sont, de plus, susceptibles d'offrir des rendements élevés. Les émissions de CO_2 associées à la production d'hydrogène sont, en outre, limitées car associées à la construction de l'usine et à son exploitation. Ainsi, pour un électrolyseur alimenté en électricité d'origine nucléaire, les émissions de CO_2 sont estimées à environ deux grammes par kilogramme d'hydrogène produit, soit environ 1/5 des émissions totales produites par le reformage du méthane (Figure 2). En comparaison, l'énergie produite par récupération de l'énergie solaire couplée à un électrolyseur va produire prés de trois plus de dioxyde de carbone. La raison de cette forte production de CO_2 provient principalement des moyens de production des systèmes très forts émetteurs de gaz à effet de serre.

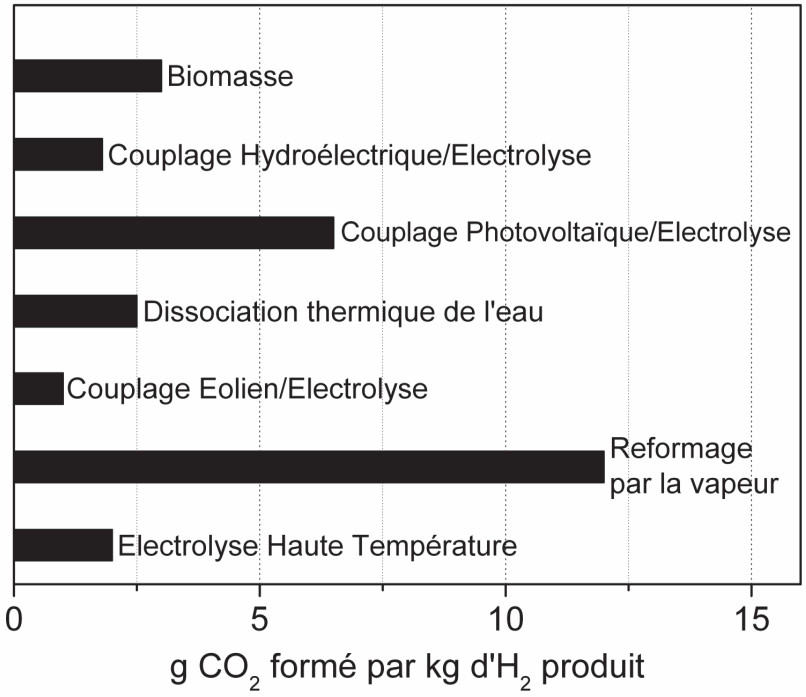


Figure 2 : émissions de dioxyde de carbone pour les procédés de production d'hydrogène [22].

Ainsi, la production d'hydrogène par électrolyse, en ne faisant pas intervenir d'autres composés chimiques que l'eau, l'oxygène et l'hydrogène à la différence des cycles thermochimiques, apparaît comme une technique privilégiée pour la production d'hydrogène « vert ». Actuellement, la production d'hydrogène par électrolyse coûte jusqu'à 5 fois plus chère que la production par reformage du gaz naturel. Un déploiement massif de la production d'hydrogène par électrolyse nécessite donc d'optimiser cette technique de production afin de la rendre compétitive face au vaporeformage tout en gardant son faible impact environnemental.

II Principe de fonctionnement d'un électrolyseur d'eau

II.1 Dissociation de la molécule d'eau

La production d'hydrogène par électrolyse de l'eau a été conduite pour la première fois dans les années 1800 par Nicholson et Carlisle. Ce procédé s'avère respectueux de l'environnement lorsque les émissions de gaz à effet de serre proviennent uniquement de la fabrication de l'électrolyseur. L'utilisation d'une source d'énergie électrique, pour réaliser la réaction chimique (1), devrait être renouvelable (éolien ou solaire) ou à faible empreinte carbone (nucléaire).

$$H_2O \rightarrow H_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \quad (1)$$

L'énergie électrique est la force motrice de ce procédé. L'électrolyse permet de séparer l'eau en ses deux éléments constitutifs. La décomposition de l'eau s'écrit suivant deux demi-réactions d'oxydation et de réduction localisées sur deux électrodes, respectivement l'anode et la cathode, séparées par un électrolyte conducteur ionique. La formation de l'hydrogène par réduction du proton se déroule à la cathode et la production de dioxygène par oxydation de l'anion oxygène à l'anode. Le transfert des ions entre les deux électrodes est assuré par l'électrolyte. C'est la nature de ce dernier qui caractérise le type d'électrolyse [24] :

– l'électrolyse à électrolyte constitué d'une solution aqueuse alcaline, dite électrolyse alcaline est la plus mature. Elle est déjà largement commercialisée [25,26] mais fait encore l'objet de développements notamment pour son couplage aux sources d'énergies intermittentes ;

– l'électrolyse à électrolyte constitué d'un polymère, dite électrolyse PEM, est en phase de déploiement pré-commercial, mais fait encore l'objet de nombreux travaux de recherches pour limiter le coût des catalyseurs notamment ;

– l'électrolyse à électrolyte oxyde solide, EVHT, qui offre en théorie le meilleur rendement énergétique, est la technologie la moins mature, et se trouve encore au niveau de la R&D.

Le Tableau 2 récapitule ces différents types d'électrolyse de l'eau, leurs caractéristiques et leurs degrés de maturité.

Tableau 2 : comparaison des trois types d'électrolyse de l'eau.

	Alcaline	Polymère	Oxyde solide
Electrolyte	KOH	Membrane polymère	oxyde solide
Conducteur ionique	OH^-	H^+	O^{2-} ou H^+
Alimentation	eau	eau	eau
Température (℃)	80-200	60-100	500-1000
Degré de maturité	commercialisée	prototypes	R&D
Equation d'oxydation	$2OH^- \rightarrow \tfrac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^-$	$H_2O \rightarrow \tfrac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^-$	$O^{2-} \rightarrow \tfrac{1}{2}O_2 + 2e^-$
Equation de réduction	$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	$H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + O^{2-}$

Du fait de sa température de fonctionnement élevée, nécessaire au transport des ions dans les céramiques oxydes, l'électrolyse à oxyde solide, peut utiliser de l'énergie thermique en substitution de l'énergie électrique pour dissocier la molécule d'eau et bénéficier ainsi d'un meilleur rendement énergétique. Cette température de fonctionnement élevée permet aussi l'utilisation de matériaux autres que des métaux précieux comme matériaux d'électrodes et améliore les cinétiques des réactions. Comme illustré dans la Figure 3, l'électrolyse à oxyde solide permet donc, contrairement à l'électrolyse alcaline ou PEM, de produire une densité de courant et donc un taux d'hydrogène élevé sous une tension électrique proche du potentiel thermo-neutre, ce qui contribue à diminuer la part d'énergie électrique à apporter au système [14].

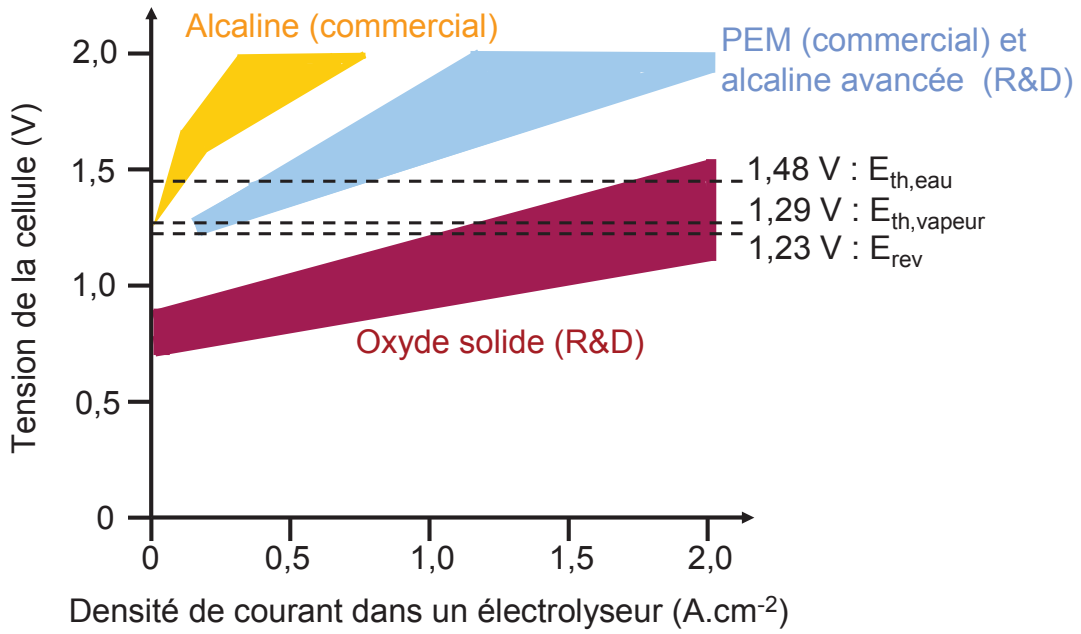


Figure 3 : gamme de polarisations typiques observées dans la littérature de cellules d'électrolyse. $E_{th,eau}$ et $E_{th,vapeur}$ sont, respectivement, les potentiels thermo-neutres de l'eau liquide et de la vapeur d'eau. E_{rev} est le potentiel réversible de l'électrolyse de l'eau à l'état standard [14].

II.2 Etude thermodynamique

La réaction d'électrolyse (1) est endothermique et donc, non spontanée. Elle nécessite un apport d'énergie correspondant à la variation d'enthalpie de la réaction s'écrivant sous la forme :

$$\Delta H_r^\circ = \Delta G_r^\circ + T\Delta S_r^\circ \quad (2)$$

où T est la température absolue, $\Delta H_r°$ la variation d'enthalpie standard de la réaction, $\Delta S_r°$ la variation d'entropie et $\Delta G_r°$ la variation d'énergie libre standard. Ce

dernier terme correspond à l'énergie électrique minimale requise pour dissocier la molécule d'eau et est directement lié aux caractéristiques chimiques des constituants de la cellule électrochimique (composition, T et P). La Figure 4 montre l'évolution des paramètres thermodynamiques régissant l'équation (1) d'électrolyse de l'eau en fonction de la température. Le terme $T\Delta S_r°$ représente la quantité d'énergie qui peut être fournie sous forme de chaleur pour que la réaction de dissociation de l'eau puisse avoir lieu. Sa valeur élevée à haute température offre la possibilité d'augmenter la contribution d'énergie thermique et de diminuer les besoins en électricité pour dissocier la molécule d'eau. La part d'énergie potentiellement utilisable sous forme de chaleur augmente donc avec la température de fonctionnement du système.

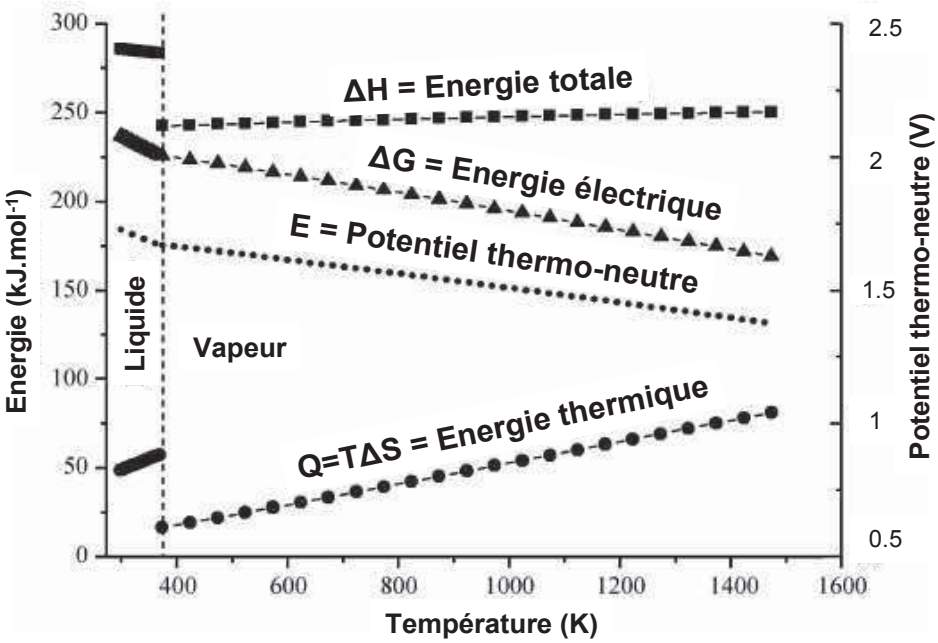


Figure 4 : évolution des paramètres thermodynamiques régissant l'équation d'électrolyse de l'eau (1) [27].

L'analyse de ces paramètres thermodynamiques permet d'identifier trois modes de fonctionnement de l'EVHT : le fonctionnement autothermique, le fonctionnement exothermique et le fonctionnement allothermique.

- Le fonctionnement autothermique est obtenu quand l'énergie électrique apportée via la tension appliquée aux bornes de chaque cellule correspond exactement à l'enthalpie de la réaction d'électrolyse ($U=\Delta H/2F$). Dans ce cas, la cellule reste isotherme et la chaleur absorbée par la réaction d'électrolyse est

compensée par la production de chaleur par effet Joule à travers la cellule. Le potentiel de la cellule est dit thermo-neutre.

- Dans le fonctionnement exothermique, la tension imposée aux bornes de chaque cellule est supérieure au potentiel thermo-neutre et induit un courant ionique élevé qui génère une quantité de chaleur par effet Joule supérieure à celle absorbée par la réaction endothermique de dissociation de l'eau. Les gaz d'entrée peuvent être chauffés à l'aide des gaz de sortie. Dans ce mode de fonctionnement la demande en énergie électrique importante augmente les coûts de fonctionnement du système et implique l'utilisation de fortes densités de courant pouvant entrainer un vieillissement prématuré de la cellule. Le taux de production d'hydrogène est en revanche élevé.

- Enfin, si un apport d'énergie extérieur est nécessaire non seulement pour chauffer la vapeur d'eau mais également pour contrebalancer le caractère endothermique de la réaction de dissociation de l'eau et maintenir chaque cellule en température, il s'agit d'un fonctionnement allothermique. C'est le cas lorsque la tension de fonctionnement de chaque cellule est inférieure au potentiel thermo-neutre.

La Figure 5 présente les différents modes de fonctionnement en fonction de la tension de cellule appliquée [28].

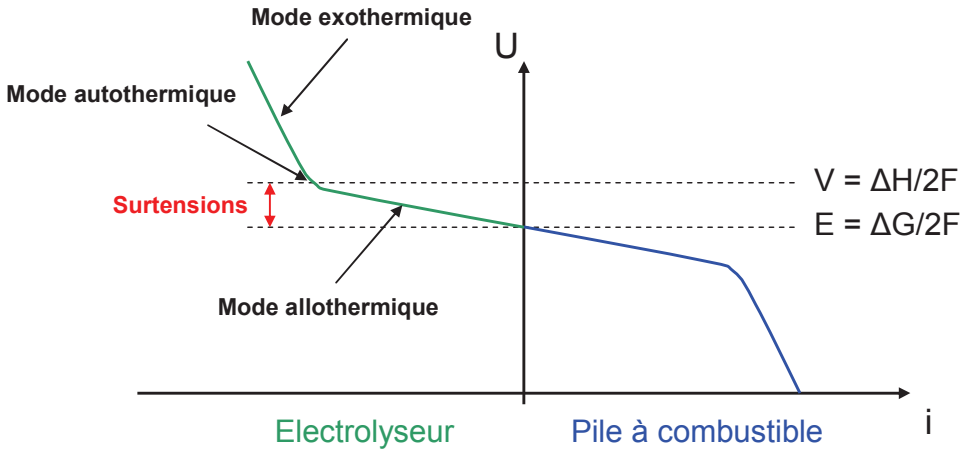


Figure 5 : schéma de différents modes de fonctionnement d'une cellule d'électrolyseur.

Pour résumer, il est préférable de faire fonctionner une cellule d'EVHT à une température suffisante pour bénéficier d'une conductivité ionique élevée au sein de l'électrolyte et de cinétiques de réaction rapides [29,30] qui diminuent les surtensions d'électrodes notamment par rapport à l'électrolyse basse température. Il est également intéressant de chercher à imposer une tension suffisante pour produire un

taux d'hydrogène économiquement intéressant mais sans pour autant risquer des taux de vieillissement des cellules rédhibitoires ou un coût électrique trop important. Ainsi, une tension proche du potentiel thermo-neutre (environ 1,3 V à 800℃) est le plus souvent considérée comme un bon compromis.

L'augmentation du rendement énergétique de conversion de l'énergie électrique en énergie chimique par récupération de chaleur exogène rend le couplage électrolyseurs/centrales nucléaires particulièrement attractif. Dans la littérature ouverte, plusieurs études sur l'utilisation de réacteurs nucléaires à haute température (environ 1000℃) ont été réalisées [31,32,33,34]. Ces réacteurs pourraient ainsi fournir en même temps l'énergie électrique et la chaleur de réaction (l'énergie totale de la réaction d'électrolyse). C'est dans cette optique que cette thèse en partenariat avec AREVA a été initiée. Pour un couplage optimal, les spécifications d'AREVA conduisent à une température de fonctionnement visée pour l'électrolyseur de 500 à 600℃. La description qui suit de la cellule électrochimique va permettre de décliner les contraintes qu'une telle température de fonctionnement impose sur les matériaux de la cellule.

III Le cœur d'un EVHT : La cellule électrochimique

Une cellule élémentaire d'électrolyse est constituée d'un empilement d'éléments de type cathode//électrolyte//anode (Figure 6). Chacun de ces éléments constitutifs de la cellule vont être introduit et un bref état de l'art positionnera les structures et les matériaux étudiés par la suite.

III.1 Mode de fonctionnement

Il existe deux types d'électrolyseur à oxyde solide qui se différencient par la nature du porteur de charge migrant au sein de l'électrolyte : l'électrolyse à conduction anionique (porteurs de charges : O^{2-}) et l'électrolyse à conduction protonique (porteurs de charges : H^{+}) (Figure 6).

Dans le cas de l'électrolyse à conduction anionique, l'eau est introduite à la cathode, dissociée en hydrogène et en ions oxygènes. Ces derniers migrent à travers l'électrolyte pour s'oxyder à l'anode et produire de l'oxygène. L'hydrogène récupéré est donc mélangé à une fraction d'eau variable suivant le taux de conversion de la cellule.

Dans le cas de l'électrolyse à conduction protonique, l'eau est introduite à l'anode, dissociée en oxygène et en protons. Ces derniers migrent à travers l'électrolyte pour se réduire à la cathode et produire de l'hydrogène. L'hydrogène récupéré est donc sec.

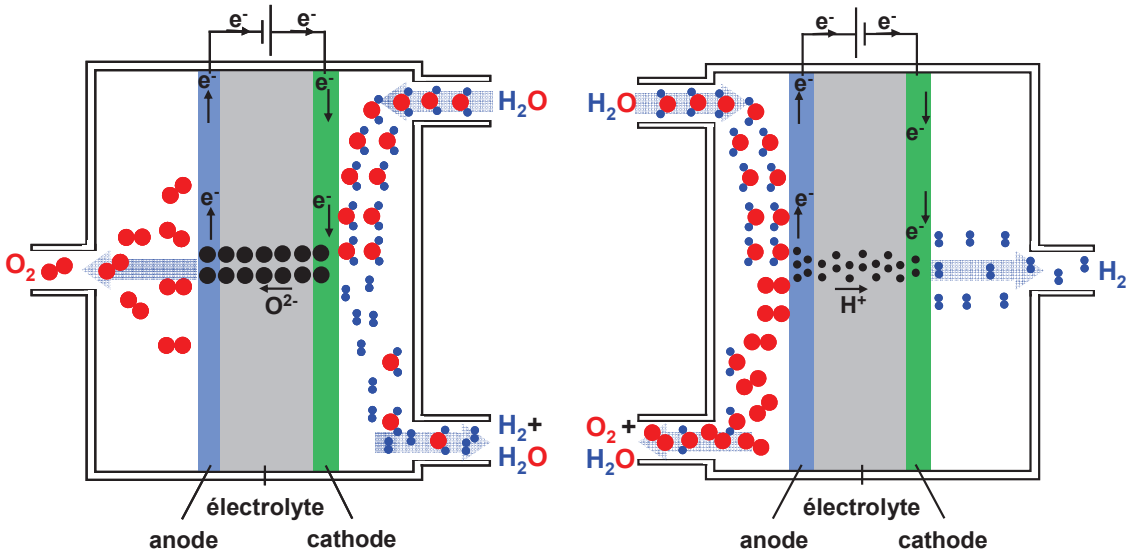


Figure 6 : principe de fonctionnement d'une cellule élémentaire d'électrolyseur à électrolyte à oxyde solide à conduction anionique (gauche) et à conduction protonique (droite).

La mise en œuvre de ces deux types de conduction, protonique et anionique, dépend de la prédominance du porteur de charge au sein de l'électrolyte. Or le nombre de porteurs est influencé par la température et le matériau sélectionné. Ainsi, à basse température, les ions O^{2-} sont très peu mobiles et ce sont les protons qui permettent le transport des charges. A haute température, les protons ont tendance à quitter la structure par déshydratation du composé alors que les ions O^{2}, plus mobiles, deviennent les porteurs de charges majoritaires. Ainsi, dans un composé pouvant abriter les deux composantes, protonique et anionique, le nombre de protons, directement lié aux niveaux de conductivité, tend donc à augmenter avec la température pour atteindre un optimum et décroitre très rapidement une fois ce seuil atteint du fait de la déshydratation du composé. La conduction par ions O^{2-}, quant à elle, augmente avec la température et devient prédominante au delà du seuil de déshydratation. La Figure 7, d'après les travaux d'Iwahara repris par P. Berger [35], résume cette évolution des niveaux de conductivité en schématisant, en fonction de la température, l'évolution du nombre de transport des protons et des ions oxyde typique d'un matériau céramique incorporant ces deux types de conductivité. Ce comportement impose une gamme de températures de fonctionnement des cellules

à conduction protonique comprise entre 300 à 600℃ et à plus haute température, entre 700 et 900℃, pour les cellules à conduction anionique.

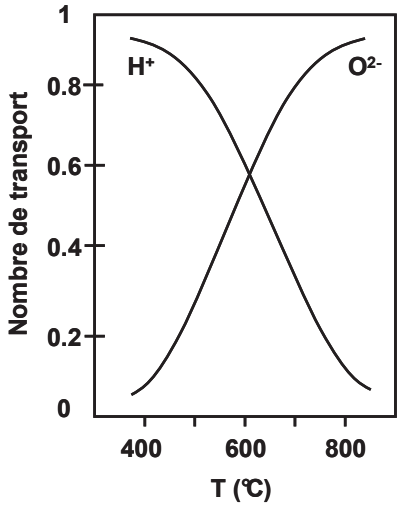


Figure 7 : nombre de transport des protons et des ions oxygène dans $BaCe_{0.9}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ en fonction de la température [35].

L'hydrogène produit par électrolyse à conduction protonique est sec contrairement à celui obtenu dans le cas de la conduction anionique, une étape de séchage n'est donc pas nécessaire pour purifier l'hydrogène abaissant ainsi les coûts de production. De plus, la température de fonctionnement de systèmes à conduction protonique est comprise entre 300 et 600℃ ce qui correspond au cahier des charges spécifié par AREVA. Un électrolyseur fonctionnant dans cette gamme de températures pourrait récupérer la part d'énergie thermique nécessaire à son fonctionnement plus aisément que dans le cas d'un électrolyseur à conduction anionique. En effet, les réacteurs nucléaires qui fourniront la chaleur au système, sous forme de vapeur d'eau, le feront d'autant plus efficacement que la température de sortie de la vapeur d'eau sera supérieure ou égale à la température de fonctionnement de l'électrolyseur. Cette condition est donc plus facile à remplir pour un électrolyseur à conduction protonique fonctionnant entre 300 et 600℃ que pour un à conduction anionique fonctionnant à 800℃. Il est, en outre, possible d'attendre de cette diminution des températures une baisse de la réactivité chimique entre les différents matériaux composants les cellules ainsi qu'une diminution des contraintes thermomécaniques dans l'empilement. Ces derniers avantages contribuant, ainsi, à augmenter la durée de vie de l'électrolyseur.

Tous ces critères ont dirigé cette étude vers l'utilisation de l'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température à conduction protonique.

III.2 Electrolyse protonique

Une cellule d'électrolyse à conduction protonique (Figure 6) est constituée de deux électrodes poreuses, laissant libre le passage des gaz au niveau des sites réactionnels, séparées par l'électrolyte conducteur protonique dense. Chacun de ces éléments présente une fonction particulière et doit répondre à un certain nombre de critères plus ou moins interdépendants. Dans ce contexte, et avant d'aborder le développement et l'intégration d'une nouvelle anode, objectif de cette étude, il apparaît nécessaire de décrire chaque élément et les mécanismes impliqués.

Ainsi, le mécanisme de conduction protonique dans un oxyde solide va être tout d'abord détaillé. Les différents matériaux d'électrolyte conducteurs protoniques avec leurs caractéristiques seront passés en revue. Ensuite, les matériaux d'électrodes associés aux électrolytes les plus fréquemment étudiés seront exposés et l'enjeu que constitue le développement d'un matériau d'anode conducteur mixte électronique et protonique dans le contexte de l'électrolyse de l'eau sera introduit.

III.2.1 Formation des défauts protoniques

Pour qu'il y ait conduction protonique dans l'électrolyte, il est nécessaire dans un premier temps de former des porteurs de charges qui pourront ensuite migrer. Contrairement à la conduction anionique où les porteurs de charges (ions O^{2-}) migrent par diffusion entre les lacunes d'oxygène, la conduction protonique se fait par « sauts » des protons d'un oxygène à son voisin au sein de la structure du matériau. Cette association proton-oxygène est appelée défaut protonique et est notée OH°.

La dissociation de l'eau au contact d'un conducteur protonique se fait selon la réaction (3) en notation de Kröger-Vink :

$$H_2O + V_O^{\circ\circ} + O_O^x \rightarrow 2OH^{\circ} \quad (3)$$

Cette dissociation de la molécule d'eau est importante car c'est elle qui conditionne la conduction par les protons. Comme le montre l'équation (3), pour que la molécule d'eau soit dissociée par un conducteur protonique et les protons incorporés dans sa structure pour former deux défauts protoniques, il est nécessaire que le matériau présente un taux de lacunes d'oxygène suffisant. La réaction est initiée lorsqu'un des protons de la molécule d'eau est attiré par un oxygène basique de la structure cristalline (le concept de basicité des oxydes sera détaillé dans le

Chapitre 2.II.2). Cette molécule est ensuite dissociée et forme un groupement hydroxyle sur un oxygène de structure du composé. Le groupement OH° restant après dissociation comble, quant à lui, une lacune d'oxygène voisine pour former un second défaut protonique [36]. L'incorporation d'une molécule d'eau dans un oxyde solide est donc à l'origine de la formation de deux défauts protoniques comme présenté sur la Figure 8.

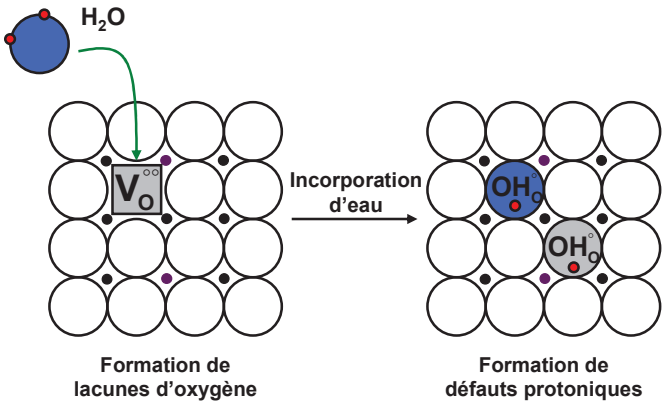


Figure 8 : représentation de la dissociation d'une molécule d'eau dans un oxyde solide et de la formation de deux défauts protoniques.

III.2.2 Transport des protons

Une fois le défaut protonique formé, la conduction protonique dépend de la capacité du proton à migrer dans la structure de la céramique. Le proton, par sa petite taille possède un très fort pouvoir polarisant qui l'empêche de diffuser librement au sein d'une matrice solide. Il est donc en général lié plus ou moins fortement à un site basique qui joue le rôle de porteur de charges [37]. Ces porteurs de charges vont ensuite pouvoir migrer. La cinétique de migration dépend du coefficient de diffusion des protons (D_{H^+}) ou des porteurs de charges (D_P). Deux mécanismes peuvent alors être envisagés :

- Mécanisme de transport véhiculaire [38]. Ce mécanisme est valable dans le cas où $D_{H^+} \sim D_P$. Les protons se déplacent de façon collective en entourant des porteurs/accepteurs (par exemple comme H_3O^+). La contre-diffusion des accepteurs non protonés définit le courant de transport de charges.
- Mécanisme de transport coopératif (mécanisme de Grotthuss [39]). Ce mécanisme est valable si $D_{H^+} >> D_P$. Les protons passent directement d'un porteur à l'autre qui devient alternativement donneur et accepteur. Il peut alors y avoir transport de charges même si les porteurs ne diffusent pas grâce à la mobilité du proton. En revanche, ce mécanisme nécessite la réorientation des protons par

rotation autour des porteurs et la rupture de liaisons hydrogènes pour diffuser vers le porteur suivant.

Dans le cas précis des composés de type pérovskite, il semble établi que la migration des protons s'effectue en deux étapes selon le mécanisme de diffusion de Grotthuss [40]. La première étape permet la réorientation du proton autour de l'atome d'oxygène auquel il est lié (elle est nommée généralement diffusion rotationnelle). La seconde est le transfert de ce proton vers un autre atome d'oxygène (Figure 9). La première étape est très rapide avec une faible barrière d'activation (de l'ordre de 0,1 eV [41]). En revanche durant la seconde étape, le proton va se trouver pendant une fraction de temps dans un état intermédiaire entre les deux atomes d'oxygène, situation peu favorable énergétiquement. Par conséquent, le saut du proton d'un atome d'oxygène à un autre apparaît comme l'étape limitante.

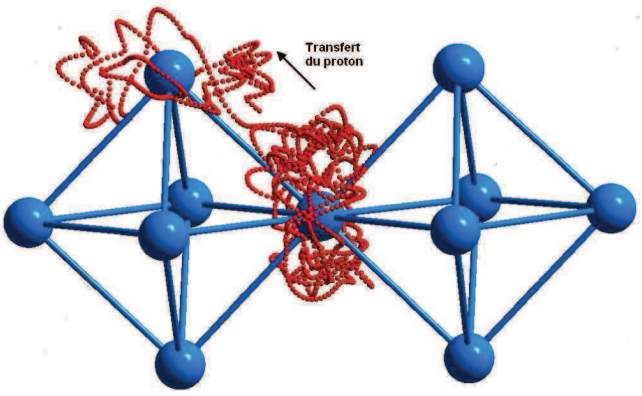


Figure 9 : diffusion d'un défaut protonique [36].

Une structure symétrique dont les distances entre atomes sont identiques favorise la migration isotrope des protons. Une fois l'énergie d'activation de ces sauts atteinte et, en l'absence de champ électrique extérieur, aucune direction ne peut être privilégiée (distances de saut égales dans toutes les directions). L'énergie d'activation des sauts dans les structures cubiques (les plus symétriques) a été estimée par calcul à environ 0,15 eV pour une distance de saut inférieure à 250 pm mais les mesures de cette énergie dans des réseaux cristallins cubiques conduisent à des valeurs légèrement plus élevées (entre 0,4 et 0,6 eV) [36].

III.2.3 Electrolyte conducteur protonique

Un électrolyte protonique doit répondre à plusieurs critères. Tout d'abord il doit être suffisamment conducteur protonique (~10^{-2} S.cm^{-1} à la température d'utilisation souhaitée [42]) tout en étant isolant électronique. Il doit être suffisamment dense

(compacité ≥ 92% volumique) afin d'éviter le mélange des gaz entre les compartiments anodique et cathodique, être stable chimiquement vis-à-vis des deux électrodes et vis-à-vis des atmosphères oxydantes et réductrices de chaque compartiment.

La majorité des composés utilisés en électrolyse à oxyde solide sont de type pérovskite. La première application de ce type de structures comme électrolyte solide remonte à 1981 par Iwahara *et al.* [43]. Parmi les familles de matériaux les plus utilisées, celle des cérates d'alcalino-terreux (Ba, Sr, Ca) a été largement mise en avant par plusieurs études du fait de leur forte basicité, leur conférant une meilleure aptitude à former des défauts protoniques [44,45,46,47]. Toutefois, l'inconvénient majeur de ce type de composés est leur forte réactivité en présence de gaz acides comme la vapeur d'eau ou le dioxyde de carbone. Une des solutions envisagée pour les stabiliser est la substitution d'une partie du cérium par du zirconium. Cependant, cette stabilisation s'effectue au dépend de la conductivité protonique [48,49,50]. Pour pallier cette diminution de la conductivité protonique, différentes substitutions du zirconium par des terres rares (Gd, Nd, Eu,…), par l'yttrium ou d'autres éléments ont été envisagées. Plusieurs résultats obtenus dans la littérature sont reportés dans le Tableau 3. Les niveaux de conductivité exposés dans ce tableau confirment bien l'intérêt de l'utilisation des matériaux à structure pérovskite en tant que conducteurs protoniques.

Tableau 3 : valeurs de la conductivité extrinsèque de quelques électrolytes à structure pérovskite cubique.

Composition	Conductivité ($S.cm^{-1}$)	Température (℃)	Atmosphère	Référence
$(Ba,Ca)CeO_3$	$\sim 10^{-3}$	600	H_2 humide	51
$BaCe_{0.9-x}Zr_xY_{0.1}O_3$	2.10^{-3} à 2.10^{-2}	600	H_2 humide	52
$BaCe_{0.8}Yb_{0.2}O_3$	$2,5.10^{-3}$	500	air humide	53
$BaCe_{0.5}Zr_{0.4}Y_{0.1}O_3$	$7,10^{-4}$	500	H_2 humide	54
$BaCe_{0.4}Zr_{0.4}In_{0.2}O_3$	10^{-3}	500	H_2 humide	55
$BaCe_{0.8}Zr_{0.1}Gd_{0.1}O_3$	8.10^{-4}	400	Ar humide	50
$BaCe_{0.8}Zr_{0.1}Nd_{0.1}O_3$	6.10^{-4}	400	Ar humide	50
$BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_3$	10^{-3}	350	air humide	56
$BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_3$	$3,10^{-4}$	350	air humide	56

D'autres composés à structure pérovskite non cubique ont également été envisagés. C'est le cas des orthophosphates de terres rares de formule $Ln_{1-x}M_xPO_4$ (avec Ln = La, Y et M = Sr, Ca, Ba, Mg) [57,58,59,60,61]. L'inconvénient majeur de ces composés réside dans leur structure monoclinique qui se caractérise par des distances entre ions oxygènes variant de 2,43 Å (oxygène d'un même tétraèdre) à environ 3 Å (oxygènes de deux tétraèdres différents) [62]. Ces écarts défavorisent le saut des protons d'un tétraèdre à un autre et ainsi limitent la conductivité protonique dans ces composés.

Le système pyrochlore de formule Ln_2MO_7 (Ln = La, Gd, Sm, Er, Nd et M = Zr, Y) a également été étudié en raison de sa structure cubique. La conductivité est de l'ordre de 3.10^{-3} $S.cm^{-1}$ sous H_2/H_2O à 600℃ [63].

Pour des raisons de stabilité, de symétrie, d'aptitude à la formation de lacunes d'oxygène et de défauts protoniques mais aussi en raison de niveaux de conductivité protonique satisfaisants dans la gamme 500 – 600℃ [64], les composés à structure pérovskite apparaissent clairement comme les matériaux les plus adaptés en tant qu'électrolyte de cellules d'EVHT.

III.2.4 Cathode

Dans un système EVHT à conduction protonique, la cathode est le lieu de réduction des protons sous forme de dihydrogène. Le matériau sélectionné doit donc être stable en température et vis-à-vis de l'hydrogène mais également inerte chimiquement avec l'électrolyte. Il doit également présenter un coefficient de dilatation thermique proche de celui de l'électrolyte afin de minimiser les contraintes thermomécaniques au sein de la cellule lors des étapes de mise en forme et de fonctionnement. Enfin, la microstructure de la cathode doit présenter une porosité ouverte optimale (typiquement de l'ordre de 30 à 40% volumique) afin de permettre le transport des gaz nécessaires au fonctionnement de la cellule.

Dans les cellules à conduction protonique, les matériaux les plus couramment utilisés en tant qu'électrode à hydrogène sont des cermets. Ils sont constitués d'un mélange entre le matériau d'électrolyte pour la partie céramique et du nickel pour la partie métallique nécessaire à la conduction électronique [65,66,67] ou, dans une moindre mesure, car trop onéreux, du platine [68,69]. Les avantages du cermet sont multiples : le coût de fabrication est réduit, la compatibilité chimique et mécanique avec l'électrolyte ne pose pas de problème puisqu'il est constitué en partie du même

matériau. Les cermets présentent l'avantage principal d'être de bons conducteurs électroniques grâce à la présence de la phase métallique mais localisent la réaction de réduction des protons aux interfaces entre le conducteur ionique (le matériau d'électrolyte), le conducteur électronique (le métal) et le gaz dans une zone appelée point triple (TPB pour *Triple Phase Boundary* en langue anglaise). D'autres métaux comme le cuivre ont été envisagés mais son activité catalytique plus faible que le nickel et sa température de fusion basse (1084℃) s e révèlent être des inconvénients majeurs dans le développement de cellules performantes [70]. Des cermets à base de cobalt, manganèse et argent ont également été étudiés [71,72,73]. Néanmoins, une étude comparative de différents métaux a montré que le nickel possède l'activité électrochimique vis-à-vis de l'hydrogène la plus élevée [74].

La production d'hydrogène sec à la cathode tend à privilégier l'utilisation du cermet à base de nickel particulièrement adapté pour les réactions catalytiques mettant en jeu l'hydrogène.

III.2.5 Anode

Dans la cellule d'électrolyse à conduction protonique l'anode est au cœur du processus d'électrolyse puisqu'elle est à la fois le lieu de dissociation de la molécule d'eau pour former les défauts protoniques dans l'électrolyte et celui de la demi-réaction de formation de l'oxygène connue pour ses fortes surtensions.

Dans les études actuelles [75], les anodes sont généralement constituées d'un cermet composé du matériau d'électrolyte et de platine, seul métal à résister en température sous l'atmosphère H_2O/O_2. Une telle solution n'est, cependant, pas transposable industriellement et la recherche d'un matériau oxyde solide et conducteur électronique catalysant la réaction de dissociation de l'eau reste un véritable enjeu pour l'avenir de ce type d'électrolyseur. De plus, pour limiter les surtensions associées à la réaction de formation de l'oxygène, une solution utilisée dans les cellules électrochimiques à conduction anioniques, aussi bien en mode électrolyse qu'en mode SOFC, consiste à délocaliser les sites réactionnels en utilisant des matériaux oxydes conducteurs mixte ionique et électronique.

C'est sur cette problématique que s'est concentrée cette étude avec le développement d'un matériau d'anode, conducteur mixte protonique et électronique, très peu étudié à l'heure actuelle [76,77].

IV Bilan

L'intérêt d'une production massive d'hydrogène à faible empreinte carbone va devenir un atout majeur, non seulement pour des applications industrielles déjà pérennes telles que le craquage des hydrocarbures lourds, mais également dans la perspective du développement de l'hydrogène comme vecteur énergétique. L'électrolyse de l'eau se pose comme une solution pertinente pour la production d'hydrogène à partie de la molécule présente en plus grande majorité sur terre : l'eau ; sous réserve toutefois que l'énergie électrique utilisée pour dissocier la molécule d'eau soit elle-même à faible empreinte carbone (issue de sources primaires éolienne, solaire ou nucléaire).

La possibilité d'utiliser une source de chaleur externe à l'électrolyseur, susceptible de diminuer la part d'énergie électrique nécessaire à la dissociation de la molécule d'eau, rend de plus le couplage d'un électrolyseur de la vapeur d'eau (EVHT) avec une centrale nucléaire particulièrement intéressant [16]. Afin d'optimiser ce couplage, la température idéale de fonctionnement de l'EVHT se situerait en dessous de 600℃. Pour cette raison, ce travail s'e st orienté sur une technologie encore au stade de la recherche : l'EVHT à conduction protonique.

Actuellement, une grande partie de la recherche sur ce thème concerne les matériaux de la cellule électrochimique et plus spécifiquement les électrolytes conducteurs protoniques. Le choix des pérovskites est largement mis en avant pour ce composant. La production d'hydrogène sec à la cathode permet en outre l'utilisation de cermet à base de nickel pour cette électrode. Il reste donc un matériau, à développer, le matériau d'anode, qui n'a encore fait l'objet que de peu de recherches. Cette thèse s'est donc attachée au développement des matériaux d'anode pour l'EVHT à conduction protonique.

V Références bibliographiques

[1] C.Mandil, F. Birol
Les biocarburants
Revue n°425. AIE/IEA 2006

[2] M. Ball, M. Wietschel
The hydrogen economy opportunities and challenges
Cambridge University Press (2009) 385-481

[3] M. Ball, M. Wietschel
The hydrogen economy opportunities and challenges
Cambridge University Press (2009) 199-253

[4] L. Debiais
Production et consommation d'hydrogène aujourd'hui
Mémento de l'hydrogène (Février 2008)
[5] V. Raman
Hydrogen Infrastructure Market Development,
Clean Air Council Workshop, Philadelphia (Pennsylvania) 2003
[6] J. Rifkin
L'économie hydrogène : Après la fin du pétrole, la nouvelle révolution économique
La Découverte (2002)
[7] P. Marion, M. Roy-Auberger, N. Boudet
La gazéification du charbon
Techniques de l'Ingénieur J5200 (2009)
[8] E. Shoko, B. McLellan, A.L. Dicks, J.C. Diniz da Costa,
Hydrogen from coal: Production and utilisation technologies
Int. J. of of Coal Geology 65 (2006) 213-222
[9] S. Czernik, R. French, C. Feik, E. Chornet
In *Advances in Hydrogen Energy*
Ed. Klewer Academic, New York (2000)
[10] www.cea.fr
[11] M.L. Ghirari, L. Zhang, J.W. Lee, T. Flynn, M. Seibert, E. Greenbaum, A. Melis
Microalgae: a Green Source of Renewable H2
Trends in Biotechnology 18 (2000) 506-511
[12] D. Levin, L. Pitt, M. Love
Biohydrogen production: prospects and limitations to practical application
Int. J. of Hydrogen Energy 29 (2004) 173-185
[13] S. Kubo, H. Nakajima, K. Seiji, S. Higashi, T. Masaki, A. Hiroyoshi, K. Onuki
A demonstration study on a closed-cycle hydrogen production by the thermochemical water-splitting iodine–sulfur process
Nuclear Engineering and Design 233 (2004) 347-354
[14] C. Graves, S.D. Ebbesen, M. Mogensen, K.S. Lackner
Sustainable hydrocarbon fuels by recycling CO2 and H2O with renewable or nuclear energy
Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2010 (doi:10.1016/j.rser.2010.07.014)
[15] B. Kruse, S. Grinna, C. Buch
Hydrogen—Status and Possibilities
The Bellona Foundation. Archived from the original on 2002-02-13
[16] Y. Shin, W. Park, J. Chang, J. Park
Evaluation of the high temperature electrolysis of steam to produce hydrogen
Int. J. of Hydrogen Energy 32 (2007) 1486-1491
[17] J.E. O'Brien
Thermodynamic considerations for thermal water splitting processes and high temperature electrolysis
Proceedings of the 2008 International Mechanical Engineering Congress and Exposition, Boston, Usa (2008)
[18] F. Darkrim-Lamari, P. Malbrunot
Combustible hydrogène Production
Techniques de l'Ingénieur BE 8 565 (2006)
[19] *Hydrogen and Fuel Cells, Fundamentals, Technologies and Applications*
Ed. Detlef Stolten (2010)
[20] A. Ounnar, F. Kaidi, L. Benhabyles, R. Rihani
Production de l'hydrogène en utilisant la technique des lits fluidises
2IWH, Ghardaïa – Algeria (2007)
[21] P. Kruger
Appropriate technologies for large-scale production of electricity and hydrogen fuel
Int. J. of Hydrogen Energy, 33 (2008) 5881-5886.
[22] V. Utgikar, T. Thiesen
Life cycle assessment of high temperature electrolysis for hydrogenproduction via nuclear energy
Int. J. of Hydrogen Energy, 31 (2006) 939-944.
[23] W.C. Lattin, P. Vivek, V. Utgikar

Global warming potential of the sulfur–iodine process using life cycle assessment methodology
Int. J. of Hydrogen Energy, 34 (2009) 737-744
[24] W. Kreuter, H. Hofmann
Electrolysis: the important energy transformer in a world of sustainable energy,
Int J Hydrogen Energy 23 (1998) 661–666
[25] W. Hu, X. Cao, F. Wang, Y. Zhang
A novel cathode for alkaline water electrolysis
Int.l J. of Hydrogen Energy, 22 (1997) 621-623.
[26] E. Giilzow
Alkaline fuel cells: a critical view
J. of Power Sources, 61 (1996) 99-104
[27] Y. Bo, Z. WenQiang, C. Jing, X. JingMing, W. ShaoRong
Advance in highly efficient hydrogen production by high temperature steam electrolysis
Sci China B-Chem, 51 (2008) 289-304
[28] M. Cassir, A.I. Hammou, C. Lamy, P. Stevens, F. Novel-Cattin
Piles à combustible
Technique de l'ingénieur D3340 (2000)
[29] A. Momma, T. Kato, Y. Kaga, and S. Nagata,
Polarization Behaviour of High Temperature Solid Oxide Electrolysis Cells,
J. of the Ceramic Society of Japan 105 (1997) 398-402
[30] K. Eguchi, T. Hatagishi, H. Arai
Power generation and steam electrolysis characteristics of an electrochemical cell with a zirconia- or ceria-based electrolyte
Solid State Ionics, 86-88 (1996) 1245-1249
[31] J.D. Holladay, J. Hu, D.L. King, Y. Wang
An overview of hydrogen production technologies
Catalysis Today, 139 (2009) 244-260.
[32] J.S.Herring, J.E. O'Brien, C.M. Stoots, G.L. Hawkes, J.J.Hartvigsen, M. Shahnam
Progress in hightemperature electrolysis for hydrogen production using planar SOFC technology
Inter. J. of Hydrogen Energy, 32 (2007) 440-450.
[33] J.E. O'Brien, C.M. Stoots, J.J. Hartvigsen, J.S. Herring
Performance of planar high-temperature electrolysis stacks for hydrogen production from nuclear energy
International Topical Meeting on Nuclear Reactor Thermal Hydraulics No11, Avignon, France (2007)
[34] M.G. McKellar, J.E. O'Brien, J.S. Herring
Commercial Scale performance predictions for High Temperature Electrolysis plants coupled to three advanced reactor types
ANS International Congress on Advances in Nuclear Power Plants, Anaheim, Canada (2008)
[35] H. Iwahara
Proton conducting ceramics and their applications
Solid State Ionics, 86-88 (1996) 9-15
[36] K.D. Kreuer
Proton-Conducting Oxides
Annu. Rev. Mater. Res., 33 (2003), 333-359
[37] L. PAUTROT – d'ALENÇON
Conducteurs protoniques hybrides
Thèse de doctorat Palaiseau (2006)
[38] K.D. Kreuer, A. Rabenau, W. Weppner,
Vehicle mechanism, a new model for the interpretation of the conductivity of fast proton conductors
Angew. Chem. Int. Ed. English, 21 (1982) 208-209
[39] C.J.D. Van Grotthuss
Mémoire sur la décomposition de l'eau et des corps qu'elle tient en dissolution, à l'aide de l'électricitié galvanique
Ann. Chim., 58 (1806) 54-74
[40] N. Bork, N. Bonanos J. Rossmeis T. Vegge
Simple descriptors for proton-conducting perovskites from density functional theory
Physical Rev. B 82 (2010) 014103

[41] M. Pionke, T. Mono, W. Schweika, T. Springer, H. Schober,
Investigation of the hydrogen mobility in a mixed perovskite: Ba[Ca(1+x)/3Nb(2−x)/3]O3−x/2 by quasielastic neutron scattering
Solid State Ionics, 97 (1997) 497-504
[42] W.G. Coors, D. Zhong
Differential resistance analysis of protonic ceramic fuel cells for measuring bulk conductivity
Solid State Ionics, 162-163 (2003) 283-290
[43] H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda
Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production
Solid State Ionics, 3-4 (1981) 359-363
[44] T. Schober, F. Krug, W. Schilling
Criteria for the application of high temperature proton conductors in SOFCs
Solid State Ionics, 97, 1-4 (1997) 369-373
[45] W. Münch, K.-D. Kreuer, G. Seifert, J. Maier
Proton diffusion in perovskites: comparison between BaCeO3, BaZrO3, SrTiO3, and CaTiO3 using quantum molecular dynamics
Solid State Ionics, 136-137 (2000) 183-189
[46] H. Iwahara
Technological challenges in the application of proton conducting ceramics
Solid State Ionics, 77 (1995) 289-298
[47] D.S. Dionysiou, X.W. Qi, Y.S. Lin, G. Meng, D. Peng
Preparation and characterization of proton conducting terbium doped strontium cerate membranes
Journal of membrane science, 154, no2 (1999) 143-153
[48] T. Matzke, M. Cappadonia
Proton conductive perovskite solid solutions with enhanced mechanical stability
Solid State Ionics, 86-88 (1996) 659-663
[49] N. Bonanos, B. Ellis, K.S. Knight, M.N. Mahmood
Ionic conductivity of gadolinium-doped barium cerate perovskites
Solid State Ionics, 35 (1989) 179-188
[50] K.H. Ryu, S.M. Haile
Chemical stability and proton conductivity of doped BaCeO3–BaZrO3 solid solutions
Solid State Ionics, 125 (1999) 355-367
[51] H. Iwahara, T. Mori, T. Hibino
Electrochemical studies on ionic conduction in Ca-doped BaCeO3
Solid State Ionics, 79 (1995) 177-182
[52] K. Katahira, Y. Kohchi, T. Shimura, H. Iwahara
Protonic conduction in Zr-substituted BaCeO3
Solid State Ionics, 138 (2000) 91-98
[53] D.A. Stevenson, N. Jiang, R.M Buchanan, F.E.G. Henn
Characterization of Gd, Yb and Nd doped barium cerates as proton conductors
Solid State Ionics, 62 (1993) 279-285
[54] X. Ma, J. Dai, H. Zhang, D.E. Reisner
Protonic conductivity nanostructured ceramic film with improved resistance to carbon dioxide at elevated temperatures
Surface and Coatings Technology 200 (2005) 1252-1258
[55] N. Taniguchi, T. Kuroha, C. Nishimura, K. Iijima
Characteristics of novel BaZr0.4Ce0.4In0.2O3 proton conducting ceramics and their application to hydrogen sensors
Solid State Ionics, 176 (2005) 2979-2983
[56] F. Snijkers, A. Buekenhoudt, J. Cooymans, J. Luyten
Proton conductivity and phase composition in BaZr0.9Y0.1O3−δ
Scripta Mater., 50 (2004) 655-659
[57] S. Gallini, M. Hänsel, T. Norby, M.T. Colomer, J.R. Jurado
Impedance spectroscopy and proton transport number measurements on Sr-substituted LaPO4 prepared by combustion synthesis
Solid State Ionics, 162-163 (2003) 167-173

[58] K. Amezawa, Y. Kitajima, Y. Tomii, N. Yamamoto, M. Widerøe, T. Norby
Protonic conduction in acceptor-doped LaP3O9
Solid State Ionics, 176 (2005) 2867-2870
[59] T. Norby, N. Christiansen
Proton conduction in Ca- and Sr-substituted LaPO4
Solid State Ionics, 77 (1995) 240-243
[60] K. Amezawa, Y. Tomii, N. Yamamoto
High temperature protonic conduction in Ca-doped YPO4
Solid State Ionics, 162-163 (2003) 175-180
[61] K. Amezawa, Y. Tomii, N. Yamamoto
High temperature protonic conduction in LaPO4 doped with alkaline earth metals
Solid State Ionics, 176 (2005) 135-141
[62] R. Yu, L.C. De Jonghe
Proton-Transfer Mechanism in LaPO4
J. Phys. Chem. C, 111 (2007) 11003–11007
[63] T. Shimura, M. Komori, H. Iwahara
Ionic conduction in pyrochlore-type oxides containing rare earth elements at high temperature
Solid State Ionics, 86-88 (1996) 685-689
[64] T. Norby, Y. Larring
Concentration and transport of protons in oxides
Solid State & Mater. Sci., 2 (1997) 593-599
[65] H. Ding, B. Lin, X. Liu, G. Meng
High performance protonic ceramic membrane fuel cells (PCMFCs) with Ba0.5Sr0.5Zn0.2Fe0.8O3−δ perovskite cathode
Electrochem. Commun., 10 (2008) 1388-1391
[66] B. Lin, Y. Dong, R. Yan, S. Zhang, M. Hu, Y. Zhou, G. Meng
In situ screen-printed BaZr0.1Ce0.7Y0.2O3−δ electrolyte-based protonic ceramic membrane fuel cells with layered SmBaCo2O5+x cathode
J. of Power Sources, 186 (2009) 446-449
[67] F. Zhao, S. Wang, K. Brinkman, F. Chen
Layered perovskite PrBa0.5Sr0.5Co2O5+δ as high performance cathode for solid oxide fuel cells using oxide proton-conducting electrolyte
J. of Power Sources, 195 (2010) 5468-5473
[68] S.P. Jiang, S.P.S. Badwal
Hydrogen Oxidation at the Nickel and Platinum Electrodes on Yttria-Tetragonal Zirconia Electrolyte
J. Electrochem. Soc., 144 (1997) 3777-3784
[69] H. Uchida, M. Yoshida, M. Watanabe,
Effects of Ionic Conductivities of Zirconia Electrolytes on Polarization Properties of Platinum Anodes in Solid Oxide Fuel Cells
J. Phys. Chem., 99 (1995) 3282- 3287
[70] C. Sun, U. Stimming
Recent anode advances in solid oxide fuel cells
J. of Power Sources 171(2007) 247-260
[71] N.M. Sammes, M. Brown, I.W.M. Brown
Porous electrode, solid oxide fuel cell, and method of producing the same
J. of Materials Science, 31 (1996) 6069-6072
[72] T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya
Electrical properties of transition-metal-doped YSZ
Solid State Ionics, 53-56 (1992) 418-425
[73] B. A. van Hassel, A. J. Burggraaf.
Microstructure and Thermal Stability of Fe, Ti and Ag Implanted Yttria Stabilized Zirconia
Appl. Phys. A, 53 (1991) 155-163
[74] T. Setogushi, T. Inou, H. Takebe, K. Eguchi, K. Morinaga, H. Arai.
Effects of Anode Material and Fuel on Anodic Reaction of Solid Oxide Fuel Cells
J. Electrochem. Soc., 139 (1992) 2875-2880
[75] T. Kobayashi, K.Abe, Y. Ukyo, H. Matsumoto

Study on current efficiency of steam electrolysis using a partial protonic conductor SrZr0.9Yb0.1O3−α
Solid State Ionics, 138 (2001) 243-251

[76] T. Norby
Solid-state protonic conductors: principles, properties, progress and prospects
Solid State Ionics, 125 (1999) 1-11

[77] H. Matsumoto, T. Shimura, T. Higuchi, H. Tanaka, K. Katahira, T. Otake, T. Kudo, K. Yoshiro, A. Kaimai, T. Kawada, J. Mizusaki
Protonic-Electronic Mixed Conduction and Hydrogen Permeation in BaCe0.9-xY0.1RuxO3-δ
J. Electrochem. Soc., 152 (2005) A488-A492

Chapitre 2

Sélection et synthèse des matériaux d’anode

Chapitre 2 : Sélection et synthèse des matériaux d'anode 34
I Le matériau d'anode : cahier des charges 34
II Le choix des matériaux d'anode 37
II.1 Structures pérovskites et dérivées..... 37
II.1.1 La structure pérovskite idéale 37
II.1.2 La structure pérovskite hexagonale 39
II.1.3 Les structures déficitaires en oxygène..... 40
II.2 La basicité 41
II.3 La conductivité électronique des oxydes céramiques..... 45
II.4 Du conducteur électronique au MPEC 47
II.5 Les cobaltites désordonnées et lacunaires en tant qu'électrodes 50
II.6 Bilan 53
III Synthèses et caractérisations structurales..... 55
III.1 Synthèse des matériaux à structure pérovskite classique $ACoO_3$ 56
III.1.1 $BaCoO_3$..... 56
III.1.2 $SrCoO_3$..... 59
III.1.3 $LaCoO_3$ 60
III.1.4 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$..... 61
III.1.5 $Sr_{0.5}La_{0.5}CoO_3$ 62
III.1.6 $Ba_{0.5}La_{0.5}CoO_3$ 63
III.2 Synthèse des matériaux à structure pérovskite lacunaire 64
III.2.1 $CeBaCo_2O_5$..... 64
III.2.2 $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ (Ln = Gd, Nd, Sm, Pr) 65
III.2.3 $YBaCo_2O_{5+\delta}$ 69
III.2.4 $SrYCo_2O_{5+\delta}$ 71
III.2.5 $Ca_2Co_2O_{5+\delta}$ 71
III.2.6 $Ca_3Co_4O_9$..... 72
III.2.7 $Ca_3Co_2O_6$..... 73
III.2.8 $YBaCo_4O_{7+\delta}$ 74
IV Bilan des synthèses..... 75
V Caractérisations morphologiques 76
V.1 La microscopie électronique à balayage..... 76
V.2 Etude par granulométrie laser..... 77
V.3 Mesure de la surface spécifique 79
VI Bilan..... 79
VII Références bibliographiques 80

Chapitre 2 : Sélection et synthèse des matériaux d'anode

Un matériau d'anode pour système EVHT à conduction protonique doit répondre à un certain nombre de critères afin d'offrir des performances élevées mais aussi une durée de vie accrue. Ce sont ces exigences, lignes directrices de cette étude, qui seront exposées dans un premier temps. Puis, dans un second temps, le cheminement scientifique mené pour y répondre et conduire à la sélection de certains matériaux sera détaillé. Enfin, la synthèse et la caractérisation des composés identifiés seront présentées.

I Le matériau d'anode : cahier des charges

Les caractéristiques chimiques et mécaniques de l'anode pour l'électrolyse de la vapeur d'eau à conduction protonique sont les même que celles de la cathode (stabilité en fonctionnement et vis-à-vis du matériau d'électrolyte et conductivité électronique élevée) à un point près : l'atmosphère. En effet, en raison de la formation de dioxygène issu de la dissociation des molécules d'eau, la chambre anodique présente une atmosphère oxydante. Dès lors, l'utilisation des composites classiquement employés comme électrode sous atmosphère réductrice, tels que les cermets à base de nickel, ne peut être envisagée. Sous de telles atmosphères en température, le nickel s'oxyde et perd la conductivité électronique associée à son état métallique. De plus, il a été montré qu'au cours de longs cycles de fonctionnement en température et sous atmosphère humide le nickel a tendance à coalescer et à former des agrégats au sein de l'électrode [1,2,3]. Ce phénomène a pour conséquence la rupture des chemins de percolation associés au nickel et par là même la diminution du comportement électronique extrinsèque du cermet. Dès lors, les performances des cellules d'électrolyseur seraient grandement affectées. Aux vues de ce constat, il apparaît nécessaire d'intégrer de nouveaux matériaux d'anode présentant une conductivité électronique et protonique élevée, une compatibilité chimique et mécanique avec l'électrolyte sélectionné mais aussi une stabilité sous atmosphère oxydante humide (> 20% H_2O). Actuellement, par manque de solutions innovantes, les électrodes à eau (PCFC et EVHT protonique) répertoriées sont de type cermet à base de platine [4] ou des composites, mélange entre un matériaux d'anode de type oxyde mixte purement conducteur électronique et le matériau

d'électrolyte [5,6,7,8]. Dans ces deux cas, les réactions électrochimiques sont localisées aux interfaces conducteur électronique//électrolyte//gaz au niveau des TPB (pour *Triple Phase Boundary* en langue anglaise). Cependant, cette architecture d'électrode, si elle permet de multiplier le nombre de sites réactionnels, a tendance à exacerber les phénomènes de réactivité par interdiffusion entre les deux phases en présence conduisant notamment à la formation de nouvelles phases résistives limitant les transferts de charges. Dans ces conducteurs mixtes, le transfert d'ions vers l'électrolyte n'est pas un processus limitant de la réaction d'électrode [9]. Au contraire, ce sont les phénomènes d'adsorption des gaz (qui marquent le début de la réaction électrochimique), de désorption ou de diffusion des espèces en surface qui sont responsables de surtensions élevées conduisant à une chute des performances électrochimiques. Pour pallier ce problème, une nouvelle tendance émerge sur le développement de matériaux d'électrode qui, en plus d'être de bons conducteurs électroniques (σ > 10 $S.cm^{-1}$) à la température de fonctionnement, doivent présenter une conductivité protonique également élevée ($\sigma > 10^{-4}$ $S.cm^{-1}$).

La problématique est donc de développer et d'intégrer des matériaux d'anode stables chimiquement présentant à la fois une conductivité électronique suffisante mais également une conductivité protonique suffisante dans la gamme de températures visée (400 - 600℃). De façon similaire aux MIEC (pour *Mixed Ionic and Electronic Conductors* en langue anglaise), ces matériaux sont nommés les MPEC (pour *Mixed Protonic and Electronic Conductors* en langue anglaise). D'un point de vu compatibilité chimique, l'un des avantages de l'utilisation de ce type de conducteurs mixtes est l'absence de réactivité chimique au sein de l'électrode, comme cela peut être le cas avec une électrode composite. Cependant, une interdiffusion peut toujours avoir lieu à l'interface électrode//électrolyte et doit être prise en compte dans le choix des couples matériau d'électrode-matériau d'électrolyte.

L'utilisation de MPEC présentant de tels niveaux de conductivité, permet alors de délocaliser efficacement les zones réactionnelles des points triples entre le matériau conducteur électronique, le matériau conducteur ionique et les gaz à toute la surface ouverte des particules (Figure 1) comme c'est le cas dans les électrodes composites et donc de limiter les phénomènes de surtension. D'un point de vue compatibilité thermomécanique, en utilisant un unique oxyde mixte comme matériau d'électrode, la compatibilité mécanique en fonctionnement ne peut être gérée par

des gradients de composition au sein de l'électrode (ces gradients permettant généralement d'ajuster efficacement les Coefficients d'Expansion Thermique (CET) entre l'électrode et l'électrolyte). Il est alors nécessaire de sélectionner des matériaux d'électrodes présentant des CET proches de celui de l'électrolyte sachant qu'une faible différence pourra être tolérée et compensée par un gradient de porosité dans l'électrode. D'un point de vue électrochimique, actuellement, peu de matériaux ont clairement été identifiés comme MPEC [10,11] et d'après [12] il serait même à craindre que le nuage d'électrons brise les liaisons O-H impliquées dans la conduction protonique. Dans sa démarche, cette étude s'inscrit donc dans l'optique d'approfondir le concept des MPEC.

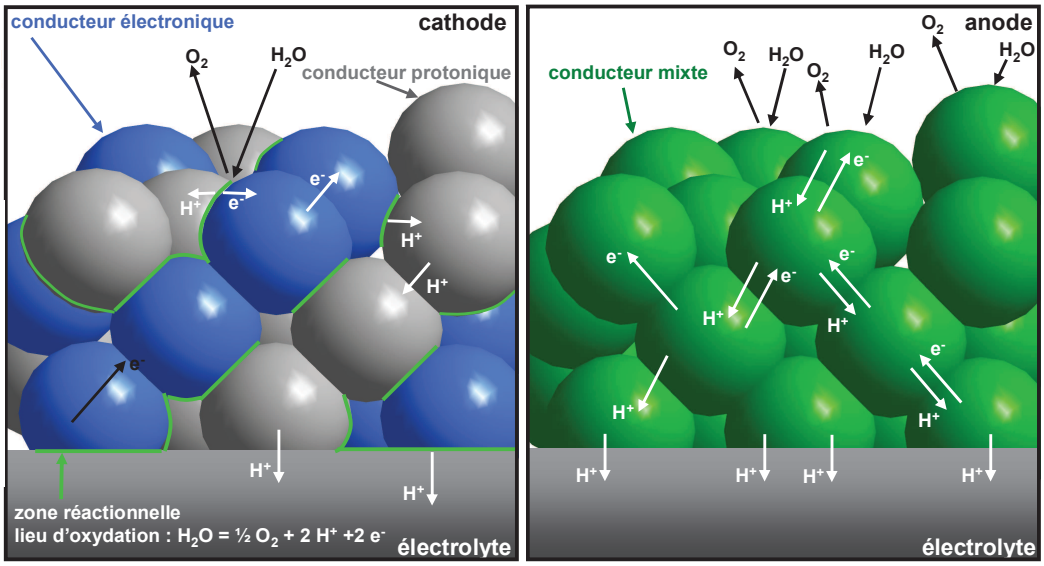


Figure 1 : représentation schématique de l'augmentation des zones d'échange et du chemin des espèces au sein d'un matériau type cermet (à gauche zones d'échange limitée aux interfaces gaz//métal//électrolyte) et d'un conducteur mixte (à droite délocalisation sur toute la surface des particules).

En pratique, le développement d'un MPEC en vue de son intégration comme anode peut se faire selon deux axes principaux de recherche. Le premier étant de réaliser, à partir d'un conducteur protonique connu, une série de substitutions avec un élément à valence mixte. Celui-ci pourra engendrer de la conduction électronique via le phénomène de petit polaron. L'étude de l'influence des taux de substitution permettrait alors de trouver le ratio conduction électronique/protonique optimal pouvant être atteint. Le second axe consiste à sélectionner des matériaux conducteurs électroniques basiques connus et de vérifier s'ils présentent ou non une aptitude à former des défauts protoniques mobiles.

L'importance de la conduction électronique rencontrée au travers des études menées sur les différents types d'électrodes que ce soit en mode SOFC ou EVHT a orienté cette étude vers ce second axe de recherche et ainsi à caractériser la conduction protonique de matériaux basiques fortement conducteurs électroniques.

Dans un premier temps, les caractéristiques structurales, chimiques, physiques et catalytiques qui ont mené au choix des matériaux d'anode de cette étude seront présentées. Dans un second temps, un état de l'art exposera les avancées scientifiques sur les composés sélectionnés pour enfin présenter, dans une dernière partie leur synthèse et leurs caractérisations.

II Le choix des matériaux d'anode

II.1Structures pérovskites et dérivées

Dans les cellules électrochimiques haute température (SOFC, PCFC,…) la majorité des matériaux utilisés que ce soit en tant que matériaux d'électrode ou d'électrolyte présentent une structure de type pérovskite ou dérivée. Il apparaît donc nécessaire, dans un premier temps, de les présenter. On s'intéressera uniquement aux phases pérovskites classiques à structure cubique ou hexagonale ainsi qu'aux structures lacunaires ordonnées.

II.1.1 La structure pérovskite idéale

Le type structural pérovskite, de formulation ABO_3, présente une symétrie cubique dans laquelle l'élément A est situé aux sommets de la maille et possède une coordinence en oxygène de 12, de géométrie cuboctaédrique, alors que l'élément B est au centre de cette maille avec une coordinence 6, de géométrie octaédrique. Il est possible également de la décrire comme une structure constituée par des octaèdres BO_6 liés par les sommets le long des trois axes cristallographiques, les atomes A étant placés dans les sites laissés vacants par les octaèdres appelés cages pérovskites (Figure 2).

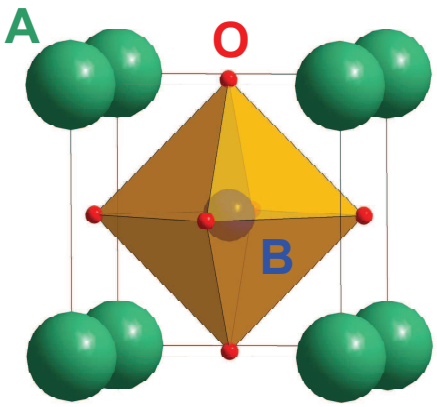


Figure 2 : représentation de la structure pérovskite classique.

La stabilité de la structure pérovskite est principalement liée à deux paramètres essentiels. Le facteur de Goldschmidt, aussi appelé facteur de tolérance t, et l'ionicité des liaisons au sein de la structure.

Le facteur de tolérance t ne dépend que des rayons ioniques des constituants de la maille pérovskite (r_A, r_B et r_O) ou de distances interatomiques (d_{A-O} et d_{B-O}) [13]. Ce facteur permet d'exprimer l'existence de plusieurs distorsions structurales par rapport à la maille cubique, pour une large gamme de rayons ioniques, et s'exprime selon les équations (4 et 5) :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} * (r_B + r_O)} \quad (4) \text{ ou } t = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2} * d_{B-O}} \quad (5)$$

Ce facteur doit être compris en moyenne entre 0,8 et 1,08 pour que la structure soit stable [14]. La valeur t = 1 correspond au cas idéal où tous les ions sont en contact. L'empilement est alors compact parfait. Suivant les valeurs de t, une structure cubique plus ou moins déformée est observée. Pour t < 1, le cation A n'est pas assez volumineux pour être en contact avec le réseau anionique et peut être déplacé par rapport à la position idéale dans le réseau. Pour t > 1, c'est le cation B dont la position n'est plus forcément au centre d'un octaèdre parfait. La déformation de la structure suit le schéma suivant [15] :

- t > 1 ; distorsion hexagonale (ex : $BaTiO_3$, $NaNbO_3$)
- 0,95 < t < 1 ; structure cubique (ex : $BaZrO_3$, $LaMnO_3$)
- 0,9 < t < 0,95 ; distorsion quadratique (ex : $BaCeO_3$, $KNbO_3$)
- t < 0,9 ; distorsion orthorhombique (ex : $PbTiO_3$, $GdFeO_3$)

Les limites du facteur t varient avec la charge des cations A et B [15]. En effet, en fonction de la charge d'un ion, son rayon va être modifié, modifiant ainsi le facteur de tolérance.

Le second critère de stabilité est l'ionicité moyenne des liaisons métal-oxygène, laquelle est liée à la différence d'électronégativité entre les cations et les ions oxydes dans la structure (χ_{A-O} et χ_{B-O}). Elle est déterminée par l'électronégativité moyenne (équation 6). Les valeurs de χ_{M-O} peuvent être exprimées dans les échelles de Pauling [16] :

$$\overline{\chi} = \frac{\chi_{A-O} + \chi_{B-O}}{2} \quad (6)$$

La structure pérovskite idéale correspond à une vision purement ionique du cristal symbolisée par un empilement de sphères dures, sans recouvrement orbitalaire.

Les deux critères de stabilité sont liés car par exemple une liaison à caractère covalent va impliquer que d_{A-O} (ou d_{B-O}) < r_A+r_O (respectivement r_B+r_O) et par conséquent pourra influencer le facteur de Goldschmidt.

II.1.2 La structure pérovskite hexagonale

Parmi les différentes distorsions rencontrées de la pérovskite idéale, la structure hexagonale (t > 1) est assez répandue. Contrairement à la structure cubique où les octaèdres BO_6 sont reliés par les sommets, la structure hexagonale présente un enchaînement de ces octaèdres reliés par les faces. Cette modification des liaisons rend la structure moins stable. En effet, selon la troisième règle de Pauling, une position de sommet partagée devrait être plus stable qu'une position de face partagée, car les cations qui sont dans l'ensemble très proches l'un de l'autre dans la face partagée subissent une répulsion accrue qui mènent à une réduction de la stabilité. Mais cet abaissement de la stabilité est compensé par la création de liaisons métal-métal entre les cations B des octaèdres, assez fortes pour contrecarrer la répulsion électrostatique engendrée.

Leur facteur de tolérance est supérieur à 1 ce qui peut se traduire par le fait que le cation A est trop volumineux pour la cage pérovskite de la structure cubique idéale. Par conséquent, la majorité des phases hexagonales contiennent un élément alcalino-terreux ou terre-rare en site A (éléments volumineux) et un élément de transition en site B. Dans le cas idéal, cette structure se décrit par un empilement de

deux couches successives hexagonales (notées *h*), suffisant pour décrire toute la structure, et elle est nommée ainsi structure 2H (Figure 3).

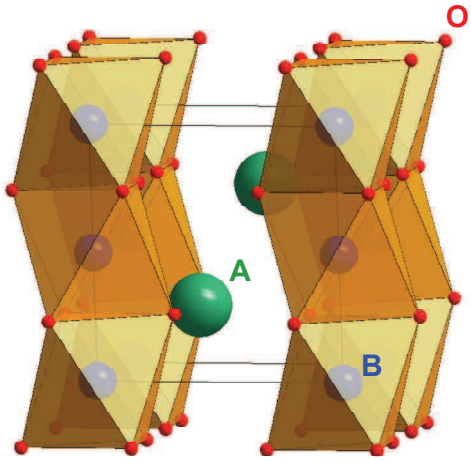


Figure 3 : représentation de la structure pérovskite hexagonale 2H.

A partir de cet empilement il est possible de décrire une multitude de structures pérovskites intermédiaires comme étant une alternance de couches d'octaèdres reliés par des sommets (cubique, *c*) ou par des faces (hexagonale, *h*).

L'intérêt de ce type d'empilement par la suite provient principalement de la formation de lacunes d'oxygène qui est facilitée par cette intercalation de couches *h* et *c*.

II.1.3 Les structures déficitaires en oxygène

Il est également intéressant de décrire les phases dérivées de la pérovskite de formulation $AA'B_2O_{5+\delta}$, c'est-à-dire déficitaires en oxygène.

Ce défaut anionique résulte de la substitution d'un cation par un autre de valence différente. Les lacunes d'oxygène qui en résultent peuvent être ordonnées (cas de la structure brownmillerite) ou désordonnées (cas de la pérovskite classique).

Dans le premier cas, plusieurs types structuraux peuvent être identifiés selon que le(s) cation(s) B peuvent ou non adopter des coordinences tétraédriques (cas du fer notamment), pyramidale (cas notamment du cobalt et du manganèse), voire même plan carré (cas notamment du nickel) ou encore même des trois (cas du cuivre) [17].

Dans le cas où les cations B vont s'ordonner en coordinence pyramidale (cas associé à la suite de l'étude), ils génèrent une distorsion de type Jahn-Teller. Cette distorsion va permettre de stabiliser l'arrangement particulier obtenue par élimination d'un oxygène apical des octaèdres BO_6. Il se forme ainsi des pyramides à base

carrée BO_5 reliées par les sommets engendrant une déformation de la structure qui présente une série de tunnels parallèles à l'axe c (Figure 4). Ces tunnels permettant un déplacement facilité des lacunes d'oxygène dans la structure. De ce fait, les cations A aux abords de ces tunnels sont légèrement déplacés par rapport à leur position originale. L'augmentation du nombre de lacunes d'oxygène s'avère être un argument favorable en considérant leur nécessité pour permettre à un matériau de dissocier une molécule d'eau.

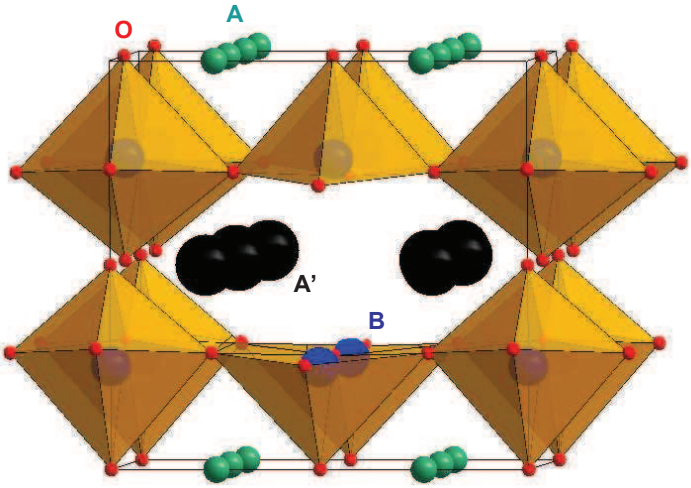


Figure 4 : représentation du tunnel généré par les lacunes en oxygène dans le cas de cations B acceptant les distorsions Jahn-Teller.

II.2 La basicité

Quelle que soit la structure pérovskite envisagée, la première des propriétés à prendre en compte dans l'électrolyse à conduction protonique est la basicité du matériau. En effet, c'est elle qui va contrôler l'équilibre de dissociation de la molécule d'eau en surface des grains du matériau d'anode.

Dans le cas d'oxydes de métaux, la basicité est décrite par la théorie de Lux Flood [18,19]. Contrairement à la théorie de Brønsted-Lowry, qui considère le proton comme l'espèce principale des réactions acide-base, la définition de Lux, élargie ensuite par Flood, décrit le comportement acido-basique des ions O^{2-} présents dans la structure cristalline d'un oxyde [20]. Ce concept est apparu pour pallier la difficulté de description des systèmes non protiques ne relevant pas de la définition de Brønsted-Lowry comme les sels fondus comme illustré par la réaction suivante (équation 7) :

$$CaO + SiO_2 \rightarrow CaSiO_3 \quad (7)$$

La base (ici CaO) est un donneur d'ions O^{2-} et l'acide (SiO_2) est un accepteur d'ions O^{2-}. La théorie de Lux-Flood permet donc d'étendre le concept de réaction acido-basique à des oxydes anhydres. Une base de Lux-Flood correspond alors à un oxyde anhydre conduisant en présence d'eau à la formation d'une base de Brønsted-Lowry en solution comme l'illustre l'équation (8) :

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^- \quad (8)$$

De la même manière, un acide de Lux-Flood est un composé anhydre conduisant en présence d'eau à la formation d'un acide selon la définition de Brønsted-Lowry (exemple équation 9) :

$$SiO_2 + H_2O \rightarrow 2H^+ + SiO_3^{2-} \quad (9)$$

La basicité des oxydes céramiques considérés pour cette étude peut donc être évaluée à partir de la théorie de Lux-Flood. Pour cela, dans un premier temps, il est nécessaire de distinguer les espèces acides et basiques. Une échelle d'acidité a été proposée par D.W. Smith basée sur un paramètre d'acidité **a**, calculé comme la racine carrée de l'enthalpie de la réaction entre l'oxyde et l'eau pris comme référence de par son caractère amphotère (équation 10). Par convention, $\mathbf{a_{H2O}}$ vaut 0.

$$(a_{acide} - a_{base})^2 = h(A,B) = -\Delta H^\circ \quad (10)$$

Avec h(A,B) qui est l'opposé de l'enthalpie standard de la réaction ($\Delta H°$). Ainsi, lors des réactions avec l'eau, il est possible de calculer un paramètre d'acidité pour chaque oxyde permettant de les classer selon une échelle d'acidité (Figure 5) [21]. Selon cet auteur, les oxydes possédant un coefficient **a** inférieur à -5 sont purement basiques. Dans la gamme [-5 - 0] ils sont considérés comme amphotères et les valeurs positives sont décrites comme appartenant aux oxydes acides. Il devient ainsi évident que l'oxyde le plus basique est l'oxyde de césium Cs_2O et l'oxyde le plus acide est l'oxyde de chlore Cl_2O_7.

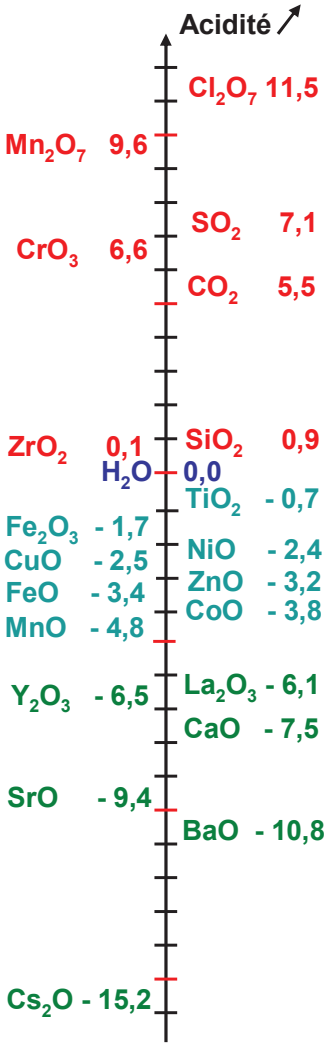


Figure 5 : récapitulatif de quelques paramètres a calculés lors de réactions avec l'eau.

Certains auteurs évoquent une relation entre l'acidité d'un oxyde binaire et la différence d'électronégativité définie par Pauling au sein du composé [16]. Pivovarov [22] affirme ainsi que l'électronégativité caractérise en partie la basicité des composés chimiques. L'utilisation de cette échelle va permettre d'approximer la basicité moyenne de composés polyatomiques si un des éléments est rémanent entre les composés que l'on veut comparer (l'oxygène dans le cas des oxydes).

La variation d'enthalpie de formation d'oxydes tels que des sulfates, nitrates ou carbonates, lors de réactions entre l'oxygène et ces non-métaux les constituant, évolue de manière comparable. Dans ce cas, seul le cation va influer sur la valeur plus où moins élevée de l'enthalpie correspondant à sa réaction d'oxydation. De plus, Pivovarov a montré qu'il existait une évolution non linéaire entre l'enthalpie de formation de ces oxydes et la différence d'électronégativité entre l'oxygène et le non-métal considéré [22]. En transférant ce cas à des réactions entre l'eau et les oxydes,

il apparaît alors que, bien que la différence d'électronégativité joue un rôle non négligeable pour expliquer la basicité, elle n'est pas l'unique variable à prendre en compte.

Plus particulièrement, d'un point de vue réactionnel, un oxyde présentant une forte basicité a tendance à réagir avec des composés acides tel que l'eau ou encore le dioxyde de carbone. Cette réactivité peut alors devenir problématique si elle aboutit à la décomposition du matériau respectivement par hydrolyse ou carbonatation. De plus, cette réactivité est d'autant plus exacerbée que le composé présente des liaisons à tendance ionique. A l'inverse, une structure purement covalente rend l'oxyde plus stable. Expérimentalement, la formation des carbonates ou de sulfates peut être considérée comme résultant de la tendance d'un oxyde à se comporter comme un donneur d'ions O^{2-} en présence de CO_2 ou SO_2 (gaz acides), autrement dit à être basique. Dans le domaine des PCFC, l'exemple le plus connu illustrant l'instabilité liée à la basicité est la décomposition de l'oxyde mixte $BaCeO_3$ en carbonate de baryum et en oxyde de cérium lorsqu'il est mis en présence de dioxyde de carbone (équation 11) [23].

$$BaCeO_3 + CO_2 \rightarrow BaCO_3 + CeO_2 \quad (11)$$

De la même manière, la réaction d'hydrolyse peut avoir lieu et s'écrit selon l'équation 12 [24] :

$$BaCeO_3 + H_2O \rightarrow Ba(OH)_2 + CeO_2 \quad (12)$$

Dans le cas de l'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température à conduction protonique, le matériau d'anode n'est pas en présence de CO_2 mais est soumis à des pressions partielles d'eau élevée. En effet, c'est cette vapeur d'eau que l'oxyde doit dissocier pour former notamment des défauts protoniques (équation 3) sans pour autant s'hydrolyser. Il est donc nécessaire de trouver un compromis en termes de basicité afin de dissocier les molécules d'eau sans pour autant conduire à l'hydrolyse du composé anodique.

En corrélation avec les matériaux d'électrolyte les plus couramment utilisés, cette étude s'est donc tournée vers des éléments comme le baryum, le strontium, le calcium pour la basicité des oxydes mixte associée à l'élément en site A de la pérovskite. Et afin de moduler la basicité de l'oxyde mixte, si nécessaire, des

substitutions par des éléments moins basiques et de rayons ioniques proches comme le lanthane et différents lanthanides ont été envisagées.

Pour conclure, il a été envisagé de moduler la basicité des différents matériaux d'anode pour cette étude au travers de différentes substitutions d'éléments en site A de la pérovskite. Ainsi, pour leur forte basicité, les alcalino-terreux tels que le baryum, le strontium et le calcium ont été sélectionnés avec la possibilité de les mélanger entre eux. Afin de moduler la basicité des matériaux, l'utilisation d'éléments moins basiques comme le lanthane ou les éléments de sa famille pourra s'avérer utile en cas de trop forte réactivité du matériau d'anode avec l'eau (hydrolyse).

II.3 La conductivité électronique des oxydes céramiques

La notion de composés basiques abordée, la seconde propriété très importante qui a orienté le choix d'un matériau d'anode est sa conductivité électronique. En général, la conductivité électronique d'un oxyde à structure pérovskite est liée exclusivement à la présence d'un élément de transition sur le site B. Il est alors possible de distinguer deux types de conduction.

- Dans le cas d'une conduction de type métallique, la conduction électronique s'explique grâce à la théorie des bandes de Wilson basée sur le théorème de Bloch [25]. Dans ce cas, un matériau est conducteur électronique si sa bande de conduction est partiellement remplie (électrons quasi libres). En effet, les électrons de la bande de conduction des métaux se déplacent comme des électrons libres à travers des états délocalisés. Dans les métaux, le transport de charges est limité par les vibrations du réseau qui augmentent avec la température et qui provoquent la diminution de la conductivité électronique.
- Il se peut que cette bande de conduction soit vide mais séparée par un gap d'énergie assez faible de la bande de valence qui elle est occupée complètement (cas du matériau isolant). Dans ce cas, un apport d'énergie même assez faible peut permettre aux électrons de la bande de valence de franchir ce gap et d'aller dans la bande de conduction. Un matériau à l'origine isolant va pouvoir devenir conducteur lorsqu'il est soumis à une certaine énergie (comme de la chaleur). Ce phénomène est caractéristique de matériaux dits « semi-conducteurs ».

Dans de nombreux oxydes comportant des éléments de transition à valence mixte les électrons (ou les trous) se déplacent dans des bandes qui peut devenir

tellement fines qu'elle est remplacée par des états localisés [15]. La présence d'électrons dans ces états fait apparaitre une polarisation et donc une distorsion du réseau cristallin environnant le site du porteur de charges (Figure 6). L'entité constituée par le porteur électronique associé à la polarisation du réseau est appelée polaron. Lorsque cette déformation est limitée aux proches voisins de l'électron, on parle de « petits polarons ». Ce phénomène qui s'apparente à une conduction de type semi-conducteur est le plus représentatif du mécanisme de conduction électronique au sein des céramiques. Dans ce cas, l'électron étant localisé sur un seul site, il ne peut se déplacer que par saut d'un site à un autre (mécanisme de *hopping*).

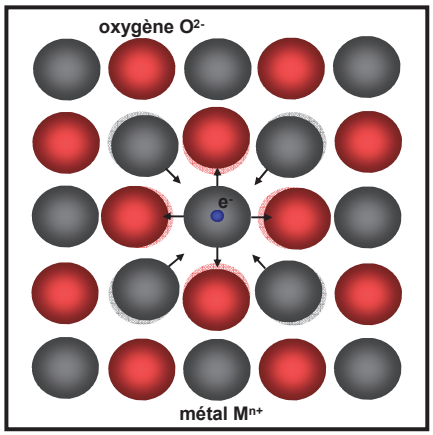


Figure 6 : représentation des déformations d'une structure pérovskite par effet petit polaron.

Dans ce contexte, les sauts des électrons ne peuvent s'effectuer entre le sous réseau A et le sous réseau B [26]. Ils sont localisés dans chaque sous réseaux cationiques et ont lieu sur de courtes distances comparables aux distances intersites. Un électron pourra sauter d'un cation à un autre de valence différente plus facilement si ces deux éléments sont dans des sites voisins. La valeur de la conductivité prend alors en compte le couple porteur de charge/distorsion.

Dans les années cinquante, Verwey *et al.* [27] décrivaient que lorsque des substitutions étaient faites dans une structure pérovskite et que la valence de l'ion substituant était différente de la valence du site où il devait être introduit (substitution aliovalente), l'électroneutralité de la structure était maintenue par la formation de lacunes d'espèces chargées (*i.e.* de lacunes d'oxygène) ou par modification de la valence d'un élément de transition ($M^{n+} \rightarrow M^{n+1}$). Pour chaque système choisi, il est donc toujours possible de faire évoluer la conductivité électronique d'un matériau, si celui-ci n'est pas assez conducteur électronique au départ, par une substitution

adéquate notamment sur le site A d'une pérovskite. Ainsi, en plus de moduler la basicité de l'oxyde mixte, une substitution aliovalente en site A va pouvoir modifier la conductivité électronique en modifiant le ratio M^{n+}/M^{n+1}.

Parmi les métaux de transition pouvant présenter une valence mixte en milieu oxydant humide typique du compartiment anodique, plusieurs cations en site B des composés à structure pérovskite couramment utilisés sont envisageables et notamment : le manganèse, le cobalt, le fer et le nickel. Tous ces éléments sont, pour peu que les substitutions aliovalentes soient optimisées correctement, sources d'une contribution électronique en milieu oxydant. Il est alors possible d'atteindre assez facilement des niveaux de conductivités de l'ordre de la centaine de $S.cm^{-1}$ aux températures de fonctionnement sélectionnées (Mn [28,29], Co [30,31], Fe [32,33], Ni [34,35]).

II.4 Du conducteur électronique au MPEC

L'importance des lacunes d'oxygène a été l'élément décisif qui a permis de sélectionner l'élément de transition du site B de la pérovskite pour le développement du matériau MPEC. Ainsi, l'impact de l'élément de transition, notamment à plus basse température, et sa faculté ou non à générer une conductivité mixte de type MIEC a été étudiée au travers la présence et la mobilité des lacunes d'oxygène et plus rarement d'ions O^{2-} interstitiels (cas de certains nickelates [36]) dans les matériaux à structure pérovskite les plus utilisés en tant qu'électrode. Ainsi, historiquement, les manganites de strontium/lanthane ont été parmi les premiers matériaux de cathode SOFC utilisés [37,38,39]. Néanmoins, ce sont des conducteurs électroniques purs et pour activer suffisamment la réaction d'électrode ils nécessitent des températures d'utilisation relativement élevées (> 600℃) et n'ont pas été retenus pour cette étude. Les cobaltites et les cobalto-ferrites, de même que les nickelates de terre rare et alcalino-terreux sont connus pour leur conductivité réellement mixte anionique/électronique notamment pour des températures inférieures à 800℃ [40]. Le choix de l'élément de transition sur la stœchiométrie en oxygène au sein des structures cobaltites et des structures type Ruddlesden-Popper (RP) à base de nickel montre que dans le cas des cobaltites la formation de lacunes d'oxygène est aisée. Dans le cas des phases de RP à base de nickel, il s'agit plutôt d'un phénomène de sur-stœchiométrie en oxygène qui est observé avec désorption de ces oxygènes interstitiels en fonction de la température [41,42]. Cette remarque s'avère, dans le

cas de cette étude, peu favorable au regard de la nécessité de la présence de lacunes d'oxygène lors de la première étape de la dissociation de l'eau dans des conducteurs protoniques (Chapitre 1.III.1).

Kovalevsky *et al.* [43] ont étudié les anodes à base d'oxyde de cobalt pour l'électrolyse en milieu alcalin. Ainsi, ces auteurs ont observé que le dégagement d'oxygène était lié à un mécanisme d'adsorption d'eau dans la structure. Ainsi, les performances des cobaltites seraient liées à la variation de la force de la liaison B-OH et par conséquent au taux de substituant et du nombre de lacunes d'oxygène formées. La substitution du lanthane dans un composé à structure pérovskite de type $La_{1-x}B_xCoO_{3-\delta}$ par un élément de type accepteur (B = Sr ou Ba) amène à l'augmentation du taux de Co^{4+} au sein du matériau et à l'augmentation du taux de lacunes en oxygène [44]. Une étude menée par Nakamura *et al.* [45] sur une pérovskite de type $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ a permis de conclure que l'énergie nécessaire au déplacement des ions O^{2-} dans le réseau est diminuée lorsque le taux de Sr augmente. Cette conclusion vient du fait que le cobalt dans son état de valence 4+ n'est pas stable et tend à se réduire en relâchant de l'oxygène de structure et par conséquent en formant des lacunes d'oxygène. Comme la concentration de lacunes d'oxygène augmente, la diffusion des O^{2-} devient plus aisée.

Il est par ailleurs noté que la configuration électronique de l'élément B est la clé de l'activité électrocatalytique des matériaux d'anode. Selon Bockris *et al.*, il est envisageable de suivre la formation de défauts protoniques en étudiant le mécanisme d'évolution du taux d'oxygène dans une électrode alcaline [46]. Ainsi, il serait possible d'évaluer la dissociation de l'eau en fonction de l'élément en site B de la pérovskite en suivant la formation des défauts protoniques par mesure du taux d'oxygène dans le matériau. Pour reprendre plus en détail cette dernière étude sur l'électro-catalyse de la désorption d'oxygène, on remarque qu'à 1000℃ un nickelate et une cobaltite de lanthane vont plus facilement libérer de l'oxygène et former des lacunes d'oxygène que les manganites, ferrite ou chromite de lanthane. Cette étude montre également que la formation de groupements hydroxyles sur les oxydes de métaux de transition nécessite un moins grand apport d'énergie dans les cas du cobalt et du nickel que dans ceux du fer ou du manganèse. Ainsi, les liaisons métal-oxygène (M-O) formées dans le cas du cobalt et du nickel sont moins fortes donc demanderont moins d'énergie pour être brisées. Cela se traduit, pour une surtension donnée, par une densité de courant qui est plus élevée pour les énergies de liaison

M-OH les plus faibles, comme le montre la Figure 7. Il apparaît donc que la configuration électronique joue un rôle important dans les réactions électrochimiques mettant en jeu les espèces OH.

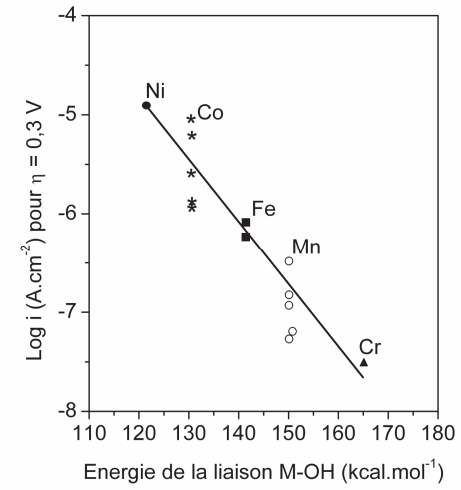


Figure 7 : densité de courant à surtension fixe correspondant au dégagement d'oxygène sur des pérovskites en fonction de la force de la liaison M-OH [46].

Bockris *et al.* [46] ont mis en évidence une relation entre les énergies de saut des OH^- qui diminuent avec l'augmentation du nombre d'électrons sur la couche *d* de chaque élément de transition. Matsumoto *et al.* [47] ont quant à eux déduit que l'activité catalytique en hydrolyse alcaline augmente quand la charge positive du métal de transition en site B augmente. Selon eux, une cobaltite ne possédant que des ions Co^{4+} posséderait la meilleure activité catalytique vis-à-vis de l'eau, mais une remarque intéressante est à noter : ils ne parlent de cette structure pérovskite idéale possédant du cobalt dans son état de valence 4+ qu'en tant que structure théorique car elle semble difficile à obtenir et n'est pas stable en environnement pérovskite. Ils en déduisent que la réaction est d'autant plus performante que le nombre d'électrons sur la couche *d* augmente. Ceci explique la réactivité élevée avec l'eau de Co^{3+} (d^6) par rapport Mn^{3+} (d^4) ou Fe^{3+} (d^5). Constatation confirmée par Hall *et al.* [48] qui montrent que l'augmentation de la cinétique de la réaction d'électrolyse de l'eau est liée à la stabilité des lacunes d'oxygène et à l'augmentation du nombre d'électrons sur la couche *d* des métaux de transition en site B.

A la vue de ces résultats, il apparaît donc que le cobalt soit l'élément de transition le plus adapté pour la dissociation de l'eau en raison de son activité catalytique et de sa faculté à former des lacunes d'oxygène en environnement pérovskite. Cette étude s'est donc focalisée sur les cobaltites. Leur rôle en tant qu'électrode a ainsi été étudié.

II.5 Les cobaltites désordonnées et lacunaires en tant qu'électrodes

Ce paragraphe présente les études réalisées avec des composés à structure pérovskite à base de cobalt comme matériaux d'électrode que ce soit en utilisation SOFC ou EVHT. Cette présentation va se diviser en deux parties, chacune s'intéressant à un type structural en particulier : la famille des matériaux à structure pérovskite classique puis celle des matériaux à structure pérovskite lacunaire en oxygène.

La conductivité électronique en température de certaines cobaltites désordonnées n'est plus à démontrer. Par exemple, le composé $LaCoO_3$ est couramment utilisé en SOFC pour ses propriétés de conduction électronique (σ = 840 $S.cm^{-1}$ à 500℃) [44,49,50,51,52]. Le point négatif princi pal de ce matériau est qu'il présente une faible disposition à former des lacunes d'oxygène avec la température. La formation de ces dernière suit une loi en $p(O_2)^{1/2}$ [53,54,55]. Ce constat risque d'être problématique lors de l'étape de dissociation de la molécule d'eau initiée par ces lacunes d'oxygène dans le cas d'un MPEC. La substitution du lanthane par le strontium est alors une solution envisageable permettant de modifier la conductivité électronique et la non-stœchiométrie en oxygène de ce composé [54,56,57]. La famille $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ présente des conductivités supérieures à 1000 $S.cm^{-1}$ à 900℃ [58,59]. Cette augmentation de la conducti vité et du taux de lacunes d'oxygène est expliquée par la présence de Co^{4+} liée à la substitution du lanthane par un élément de valence 2+.

Le composé $BaCoO_3$, comme tel, n'a pas été étudié en tant qu'électrode en raison de sa faible conductivité électronique (σ ~ 10 $S.cm^{-1}$ à 300℃) [60]. Des taux de substitution croissants du baryum par le lanthane dans la famille $La_xBa_{1-x}CoO_3$ conduisent à une augmentation systématique de la conductivité électronique jusqu'à atteindre 450 $S.cm^{-1}$ à 800℃ avec le composé $La_{0.8}Ba_{0.2}CoO_3$ [61]. La même constatation que pour $BaCoO_3$ s'applique à $SrCoO_3$ qui présente une faible conductivité électronique sans substitution (~10 $S.cm^{-1}$ à 900℃) [62,63] mais peut être utilisé une fois substitué par du strontium pour donner $Ba_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ comme électrode dans un système SOFC [64]. Néanmoins, une diminution de la conductivité totale de ce matériau est observée au-delà de 400℃ , attribuée à une diminution de la conductivité électronique (type petit polaron), en raison d'un ratio Co^{3+}/Co^{4+} qui n'est plus optimal pour favoriser le saut des électrons.

Différentes substitutions du strontium par des terres rares ont été étudiées [31]. Les composés de type $Sm_{1-x}Sr_xCoO_3$ présentent une conductivité supérieure à 300 $S.cm^{-1}$ à 650℃ comparé à $Dy_{1-x}Sr_xCoO_3$ qui, eux, n'excédent pas cette valeur à la même température. La conductivité des composés substitués au gadolinium a été mesurée à 600℃ entre 50 et 900 $S.cm^{-1}$ en fonction du taux de gadolinium [65,66]. Des tests sur les cobaltites $YCoO_3$ et $EuCoO_3$ ont montré une meilleure conductivité de la pérovskite à base d'europium (200 $S.cm^{-1}$ contre 10 $S.cm^{-1}$ à 600℃) [67]. Enfin, la substitution du strontium par le néodyme ou le praséodyme augmente considérablement la conductivité qui atteint 1000 $S.cm^{-1}$ à 500℃ pour les composés $Nd_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$, $Nd_{0.7}Sr_{0.3}CoO_3$, $Pr_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$ et $Pr_{0.7}Sr_{0.3}CoO_3$ [68].

A la vue de ces résultats, l'obtention de niveaux de conductivité électronique importants pour les cobaltites désordonnée semble donc aisé et ce moyennant les bonnes substitutions.

Une autre famille de cobaltites peut être considérée, les cobaltites à structure lacunaire ordonnée. En effet, comme cela a été mentionné précédemment, la présence de lacunes d'oxygène est un élément essentiel à la dissociation de l'eau par électrolyse à haute température.

Un atout majeur du matériau d'anode serait donc de conserver ces lacunes en grande proportion sans porter atteinte à la cohésion de la structure cristalline ni à la conductivité électronique. Une étude menée sur $Ba_{0.5}La_{0.5}CoO_3$ a montré qu'après synthèse sous air, il est possible d'organiser les lacunes anioniques par un traitement thermique sous argon et ainsi d'obtenir une structure lacunaire de type $LaBaCo_2O_{5+\delta}$ [69,70]. Le problème est qu'une utilisation sous air de ce composé détruit cet arrangement par rééquilibrage des lacunes par l'oxygène de l'air. Pour stabiliser cet arrangement des lacunes sans passer par un traitement thermique sous atmosphère dépourvue d'oxygène, il a été envisagé de substituer à 50% l'élément du site A par un atome de rayon ionique proche. La différence de taille entre le baryum et l'autre élément devant être suffisante pour permettre l'organisation et la stabilisation de la structure sans la modifier. A l'heure actuelle, beaucoup de ces composés sont formés en substituant le baryum par des terres rares [71]. En raison de leur forte conductivité sur toute la gamme de températures comprise entre 300 et 600℃ (> 100 $S.cm^{-1}$), les composés $GdBaCo_2O_{5+\delta}$ [72,73], $NdBaCo_2O_{5+\delta}$ [74], $SmBaCo_2O_{5+\delta}$ [75], $YBaCo_2O_{5+\delta}$ [76] et $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ [77] ont beaucoup été étudiés ces dernières années en tant que cathode SOFC. Des substitutions au sein même des différentes

terres rares commencent à être proposées comme par exemple avec la famille de composés conducteurs électroniques $Gd_{1-x}Pr_xBaCo_2O_5$ [78]. La conductivité électronique de ce matériau augmente de façon abrupte en dessous de 100℃ sous air et continue d'augmenter ensuite plus lentement avec la température. Cette variation brutale est classiquement observée dans le cas d'une transition isolant/conducteur métallique [79,80]. Au-delà d'une certaine température (en moyenne 400℃), la conductivité électronique commen ce à décroitre lentement. Aux vues des mesures, il semble que le comportement électrique de ces matériaux soit celui d'un semi-conducteur et non plus d'un métal (phénomène similaire à celui du petit polaron). A plus haute température, la décroissance de la conductivité se fait plus rapide due à la formation d'un taux plus important de lacunes d'oxygène et d'une réduction du ratio Co^{4+} sur Co^{3+} au détriment du nombre de porteurs de charges. Il reste néanmoins à noter que malgré cette diminution de la conductivité électronique, les valeurs observées dans la gamme de températures souhaitée restent tout à fait acceptables (> 100 $S.cm^{-1}$).

Actuellement, le développement de cathodes en fonctionnement PCFC commence à émerger au travers de plusieurs études réalisées entre 550 - 750℃ [81,82,83,84,85,86]. Il est important de noter que dans ces études, les cobaltites ne sont pas décrites comme des MPEC mais seulement comme des conducteurs électroniques. Néanmoins, les résultats les plus prometteurs ont été obtenus pour des températures de l'ordre de 700℃ pour lesquelle s il n'est plus raisonnable de parler de conduction protonique majoritaire. En effet, la majorité des électrolytes protoniques connus, fonctionnant sous eau, présente des prises de masse optimales dues à l'incorporation de protons dans leurs structure cristalline pour des températures avoisinant 350 - 450℃ [87,88,89]. Au- delà, la déshydratation, plus rapide que l'hydratation, conduit à privilégier une conduction anionique au dépend de la protonique.

Il est également intéressant de noter deux études concernant la réactivité entre des électrolytes protoniques et différentes pérovskites de métaux de transition [90,91]. Les premiers tests de réactivité concernaient les composés à structure pérovskite $LaMnO_3$, $LaFeO_3$, $LaCoO_3$ ou la phase La_2NiO_4 de structure Ruddlesden-Popper en présence d'un électrolyte de type $BaZrO_3$ connu pour être un conducteur protonique [90]. Ces études ont montré que la seule composition qui ne formait pas de phase secondaire avec l'électrolyte était celle à base de cobalt. Dans le cas d'un

électrolyte protonique à base de cérium, $SrCeO_3$, toutes ces pérovskites réagissent avec le matériau d'électrolyte pour former des phases secondaires de type $(La,Sr)_2CoO_4$ dans le cas de la pérovskite $LaCoO_3$.

II.6 Bilan

A la vue de ces résultats, il apparaît que les oxydes mixtes de cobalt, outre leur fort pouvoir catalytique vis-à-vis de la réaction de dissociation de l'eau lié au cobalt, font partie des oxydes les plus conducteurs électroniques et qu'ils peuvent également présenter une certaine proportion de lacunes d'oxygène. C'est donc sur ces matériaux que s'est focalisée cette étude. La basicité des composés sera apportée par le site A grâce à l'utilisation d'alcalino-terreux. Cependant, cette basicité sera modulée par des substitutions à 50% par le lanthane afin de limiter la réactivité de ces composés vis-à-vis des gaz acides et surtout vis-à-vis de la réaction d'hydrolyse.

Six matériaux à structure pérovskite classique ont été sélectionnés : $BaCoO_3$, $SrCoO_3$, $LaCoO_3$, $Ba_{0.5}La_{0.5}CoO_3$, $Sr_{0.5}La_{0.5}CoO_3$ et $Ba_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$.

L'intérêt des structures lacunaires ordonnées par rapport aux structures désordonnées est également appréhendée au travers des composés de type $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ (Ln = Ce, Gd, Nd, Sm, Pr, Y). Les compositions $YSrCo_2O_5$ et $Ca_2Co_2O_5$ seront également exploitées afin d'évaluer l'influence de la basicité du site A dans la famille des pérovskites ordonnées.

Enfin, un dernier composé présentant une structure hexagonale capable de modifier son taux d'oxygène de façon remarquable a été étudié. Malgré sa conductivité électronique plus faible que les cobaltites préalablement citées (~ 30 $S.cm^{-1}$ à 500℃ [92]) l'intérêt de la phase $YBaCo_4O_7$ et le raisonnement structural ayant permis de sélectionner ce composé sera expliqué par la suite.

Tous les matériaux sélectionnés sont représentés sur la Figure 8 et les abréviations utilisées par la suite sont reportées dans le Tableau 1.

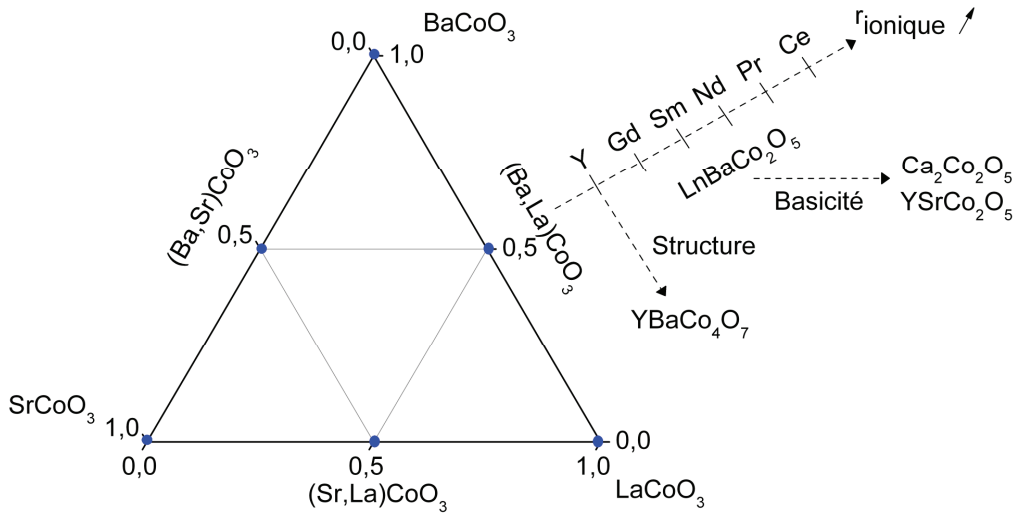


Figure 8 : représentation schématique des différentes familles de cobaltites étudiées,

Certaines compositions dont l'intérêt est apparu lors des différentes synthèses sont listées dans le Tableau 1 et seront exploitées au cours de cette étude structurale. En orange sont regroupés les matériaux à structure pérovskite classique, en vert les matériaux à structure pérovskite ordonnée, en bleu la phase $YBaCo_4O_7$ et en blanc les compositions dont l'intérêt est apparu lors de l'étude de la synthèse des cobaltites.

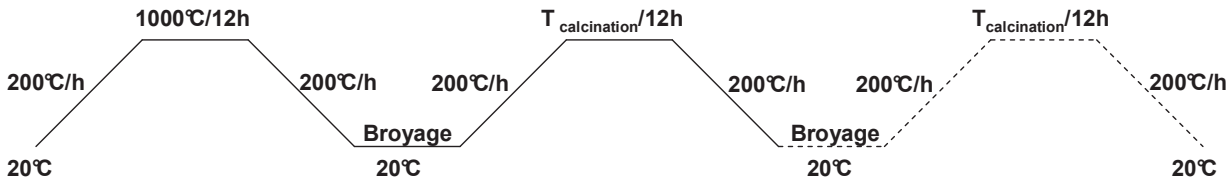
Tableau 1 : récapitulatif des abréviations des noms des composés utilisés pour la suite.

Composition	Référence	Composition	Référence
$BaCoO_{3-\delta}$	BCo	$YBaCo_2O_{5+\delta}$	YBCo
$SrCoO_{3-\delta}$	SCo	$GdBaCo_2O_{5+\delta}$	GBCo
$Ba_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$	BSCo5050	$SmBaCo_2O_{5+\delta}$	SBCo
$Ba_{0.5}La_{0.5}CoO_{3-\delta}$	BLCo5050	$NdBaCo_2O_{5+\delta}$	NBCo
$Sr_{0.5}La_{0.5}CoO_{3-\delta}$	SLCo5050	$PrBaCo_2O_{5+\delta}$	PBCo
$LaCoO_{3-\delta}$	LCo	$CeBaCo_2O_{5+\delta}$	CBCo
$Sr_6Co_5O_{15}$	SCo6515	$YSrCo_2O_{5+\delta}$	YSCo
$Ca_3Co_2O_6$	CaCo326	$Ca_2Co_2O_{5+\delta}$	CaCo225
$Ca_3Co_4O_9$	CaCo349	$YBaCo_4O_7$	YBCo1147

III Synthèses et caractérisations structurales

Les matériaux d'anodes sélectionnés ont tous été synthétisés par voie solide classique.

Les précurseurs oxydes (Ln_2O_3 ou Co_3O_4) ou carbonates ($(Sr,Ba,Ca)CO_3$), préalablement pesés dans les proportions stœchiométriques, sont broyés et mélangés manuellement en présence d'acétone. La poudre ainsi obtenue est traitée thermiquement une première fois à 1000℃ pendant 12 h dans le but d'éliminer une grande partie des carbonates et d'initialiser les réactions mises en jeu. Cette poudre est ensuite homogénéisée par broyage manuel dans un mortier afin de renouveler les interfaces et de disperser les éventuelles inhomogénéités puis subit une nouvelle fois un ou plusieurs cycles à haute température par palier de 12h (avec broyage intermédiaire entre chaque étape de calcination) pour former la phase souhaitée. Dans ce manuscrit, seule la température de calcination nécessaire à l'obtention de la phase sera mentionnée. Le traitement suivi pour la synthèse des poudres est le suivant :



Après chaque traitement thermique, les poudres ont été caractérisées d'un point de vue structural par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre sur poudre Brucker « D8 Advance » en géométrie Bragg-Brentano (θ-2θ). Les rayons X sont produits à l'aide d'une anticathode de cuivre. Un filtre de nickel est placé en amont du détecteur afin d'éliminer la radiation K_β du cuivre. Les diffractogrammes ont été collectés à température ambiante par pas de 0,02° dans la gamme angulaire 5° - 110°. Afin de conclure sur la pureté des poudres analysées, chaque diffractogramme a été affiné par la méthode Rietveld à l'aide du logiciel Fullprof Suite [93].

III.1 Synthèse des matériaux à structure pérovskite classique $ACoO_3$

III.1.1$BaCoO_3$

En EVHT, la demi-réaction de dissociation de l'eau nécessite la présence de lacunes d'oxygène. Le composé $BaCoO_{3-\delta}$ possède une structure hexagonale qui présente la faculté de changer d'empilement en fonction du taux d'oxygène (et donc de la température). Negas *et al.* [94] ont ainsi montré que, sous air, la température avait une influence sur la forme de la structure dans ce type de composés, Pour T < 890℃, la forme 2H est obtenue alors que pour 890℃ < T < 925℃, la forme 12H peut être synthétisée. Pour des températures supérieures il semblerait qu'une phase orthorhombique devienne prédominante, de structure proche de celle du composé $BaCoO_{2.07}$. Il est nécessaire également de souligner que la transformation structurale 12H en 2H est très lente [94] et que par conséquent l'obtention pure de cette dernière est assez difficile. Selon Zanne *et al.* [60] il existerait, en plus de la phase 2H qui correspondrait au domaine de stœchiométrie $2,85<3-\delta<3,0$, une phase 7H ($2,52<3-\delta<2,575$), la phase 12H ($2,43<3-\delta<2,49$) mais aussi une phase 15H ($2,10<3-\delta<2,23$). Au delà de $\delta=0,9$, une phase orthorhombique serait formée, ce qui est cohérent avec les travaux de Negas *et al.*. A l'époque de cette publication, seules les structures des phases 2H et $BaCoO_2$ étaient connues. Plus tard, de nombreux travaux ont permis de confirmer l'existence de 3 types structuraux : les structures 2H [95], 5H [96] et 12H [97]. Il semble effectivement que l'obtention de ces différents types de structure hexagonale dépende du taux d'oxygène dans la formulation $BaCoO_{3-\delta}$ mais aussi de la température de traitement des composés.

La structure 5H correspond en fait à la composition intermédiaire $BaCoO_{2.8}$ et a été obtenue initialement par traitement thermique à 1000℃ pendant 20 jours sous air, avec des broyages intermédiaires [98]. Elle a pu également être obtenue par trempe d'un échantillon traité à 950℃ sous air pen dant 5 jours puis ayant subi une trempe sous air à la température ambiante [99].

La modification structurale 2H → 5H a pour conséquence l'introduction de couches cubiques *c* qui s'accompagnent d'une formation de lacunes d'oxygène et impose l'arrangement structural de la phase hexagonale. La structure 12H correspond au domaine de stœchiométrie le plus lacunaire avec un taux d'oxygène compris entre 2,43 et 2,49 donc la plus intéressante pour la dissociation de l'eau. La formulation $BaCoO_{2.6}$, la plus sous-stœchiométrique en oxygène de structure

connue, correspond à la forme 12H. Pour l'obtenir il est nécessaire de traiter $BaCoO_3$ sous air à haute température (minimum 850℃ suivi d'une trempe [100]) ou sous atmosphère contrôlée [60]. Une étude récente montre la présence d'un défaut de baryum dans la phase 12H correspondant à la composition $Ba_{0.9}CoO_{2.6}$. Le composé est obtenu par traitement sous air à 950℃ pendant 120h suivi d'un second traitement à 600℃ pendant 12h sous 12 MPa d'oxygène [101]. La difficulté d'obtention de la phase 12H et son instabilité dans la gamme de températures de fonctionnement des systèmes EVHT n'ont pas permis d'étudier ce polytype durant cette étude. Ainsi, l'utilisation du composé BCo en tant qu'anode n'a pu être réalisée qu'en s'intéressant à la structure 2H.

Des essais de calcination à différentes températures sous air ont été entrepris durant cette étude pour tenter de déterminer la température minimum d'obtention de la phase souhaitée. A 1000℃/12h la phase BCo se présente sous la forme d'un mélange des structures 2H et 12H (Figure 9). En augmentant de 100℃ la température du traitement thermique, la phase 12H laisse place à la forme 5H du composé (Figure 9). A 1200℃, la phase 12H n'est plus visible et la proportion de 5H augmente (Figure 9).

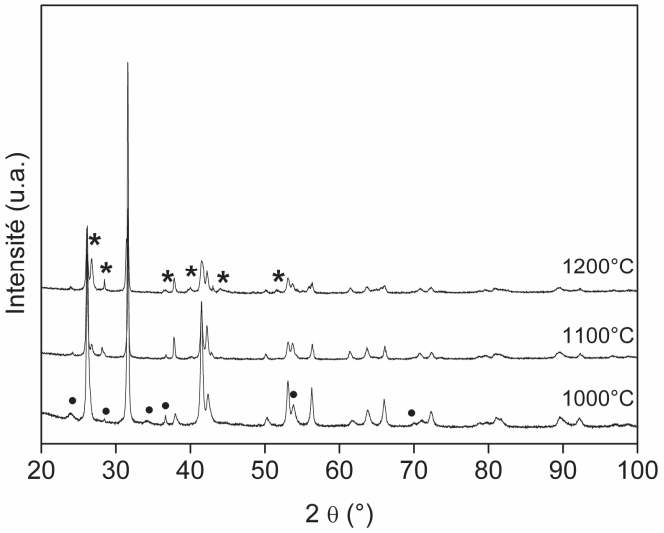


Figure 9 : diffractogramme de DRX sur poudre du composé BCo traité sous air à 1000℃, 1100℃ et 1200℃/12h. Les pics supplémentaires de la phase 2H (majoritaire) sont maqués et correspondent aux polytypes 5H (étoiles) et 12H (ronds).

La métastabilité de la phase 12H est bien observée puisque que des résidus de ce polytype sont encore observés après redescente en température en raison d'une cinétique transition très lente [94]. A haute température, BCo s'organise préférentiellement sous une structure hexagonale de type 5H comme rapporté par

[96]. La présence de pics caractéristiques des phases 5H et 12H sur les diagrammes de la Figure 9 est probablement due à une redescente à température ambiante trop rapide.

Un affinement de la phase a été entrepris sur la poudre obtenue après traitement à 1100℃ en considérant la phase 2H comm e phase principale et la phase 12H comme phase secondaire. Le manque d'information sur les pics caractéristiques du polytype 12H n'a pas permis son affinement selon la méthode Rietveld contrairement au polytype 2H (Figure 10).

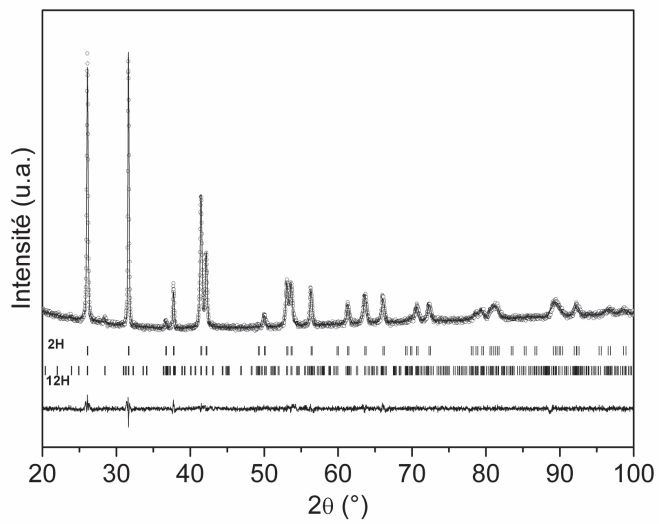


Figure 10 : résultat de l'affinement selon la méthode Rietveld pour la phase 2H (symétrie $P6_3/mmc$) et selon la méthode LeBail pour la phase 12H (symétrie $P6_3/mmc$) du diffractogramme de DRX sur poudre de BCo après synthèse à 1100℃/12h sous air.

Le résultat de l'affinement de structure par la méthode Rietveld dans le groupe d'espace $P6_3/mmc$ a permis de remonter à des paramètres de maille a = b = 5,6521(2) Å et c = 4,7664(1) Å (R_{Bragg} = 5,64% et χ^2 = 1,34). Ces valeurs sont en accord avec celles obtenues par Varela *et al.* [102].

Quelle que soit la température utilisée pour obtenir la phase, un traitement thermique doit donc être effectué afin de stabiliser la structure 2H qui est la structure stable dans les conditions d'utilisation sélectionnées pour l'application visée. Il est également important de souligner que ces variations d'empilement dans la symétrie hexagonale s'accompagnent d'une variation très importante du paramètre c. Il varie de 4,76 Å pour la maille 2H [102], à 11,97 Å pour la maille 5H [98] pour finir à 28,46 Å pour la maille 12H [97]. Il est fort probable que cette variation importante du paramètre c engendrera des contraintes mécaniques qui fragiliseront mécaniquement l'anode lors de sa mise en forme.

Quelque soit la structure de départ, les températures de fonctionnement de ce type de cellule vont conduire le matériau à adopter avec le temps la structure 2H. Cette structure a été présentée comme celle possédant le moins de lacunes d'oxygène mais servira de référence pour la suite de l'étude.

III.1.2 $SrCoO_3$

Cette composition n'est pas synthétisable sous air comme l'indiquent Harrison *et al.* [103] qui ont montré qu'à basse température la phase cubique $SrCoO_{3-\delta}$ devenait instable et formait un mélange composé de Co_3O_4 et de $Sr_6Co_5O_{15}$ (SrCo6515). Un traitement thermique sous air suivi d'une trempe permet en fait de stabiliser le composé orthorhombique $SrCoO_{2.5}$ (ou $Sr_2Co_2O_5$) [104]. Pour obtenir SCo il est nécessaire de stabiliser la phase avec un cycle sous pression d'oxygène pour que le cobalt soit dans son état de valence +IV. La forme « haute température » (obtenue par trempe de SCo à haute température) est une pérovskite lacunaire en oxygène ordonnée de formulation $Sr_2Co_2O_5$ [105].

Le composé SrCo6515 est décrit comme une phase hexagonale de type 2H. Dans cette formulation, le cobalt possède une valence moyenne de 3,6 soit un mélange de Co^{3+} et de Co^{4+}, qui peut être un atout pour permettre la conduction électronique. Ainsi, pour étudier plus en détail ses propriétés, il a été décidé de synthétiser SrCo6515 par voie solide. Pour obtenir la phase pure, le mélange de précurseurs a été sous air à 900℃ pendant 72h comm e préconisé par Iwasaki *et al.* [106]. Dans la littérature, SrCo6515 est décrit comme un matériau dont la structure est similaire au composé $Ba_6Ni_5O_{15}$ [103,107]. Selon Iwazaki *et al.* [106], ce composé cristallise selon une structure de groupe d'espace R32 et présente des lacunes d'oxygène en accord avec leurs ATG. Une seconde étude sur ce même composé, synthétisé cette fois sous forme de monocristaux décrit la structure de SrCo6515 comme incommensurable de groupe d'espace moyen R-3c avec également des lacunes d'oxygène et un désordre localisé sur les oxygènes 3A et 3B [108].

La comparaison des affinements de structure réalisés dans cette étude avec ceux réalisés par Iwasaki *et al.* [106] et Li *et al.* [108] ont montré que l'affinement structural réalisé lors de cette étude s'accorde mieux avec celui d'Iwasaki (Figure 11).

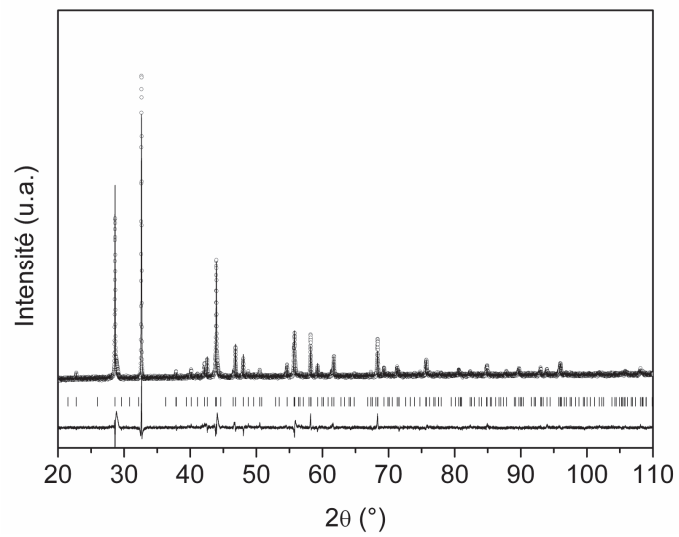


Figure 11 : résultat de l'affinement selon la méthode Rietveld du diffractogramme de DRX sur poudre de SrCo6515 selon le groupe d'espace R32 après synthèse à 900℃/72h sous air.

Les paramètres obtenus après affinement selon le groupe d'espace R32 sont : a = b = 9,4995(7) Å et c = 12,3828(9) Å (R_{Bragg} = 21,3% et χ^2 = 3,67). Ces paramètres sont proches des valeurs obtenus par Iwasaki *et al.* (a = b = 9,4988(3) Å et c = 12,3772(3) Å). Néanmoins, les facteurs de fiabilité sont un peu élevés. Ils sont la conséquence des épaulements observés sur les pieds de pics à 28,9°, 44,3° et 46,8°. L'origine de ce désordre structural pourrait être dû à un doublement de la maille selon l'axe c comme illustré par l'apparition de spots supplémentaires en microscopie électronique par Sun *et al.* [108]. Néanmoins, ils n'ont pas poussé plus en avant la détermination de l'origine de ces spots qui seraient associés au désordre dans le cristal et par conséquent à un élargissement des pics de DRX. Un premier affinement selon la méthode LeBail confirme bien l'emplacement des pics caractéristiques de la maille doublée selon c dans ces pieds de pics mais une étude plus poussée serait nécessaire pour confirmer cette théorie.

III.1.3 $LaCoO_3$

Cette composition possède une faible disposition à former des lacunes à haute température. Ce point peut être problématique pour une électrode à eau. Néanmoins, l'étude de cette phase permettra d'obtenir un composé de référence non substitué ne contenant que du Co^{3+}.

La Figure 12 présente le diffractogramme de DRX sur poudre de LCo obtenu pur, après traitement à 1200℃ pendant 12h.

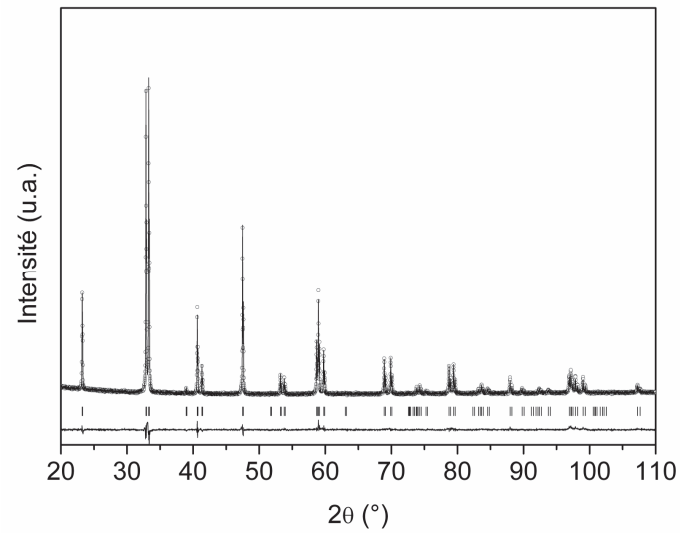


Figure 12 : résultat de l'affinement Rietveld selon la symétrie *R-3c* du diagramme de DRX sur poudre de LCo après synthèse à 1200℃/12h sous air.

Cette phase cristallise selon la symétrie rhomboédrique de groupe d'espace R-3c de paramètres de maille a = b = 5,4451(1) Å et c = 13,0960(2) Å (R_{Bragg} = 5,74% et χ^2 = 2,70), et ce en accord avec la littérature [109].

III.1.4 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$

La substitution par le strontium du composé $BaCoO_3$ (pérovskite hexagonale 2H à température ambiante) provoque une distorsion des octaèdres CoO_6 liée au rayon ionique plus petit de cet élément comparé à celui de Ba^{2+} [110]. Contrairement à BCo, BSCo5050 ne devrait pas voir sa structure se déformer avec la température [111].

Après différents essais de calcination, le composé BSCo5050 a été obtenu pur après un traitement thermique à 1100℃ pendant 12h sous air. En accord avec la littérature, le composé cristallise selon la structure hexagonale $P6_3/mmc$ [112]. Un désordre local a pu être mis en évidence révélé par un élargissement de certains pieds de pics (46,04° et 77,02°) grâce à un affinem ent selon la méthode Rietveld. Ainsi, un premier essai selon le groupe d'espace $P6_3/mmc$ a révélé un B_{iso} pour le cobalt anormalement élevé (B = 8,014(7) avec R_{Bragg} = 15,1% et χ^2 = 3,21). D'un affinement anisotropique de B a résulté de meilleurs facteurs de fiabilité (R_{Bragg} = 8,45% et χ^2 = 2,35). Cela nous a permis de conclure que la position atomique du cobalt en position de Wyckoff 2a (0 0 0) dans la structure hexagonale 2H n'était pas adaptée dans ce cas. En sortant le cobalt de son site pour le placer en site 4e (0 0

~0,1) avec un taux d'occupation diminuée de moitié, les facteurs de fiabilité ont atteint des valeurs plus correctes (Figure 13).

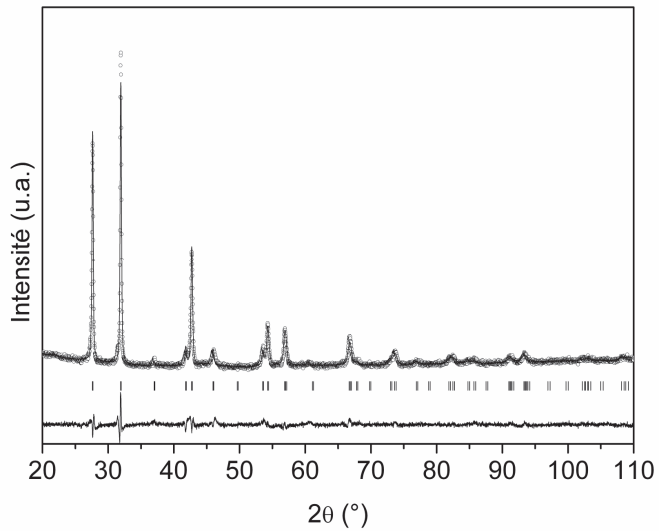


Figure 13 : résultat de l'affinement Le Bail selon la symétrie $P6_3/mmc$ du diagramme de DRX sur poudre de BSCo5050 après synthèse à 1100℃/12h sous air.

Malgré l'importance du bruit de fond, l'affinement a permis de déterminer les paramètres de maille suivants : a = b = 5,605(1) Å et c = 4,3202(9) Å en accord avec les données obtenues par de la Calle *et al*. [113].

III.1.5 $Sr_{0.5}La_{0.5}CoO_3$

Une synthèse à 1100℃ pendant 12h a permis d'obtenir le composé SLCo5050 pur. Néanmoins, il a été difficile de trancher entre deux symétries car il est décrit parfois comme présentant une structure cubique [114], parfois comme présentant une structure rhomboédrique [115,116]. Chacune des symétries a été testée afin de déterminer celle qui aurait été la plus proche du diagramme obtenu. Néanmoins, comme le montrent la Figure 14 et la Figure 15 peu d'éléments de réponse permettent de trancher entre la symétrie cubique et la symétrie rhomboédrique. La différence entre le diagramme obtenu et celui calculé par le logiciel Fullprof est néanmoins plus faible pour le composé à structure de symétrie rhomboédrique (R_{Bragg} = 7,21% et χ^2 = 3,12 pour la géométrie cubique et R_{Bragg} = 5,72% et χ^2 = 2,91 pour la géométrie rhomboédrique). Des études par diffraction des neutrons [115] confirment la symétrie rhomboédrique de SLCo5050.

De plus, un traitement thermique de la poudre à plus haute température (1350℃) avec un pallier de 48h a été réalisé dans l'optique d'améliorer sa cristallinité. A l'issue de ce traitement thermique un pic de diffraction a pu être

détecté à 38,9°, seul indice pouvant valider claire ment et définitivement la symétrie rhomboédrique.

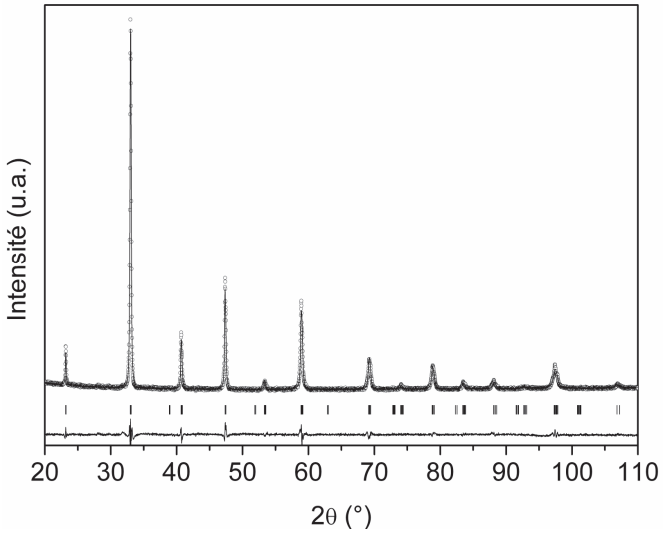


Figure 14 : résultat de l'affinement Rietveld selon la symétrie R-3c du diagramme de DRX sur poudre de SLCo5050 après synthèse à 1100℃/12h sous air.

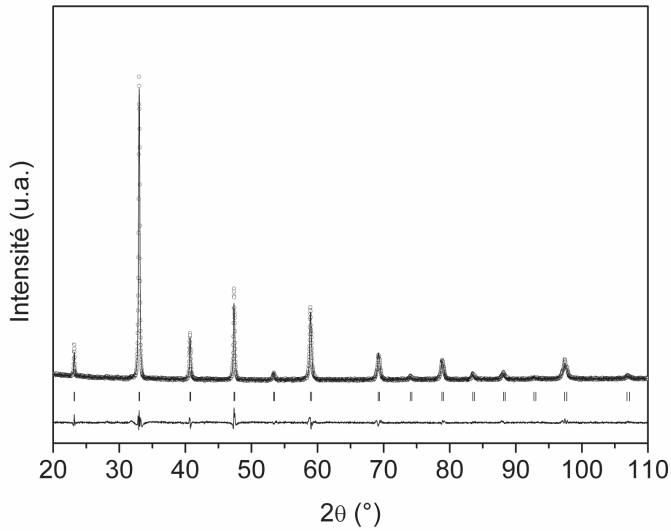


Figure 15 : résultat de l'affinement Rietveld selon la symétrie Pm-3m du diagramme de DRX sur poudre de SLCo5050 après synthèse à 1100℃/12h sous air.

Les paramètres de maille obtenus après affinement sont : a = b = 5,4300(5) Å et c = 13,272(2) Å. Ces paramètres sont un peu supérieurs à ceux obtenus par Kim *et al.* (a = b = 5,41795(2) Å et c = 13,25965(7) Å) [115] mais voisins.

III.1.6 $Ba_{0.5}La_{0.5}CoO_3$

Le composé BLCo5050 a été synthétisé avec un traitement thermique final à 1200℃ pendant 12h. Ce composé cristallise selon la symétrie cubique Pm-3m en accord avec les données de la littérature [117,118]. Le résultat de l'affinement Rietveld du diagramme obtenu à partir de la poudre calcinée est présenté Figure 16.

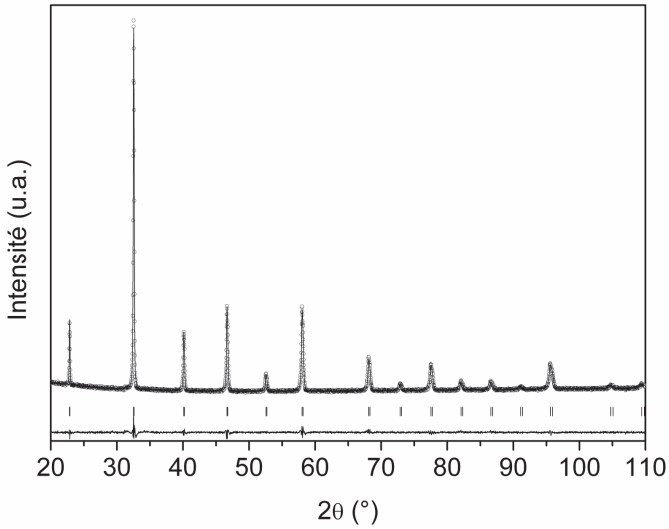


Figure 16 : résultat de l'affinement Rietveld selon la symétrie Pm-3m du diagramme de DRX sur poudre de BLCo5050 après synthèse à 1200℃/12h sous air.

Les paramètres de maille obtenus lors de cette étude (a = 3,8904(1) Å, R_{Bragg} = 5,74% χ^2 = 2,70) s'avèrent sensiblement différents de ceux obtenus par Rautama *et al.* (a = 3,8863(1) Å) [70]. Cette différence peut s'expliquer par une variation du taux d'oxygène entre les deux échantillons. Une stabilisation sous oxygène ayant été réalisée dans les travaux précédemment cités et pas dans cette étude.

III.2 Synthèse des matériaux à structure pérovskite lacunaire

Dans ce paragraphe nous allons nous intéresser aux composés à structure lacunaire ordonnée de formule $LnBaCo_2O_{5+\delta}$. Dans ce type de composés les lacunes d'oxygène sont localisées au niveau des couches de Ln^{3+} formant ainsi des tunnels hexagonaux suivant l'axe *a*. L'effet sur la structure est tel qu'elle devient très flexible et peut ainsi présenter une variation de son taux d'oxygène qui dépendra de la taille de Ln^{3+} et des conditions de synthèse (température/atmosphère). L'intérêt de pouvoir contrôler ce taux de lacunes est le point le plus intéressant de ces structures qui a dirigé l'étude de ces phases.

III.2.1 $CeBaCo_2O_5$

Malgré l'absence de références bibliographiques sur ce composé, il a été tenté de le synthétiser. Malgré une série de traitements à plusieurs températures, CBCo n'a pas été obtenu pur. Comme le montre la Figure 17, après un traitement à

1100℃ pendant 2x12h il s'agit d'un mélange entre le composé pérovskite $BaCeO_3$ (ronds) et des précurseurs CeO_2 (triangles) et Co_3O_4 (carrés).

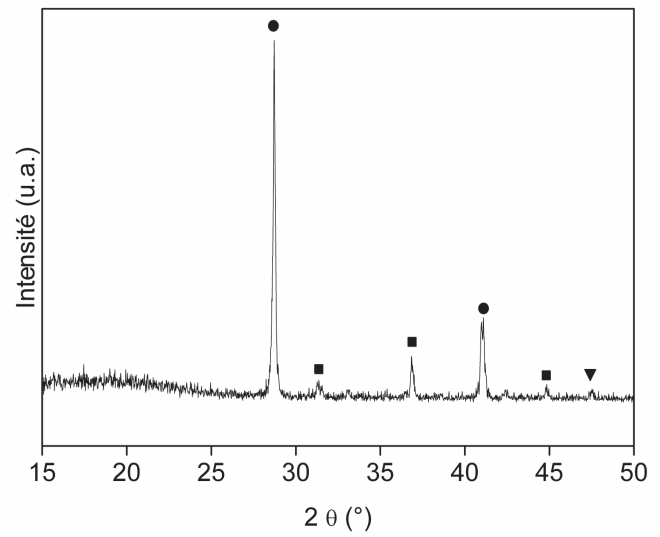


Figure 17 : diffractogrammes de DRX sur poudre du composé CBCo calciné à 1100℃/24h.

Le cérium et le cobalt ne semblent pas compatibles et ne forment pas de phase unique à structure pérovskite ordonnée ensemble en présence de baryum. Cette composition n'a donc pas été étudiée plus en avant.

III.2.2 $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ (Ln = Gd, Nd, Sm, Pr)

Dans la littérature, ce type de composés est synthétisé par voie solide avec différentes températures de calcination et broyages intermédiaires. La structure de ces composés dépend fortement de leur stœchiométrie en oxygène [119,120]. Une synthèse sous air entraine un doublement de la maille orthorhombique Pmmm selon l'axe b (ap*2ap*2ap). Un taux de lacunes d'oxygène plus important (synthèse sous Ar) permet d'obtenir également une structure ordonnée orthorhombique Pmmm mais cette fois-ci sans dédoublement du paramètre b.

Tous ces composés ont été obtenus purs sous air après un traitement à 1100℃ pendant 2x12h et cristallisent selon une symétrie orthorhombique Pmmm. Les résultats des affinements sont présentés Figure 18 (GBCo), Figure 19 (NBCo), Figure 20 (SBCo) et Figure 21 (PBCo).

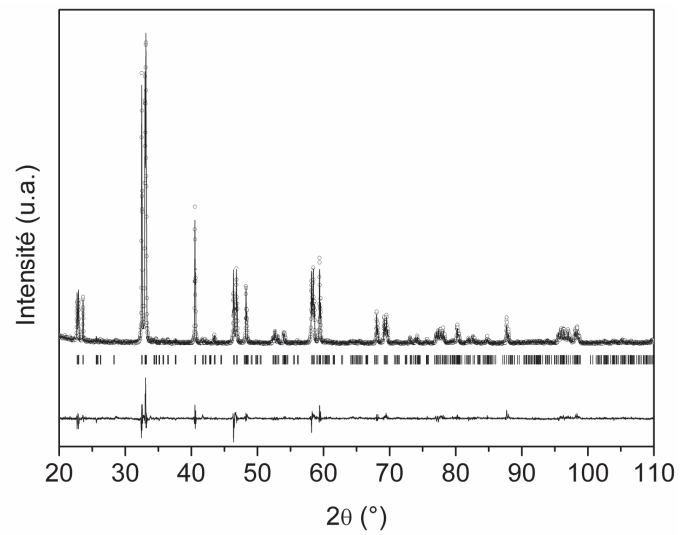


Figure 18 : résultat de l'affinement Rietveld selon la symétrie Pmmm du diagramme de DRX sur poudre de GBCo après synthèse à 1100℃/24h sous air .

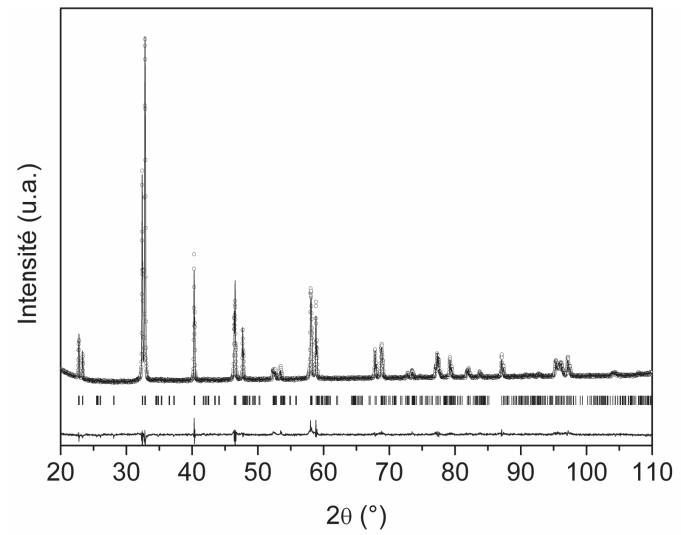


Figure 19 : résultat de l'affinement Rietveld selon la symétrie Pmmm du diagramme de DRX sur poudre de NBCo après synthèse à 1100℃/24h sous air .

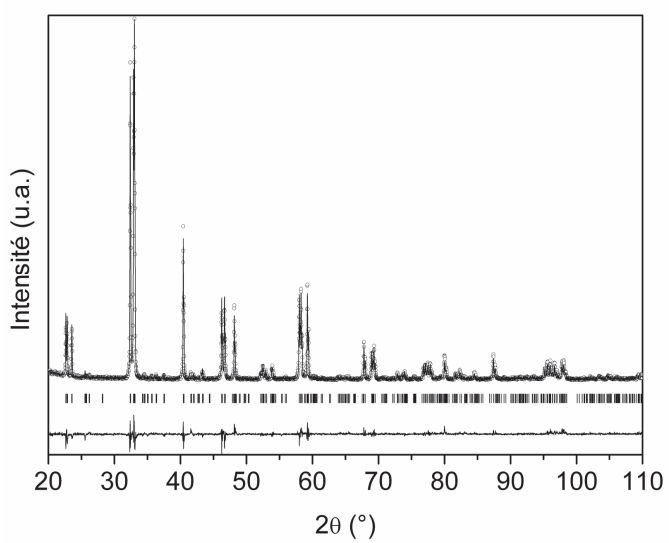


Figure 20 : résultat de l'affinement Rietveld selon la symétrie Pmmm du diagramme de DRX sur poudre de SBCo après synthèse à 1100℃/24h sous air .

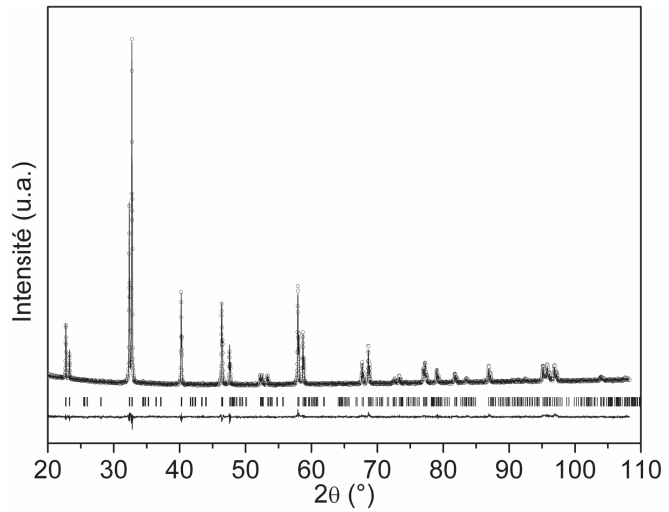


Figure 21 : résultat de l'affinement Rietveld selon la symétrie Pmmm du diagramme de DRX sur poudre de PBCo après synthèse à 1100℃/24h sous air .

Les paramètres de mailles obtenus après affinement selon la méthode Rietveld pour chaque composé sont listés dans le Tableau 2.

Tableau 2 : récapitulatif des résultats d'affinement par la méthode Rietveld de la structure des composés LnBaCo2O5 avec Ln = Gd, Nd Sm et Pr.

	GBCo		NBCo		SBCo		PBCo	
Groupe d'espace	Pmmm		Pmmm		Pmmm		Pmmm	
a (Å)	3,8781(1)		3,9102(2)		3,8890(1)		3,9129(1)	
b (Å)	7,8258(3)		7,7993(4)		7,8475(2)		7,8196(2)	
c (Å)	7,5355(2)		7,6211(3)		7,5525(2)		7,6379(1)	
V ($Å^3$)	228,70(1)		232,42(2)		230,49(1)		233,76(1)	
Positions atomiques	Ba	x=1/2 y=0,249(1) z=0	Ba	x=1/2 y=0,252(2) z=0	Ba	x=1/2 y=0,2479(7) z=0	Ba	x=1/2 y=0,251(2) z=0
	Gd	x=1/2 y=0,265(1) z=1/2	Nd	x=1/2 y=0,250(2) z=1/2	Sm	x=1/2 y=0,2679(5) z=1/2	Pr	x=1/2 y=0,251(2) z=1/2
	Co1	x=0 y=0 z=0,254(4)	Co1	x=0 y=0 z=0,254(6)	Co1	x=0 y=0 z=0,255(2)	Co1	x=0 y=0 z=0,253(4)
	Co2	x=0 y=1/2 z=0,248(4)	Co2	x=0 y=1/2 z=0,245(5)	Co2	x=0 y=1/2 z=0,249(2)	Co2	x=0 y=1/2 z=0,246(4)
	O1a	x=0 y=0 z=0	O1a	x=0 y=0 z=0	O1a	x=0 y=0 z=0	O1a	x=0 y=0 z=0
	O1b	x=0 y=1 z=0	O1b	x=0 y=1 z=0	O1b	x=0 y=1 z=0	O1b	x=0 y=1 z=0
	O2a	x=0 y=0 z=1/2	O2a	x=0 y=0 z=1/2	O2a	x=0 y=0 z=1/2	O2a	x=0 y=0 z=1/2
	O2b	x=0 y=1/2 z=1/2	O2b	x=0 y=1/2 z=1/2	O2b	x=0 y=1/2 z=1/2	O2b	x=0 y=1/2 z=1/2
	O3a	x=1/2 y=0 z=0,308(5)	O3a	x=1/2 y=0 z=0,26(1)	O3a	x=1/2 y=0 z=0,327(6)	O3a	x=1/2 y=0 z=0,27(1)
	O3b	x=1/2 y=1/2 z=0,25(1)	O3b	x=1/2 y=1/2 z=0,24(1)	O3b	x=1/2 y=1/2 z=0,258(9)	O3b	x=1/2 y=1/2 z=0,24(1)
	O3c	x=0 y=0,212(3) z=0,297(3)	O3c	x=0 y=0,233(9) z=0,302(4)	O3c	x=0 y=0,240(4) z=0,279(5)	O3c	x=0 y=0,271(5) z=0,300(5)
R_{Bragg}	5,47		10,9		8,58		6,78	
χ^2	2,91		3,47		1,89		1,75	

Ces valeurs sont proches de celles obtenues par Maignan *et al.* dans le cas du doublement des paramètres b [71].

III.2.3 $YBaCo_2O_{5+\delta}$

Les structures de type $LnBaCo_2O_{5+\delta}$, de par leur faculté à accommoder leur taux d'oxygène dans les couches LnO_δ, peuvent présenter plusieurs types de superstructures. Dans le cas de YBCo synthétisé sous O_2 (δ = 0,5), en fonction de la vitesse de redescente en température, il est possible de former soit la phase quadratique de paramètres ap*ap*2ap (**Q112**) soit la phase orthorhombique de paramètres ap*ap*2ap (**O112**). Un traitement thermique de la phase quadratique Q112 a plus basse température sous argon permet de vider l'oxygène des couches Y(O) pour conduire à l'obtention du composé δ = 0 de même symétrie que la phase Q112 [121,122,123,124]. Un traitement sous air des précurseurs à 1100℃ pendant 2x12h ne permet pas l'obtention des phases O112 ou Q112 comme le montre la Figure 22. Les pics non indexés après affinement selon la symétrie Q112 sont marqués par des étoiles.

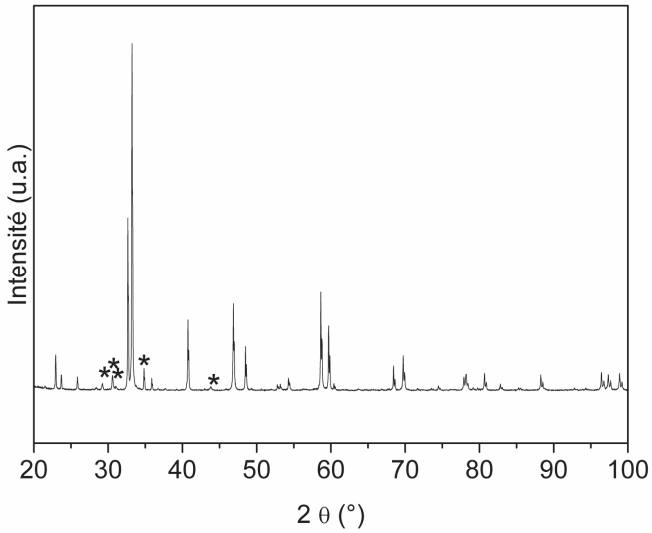


Figure 22 : diffractogramme de DRX sur poudre du composé YBCo synthétisé par voie solide à 1100℃/24h sous air. Les * marquent les pics non in dexés par la symétrie quadratique.

L'utilisation d'une maille plus grande de symétrie quadratique de paramètres de maille 3√2ap*3√2ap*2ap (**Q332**) a permis d'indexer tous les pics obtenus [125]. La **Figure 23** montre le résultat issu de l'affinement selon la symétrie quadratique 332 de groupe d'espace P4/nmm.

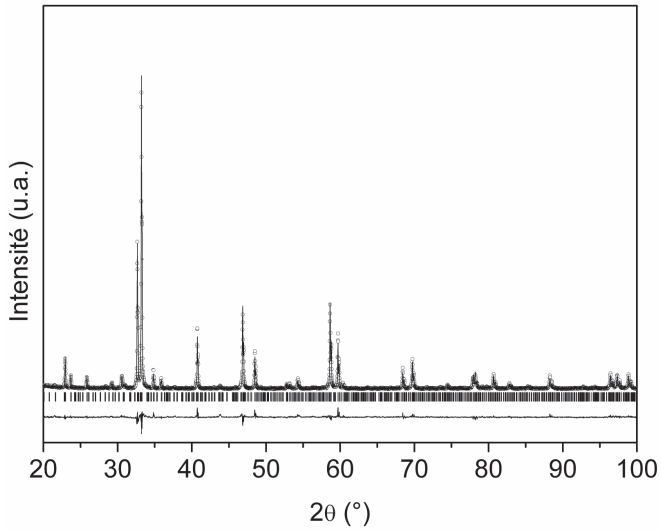


Figure 23 : résultat de l'affinement Rietveld selon la symétrie P4/nmm du diagramme de DRX sur poudre de YBCo après synthèse à 1100℃/24h sous air .

Une bon accord entre le diagramme calculé et celui mesuré confirme le choix de cette symétrie dont les paramètres affinés sont a = b = 16,4383(6) Å et c = 7,5029(3) Å (R_{Bragg} = 5,92% χ^2 = 1,82) en accord avec la littérature [121,125]. Les positions atomiques affinées sont listées dans le Tableau 3.

Tableau 3 : positions atomiques de YBCo de symétrie quadratique P4/nmm affinées par la méthode Rietveld.

Ba1	x=3/4 y=1/4 z=0	Y1	x=3/4 y=1/4 z=1/2	Co1	x=1/4 y=-0,085(5) z=0,26(1)	Co4	x=-0,085(3) y=-0,085(3) z=0,25(1)
Ba2	x=1/4 y=-0,585(1) z=0,001(5)	Y2	x=0,593(1) y=0,593(1) z=1/2	Co2	x=1/4 y=-0,422(5) z=-0,24(1)	Co5	x=1/4 y=1/4 z=0,24(2)
Ba3	x=0,5817(9) y=-0,5817(9) z=0	Y3	x=1/4 y=-0,577(1) z=0,506(6)	Co3	x=-0,084(3) y=-0,084(3) z=-0,26(1)	Co6	x=1/4 y=1/4 z=-0,25(2)
O1	x=1/4 y=-0,42(1) z=0,00(6)	O4	x=0,00(1) y=-0,653(9) z=0,29(3)	O7	x=0,00(1) y=0,00(1) z=-0,30(3)	O10	x=1/4 y=-0,45(1) z=0,50(8)
O2	x=-0,095(6) y=-0,095(6) z=0,01(6)	O5	x=-0,50(1) y=-0,678(9) z=-0,33(3)	O8	x=-0,16(1) y=-0,16(1) z=-0,30(4)	O11	x=3/4 y=3/4 z=1/2
O3	x=1/4 y=1/4 z=-0,02(6)	O6	x=-0,16(1) y=0,82(1) z=0,26(1)	O9	x=-0,14(1) y=-0,14(1) z=0,33(4)		

III.2.4 $SrYCo_2O_{5+\delta}$

Le baryum a été choisi dans cette étude de part sa basicité élevée. Néanmoins, qui dit forte basicité sous entend réactivité plus élevée vis-à-vis de l'eau et des gaz acides. Pour limiter cette réactivité tout en essayant de garder la structure pérovskite lacunaire/ordonnée, le strontium a été choisi comme élément substitutif du baryum. Pour obtenir la structure lacunaire ordonnée, il est nécessaire que le second cation du site A possède un rayon ionique proche de celui du strontium tout en permettant que les deux cations puissent se différencier au niveau des sites cristallographiques. Le choix du second élément à substituer au strontium s'est donc porté sur l'yttrium puisque les autres terres-rares ne forment que des pérovskites avec le strontium [126,127,128]. Selon ces auteurs, la phase $Sr_xY_{1-x}CoO_{3-\delta}$ existerait sous la forme d'une superstructure quadratique pour x > 0,65.

Des essais de synthèse sous air de YSrCo n'ont pas permis obtenir la phase escomptée. Un mélange de précurseurs et d'une pérovskite de type $(Sr,Y)CoO_3$ est obtenu comme présenté sur le diagramme de diffraction des rayons X sur poudre du composé traité 24h à 1100℃ (Figure 24).

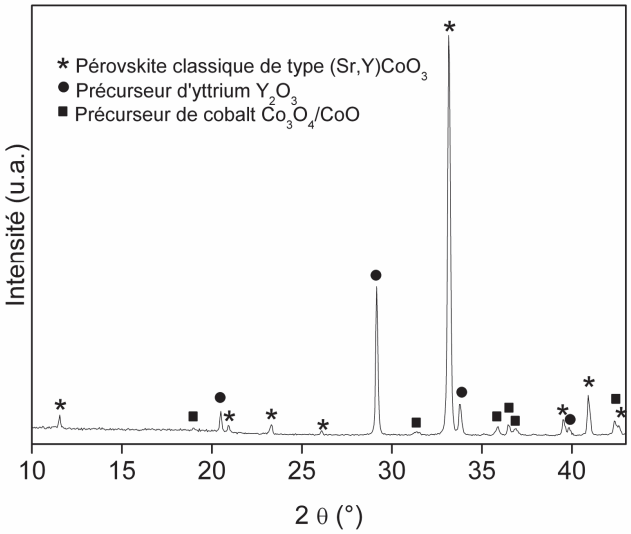


Figure 24 : diagramme de DRX sur poudre du composé YSrCo synthétisé sous air à 1100℃/24h.

L'étude n'a pas été poursuivie plus en avant sur ce composé.

III.2.5 $Ca_2Co_2O_{5+\delta}$

Toujours dans l'optique de synthétiser un composé de structure lacunaire sans baryum, il a été envisagé d'utiliser le calcium pour former CaCo112. Cette phase a déjà été identifiée dans la littérature [129]. Pourtant, après synthèse par voie solide, elle s'est révélée ne pas être monophasée après calcination sous air

jusqu'à 1250℃ [130]. A 1100℃, elle se présente so us la forme d'un mélange entre $Ca_3Co_2O_6$ (ronds) et $Ca_3Co_4O_9$ (étoiles) illustré Figure 25.

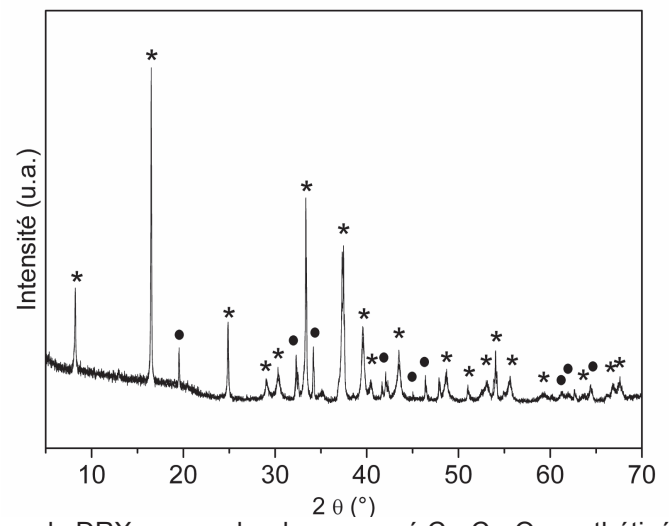


Figure 25 : diagramme de DRX sur poudre du composé $Ca_2Co_2O_5$ synthétisé et 1100℃/24h sous air.

Il a donc été décidé d'étudier ces deux phases séparément en raison de la valence mixte du cobalt. Elles ont été synthétisées par voie solide à des températures n'excédant pas 926℃ pour $Ca_3Co_4O_9$ et 1026℃ pour $Ca_3Co_2O_6$ car au-delà ces composés se décomposent [130]. Il parait déraisonnable de s'intéresser à ces phases dont la faible stabilité à haute température va rendre le frittage difficile mais l'obtention de ces phases à 1100℃ sans impure té nous a poussé à vérifier si ces décompositions étaient réversibles.

III.2.6 $Ca_3Co_4O_9$

La décomposition de la phase pour des températures supérieures à 926℃ a imposé un traitement thermique à 900℃ pendant 24h dans un premier temps afin d'éliminer les carbonates suivi d'un second de 72h précédé avec broyage intermédiaire. La phase CaCo349 est décrite comme un composé lamellaire de type misfit [131,132,133,134]. Ce type de structure est un composite constitué de deux types de réseaux cristallins imbriqués l'un dans l'autre. Il en résulte une maille avec des paramètres qui sont une combinaison des paramètres respectifs de chaque sous réseau. La structure de CaCo349 peut être décrite par l'empilement de couches "CoO_2" de type CdI_2, de symétrie monoclinique (a~4,8Å, b_1~4,6Å, c~10,9Å, β~98°) et de couches type rock-salt "Ca_2CoO_3", de même symétrie, de paramètres a, c et β identiques mais de paramètre b différent (b_2~2,8Å). Le désaccord structural entre ces deux types de couches est en fait mieux mis en évidence par la formule

$[Ca_2CoO_3][CoO_2]_{b1/b2}$ avec b1/b2 = 1,62. La Figure 26 représente l'empilement de ces deux sous réseaux.

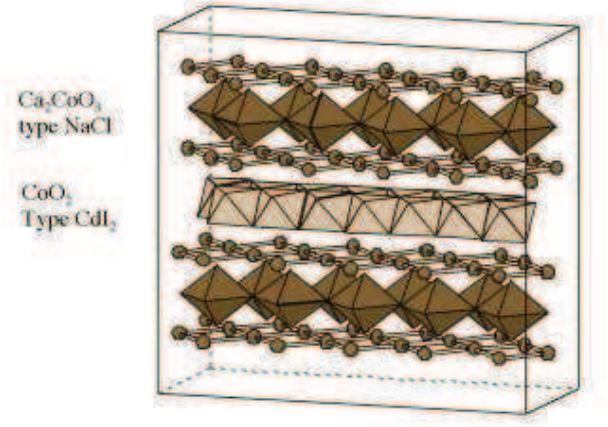


Figure 26 : représentation de l'empilement de la phase CaCo349 [135].

Après ces traitements thermiques, la phase CaCo349 est obtenue pure (Figure 27). L'affinement de cette phase dite incommensurable a été réalisé grâce au logiciel Jana 2006. L'affinement de cette structure 4D a nécessité l'utilisation d'un super-groupe d'espace : C2/m(1,δ,0)s0 avec δ = b1/b2 = 1,62. Les paramètres de maille obtenus sont a = 4,8328 Å, b_1 = 4,568 Å, b_2 = 2,8221 Å, c = 10,8433 Å et β = 98,127°, valeur proches de celles obtenues par Ling *et al.* [131].

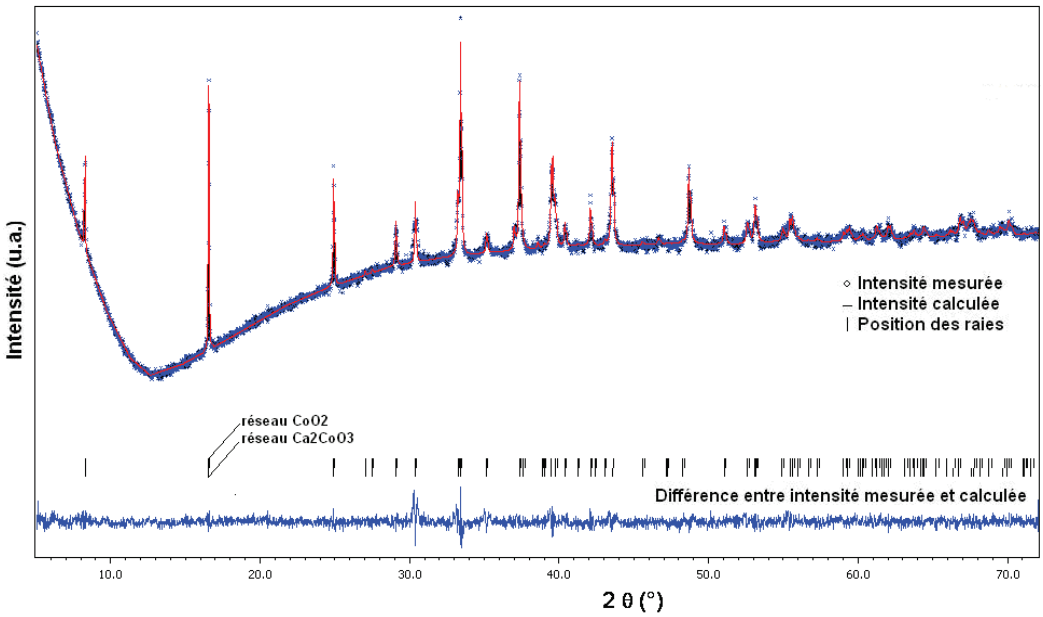


Figure 27 : résultat de l'affinement Le Bail du diagramme de DRX sur poudre de CaCo349 après synthèse à 900℃/72h sous air.

III.2.7 $Ca_3Co_2O_6$

Le même traitement thermique que celui appliqué à $Ca_3Co_4O_9$ a permis d'obtenir la phase souhaitée. Malgré un bruit de fond important, un affinement Rietveld du composé selon la symétrie rhomboédrique R-3c a permis de confirmer la

pureté de la phase après synthèse (Figure 28). Les paramètres de maille obtenus sont a = b= 9,0886(1) Å et c = 10,3923(2) Å (R_{bragg} = 11 et χ^2 = 1,41) et sont en accord avec la littérature [136,137,138].

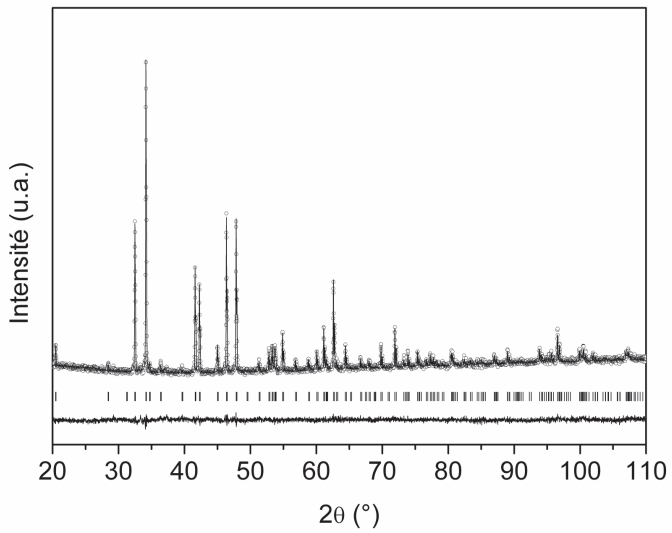


Figure 28 : résultat de l'affinement Rietveld du diagramme de DRX sur poudre selon la symétrie R-3c de CaCo326 après synthèse à 900℃/72h sous air.

III.2.8 $YBaCo_4O_{7+\delta}$

Le composé YBCo1147 et les dérivés de cette structure sont mis en avant pour leur faculté à absorber/désorber de l'oxygène [139,140,141,142,143,144, 145,146] dans la gamme de températures 200-600℃. Ce phénomène est très intéressant si on se réfère au besoin de lacunes d'oxygène nécessaires pour initier la dissociation de l'eau dans les conducteurs protoniques.

Une synthèse à 1200℃ sous air a permis d'obtenir le composé attendu qui est affiné selon la symétrie hexagonale de groupe d'espace $P6_3mc$ en accord avec [147] (Figure 29).

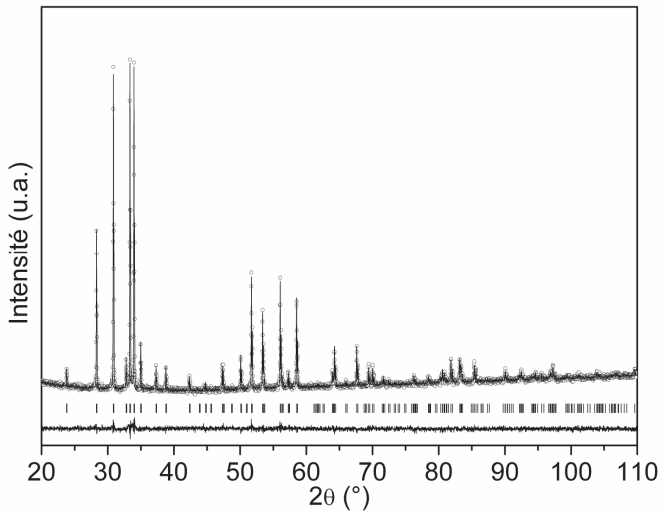


Figure 29 : résultat de l'affinement Rietveld selon la symétrie $P6_3mc$ du diagramme de DRX sur poudre de YBCo1147 après synthèse à 1200℃/12h sous air.

L'affinement par la méthode Rietveld aboutit aux paramètres a = b = 6,3039(1) Å et c = 10,2537(2) Å (R_{Bragg} = 10,3 et χ^2 = 1,34), Les positions atomiques affinées sont listée dans le Tableau 4.

Tableau 4 : positions atomiques de YBCo1147 de symétrie hexagonale $P6_3mc$ affinées par la méthode Rietveld.

Y	x=2/3 y=1/3 z=0,905(6)	Co1	x=0 y=0 z=0,471(3)	O1	x=0,526(4) y=0,577(5) z=0,789(6)
Ba	x=2/3 y=1/3 z=0,535(5)	Co2	x=0,1684(6) y=0,8309(6) z=0,722(5)	O2	x=0 y=0 z=0,291(4)
O3	x=0,222(3) y=0,901(3) z=0,541(7)				

IV Bilan des synthèses

Ces synthèses en voie solide nous ont permis d'obtenir quatorze phases pures sur les dix-huit entreprises.

Le composé BCo présente plusieurs polytypes structuraux en fonction de sa stœchiométrie en oxygène. Ses transitions structurales peuvent engendrer des problèmes de par la grande variation du paramètre c entre chaque empilement (c = 4,76 Å pour la 2H, 11,97 Å pour la 5H et c = 28,46 pour la 12H). Cette forte variation de paramètre s'accompagne d'une variation du volume de la maille risquant d'engendrer des contraintes internes lors de la mise en forme d'une cellule d'électrolyse. La substitution par le strontium dans BCo stabilise BSCo5050. Les composés SLCo5050, BLCo5050, LCo et SrCo6515 ont également été obtenus purs après synthèse par voie solide.

La présence de lacunes d'oxygène nécessaires à la dissociation de l'eau en électrolyse a dirigé l'étude de nouveaux matériaux d'anode pour l'EVHT protonique vers les composés pérovskites lacunaires ordonnés. Au travers de cette symétrie et en souhaitant conserver le caractère basique des matériaux, les composés $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ se sont révélés prometteurs. Plusieurs terre-rare ont été identifiées comme permettant la formation de ce type de composés : Gd, Sm, Pr, Nd, Y. Seul le composé à l'yttrium ne s'ordonne pas comme les autres. Le cérium possède un rayon ionique trop différent du baryum et ne forme pas la phase attendue. Afin de pouvoir, le cas échéant, adapter la basicité du matériau, deux composés sans baryum ont été entrepris. Le premier, $YSrCo_2O_{5+\delta}$ n'existe pas sous la forme de

pérovskite lacunaire. Le second, $Ca_2Co_2O_{5+\delta}$, se présente sous la forme d'un mélange de deux phases $Ca_3Co_2O_6$ et $Ca_3Co_4O_9$ qui s'obtiennent pures séparément. Enfin, une dernière composition lacunaire connue pour ses propriétés d'absorption d'oxygène, YBCo1147 cristallise selon la symétrie hexagonale.

V Caractérisations morphologiques

Après synthèse, les poudres obtenues ont été caractérisées d'un point de vue morphologique avec différentes techniques d'analyses comme la Microscopie Electronique à Balayage (MEB), la granulométrie laser et la mesure de leur surface spécifique. Cette partie expose les résultats obtenus.

V.1 La microscopie électronique à balayage

Avant de caractériser la taille moyenne des particules par granulométrie laser, il est nécessaire de déterminer la morphologie des grains d'une poudre afin d'utiliser la théorie de diffraction la plus adaptée. Cette étude a été réalisée à l'aide d'un MEB de type Philips XL30.

Les poudres obtenues après synthèse par voie solide présentent toutes une morphologie constituée d'agglomérats mous et d'agrégats (grains préfrittés) présentant une distribution de tailles de particules assez dispersée avec la présence de grains pouvant aller jusqu'à plus de 50 µm comme le montrent les exemples de la Figure 30.

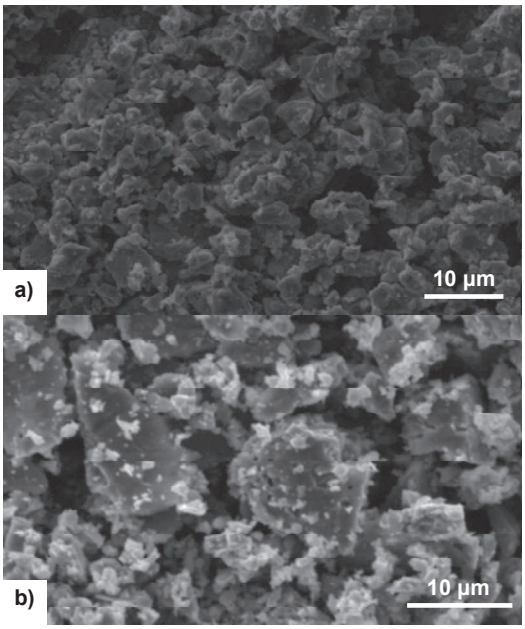


Figure 30 : micrographies en mode électrons secondaires de la poudre issue de la synthèse par voie solide de a) SBCo et b) SLCo5050.

La présence d'agrégats risque de limiter l'aptitude des poudres obtenues à être mises en forme notamment par sérigraphie ou compaction uniaxiale. Leur grosse taille, synonyme de faible surface spécifique, risque également de limiter la réactivité de la poudre lors des étapes de densification/frittage.

V.2 Etude par granulométrie laser

Une série d'analyses de la taille des particules a ensuite été réalisée par granulométrie laser de type Malvern Instrument (Mastersizer 2000) en milieu alcoolique anhydre selon la théorie de Fraunhofer. Ce modèle n'est pas réaliste dans le cas des poudres après synthèse solide mais permet d'obtenir une comparaison quantitative de l'évolution de la taille des particules après les différentes étapes notamment de broyages nécessaires à la réduction de la taille de particules. Les analyses sont effectuées toutes les 5 minutes sans aucune manipulation autre que l'agitation provoquée par le système de mesure pour générer un courant dans la cellule.

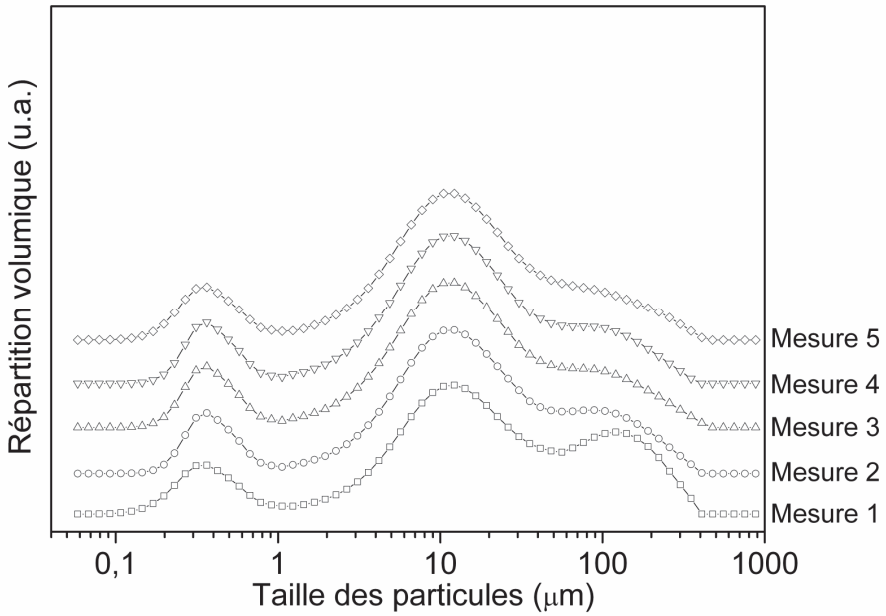


Figure 31 : distribution de tailles de particules (en volume) d'une poudre après synthèse d'une poudre de CaCo349.

Comme le montre la Figure 31, une diminution de la population des grosses particules est observée au profit des particules de taille inférieure entre les mesures 1 et 5. Cette évolution tend à confirmer la présence d'agglomérats mous. Ce sont ces agglomérats qui sont cassés sous l'effet de l'agitation. Afin de pallier ce problème, pour chaque échantillon une série de mesures est effectuée jusqu'à obtenir une stabilisation des résultats.

Dans le cas d'une répartition polydisperse, une représentation en volume cumulé (Figure 32) permets de remonter aux indices granulométriques d_x (x représentant le pourcentage volumique).

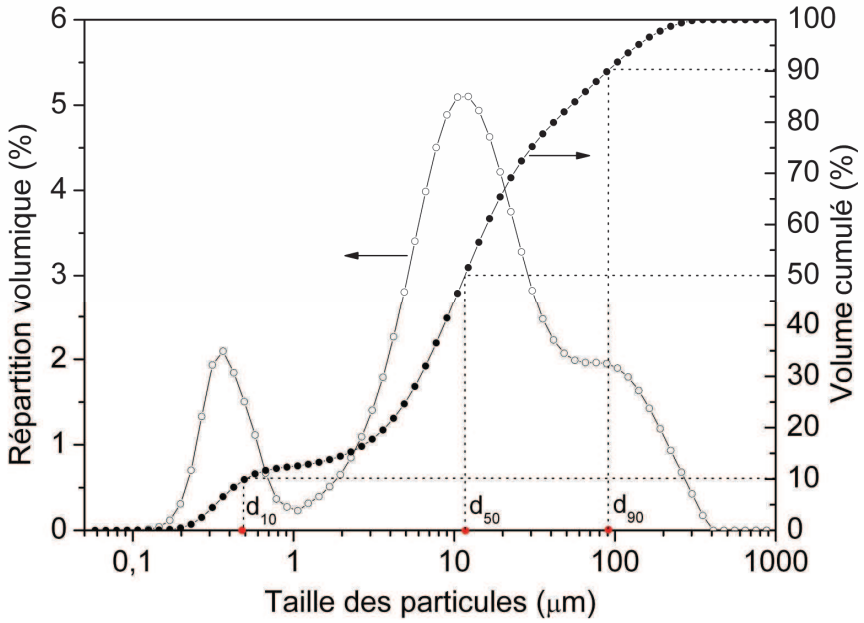


Figure 32 : répartition volumique et volume cumulé de la poudre CaCo349 après synthèse.

Les trois indices les plus souvent utilisés sont rassemblées dans le Tableau 5 pour chaque composé.

Tableau 5 : valeur des indices granulométriques pour différents pourcentages volumiques des poudres obtenues pure après synthèse.

Composé	d_{10} (µm)	d_{50} (µm)	d_{90} (µm)
BCo	10,0	47,2	172,1
LCo	4,9	14,3	46,6
BSCo5050	3,4	20,8	106,9
BLCo5050	2,9	14,9	65,1
SLCo5050	3,1	32,3	179,1
SrCo6515	0,7	20,4	89,3
GBCo	10,6	36,2	215,4
NBCo	8,5	24,0	172,6
PBCo	2,8	10,1	52,4
SBCo	9,0	43,2	204,3
YBCo	7,5	41,5	187,6
YBCo114	6,3	38,6	145,9
CaCo349	0,5	11,2	90,2
CaCo326	0,6	15,6	98,5

Les différentes poudres sont constituées en majorité de particules dont le diamètre moyen (d_{50}) est supérieur à 10 µm.

V.3 Mesure de la surface spécifique

Les surfaces spécifiques des poudres, c'est-à-dire la surface ouverte (active) des particules/agrégats/agglomérats correspondants à un gramme de poudres ont été déterminées à partir des isothermes d'adsorption d'azote à une température de 77 K, en exploitant la méthode d'adsorption d'une monocouche de gaz de Braumauer, Elmett et Teller (BET). L'appareil utilisé (Beckman Coulter SA 3100) permet de mesurer la surface spécifique des poudres brutes de synthèse répertoriées dans le Tableau 6.

Tableau 6 : valeur des surfaces spécifiques des poudres obtenues pures après synthèse en voie solide.

	BCo	LCo	BSCo5050	BLCo5050	SLCo5050	SrCo6515	CaCo349
Surface spécifique (m^2/g)	0,6	0,2	0,6	0,1	0,3	0,4	0,8
	GBCo	NBCo	PBCo	SBCo	YBCo	YBCo114	CaCo326
Surface spécifique (m^2/g)	0,3	0,2	0,1	0,1	0,2	0,5	0,6

Les valeurs obtenues sont relativement faibles mais caractéristiques d'une synthèse par voie solide qui favorise la formation de gros grains à faible surface active.

VI Bilan

Les synthèses des composés sélectionnés ont été réalisées par voie solide, méthode simple, reproductible et peu coûteuse pour une production industrielle.

Les compositions $SrCoO_3$, $CeBaCo_2O_5$, $Ca_2Co_2O_5$ et $YSrCo_2O_5$ ne sont pas synthétisables sous air. Néanmoins, dans le cas de $Ca_2Co_2O_5$ un mélange de $Ca_3Co_4O_9$ et $Ca_3Co_2O_6$ est obtenus à 1100℃ malgré le fait que ces deux d ernières formulations ne sont pas sensées être stables au-delà de 1026℃. Pour cette raison elles ont été synthétisées et obtenues pure à 900℃ et présentent une structure respectivement de type « misfit » et orthorhombique. La composition $Sr_6Co_5O_{15}$ issue de la synthèse de $SrCoO_3$ a été obtenue pure malgré des élargissements de pics observés sur les diffractogrammes de rayons X sur poudre dus à un désordre lié au cobalt qui sort de son site cristallographique. Ce composé cristallise selon la symétrie orthorhombique.

La composition $BaCoO_{3-\delta}$ se synthétise à 1100℃ sous forme d'un mélange de polytypes de structure hexagonale qui se différentient par un empilement plus ou

moins grand selon l'axe cristallographique c. Ces différences d'empilement sont directement liées à la stœchiométrie en oxygène de la composition. Dans la gamme de températures de fonctionnement d'un électrolyseur à conduction protonique, c'est l'empilement de type 2H qui est prédominant mais il reste néanmoins des traces visibles du polytype 12H. La transformation de 12H à 2H est très lente mais une variation très faible du volume de la maille calculé permet de négliger l'impact de cette transition, si celle-ci n'est pas terminée, en fonctionnement. La substitution de 50% du baryum dans la composition $BaCoO_3$ par du strontium permet de stabiliser la structure hexagonale 2H. L'affinement Rietveld a montré que ce composé présentait un désordre sur le site du cobalt. Les compositions $LaCoO_3$ et $Sr_{0.5}La_{0.5}CoO_3$ cristallisent selon la structure rhomboédrique tandis que la formulation $Ba_{0.5}La_{0.5}CoO_3$ présente une symétrie cubique.

La famille des composés $LnBaCo_2O_5$ (Ln = Gd, Nd, Pr, Sm) cristallise selon la structure ordonnée orthorhombique caractéristique de l'arrangement des atomes Ln et Ba selon des plans distincts. Seul le composé $YBaCo_2O_5$ présente une structure désordonnée et conduit à une surstructure quadratique. La composition $YBaCo_4O_7$ possède une structure qui est un mélange entre du cubique et de l'hexagonal selon l'axe c.

Les composés obtenus pur ont ensuite été caractérisés physiquement, Les caractérisations MEB, granulométriques et les mesures de surfaces spécifiques se sont révélées en accord avec le mode de synthèse par voie solide utilisé. Ainsi, les poudres brutes de synthèse sont composées d'un mélange d'agglomérats mous et d'agrégats durs augmentant le diamètre moyen des particules. La surface spécifique de ces dernières s'en trouve très fortement diminuée mais reste dans l'ordre de grandeur de ce qu'il est attendu après synthèse à haute température pendant de si longs paliers.

Avant de pouvoir envisager l'intégration des composés obtenus à l'état pur comme anode d'électrolyseur à conduction protonique il est nécessaire de tester leur stabilité en conditions de fonctionnement.

VII Références bibliographiques

[1] C. Sun, U. Stimming
Recent anode advances in solid oxide fuel cells
J. of Power Sources, 171 (2007) 247-260
[2] A. Hauch, M. Mogensen, A. Hagen

Ni/YSZ electrode degradation studied by impedance spectroscopy — Effect of p(H2O)
Solid State Ionics, (2010), doi:10.1016/j.ssi.2010.01.004

[3] T. Iwata
Characterization of Ni-YSZ Anode Degradation for Substrate-Type Solid Oxide Fuel Cells
J. Electrochem. Soc., 143, 5 (1996) 1521-1525

[4] T. Kobayashi, K.Abe, Y. Ukyo, H. Matsumoto
Study on current efficiency of steam electrolysis using a partial protonic conductor SrZr0.9Yb0.1O3−α
Solid State Ionics, 138 (2001) 243-251

[5] F. Zhao, S. Wang, K. Brinkman, F. Chen
Layered perovskite PrBa0.5Sr0.5Co2O5+δ as high performance cathode for solid oxide fuel cells using oxide proton-conducting electrolyte
International Journal of Hydrogen Energy, 35 (2010) 2486-2490

[6] L. Yang, Z. Liu, S. Wang, Y. Choi, C. Zuo, M. Liu
A mixed proton, oxygen ion, and electron conducting cathode for SOFCs based on oxide proton conductors
J. of Power Sources, 195 (2010) 471-474

[7] H. Ding, X. Xue, X. Liu, G. Meng
High performance protonic ceramic membrane fuel cells (PCMFCs) with Sm0.5Sr0.5CoO3−δ perovskite cathode
Journal of Alloys and Compounds, 494 (2010) 233-235

[8] W. Sun, L. Yan, B. Lin, S. Zhang, W. Liu
High performance proton-conducting solid oxide fuel cells with a stable Sm0.5Sr0.5Co3−δ–Ce0.8Sm0.2O2−δ composite cathode
J. of Power Sources, 195 (2010) 3155-3158

[9] E. Schouler, E. Fernandez, H. Bernard,
Electrolyseur de la Vapeur d'Eau à Haute Température - Principe et Etat de Développement
Revue Générale de l'Electricité, N°3 (1982)

[10] T. Norby
Solid-state protonic conductors: principles, properties, progress and prospects
Solid State Ionics, 125 (1999) 1-11

[11] H. Matsumoto, T. Shimura, T. Higuchi, H. Tanaka, K. Katahira, T. Otake, T. Kudo, K. Yoshiro, A. Kaimai, T. Kawada, J. Mizusaki
Protonic-Electronic Mixed Conduction and Hydrogen Permeation in BaCe0.9-xY0.1RuxO3-δ
J. Electrochem. Soc., 152 (2005) A488-A492

[12] K.D. Kreuer
Proton Conductivity: Materials and Applications
Chem. Mater., 8 (1996) 610-641

[13] R.D. Shannon
Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides
Acta Cryst., A32 (1976) 751-767

[14] E. Boucher
Elaboration et caractérisation de céramiques bi-substituées et modélisation non linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique
Thèse de doctorat, Université INSA de Lyon (France) 2002

[15] J.F. Marucco
Chimie des solides
ed. EDP sciences (2004)

[16] L. Pauling
The Nature of the Chemical Bond. Application of Results Obtained from the Quantum Mechanics and from a Theory of Paramagnetic Susceptibility to the Structure of Molecules
J. Am. Chem. Soc., 53 (1931) 1367-1400

[17] R.H. Mitchell
Perovskite modern and ancient
ed. Almaz Press Inc (2002)

[18] H. Lux

Säuren und Basen im Schmelzfluss: Die Bestimmung der Sauerstoffionen-Konzentration
Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem. 45 (1939) 303-309
[19] H. Flood, T. Förland,
The acidic and basic properties of oxides
Acta Chem. Scan., 1 (1947) 592-604
[20] J. Huheey, E.A. Keiter, R.L Keiter, A.Pousse, J. Fischer
Chimie inorganique
ed. De Boeck (1996)
[21] D. W. Smith,
An Acidity Scale for Binary Oxides
J. Chem. Educ, 64 (1987) 480-481
[22] M.M. Pivovarov
On the Quantitative Criterion for the Basicity of Oxides
Glass Phys. Chem, 27, 1 (2001) 22-27
[23] N. Zakowsky, S. Williamson, J.T.S. Irvine
Elaboration of CO2 tolerance limits of BaCe0.9Y0.1O3–δ electrolytes for fuel cells and other applications
Solid State Ionics, 176 (2005) 3019-3026
[24] Z. Zhong
Stability and conductivity study of the BaCe0.9−xZrxY0.1O2.95 systems
Solid State Ionics, 178 (2007) 213-220
[25] A.H. WILSON
Theory of Electronic Semi-Conductors
Proc. Roy. Soc., A 133 (1931) 458-491
[26] J.M. Haussone, C. Carry, P. Bowen, J. Barton
Traité des matériaux - Volume 16 - Céramiques et verres - Principes et techniques d'élaboration
ed. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (2005)
[27] E.J.W. Verwey, P.W. Haaijiman, G.W. Oosterhout,
Controlled-Valency Semiconductors
Philips Res. Rep., 5 (1950) 173-187
[28] K.C. Wincewicz, J.S. Cooper
Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives Original Research Article
J.of Power Sources, 140 (2005) 280-296
[29] R.J. Kee, H. Zhu, D.G. Goodwin
Solid-oxide fuel cells with hydrocarbon fuels
Proceedings of the Combustion Institute, Volume 30, Issue 2, January 2005, Pages 2379-2404
[30] L. Qiu, T. Ichikawa, A. Hirano, N. Imanishi, Y. Takeda
Ln1−xSrxCo1−yFeyO3−δ (Ln=Pr, Nd, Gd; x=0.2, 0.3) for the electrodes of solid oxide fuel cells
Solid State Ionics, 158 (2003) 55-65
[31] H. Y. Tu, Y. Takeda, N. Imanishi, O. Yamamoto
Ln1−xSrxCoO3(Ln = Sm, Dy) for the electrode of solid oxide fuel cells
Solid State Ionics, 100 (1997) 283-288
[32] R. Chiba, F. Yoshimura, Y. Sakurai
Properties of La1−ySryNi1−xFexO3 as a cathode material for a low-temperature operating SOFC
Solid State Ionics, 152-153 (2002) 575-582
[33] S. P. Simner, J. P. Shelton, M. D. Anderson, J. W. Stevenson
Interaction between La(Sr)FeO3 SOFC cathode and YSZ electrolyte
Solid State Ionics, 161 (2003) 11-18
[34] E. Boehm
Les nickelates A2MO4+d, nouveaux matériaux de cathode pour piles à combustible SOFC moyenne température
Thèse de doctorat, Université de Bordeaux (France) 2002
[35] V. V. Vashook, N. E. Trofimenko, H. Ullmann, L. V. Makhnach
Oxygen nonstoichiometry and some transport properties of LaSrNiO4−δ
Solid State Ionics, 131 (2000) 329-336
[36] C. Monroux

Etude en mode galvanostatique de l'intercalation-désintercalation électrochimique de l'oxygène dans le cuprate supraconducteur La2CuO4+δ
Thèse de doctorat, Université de Bordeaux (France) 1996
[37] M.J.L. Ostergard, C. Clausen, C. Bagger, M. Mogenden,
Manganite-zirconia composite cathodes for SOFC: Influence of structure and composition
Electrochimica Acta, 40 (1995) 1971-1981
[38] M. Odgaard, E. Skou
SOFC cathode kinetics investigated by the use of cone shaped electrodes: The effect of polarization and mechanical
Solid State Ionics, 86 (1996) 1217-1222
[39] M.C. Brant, L. Dessemond
Electrical degradation of LSM–YSZ interfaces
Solid State Ionics, 138 (2000) 1-17
[40] H. Ullmann, N. Trofimenko, F. Tietz, D. Stöver, A. Ahmad-Khanlou
Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes
Solid State Ionics, 138 (2000) 79-90
[41] J. Wan, J.B. Goodenough, J.H. Zhu
Nd2−xLaxNiO4+δ, a mixed ionic/electronic conductor with interstitial oxygen, as a cathode material
Solid State Ionics, 178 (2007) 281-286
[42] D.J. Buttrey, P. Ganguly, J.M. Honig, C.N.R. Rao, R.R. Schartman, G.N. Subbanna
Oxygen excess in layered lanthanide nickelates
J. of Solid State Chem., Volume 74 (1988) 233-238
[43] A.V. Kovalevsky, D.V. Sviridov, V.V. Kharton, E.N. Naumovich, J.R. Frade
Oxygen evolution on perovskite-type anodes: an assessment of materials and science-related aspects
Mater. Sci. Forum, 514-516 (2006) 377-381
[44] V.V. Kharthon, E.N. Naumovich, A.A. Vecher, A.V. Nikolaev,
Oxide Ion Conduction in Solid Solutions Ln1-xSrxCoO3-δ(Ln = La, Pr, Nd)
J. of Solid State Chem., 120 (1995) 128-136
[45] T. Nakamura, M. Misono, Y. Yoneda
Catalytic Properties of Perovskite-type Mixed Oxides, La1−xSrxCoO3
Bull. Chem. Soc. Jpn., 55 (1982) 394-399
[46] O'M. Bockris, T. Otagawwa
The Electtocatalysis of Oxygen Evaluation on Perovskites
J. Electrochem. Soc., 131 (1984) 290-302
[47] Y. Matsumoto, S. Yamada, T. Nishida, E. Sato
Oxygen Evolution on La1–xSrxCo1–yFeyO3–δ Series Oxides
J. Electrochem. Soc., 127 (1980) 2360-2364
[48] D.E. Hall
Alkaline Water Electrolysis Anode Materials
J. Electrochem. Soc. 132 (1985) 41-48C
[49] V.V. Kharton, F.M. Figueiredo, A.V. Kovalevsky, A.P. Viskup, E.N. Naumovich, A.A. Yaremchenko, I.A. Bashmakov, F.M.B. Marques
Processing, microstructure and properties of LaCoO3-δ ceramics
Journal of the European Ceramic Society, 21 (2001) 2301-2309
[50] C.H. Chen, H. Kruidhof, H.J.M. Bouwmeester, A.J. Bur-Graaf
Ionic conductivity of perovskite LaCoO3 measured by oxygen permeation technique
J. Appl. Electrochem., 27 (1997) 71-75
[51] J. Mizusaki
Nonstoichiometry, diffusion, and electrical properties of perovskite-type oxide electrode materials
Solid State Ionics, 52 (1992) 79-91
[52] H.U. Anderson
Review of p-type doped perovskite materials for SOFC and other applications
Solid State Ionics, 52 (1992) 33-41
[53] A.N. Petrov, O.F. Kononchuk, A.V. Andreev, V.A. Cherepanov, P. Kofstad
Crystal structure, electrical and magnetic properties of La1-xSrxCoO3-y

Solid State Ionics, 80 (1995) 189-199
[54] J. Mizusaki, Y. Mima, S. Yamauchi, K. Fueki, H. Tagawa
Nonstoichiometry of the perovskite-type oxides La1−xSrxCoO3−δ
J. of Solid State Chem., 80 (1989) 102-111
[55] A. Mineshige, M. Kobune, S. Fujii, Z. Ogumi, M. Inaba, T. Yao, K. Kikuchi
Metal–Insulator Transition and Crystal Structure of La1−xSrxCoO3as Functions of Sr-Content, Temperature, and Oxygen Partial Pressure
J. of Solid State Chem., 142 (1999) 374-381
[56] J. Mizusaki, J. Tabuchi, T. Matsuura, S. Yamauchi, K. Fueki
Electrical Conductivity and Seebeck Coefficient of Nonstoichiometric Lal-xSrxCo03-δ
J. Electrochem. Soc., 136 (1989) 2082-2088
[57] L.M. van der Haar, M.W. den Otter, M. Morskate, H.J.M. Bouwmeester, H. Verweij
Chemical Diffusion and Oxygen Surface Transfer of La1ÀxSrxCoO3Àd Studied with Electrical Conductivity Relaxation
J. Electrochem. Soc., 149 (2002) J41-J46
[58] H. Ohbayashi, T. Kudo, T. Gejo
Crystallographic, Electric and Thermochemical Properties of the Perovskite-Type Ln1-xSrxCoO3 (Ln: Lanthanoid Element)
Japanese Journal of applied physics, 13 (1974) 1-7
[59] M. Søgaard, P.V. Hendriksen, M. Mogensen, F.W. Poulsen, E. Skou,
Oxygen nonstoichiometry and transport properties of strontium substituted lanthanum cobaltite
Solid State Ionics 177 (2006) 3285-3296
[60] M. Zanne, A. Courtois, C. Gleitzer
Le système BaCoO2-BaCoO3-y – Diagramme de phases et propriétés
Bull. Soc. Chim. Fr., 12 (1972) 4470-4473
[61] T. Ishihara, S. Fukui, H. Nishiguchi, Y. Takita
Mixed electronic-oxide ionic conductor of BaCoO3 doped with La for cathode of intermediate-temperature-operating solid oxide fuel cell
Solid State Ionics, 152-153 (2002) 609-613
[62] Z.Q. Deng, W.S. Yang, W. Liu, C.S. Chen
Relationship between transport properties and phase transformations in mixed-conducting oxides
J. of Solid State Chem., 179 (2006) 362-369
[63] P. Zeng, R. Ran, Z. Chen, W. Zhou, H. Gu, Z. Shao, S. Liu
Efficient stabilization of cubic perovskite SrCoO3-δ by B-site low concentration scandium doping combined with sol–gel synthesis
J. Alloys & Compounds, 455 (2008) 465–470
[64] Z. Chen, R. Ran, P. Zeng, Z. Shao, S. Liu
Assessment of Ba0.5Sr0.5Co1-yFeyO3-□ (y=0.0-1.0) for prospective application as cathode for IT-SOFCs or oxygen permeating membrane
Electrochimica Acta, 52 (2007) 7343-7351
[65] Y. Takeda, H. Ueno, N. Imanishi, 0. Yamamoto, N. Sammes, M.B. Phillipps
Gd1−xSrxCoO3 for the electrode of solid oxide fuel cells
Solid State Ionics, 86 (1996) 1187-1190
[66] C.R. Dyck, Z.B.H. Yu, V.D. Krstic
Thermal expansion matching of Gd1−xSrxCoO3−δ composite cathodes to Ce0.8Gd0.2O1.95 IT-SOFC electrolytes
Solid State Ionics, 171 (2004) 17-23
[67] S. Uhlenbruck, F. Tietz
High-temperature Thermal Expansion and Conductivity of Cobaltites: Potentials for Adaptation of the Thermal Expansion to the Demands for Solid Oxide Fuel Cells
Materials Science and Engineering B, 107 (2004) 277-282
[68] L. Qiu, T. Ichikawa, A. Hirano, N. Imanishi, Y. Takeda
Ln1−xSrxCo1−yFeyO3−δ (Ln=Pr, Nd, Gd; x=0.2, 0.3) for the electrodes of solid oxide fuel cells
Solid State Ionics, 158 (2003) 55-65
[69] E. Suard, F. Fauthb, V. Caignaert
Rhombohedral distortion in the new disordered LaBaCo2O6 perovskite

Physica B Condens Mater 276-278 (2000) 254-255
[70] E.-L. Rautama, P. Boullay, A.K. Kundu, V. Caignaert, V. Pralong, M. Karppinen, B. Raveau
Cationic ordering and microstructural effects in the ferromagnetic perovskite La0.5Ba0.5CoO3: impact upon magnetotransport properties
Chem. Mater. 20 (2008) 2742-2750
[71] A. Maignan, C. Martin, D. Pelloquin, N. Nguyen, B. Raveau
Structural and Magnetic Studies of Ordered Oxygen-Deficient PerovskitesLnBaCo2O5+δ, Closely Related to the "112" Structure
J. of Solid State Chem., 142 (1999) 247-260
[72] N. Li, Z. Lü, B. Wei, X. Huang, K. Chen, Y. Zhang, W. Su
Characterization of GdBaCo2O5+δ cathode for IT-SOFCs
J. of Alloys and Compounds, 454 (2008) 274-279
[73] A. Tarancón, A. Morata, G. Dezanneau, S.J. Skinner, J.A. Kilner, S. Estradé, F. Hernández-Ramírez, F. Peiró, J. Morante
GdBaCo2O5+x layered perovskite as an intermediate temperature solid oxide fuel cell cathode
J. of Power Sources, 174 (2007) 255-263
[74] H. Gu, H. Chen, L. Gao, Y. Zheng, X. Zhu, L. Guo
Oxygen reduction mechanism of NdBaCo2O5+δ cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells under cathodic polarization
International Journal of Hydrogen Energy, 34 (2009) 2416-2420
[75] Q. Zhou, T. He, Y. Ji
SmBaCo2O5+x double-perovskite structure cathode material for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells
J. of Power Sources, 185 (2008) 754-758
[76] Y. Liu
YBaCo2O5+δ as a new cathode material for zirconia-based solid oxide fuel cells
Journal of Alloys and Compounds 477 (2009) 860-862
[77] K. Zhang, L. Ge, R. Ran, Z. Shao, S. Liu
Synthesis, characterization and evaluation of cation-ordered LnBaCo2O5+d as materials of oxygen permeation membranes and cathodes of SOFCs;
Acta Materialia, Volume 56 (2008) 4876-4889
[78] C. Yang, X. Wu, S. Fang, C. Chen, W. Liu
Oxygen permeation and electrical transport of Gd1−xPrxBaCo2O5 + δ dense membranes
Materials Letters, 63 (2009) 1007-1009
[79] C. Frontera, J.L. García-Muñoz, A.E. Carrillo, C. Ritter, D.M. Marero, A. Caneiro
Structural and magnetic study of PrBaCo2O5+δ (δ≃0.75) cobaltite
Phys Rev B, 70 (2004) 184428
[80] S. Streule, A. Podlesnyak, D. Sheptyakov, E. Pomjakushina, M. Stingaciu, K. Conder, M. Medarde, M.V. Patrakeev, I.A. Leonidov, V.L. Kozhevnikov, J. Mesot
High-temperature order-disorder transition and polaronic conductivity in PrBaCo2O5.48
Phys Rev B, 73 (2006) 094203
[81] B. Lin, Y. Dong, R. Yan, S. Zhang, M. Hu, Y. Zhou, G. Meng
In situ screen-printed BaZr0.1Ce0.7Y0.2O3−δ electrolyte-based protonic ceramic membrane fuel cells with layered SmBaCo2O5+x cathode
J. of Power Sources, 186 (2009) 446-449
[82] L. Zhao, B. He, B. Lin, H. Ding, S. Wang, Y. Ling, R. Peng, G. Meng, X. Liu
High performance of proton-conducting solid oxide fuel cell with a layered PrBaCo2O5+δ cathode
J. of Power Sources, 194 (2009) 835-837
[83] Y. Ling, B. Lin, L. Zhao, X. Zhang, J. Yu, R. Peng, G. Meng, X. Liu
Layered perovskite LaBaCuMO5+x (M = Fe, Co) cathodes for intermediate-temperature protonic ceramic membrane fuel cells
Journal of Alloys and Compounds, 493 (2010) 252-255
[84] L. Zhao, B. He, Z. Xun, H. Wang, R. Peng, G. Meng, X. Liu
Characterization and evaluation of NdBaCo2O5+δ cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells
International Journal of Hydrogen Energy, 35 (2010) 753-756
[85] H. Ding, X. Xue, X. Liu, G. Meng

A novel layered perovskite cathode for proton conducting solid oxide fuel cells
J. of Power Sources, 195 (2010) 775-778
[86] Z. Shao, S.M. Haile
A High Performance Cathode for the Next Generation Solid-Oxide Fuel Cells
Nature, 431 (2004) 170-173
[87] C.D. Savaniu, J. Canales-Vazquez, J.T.S. Irvine
Investigation of proton conducting BaZr0.9Y0.1O2.95 : BaCe0.9Y0.1O2.95 core–shell structures
Mater. Chem., 15 (2005) 598–604
[88] S. Noirault, E. Quarez, Y. Piffard, O. Joubert
Water incorporation into the Ba2(In1−xMx)2O5 (M = Sc3+ 0 ≤ x < 0.5 and M = Y3+ 0 ≤ x < 0.35) system and protonic conduction
Solid State Ionics, 180 (2009) 1157-1163
[89] P. Murugaraj, K. D. Kreuer, T. He, T. Schober, J. Maier
High proton conductivity in barium yttrium stannate Ba2YSnO5.5
Solid State Ionics, 98 (1997) 1–6
[90] J.R. Tolchard, T. Grande
Chemical compatibility of candidate oxide cathodes for BaZrO3
Solid State Ionics, 178 (2007) 593-599
[91] J. Tolchard, T. Grande
Physicochemical compatibility of SrCeO3 with potential SOFC cathodes
J. of Solid State Chem. 180 (2007) 2808-2815
[92] H. Hao, C. Chen, L. Pan, J. Gao, X. Hu
Electronic transport and thermoelectric properties of RBaCo4O7 (R=Dy, Ho, Y, Er
Physica B: Condensed Matter, 387 (2007) 98-102
[93] J. Rodriguez-Carjaval
Recent Advances in Magnetic Structure Determination by Neutron Powder Diffraction
Physica B, 192 (1993) 55-69
[94] T. Negas, R.S. Roth,
Phases in the Systems BaO-NiO-O-. CO2 and BaO-CoO-O-CO2
Solid State Chem. N.B.S. Spec. Publ., 364 (1972) 233–263
[95] C. Felser, K. Yamaura, R.J. Cava
The Electronic Structure of Hexagonal BaCoO3
J. of Solid State Chem. 146 (1999) 411-417
[96] K.Boulahya, M. Parras, J.M. González-Calbet, U. Amador, J.L. Martínez, V. Tissen, M.T. Fernández-Díaz
Ferromagnetism in Ba5Co5O14 : A structural, transport, thermal, and magnetic study
Phys. Rev. B, American Physical Society, 71 (2005) 144402
[97] S. Hébert, V. Pralong, D. Pelloquin, A. Maignan
Hexagonal perovskite cobaltites: Unconventional magnetism at low temperature
J. of Magnetism and Magnetic Materials, 316 (2007) 394-399
[98] M.Parras, A.Varela, H.Seehofer, J.M. González-Calbet
HREM Study of the BaCoO3-y System: Evidence for a New 5H Phase
J. of Solid State Chem., 120 (1995) 327-331
[99] K. Boulahya, M. Parras, J.M. González-Calbet
The orthorhombic (Ba8Co6O18)(Ba8Co6O24) series: a new family of monodimensional oxides
Chem. Mater., 12 (2000) 2727-2735
[100] A.J. Jacobson, J.L. Hutchison
An investigation of the structure of 12HBaCoO2.6 by electron microscopy and powder neutron diffraction
J. of Solid State Chem. 35 (1980) 334-340
[101] A. Maignan, S. Hebert, D. Pelloquin, V. Pralong
Large magnetoresistance in a ferromagnetic cobaltite: The 12H Ba0.9CoO2.6
J. of Solid State Chem., 179 (2006) 1852-1856
[102] A.Varela, M.Parras, K.Boulahya, J.M. González-Calbet
Ordering of ionic Vacancies in the BaCoO2.94Hexagonal Related Perovskite
J. of Solid State Chem., 128 (1997) 130-136
[103] W.T.A. Harrison, S.L. Hegwood, A.J. Jacobson

A powder neutron diffraction determination of the structure of Sr6Co5O15, formerly described as the low-temperature hexagonal form of SrCoO3–x
J. of Chem. Soc., Chem. Commun., 19 (1995) 1953-1954
[104] C. de la Calle, A. Aguadero, J.A. Alonso, M.T. Fernandez-Dıaz
Correlation between reconstructive phase transitions and transport properties from SrCoO2.5 brownmillerite : A neutron diffraction study
Solid State Sciences, 10 (2008) 1924-1935
[105] Bezdicka P
Oxydation de Sr2Co2O5par voie électrochimique
Thèse de doctorat, Université de Bordeaux (France) 1993
[106] K. Iwasaki, T. Ito, T. Matsui, T. Nagasaki, S. Ohta, K. Koumoto
Synthesis of an oxygen nonstoichiometric Sr6Co5O15 phase
Materials Research Bulletin, 41 (2006) 732-739
[107] J.A. Campá, E. Gutiérrez-Puebla, M. A.Monge, I.Rasines, C. Ruìz-Valero,
Nickel Supermixed Valence in Stoichiometric BaNi0.83O2.5
J. of Solid State Chem., 108 (1994) 230-235
[108] J. Sun, G. Li, Z. Li, L. You, J. Lin
Crystal Growth and Structure Determination of Oxygen-Deficient Sr6Co5O15
Inorg. Chem., 45 (2006) 8394–8402
[109] S. Uhlenbruck, F. Tietz
High-temperature thermal expansion and conductivity of cobaltites: potentials for adaptation of the thermal expansion to the demands for solid oxide fuel cells
Materials Science and Engineering B, 107 (2004) 277-282
[110] V. Pardo, D. Baldomir, J. Rivas, J. Castro, J. Arias,
Orbital and magnetic structure of quasi-1D cobaltites: Ab initio calculations and experiment
Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 300 (2006) 48-52
[111] H. Zhao, W. Shen, Z. Zhu, X. Li, Z. Wang,
Preparation and properties of BaxSr1-xCoyFe1-yO3-δ cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells
Journal of Power Sources, 182 (2008) 503-509
[112] K.Yamaura, H.W. Zandbergen, K. Abe, R.J. Cava,
Synthesis and Properties of the Structurally One-Dimensional Cobalt Oxide Ba1-xSrxCoO3 (0=x=0.5)
J. of Solid State Chem., 146 (1999) 96-102
[113] C. de la Calle, J. A. Alonso, and M. T. Fernández-Díaz
Polymorphism of Ba1-xSrxCoO3-d (0 <= x <= 1) Perovskites: A Thermal and Structural Study by Neutron Diffraction
Z naturforsch, 63b (2008) 647-654
[114] V.A. Cherepanov, E.A. Filonova, V.I. Voronin, I.F. Berger, L.Y. Barkhatova
Phase equilibria in the LaCoO3-LaMnO3-SrCoO2.5-SrMnO3 system
Materials Research Bulletin, 34 (1999) 1481-1489
[115] H.J. Kim, W.K. Choo, C.H. Lee
Crystal structure, electrical and magnetic properties of perovskites La0.5Sr0.5-xBaxCoO3 (x=0.0 and 0.25)
Journal of the European Ceramic Society, 21 (2001) 1775-1778
[116] A. Das, S.K. Paranjpe, P.A. Joy, S. K. Date
Neutron depolarization and diffraction studies in cluster glass La0.5Sr0.5CoO3
Journal of Alloys and Compounds, 326 (2001) 101-104
[117] Y.H. Liu, R. Zhang, C. Wang, B.Huang, G. Ji, K. Luan, L.Mei
Doping effects of rare-earth ions in La0.5-xRxBa0.5CoO3 (R=Y, Ce, Pr, Nd)
Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 256 (2003) 271-278
[118] Y. Minet, V. Lefranc, N.Nguyen, B.Domengès, A. Maignan, B.Raveau
Magnetic Properties of the Oxygen Deficient Perovskites La0.5Ba0.5Co1-xFexO3-δ
J. of Solid State Chem., 121 (1996) 158-166
[119] J.C. Burley, J.F. Mitchell, S. Short, D. Miller, Y. Tang
Structural and Magnetic Chemistry of NdBaCo2O5+δ
J. of Solid State Chem., 170 (2003) 339-350

[120] Y. Moritomo, T. Akimoto, M. Takeo, A. Machida, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, K. Ohoyama, A. Nakamura
Metal-insulator transition induced by a spin-state transition in TbBaCo2O5+δ (δ =0.5)
Phys. Rev. B, American Physical Society, 61 (2000) R13325
[121] W. Zhou, C.T. Lin, W.Y. Liang
Synthesis and structural studies of the perovskite-related compound YBaCo2O5+x
Adv. Mater., 5 (1993) 735-738
[122] W. Zhou
Solid Solution of YBaCuxCo2-xO5 (0 < x <. 1) and Its Intergrowth with YBa2Cu3O7
Chemistry of Materials, American Chemical Society, 6 (1994) 441-447
[123] D. Akahoshi, Y. Ueda
Magnetic and M-I Transitions in YBaCo2O5+x (0<x<0.5)
J. Phys. Soc. Jpn., The Physical Society of Japan, 68 (1999) 736-739
[124] C. Martin, A. Maignan, D. Pelloquin, N. Nguyen, B. Raveau
Magnetoresistance in the oxygen deficient LnBaCo2O5.4 (Ln=Eu, Gd) phases
Appl. Phys. Lett., 71 (1997) 1421-1423
[125] A. McKinlay, P.Connor, J.T.S. Irvine, W. Zhou
Structural Chemistry and Conductivity of a Solid Solution of YBa1-xSrxCo2O5+δ
The J. of Physical Chemistry C, American Chemical Society, 111 (2007) 19120-19125
[126] M. James, D. Cassidy, D. Goossens, R. Withers
The phase diagram and tetragonal superstructures of the rare earth cobaltate phases Ln1-xSrxCoO3-δ (Ln=La3+, Pr3+, Nd3+, Sm3+, Gd3+, Y3+, Ho3+, Dy3+, Er3+, Tm3+ and Yb3+)
J. of Solid State Chem., 177 (2004) 1886-1895
[127] M. James, D. Cassidy, K.F. Wilson, J. Horvat, R.L. Withers
Oxygen vacancy ordering and magnetism in the rare earth stabilised perovskite form of "SrCoO3-δ"
Solid State Sciences, 6 (2004) 655-662
[128] M. James, T. Tedesco, D. Cassidy, R. Withers
Oxygen vacancy ordering in strontium doped rare earth cobaltate perovskites Ln1-xSrxCoO3- δ (Ln = La, Pr and Nd; x > 0.60)
Materials Research Bulletin, 40 (2005) 990-1000
[129] N. Sharma, K.M. Shaju, G.V. Subba Rao, B.V.R. Chowdari
Mixed oxides Ca2Fe2O5 and Ca2Co2O5 as anode materials for Li-ion batteries
Electrochimica Acta, 49 (2004) 1035-1043
[130] E. Woermann, A. Muan
Phase equilibria in the system CaO-cobalt oxide in air
Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 32 (1970) 1455-1459
[131] C.D. Ling, K. Aivazian, S.Schmid, P. Jensen
Structural investigation of oxygen non-stoichiometry and cation doping in misfit-layered thermoelectric (Ca2CoO3-x)(CoO2)δ, δ~1.61
J. of Solid State Chem., 180 (2007) 1446-1455
[132] K. Nagasawa, S. Daviero-Minaud, N. Preux, A.Rolle, P.Roussel, H.Nakatsugawa, O. Mentrei
Ca3Co4O9: A Thermoelectric Material for SOFC Cathode
Chemistry of Materials, American Chemical Society, 21(2009) 4738-4745
[133] A.C. Masset, C. Michel, A. Maignan, M. Hervieu, O. Toulemonde, F. Studer, B. Raveau, J. Hejtmanek,
Misfit-layered cobaltite with an anisotropic giant magnetoresistance: Ca3Co4O9
Phys. Rev. B, American Physical Society, 62 (2000) 166
[134] D. Grebille, S. Lambert, F. Bourée, V. Petrícek
Contribution of powder diffraction for structure refinements of aperiodic misfit cobalt oxides
J apply Cryst , 37 (2004) 823-831
[135] B. Raveau
La Chimie
La lettre de l'académie des sciences N°10, hiver 20 03
[136] H. Fjellvåg, E. Gulbrandsen, S. Aasland, A. Olsen, B.C. Hauback
Crystal Structure and Possible Charge Ordering in One-Dimensional Ca3Co2O6
J. of Solid State Chem., 124 (1996) 190-194

[137] C.H. Hervoches, H. Fjellvåg,; A. Kjekshus, V.M. Fredenborg, B.C. Hauback
Structure and magnetism of rare-earth-substituted Ca3Co2O6
J. of Solid State Chem., 180 (2007) 628-635
[138] K. Boulahya, M. Parras, J.M. González-Calbet
The An+2BnB'O3n+3 Family (B=B'=Co): Ordered Intergrowth between 2H-BaCoO3 and Ca3Co2O6 Structures
J. of Solid State Chem., 145 (1999) 116-127
[139] T. Motohashi, S. Kadota, H. Fjellvåg, M. Karppinen, H. Yamauchi
Uncommon oxygen intake/release capability of layered cobalt oxides, REBaCo4O7+δ: Novel oxygen-storage materials
Materials Science and Engineering: B, 148 (2008) 196-198
[140] M. Karppinen, H. Yamauchi, S. Otani, T.Fujita, T. Motohashi, Y.H. Huang, M. Valkeapa, H. Fjellvag
Oxygen Nonstoichiometry in YBaCo4O7+δ Large Low-Temperature Oxygen Absorption/Desorption Capability
Chemistry of Materials, American Chemical Society, 18 (2006) 490-494
[141] E. Suard, F. Fauth, V. Caignaert, I. Mirebeau, G. Baldinozzi
Charge ordering in the layered Co-based perovskite HoBaCo2O5
Phys. Rev. B, American Physical Society, 61 (2000) R11871
[142] F. Fauth, E. Suard, V. Caignaert, B. Domengès, I. Mirebeau, L. Keller
Interplay of structural, magnetic and transport properties in the layered Co-based perovskite LnBaCo2O5 (Ln = Tb, Dy, Ho)
Eur. Phys. J. B, 21 (2001) 163-174
[143] H. Brinkman, H. Kruidhof, A. Burggraaf
Mixed conducting yttrium-barium-cobalt-oxide for high oxygen permeation
Solid State Ionics, 68 (1994) 173-176
[144] D.D. Khalyavin, S.N. Barilo, S.V. Shiryaev, G.L. Bychkov, I.O. Troyanchuk, A.Furrer, P. Allenspach, H. Szymczak, R. Szymczak
Anisotropic magnetic, magnetoresistance, and electrotransport properties of GdBaCo2O5.5 single crystals
Phys. Rev. B, American Physical Society, 67 (2003) 214421
[145] H. Hao, J. Cui, C. Chen, L. Pan, J. Hu, X. Hu
Oxygen adsorption properties of YBaCo4O7-type compounds
Solid State Ionics, 177 (2006) 631-637
[146] M. Valldor, M. Andersson
The structure of the new compound YBaCo4O7 with a magnetic feature
Solid State Sciences, 4 (2002) 923-931
[147] V. Sheptyakov, A. Podlesnyak, S.N. Barilo, S.V. Shiryaev, D.D. Khalyavin, D.Y. Chernyshov, N.I. Leonyuk
Crystal structure of the new cobaltite HoBaCo4O7
PSI Scientific Report III (2001) 64

Chapitre 3

Stabilité en condition de fonctionnement et réactivité des matériaux d'anode avec un électrolyte

Chapitre 3 : Stabilité en condition de fonctionnement et réactivité des matériaux d'anode avec un électrolyte 93
I Stabilité sous air 93
I.1 Les matériaux à structure pérovskite classique 94
I.1.1 Le composé BCo 94
I.1.2 Le composé SrCo6515 96
I.1.3 Les composés LCo, SLCo5050, BLCo5050 et BSCo5050 97
I.2 Les matériaux à structure pérovskite lacunaire 101
I.2.1 Les composés $LnBaCo_2O_5$ avec Ln = Gd, Nd, Sm et Pr 101
I.2.2 Le composé YBCo 102
I.2.3 Le composé CaCo349 103
I.2.4 Le composé CaCo326 104
I.2.5 Le composé YBCo1147 104
I.3 Bilan des stabilités à 600℃ sous air 106
II Stabilité sous atmosphère humidifiée 106
II.1 Les matériaux à structure pérovskite classique 107
II.1.1 Le composé BCo 107
II.1.2 Le composé BSCo5050 108
II.1.3 Les composés LCo, SLCo5050 et BLCo5050 109
II.2 Les matériaux à structure pérovskite lacunaire 110
II.2.1 Les composés $LnBaCo_2O_5$ avec Ln = Gd, Nd, Sm et Pr 110
II.2.2 Les composés CaCo349 et CaCo326 112
II.3 Bilan des stabilités à 400℃ sous air humidifié 113
III Réactivité anode-électrolyte 113
III.1 Réactivité 114
III.1.1 Les pérovskites classiques 115
III.1.2 Les pérovskites lacunaires 117
IV Bilan 118
V Références bibliographiques 119

Chapitre 3 : Stabilité en condition de fonctionnement et réactivité des matériaux d'anode avec un électrolyte

La durabilité des matériaux constituant les composants d'une cellule EVHT est un critère essentiel à leur développement. En effet, le vieillissement chimique par interdiffusion peut être à l'origine, dans le temps, d'une chute très importante des performances électrochimique d'un système. Dès lors, il est nécessaire d'intégrer cet aspect lors du développement de nouveau matériau d'anode, comme c'est le cas dans cette recherche, et ce avant leur intégration en cellule. Ainsi, une étude de l'influence des températures et des atmosphères rencontrées dans le compartiment anodique d'une cellule EVHT à conduction protonique a été réalisée sur les matériaux précédemment sélectionné pour leur faculté à être synthétisés purs (Chapitre 2). Les caractéristiques de cette étude définies en place en accord avec les objectifs visés par AREVA. Les matériaux ont été testés sous forme pendant 350h selon deux critères principaux : leur stabilité structurale en température sous air et vis-à-vis d'une atmosphère chargée en vapeur d'eau. D'un point de vue couplage de l'anode avec un électrolyte, la réactivité des composés d'anode a été testée en température avec un matériau classique d'électrolyte conducteur protonique à savoir BZY91 [1].

I Stabilité sous air

Une cellule d'EVHT à conduction protonique est conçue pour fonctionner dans la gamme de températures 300 - 600℃ [2,3,4]. Plus l'apport d'énergie sous forme de chaleur est important, et plus les cinétiques de réactions parasites que ce soit de transition de phase ou d'interdiffusion sont augmentées. Pour cette raison, un premier cycle de vieillissement sous air à 600℃ a été entrepris :

$$20°C \xrightarrow{100°C/h} 600°C/350h \xrightarrow{100°C/h} 20°C$$

Après chaque traitement thermique, la stabilité structurale et chimique des cobaltites a été caractérisée par DRX. Les diffractogrammes ont été enregistrés selon la même procédure que lors de la détermination de la pureté des phases après synthèse. Les résultats issus des affinements de structure par la méthode Rietveld après stabilité à 600℃ sous air pendant 350h sont présentés dans cette partie. Pour pousser plus loin l'analyse, il a également été mesuré la variation de masse des

matériaux en fonction de la température sous air a été enregistrée sur poudre par Analyse ThermoGravimétrique (ATG) sur une balance thermique SETARAM de type TG92 selon le cycle thermique suivant :

$$20°C \xrightarrow{1°C/min} 800°C/10\,min \xrightarrow{1°C/min} 20°C$$

I.1 Les matériaux à structure pérovskite classique

I.1.1 Le composé BCo

Après traitement thermique sous air à 600℃ pendant 350h, aucun pic supplémentaire n'est observé sur le diagramme de DRX du composé BCo. L'affinement de la structure confirme bien la présence de la phase 2H prédominante dans la gamme de températures de fonctionnement d'un EVHT à conduction protonique (Figure 1). L'intensité des pics caractéristiques de la structure 12H restent néanmoins visibles. Un cycle de 350h ne semble pas suffisant pour finaliser la transition structurale 12H → 2H. Le faible signal de cette phase sur le diffractogramme n'a pas permis d'effectuer un affinement Rietveld et ainsi d'estimer la proportion de ce polytype dont le taux semble paradoxalement en légère augmentation après le traitement sous air. Les paramètres de maille affinés pour la phase 2H sont : a = b = 5,594(1) Å et c = 4,310(1) Å (R_{Bragg} = 5,42% et χ^2 = 1,62). Ces valeurs sont assez éloignées de celles obtenues après synthèse mais sont le résultat de la formation du polytype 12H qui semble en proportion plus importante qu'après synthèse. Ainsi, après 350h sous air à 600℃ la phase n'a pas évolué significativement. De façon surprenante, la présence du polytype 12H, favorable à la formation des défauts protoniques, semble même s'être renforcée

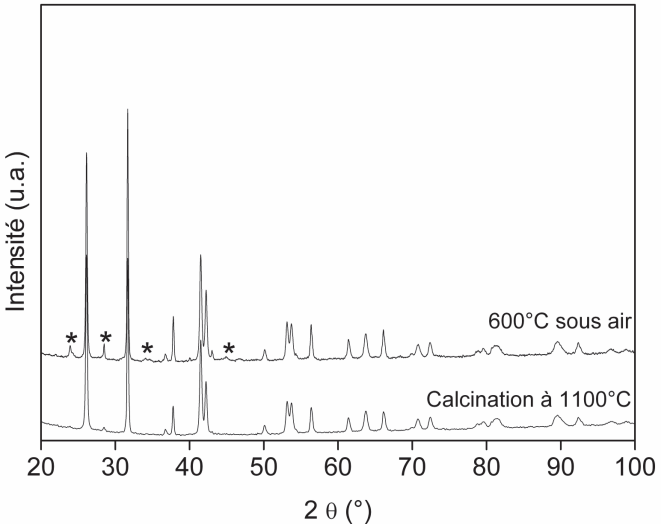


Figure 1 : diffractogrammes DRX sur poudre du composé BCo traité à 1100℃ puis traité à 600℃ sous air pendant 350h. Les étoiles correspondent aux pics principaux de la structure 12H.

Une ATG sous air du composé BCo après synthèse à 1100℃ sous air a été réalisée afin de comprendre pourquoi toute la phase 12H n'a pas disparue et semble même être en quantité plus importante qu'après synthèse. Comme le montre la Figure 2, jusqu'à 500℃ aucune variation de masse significative n'est observée. Au-delà, une hystérèse entre la montée et la descente en température apparait. Cette hystérèse est accompagnée d'une diminution de masse attribuée à une variation de la stœchiométrie du composé par perte d'oxygène. Il est important de rappeler que les différentes transitions observées pour $BaCoO_{3-\delta}$ sont dues à l'évolution du taux d'oxygène présent dans la structure. A 600℃, la perte de masse est amorcée. Cela explique la formation d'une faible quantité du polytype 12H (δ = 0,4) par formation de lacunes d'oxygène mais également pourquoi la transition en 2H (δ = 0) n'a pas pu se faire complètement. Il semble donc très difficile d'obtenir la phase 2H pure sans traiter $BaCoO_3$ sous atmosphère chargée en oxygène.

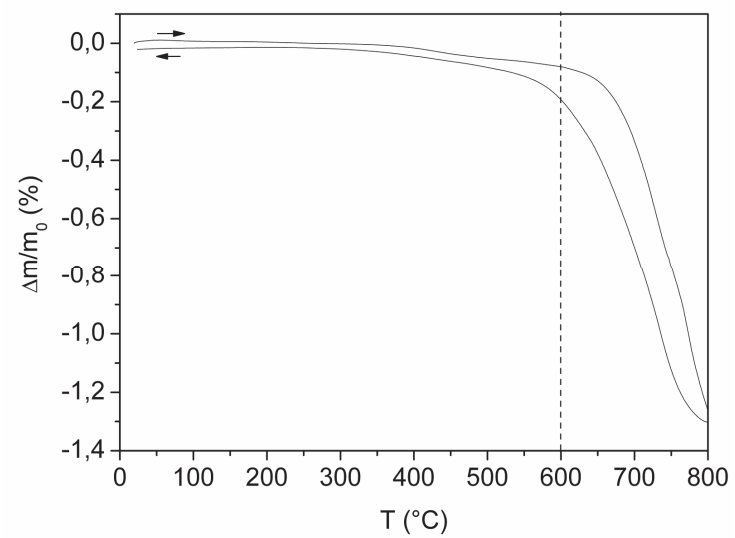


Figure 2 : ATG sous air du composé BCo après calcination à 1100℃ sous air.

I.1.2 Le composé SrCo6515

Après traitement sous air, une décomposition de SrCo6515 est mise en évidence par l'apparition de pics supplémentaires sur le diagramme de DRX comparé à celui de la phase pure obtenu après synthèse (Figure 3). Ces pics ont été identifiés comme étant caractéristiques du carbonate de strontium et de l'oxyde de cobalt. Une étude d'Iwasaki *et al.* [5] a d'ailleurs mis en évidence par ATG deux transitions liées à la stœchiométrie en oxygène de SrCo6515 lorsque ce dernier est chauffé sous air. La première se produit à 500℃ et la seconde à 750℃. Dans le cadre du cycle thermique réalisé à 600℃, seule la transition à 500℃ a pu avoir lieu et engendrer une instabilité de la structure. Selon Iwasaki, dans la gamme de températures 300 – 500℃ un changement de l'arrange ment atomique se produit le long de l'axe cristallographique c. Les élargissements de pics observés et décrits dans du Chapitre 2 traduisent le désordre dû à ce réarrangement atomique. Ce cycle de 350h a intensifié ce phénomène et conduit à la décomposition partielle de SrCo6515. Nous avons décidé de ne pas poursuivre plus avant l'étude de cette composition, instable en conditions EVHT.

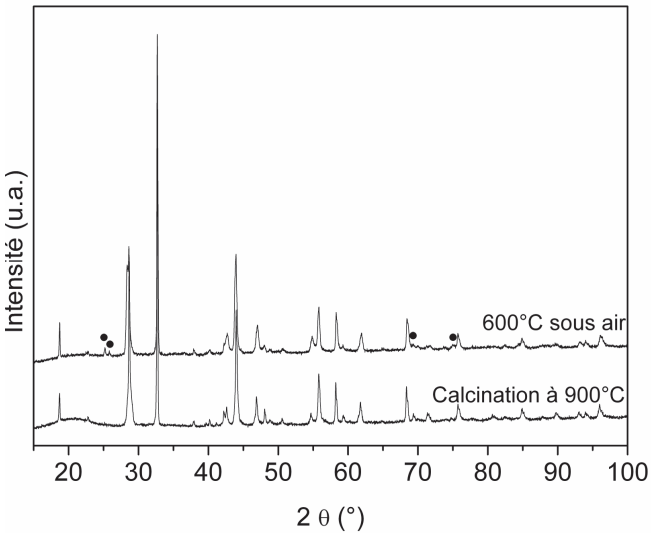


Figure 3 : diffractogrammes DRX sur poudre du composé SrCo6515 traité à 900℃ puis traité à 600℃ sous air pendant 350h. Les points marquent le s principaux pics supplémentaires.

I.1.3 Les composés LCo, SLCo5050, BLCo5050 et BSCo5050

Après traitement sous air à 600℃, les composés LCo , SLCo5050, BLCo5050 et BSCo5050 ne montrent aucune évolution de leur structure cristallographique (Figure 4).

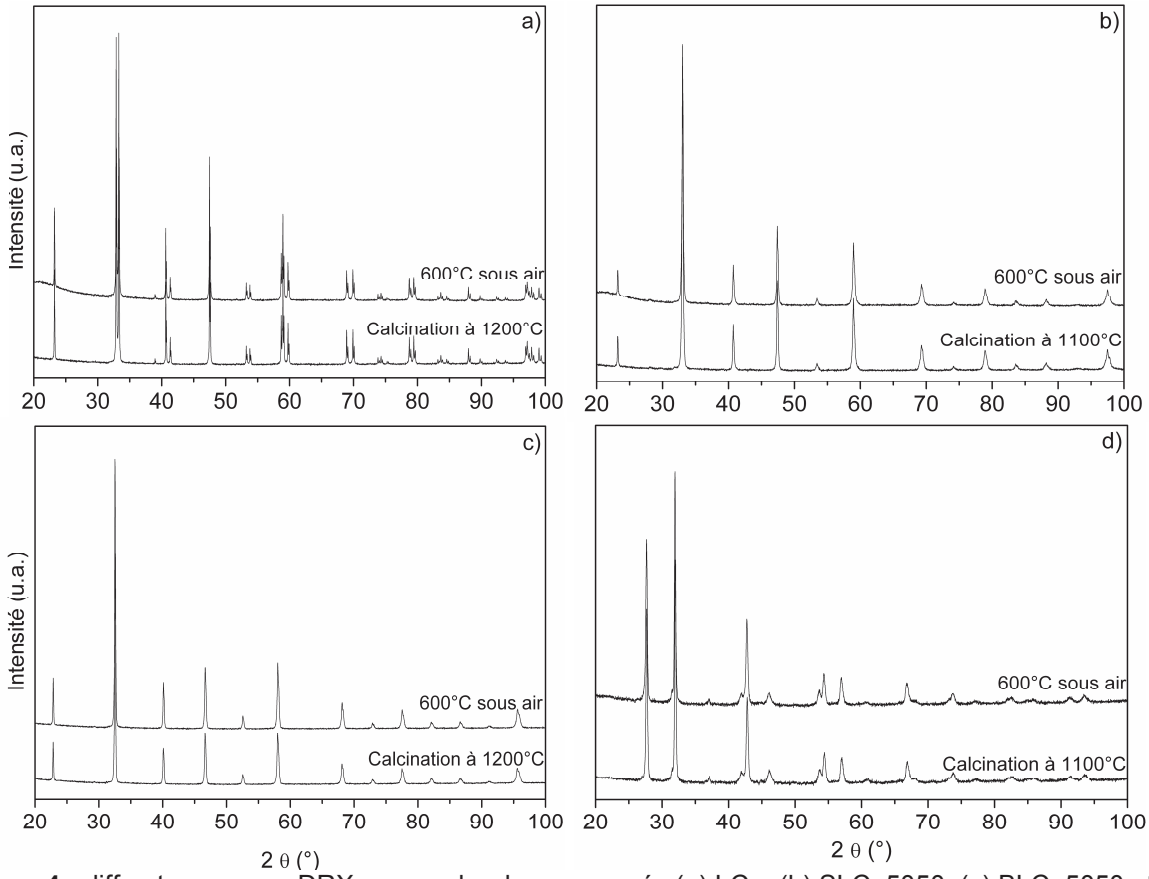


Figure 4 : diffractogrammes DRX sur poudre des composés (a) LCo, (b) SLCo5050, (c) BLCo5050 et (d) BSCo5050 traités à la température d'obtention des phases pures puis à 600℃ sous air pendant 350h.

Les diagrammes ont été affinés par la méthode Rietveld. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 1. Une évolution des paramètres de mailles, supérieure à trois fois la déviation standard calculée, est mise en évidence. Il apparaît donc qu'un phénomène non détectable par analyse DRX a eu lieu. Une variation du volume de maille de +0,18% pour LCo (336,27 $Å^3$ à 336,86 $Å^3$), de –0,24% pour BSCo5050 (117,58 $Å^3$ à 117,30 $Å^3$) est révélée par affinement. Ces variations, bien qu'également détectées pour BLCo5050 et SLCo5050, s'avèrent beaucoup moins importantes.

Tableau 1 : récapitulatif des résultats d'affinement par la méthode Rietveld des diffractogrammes des composés LCo, SLCo5050, BLCo5050 et BSCo5050 après traitement à 600℃ sous air pendant 350h.

	LCo	SLCo5050	BLCo5050	BSCo5050
Groupe d'espace	R-3c	R-3c	Pm-3m	$P6_3/mmc$
a = b (Å)	5,4482(1)	5,4293(5)	3,8898(1)	5,603(1)
c (Å)	13,1039(2)	13,275(1)	-	4,314(1)
V ($Å^3$)	336,86(1)	338,90(6)	58,855(4)	117,30(5)
$\Delta V_{synthèse}$ (%)	+0,18	+0,005	0,001	-0,24
R_{Bragg}	5,31	3,78	2,21	13,8
χ^2	2,55	2,68	1,87	2,53

Au cours de cette étude, une série d'ATG sous air a été réalisée à partir des poudres brutes de synthèse. Une hystérèse est observée entre les courbes de montée et de redescente en température dans la gamme 20 – 300℃ pour les composés SLCo5050 et BLCo5050 (Figure 5). En reproduisant le même cycle plusieurs fois consécutivement, cette hystérèse n'est pas retrouvée. Elle peut être attribuée à un rééquilibrage de la stœchiométrie en oxygène des échantillons qui ont soit été refroidis trop rapidement à température ambiante après synthèse, soit été sortis avant refroidissement complet des fours à cause de leur forte inertie thermique en dessous de 300℃. Ces événements semblent avoir agi comme des trempes empêchant la stabilisation thermodynamique de la stœchiométrie en oxygène.

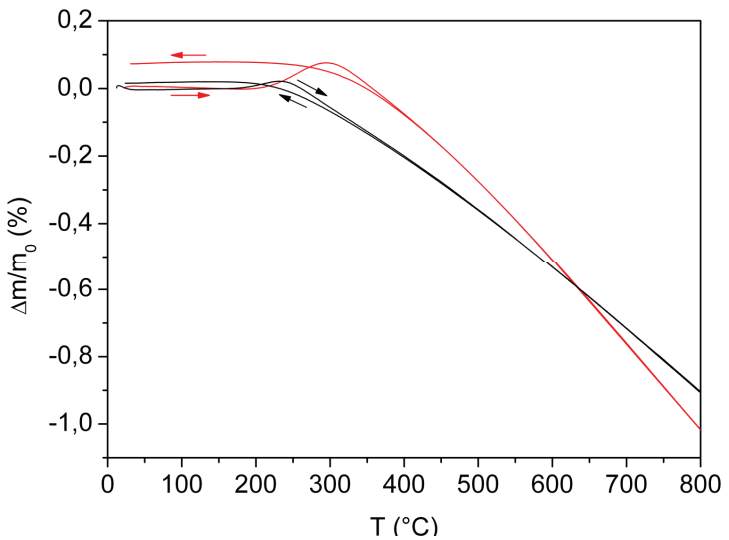


Figure 5 : suivi par ATG sous air de la réoxydation des composés SLCo5050 (noir) et BLCo5050 (rouge) après synthèse sous air.

Des variations sensiblement différentes sont observées dans le cas de LCo et de BSCo5050. Ainsi, quatre paliers peuvent être détectés lors de la montée en température pour LCo (Figure 6). Le premier jusqu'à 150℃ peut être attribué à de l'eau absorbée en surface qui s'élimine au-delà de 100℃. Les trois pertes de masse à 300℃, 450℃ et 600℃ seraient dues à une décarbo natation de surface.

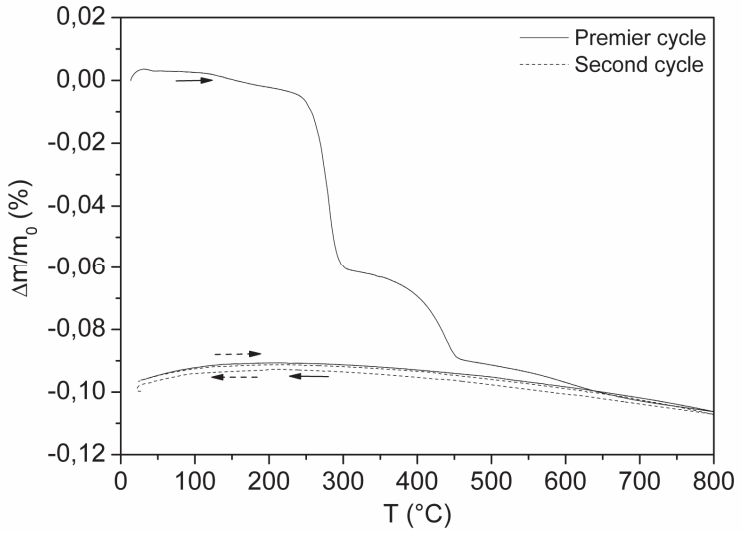


Figure 6 : suivi par ATG sous air de la réoxydation du composé LCo après synthèse sous air.

Le phénomène de dépot du carbone est courant pour les oxydes métalliques présentant une surface alcaline (basique). Un simple stockage sous air suffit à former une couche de CO_2 à la surface d'une poudre. Ce phénomène a déjà été observé sur les cobaltites de strontium/lanthane et de lanthane lors d'une étude menée par

Hueso *et al.* [6]. Le dioxyde de carbone absorbé (gaz acide) réagit par la suite avec les éléments basiques des matériaux d'anode sélectionnés et forme des carbonates. C'est la décomposition de ces carbonates, plus ou moins stables avec la température, qui seraient à l'origine des pertes de masse mesurées par ATG. Selon l'étude de Hueso, le cobalt catalyse la réaction avec le carbone et favorise la formation des molécules de CO_2 de surface en modifiant son degré d'oxydation. Cette remarque est importante car elle souligne le rôle du cobalt dans la dissociation du CO_2 et donc par extension, avec tout autre gaz acide comme l'eau. Une étude similaire réalisée en 2006 par Hass *et al.* [7] sur $LaCoO_3$ mettait déjà en évidence ce phénomène de surface et montrait que plus la surface spécifique du matériau étudié était élevée plus la carbonatation de surface était importante. Ce point est un premier indice qui peut permettre de comprendre pourquoi une telle carbonatation de surface n'est pas observée sur tous les échantillons. La faible surface spécifique des composés synthétisés par voie solide lors de cette étude (0,6 $m^2.g^{-1}$ pour LCo et BSCo5050 et 0,3 $m^2.g^{-1}$ et 0,1 $m^2.g^{-1}$ pour SLCo5050 et BLCo5050 respectivement) limiterait ce phénomène expliquant ainsi l'absence de pics caractéristiques des carbonates sur les diffractogrammes (~0,1% massique suivant les ATG). Les surfaces spécifiques plus grandes dans le cas de LCo et BSCo5050 justifieraient la détection de ce phénomène observé ici sur ces deux composés uniquement. Comme le montre la Figure 6, dans les conditions de cycle thermique de l'ATG, cette carbonatation de surface n'est pas reproductible après un cycle jusqu'à 800℃ qui conduit à l'élimination des carbonates. L'absence de perte de masse observée lors des cycles suivant traduit la stabilité de la stœchiométrie en oxygène de LCo.

A ce stade de l'étude, parmi les matériaux à structure pérovskite classique, seul SrCo6515 a révélé des signes de décomposition dus à la température. La caractérisation de ce composé n'a donc pas été poursuivie plus en avant. Un phénomène de carbonatation de surface couramment observé sur les oxydes basiques ainsi que la stabilisation de la stœchiométrie en oxygène après synthèse a permis d'expliquer les variations de paramètres de maille des autres composés après traitement thermique sous air à 600℃ pendant 350h. Cette carbonatation est à surveiller car elle pourrait être le signe d'un début de décomposition des composés LCo et BSCo5050. Le composé BCo reste un mélange de deux polytypes et il semble que sous air il sera très difficile de l'obtenir autrement. Cette seconde phase

à structure 12H pourrait cependant être bénéfique du fait de sa sous stœchiométrie en oxygène supérieure à celle de la phase 2H. La transition 12H → 2H s'accompagne d'une augmentation de volume normalisé au nombre de motifs par maille de 131,1 à 131,8 $Å^3$ (respectivement pour le polytype 12H et le 2H). Il est raisonnable de penser que cette variation de -0,5% volumique n'engendrera que très peu de contraintes thermomécaniques sur une cellule en fonctionnement. Ces contraintes seront, de plus, compensées en partie par la porosité de l'anode nécessaire au fonctionnement de cette dernière. Ainsi, il a été décidé de poursuivre l'étude des composés BCo, LCo, BLCo5050, SLCo5050 et BSCo5050 pour un second test de vieillissement sous atmosphère humide en température.

I.2 Les matériaux à structure pérovskite lacunaire

I.2.1 Les composés $LnBaCo_2O_5$ avec Ln = Gd, Nd, Sm et Pr

Après traitement sous air à 600℃ durant 350h, aucun pic supplémentaire et aucune évolution des diagrammes de DRX avant et après le cycle sous air à 600℃ ne sont observés pour les composés $LnBaCo_2O_5$ avec Ln = Gd, Nd, Sm et Pr (Figure 7).

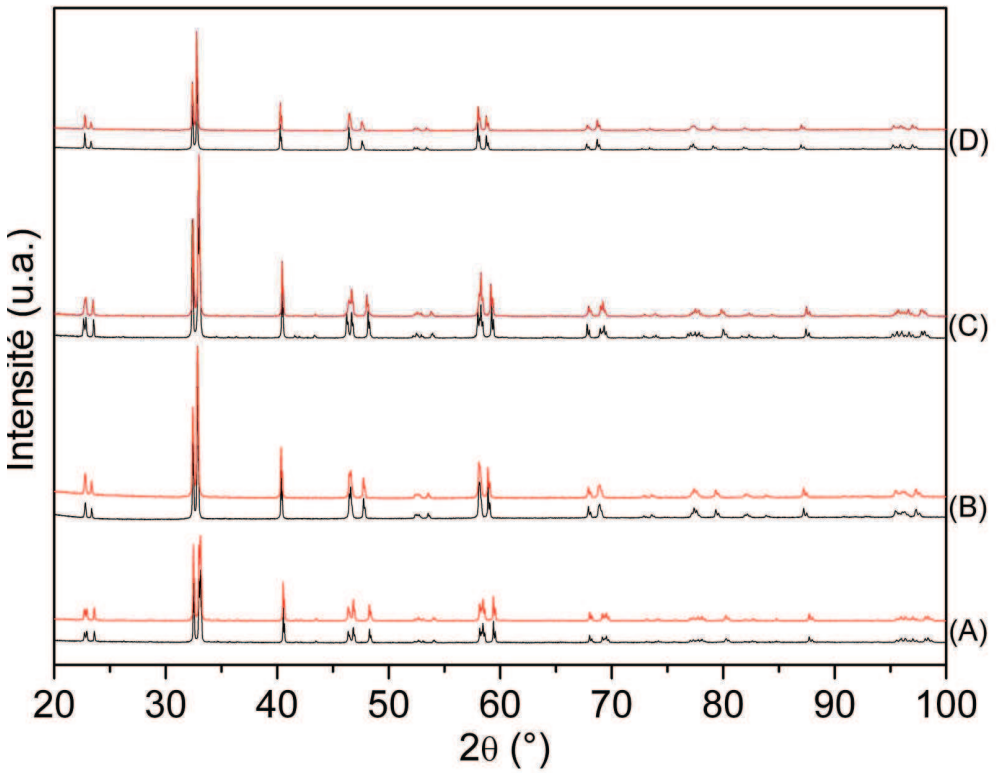


Figure 7 : diffractogrammes DRX sur poudre des composés (a) GBCo, (b) NBCo, (c) SBCo et (d) PBCo traités à la température d'obtention des phases pures (noir) puis à 600℃ sous air pendant 350h (rouge).

Cette stabilité est confirmée après affinement des structures par la méthode Rietveld de chaque composé. Comme pour les matériaux à structure pérovskite classique vu précédemment, une variation des paramètres de maille significative est mise en évidence (Tableau 2) qui peut être attribuée à une stabilisation de la stœchiométrie en oxygène. En effet, la structure pérovskite lacunaire ordonnée a initialement été sélectionnée pour sa faculté à former des lacunes d'oxygène en plus grand nombre que les pérovskites classiques. Cette sensibilité aux variations du taux d'oxygène rend ces composés plus dépendants des conditions qui influent sur leur stœchiométrie en oxygène comme les redescentes en température plus ou moins rapide [8].

Cette hypothèse a été confirmée par les ATG des poudres brutes de synthèse. Une hystérèse non reproductible après plusieurs cycles consécutifs est en effet observée sur tous les composés $LnBaCo_2O_5$ comme dans le cas des cobaltites à structure pérovskite classique.

Tableau 2 : récapitulatif des résultats d'affinement par la méthode Rietveld des composés GBCo, NBCo, SBCo et PBCo après traitement à 600℃ sous ai r pendant 350h.

	GBCo	NBCo	SBCo	PBCo
Groupe d'espace	Pmmm	Pmmm	Pmmm	Pmmm
a (Å)	3,8774(1)	3,8987(1)	3,8887(1)	3,9116(1)
b (Å)	7,8245(2)	7,8201(2)	7,8183(3)	7,8129(2)
c (Å)	7,5360(2)	7,6214(2)	7,5688(3)	7,6410(2)
V ($Å^3$)	228,63(1)	232,36(1)	230,11(1)	233,52(1)
$\Delta V_{synthèse}$ (%)	-0,13	+0,01	+0,11	-0,08
R_{Bragg}	8,32	6,47	7,64	7,95
χ^2	1,99	2,91	2,03	1,89

Bien qu'une légère variation des paramètres de maille est observée, les quatre composés présentés sont stables après un cycle thermique de 600℃ sous air pendant 350h.

I.2.2 Le composé YBCo

Un bouleversement total du diagramme de DRX est mis en évidence pour YBCo après vieillissement (Figure 8). La phase initiale a pratiquement disparu au

profit d'un mélange des précurseurs initiaux avec des oxydes mixtes difficiles à identifier précisément. Cette instabilité flagrante n'a pas permis l'étude plus en avant de ce composé.

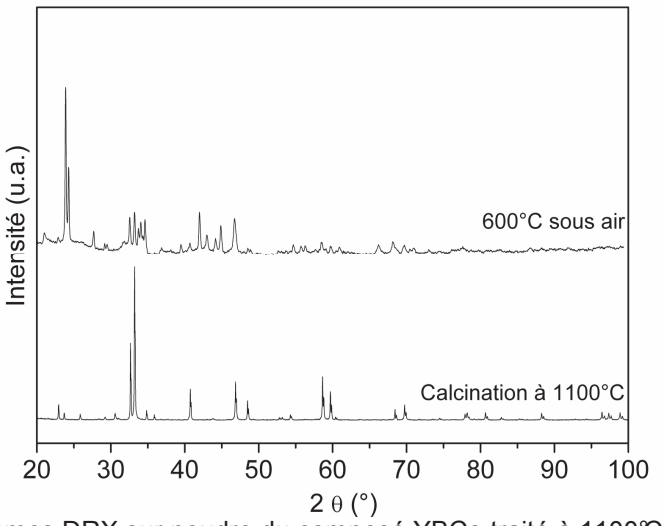


Figure 8 : diffractogrammes DRX sur poudre du composé YBCo traité à 1100℃ puis à 600℃ sous air pendant 350h.

I.2.3 Le composé CaCo349

Le composé à structure incommensurable CaCo349 ne forme aucune phase secondaire après un cycle thermique à 600℃ pendant 350h comme le montre le diagramme de DRX de la Figure 9. Les paramètres de maille issus de l'affinement de la structure à l'aide du logiciel Jana sont les suivants : a = 4,8356 Å, b_1 = 4,5702 Å, b_2 = 2, 8249 Å, c = 10,8511 Å et β = 98,119°. Les valeurs de paramètres de maille sont plus élevées après traitement thermique sous air que celles obtenues après synthèse. Dans cette composition, la couche *rock-salt* $Ca_2CoO_{3-\delta}$ peut présenter une sous stœchiométrie en oxygène. La stabilisation de la stœchiométrie en oxygène obtenue après traitement sous air engendre, de la même manière que pour les composés précédents, une évolution significative des paramètres de maille sans pour autant porter atteinte à la stabilité du composé comme c'est le cas ici. Ainsi, ce composé a été jugé assez stable pour pouvoir poursuivre sa caractérisation.

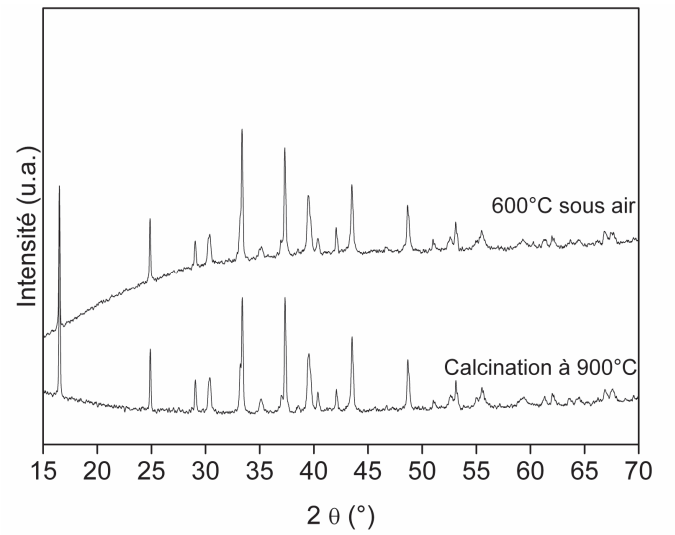


Figure 9 : diffractogrammes DRX sur poudre du composé CaCo349 traité à 900℃ puis à 600℃ sous air pendant 350h.

I.2.4 Le composé CaCo326

Cette stabilité est retrouvée pour CaCo326 (Figure 10). L'affinement des paramètres de maille (a = b= 9,0892(1) Å et c = 10,3917(2) Å (R_{bragg} = 10,8 et χ^2 = 1,31)) confirment bien qu'aucune dégradation du composé n'a eu lieu.

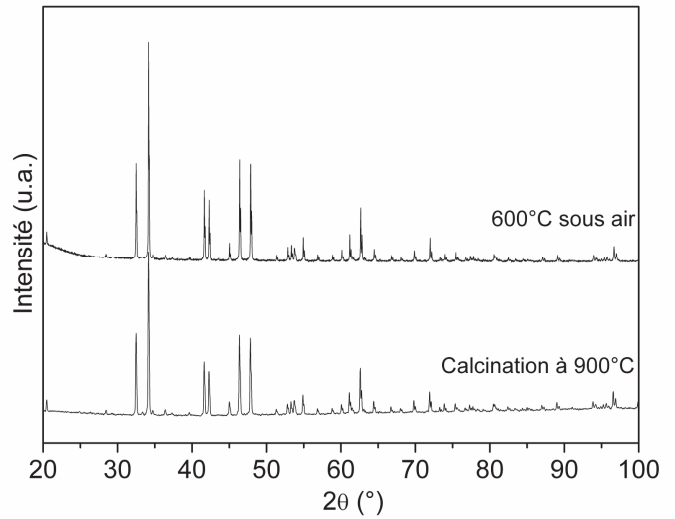


Figure 10 : diffractogrammes DRX sur poudre du composé CaCo326 traité à 900℃ puis à 600℃ sous air pendant 350h.

I.2.5 Le composé YBCo1147

Le diffractogramme de DRX du composé YBCo1147 met en évidence un bouleversement complet de sa structure. Tous les pics de la phase pure après synthèse ont disparu laissant place à un diffractogramme proche de celui attendu pour un composé amorphe qui ne diffracterait pas les rayons X (Figure 11).

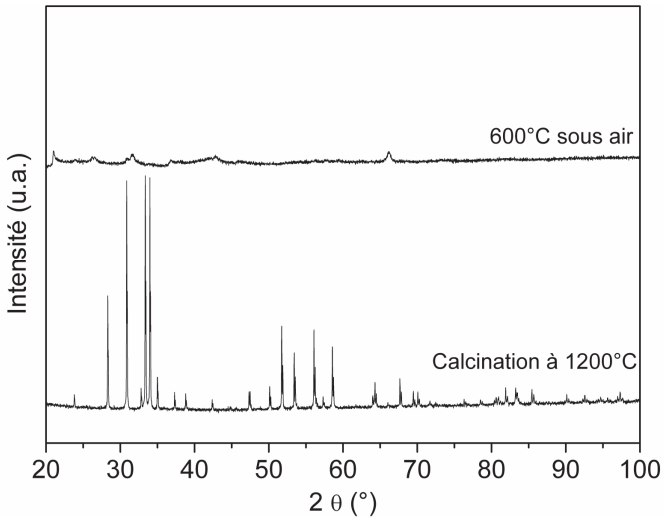


Figure 11 : diffractogrammes de DRX sur poudre du composé YBCo1147 traité à 1200℃ puis à 600℃ sous air pendant 350h.

Une ATG sous air du composé montre lors de la montée en température une première perte de masse jusqu'à 225℃ (Figure 12). Elle peut être attribuée à une perte d'oxygène classiquement observée pour les composés pérovskites avec l'augmentation de la température. La brusque prise de masse qui suit a été identifiée par Karppinen *et al.* comme provenant d'une prise d'oxygène par la structure [9]. Au-delà de 325℃ le composé perd de la masse en désorb ant cet oxygène, cette perte de masse est donc réversible. A partir de ~400℃, u ne augmentation de masse débute, qui s'accélère à partir de 650℃ jusqu'à 80 0℃. Cette prise de masse n'est pas réversible dans la gamme de températures étudiée et, de plus, elle s'accentue lors de la redescente en température. Un tel comportement a récemment été observé sur ce composé sous atmosphère oxydante [10]. Le gain de masse, mis en évidence, provient d'une absorption d'oxygène qui provoque la décomposition de YBCo1147 par oxydation en $BaCoO_3$ et un mélange d'autres phases non identifiées [9]. Il n'est possible de récupérer le composé initial qu'en le réduisant à des températures supérieures à 1000℃.

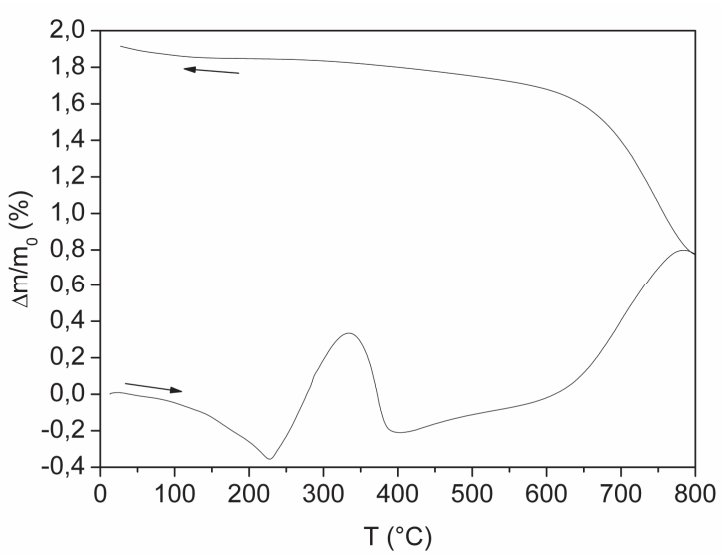


Figure 12 : suivi par ATG sous air de l'oxydation du composé YBCo1147 après synthèse sous air à 1200℃/12h.

Du fait de cette dégradation, amorcée avant 600℃, cette composition n'a pas été sélectionnée pour la suite de cette étude.

I.3 Bilan des stabilités à 600℃ sous air

Ainsi, à l'issue de l'étape de synthèse, quatorze cobaltites avaient été obtenues pures par voie solide. Parmi elles et après un cycle de 350h sous air à 600℃, onze ne se sont pas dégradées et présentent donc une stabilité sous air jugée satisfaisante : les matériaux à structure pérovskite classique BCo, LCo, SLCo5050, BLCo5050 et BSCo5050 et les matériaux à structure pérovskites à structure lacunaire GBCo, NBCo, SBCo, PBCo, CaCo349 et CaCo326. Ces compositions ont donc été choisies pour être ensuite testées à 400℃ sous air humidifié à 20% volumique pendant 350h.

II Stabilité sous atmosphère humidifiée

Nous avons défini le critère de stabilité suivant en fonction du mécanisme de dissociation de la molécule d'eau dans le système. En effet, en fonctionnement, le matériau d'anode conducteur mixte doit dissocier les molécules d'eau pour pouvoir amorcer la formation des défauts protoniques sans perdre ses propriétés catalytiques vis-à-vis de l'eau ni se décomposer. Ceci nous a conduit à étudier la stabilité des matériaux synthétisés face à l'hydrolyse a été étudiée à 400℃ sous une pression partielle d'eau de 0,2 atm. Cette température correspond à la température moyenne d'incorporation des protons de structure dans les électrolytes à conduction

protonique [11,12]. Il est en effet important de chercher à obtenir un maximum de porteurs de charges sous forme de protons à ces températures relativement basses pour bénéficier d'une bonne conduction ionique, susceptible de contrebalancer la diminution des cinétiques de réaction, principale cause des faibles performances électrochimiques généralement obtenues en dessous de 600℃. Il aurait été certes plus judicieux de déterminer préalablement la température d'hydratation optimale de chaque matériau d'anode pour réaliser le test à cette température. Mais en raison de temps d'expérimentation très longs, un compromis a dû être fait pour pouvoir sélectionner rapidement les cobaltites stables.

II.1 Les matériaux à structure pérovskite classique

II.1.1 Le composé BCo

La Figure 13 montre que le composé BCo ne se dégrade pas après avoir subi le traitement thermique sous atmosphère humide. Contrairement aux résultats obtenus après traitement sous air à 600℃, la propo rtion de la phase 12H ne semble pas avoir augmenté comparée à la proportion détectée après synthèse. La température de 400℃, trop basse, ne permet pas de perdre assez d'oxygène pour provoquer la transition 2H → 12H comme le montre l'ATG de la Figure 2. Un affinement Rietveld a permis de remonter aux paramètres de mailles a = b = 5,6517(2) Å et c = 4,7664(1) Å (R_{Bragg} = 5,58% et χ^2 = 1,93). Aucune variation significative de ces valeurs par rapport à celles obtenues après synthèse n'est observée.

L'eau ne semble donc pas hydrolyser le composé BCo qui est, en théorie le plus basique des matériaux sélectionnés au cours de cette étude.

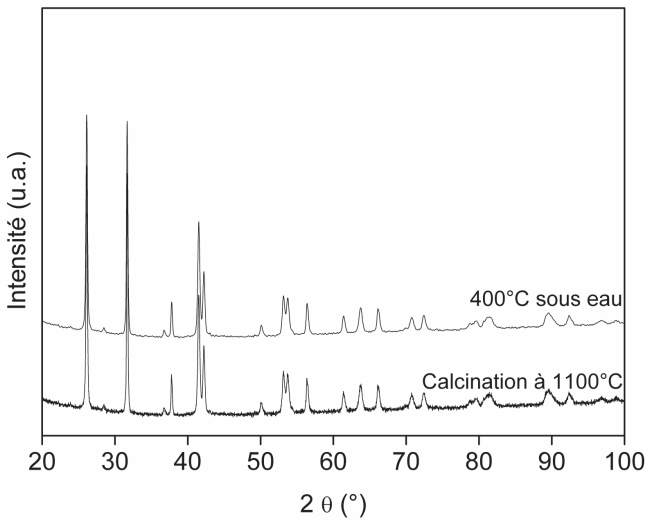


Figure 13 : diffractogrammes de DRX sur poudre du composé BCo traité à 1100℃ puis à 400℃ sous air humidifié 20% volumique pendant 350h.

II.1.2 Le composé BSCo5050

Après traitement à 400℃ sous atmosphère humide, le diffractogramme de DRX du composé BSCo5050 met en évidence l'apparition de pics supplémentaires caractéristiques des précurseurs à base de carbonates de baryum et/ou strontium et d'oxyde de cobalt utilisé lors de la synthèse (Figure 14). La carbonatation de surface observée lors du test de stabilité sous air à 600℃ était un premier signe de réaction de ce composé avec un gaz acide. L'incorporation d'une quantité importante d'eau, considérée également comme un gaz acide, dans le système a eu pour effet d'hydrolyser une partie de la poudre. L'étude de ce composé n'a pas été poursuivie en raison de cette dégradation sous atmosphère humide.

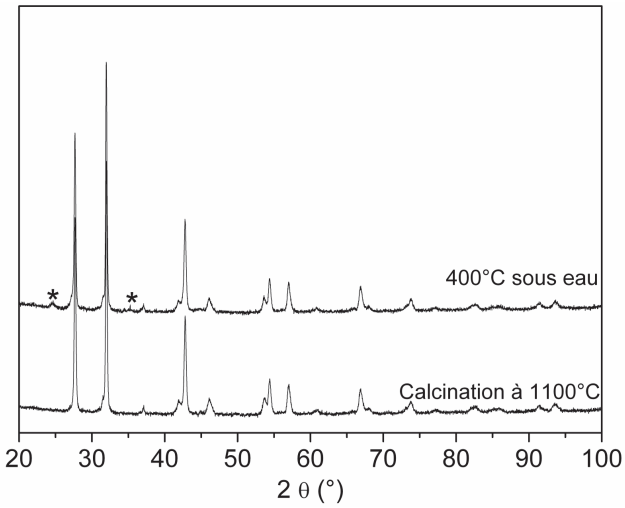


Figure 14 : diffractogrammes de DRX sur poudre du composé BSCo5050 traité à 1100℃ puis à 400℃ sous air humidifié à 20% volumique pendant 35 0h. Les étoiles marquent les pics supplémentaires.

II.1.3 Les composés LCo, SLCo5050 et BLCo5050

Les composés LCo, SLCo5050 et BLCo5050 ne montrent aucun signe de dégradation de leur structure après un traitement de 400℃ sous air humide pendant 350h (Figure 15).

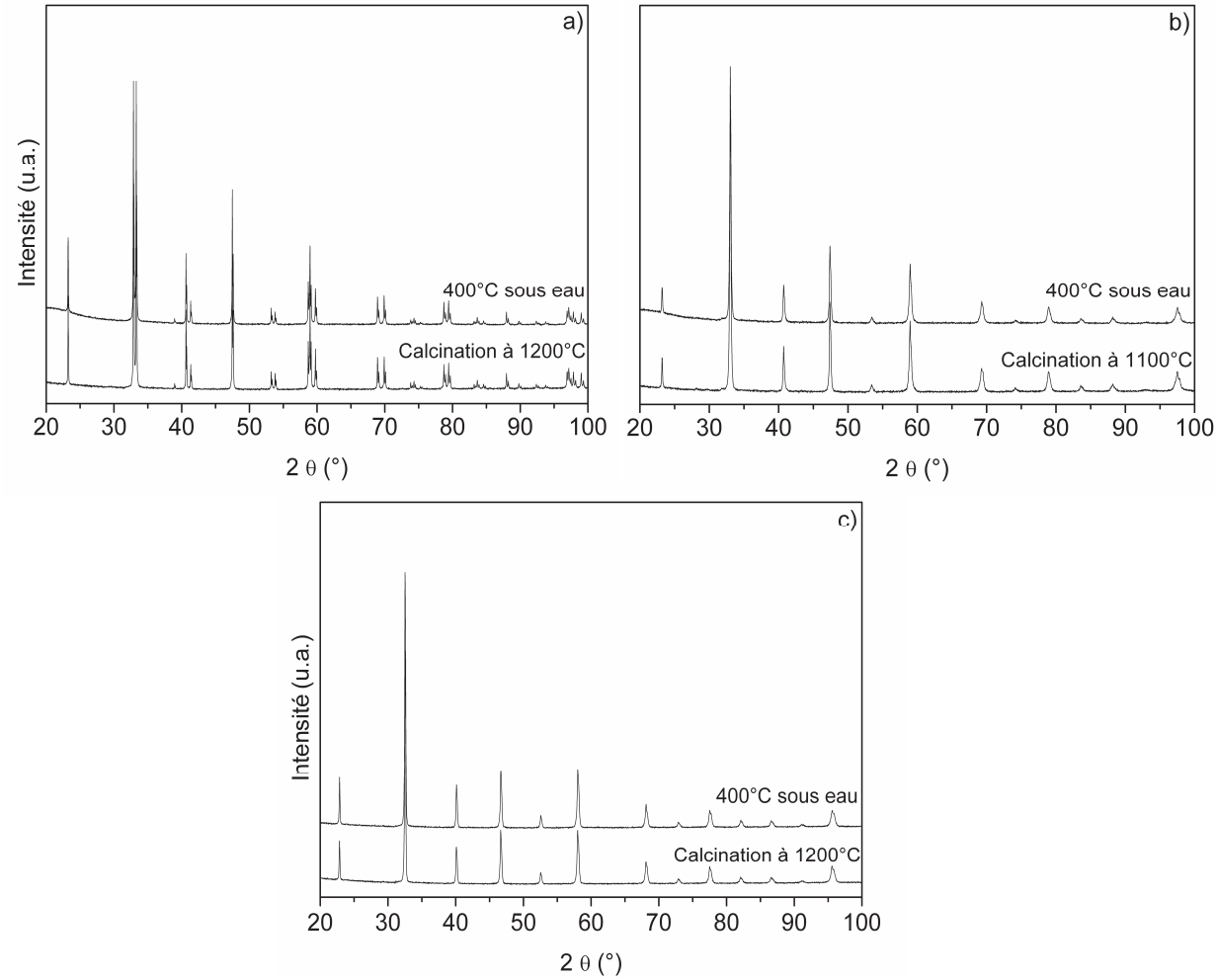


Figure 15 : diffractogrammes DRX sur poudre des composés (a) LCo, (b) SLCo5050 et (c) BLCo5050 traités à la température d'obtention des phases pures puis à 400℃ sous air humidifié 20% volumique pendant 350h.

Cette stabilité est confirmée après affinement de leur structure. Les valeurs obtenues sont listées dans le Tableau 3.

Tableau 3 : récapitulatif des résultats d'affinement par la méthode Rietveld des composés LCo, SLCo5050 et BLCo5050 après traitement à 400℃ sous air humidifié à 20% volumique pendant 35 0h.

	LCo	SLCo5050	BLCo5050
Groupe d'espace	R-3c	R-3c	Pm-3m
a = b (Å)	5,4483(1)	5,4299(4)	3,8904(1)
c (Å)	13,1041(2)	13,269(1)	-
V ($Å^3$)	336,87(1)	338,84(6)	58,884(4)
$\Delta V_{synthèse}$ (%)	+0,18	-0,002	-0,02
R_{Bragg}	5,81	3,35	6,14
χ^2	2,46	2,46	2,36

Aucune variation significative des paramètres de maille ne ressort de ces affinements dans le cas de BLCo5050 et de SLCo5050 par rapport à ceux obtenus après synthèse. Seule une variation identique à celle obtenue après le traitement sous air à 600℃ est mise en évidence pour LCo. Ces trois composés à structure pérovskite désordonnée ont donc été sélectionnés pour poursuivre l'étude de leur possible intégration comme anode dans un système d'électrolyseur à haute température à conduction protonique.

II.2 Les matériaux à structure pérovskite lacunaire

II.2.1 Les composés $LnBaCo_2O_5$ avec Ln = Gd, Nd, Sm et Pr

Aucun des quatre matériaux à structure pérovskite lacunaire (GBCo, NBCo, SBCo et PBCo) ne se décompose après un cycle à 400°C sous air humidifié à 20% volumique durant 350h comme le montre la Figure 16.

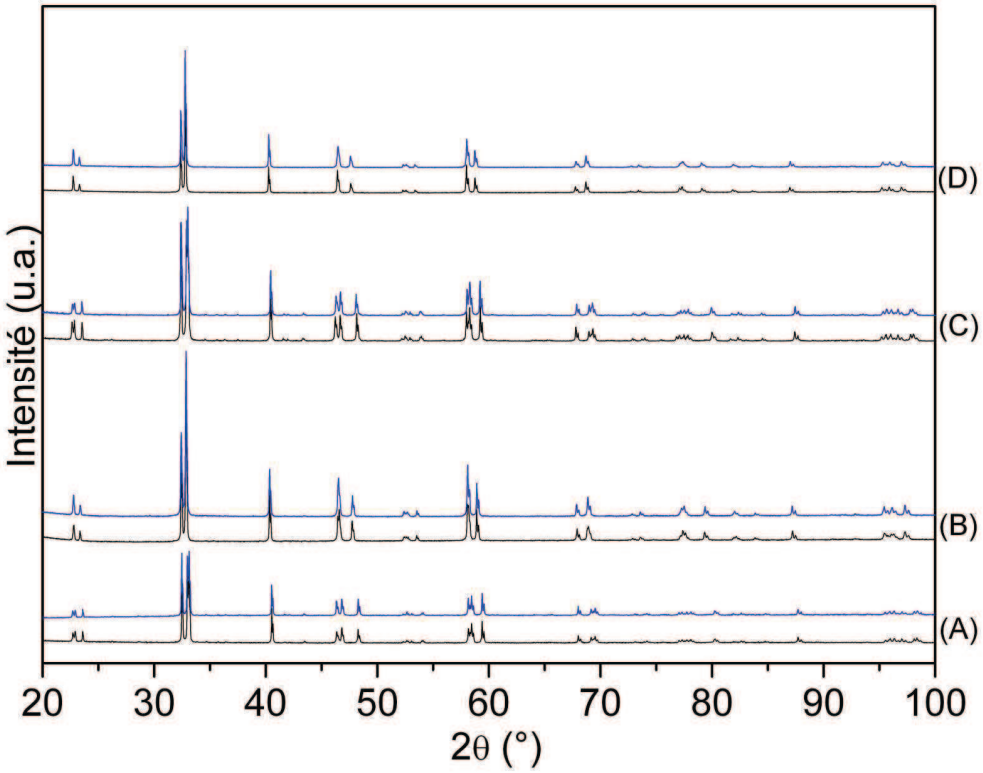


Figure 16 : diffractogrammes DRX sur poudre des composés (a) GBCo, (b) NBCo, (c) SBCo et (d) PBCo traités à la température d'obtention des phases pures (noir) puis à 400℃ sous air humidifié à 20% volumique pendant 350h (bleu).

Les données issues des affinements de structure par la méthode Rietveld sont résumées dans le Tableau 4.

Tableau 4 : récapitulatif des résultats d'affinement par la méthode Rietveld des composés GBCo, NBCo, SBCo et PBCo après traitement à 400℃ sous air humidifié à 20% volumique pendant 350h.

	GBCo	NBCo	SBCo	PBCo
Groupe d'espace	Pmmm	Pmmm	Pmmm	Pmmm
a (Å)	3,8778(1)	3,9102(1)	3,8873(1)	3,9109(1)
b (Å)	7,8300(2)	7,8100(1)	7,8358(3)	7,8117(1)
c (Å)	7,5332(2)	7,6188(2)	7,5605(3)	7,6417(1)
V ($Å^3$)	228,73(1)	232,67(2)	230,30(1)	233,46(1)
$\Delta V_{synthèse}$ (%)	-0,03	-0,03	-0,16	-0,10
R_{Bragg}	11,8	7,47	12,6	5,48
χ^2	2,62	3,02	2,12	2,05

L'évolution des paramètres de maille de GBCo et NBCo ne suit pas la même logique qu'après le traitement sous air à 600℃. En effet, une différence est observée pour les paramètres b et c de GBCo et les paramètres a et c de NBCo en comparant les résultats obtenus après synthèse et après chaque traitement de stabilité. En plus de l'effet de stabilisation de la stœchiométrie en oxygène, l'eau incorporée dans le système pourrait contribuer à modifier les paramètres de maille des composés. Cet effet, potentiellement présent après traitement sous air à 600℃ du fait de l'humidité résiduelle, a pu être exacerbé lors de ce cycle thermique en atmosphère humide avec l'augmentation de la pression partielle d'eau. Il sera discuté dans le Chapitre 4 de cette étude. Néanmoins, aux vues des résultats obtenus, il est raisonnable à ce stade de conclure sur la stabilité des composés GBCo, NBCo, SBCo et PBCo après vieillissement sous air humidifié.

II.2.2 Les composés CaCo349 et CaCo326

Les composés CaCo349 et CaCo326 s'hydrolysent en partie comme le montre l'apparition des pics caractéristiques des précurseurs initiaux (Figure 17).

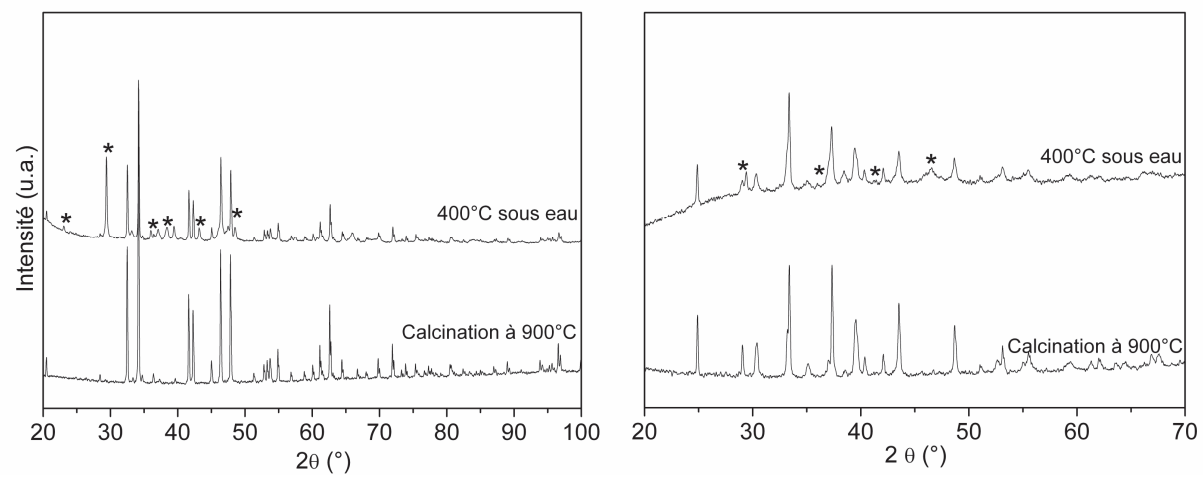


Figure 17 : diffractogrammes DRX sur poudre des composés CaCo326 (gauche) et CaCo349 (droite) traités à la température d'obtention des phases pures puis testés à 400℃ sous air humidifié à 20% volumique pendant 350h. Les étoiles marquent l'emplacement des pics supplémentaires.

Ces phases supplémentaires sont le premier signe de déstabilisation des composés et leur étude n'a pas été poussée plus en avant.

II.3 Bilan des stabilités à 400℃ sous air humidifi é

Parmi les onze matériaux jugés stables après test de vieillissement à 600℃ sous air, seuls huit ne se sont pas dégradés sous air humide (20% volumique) à 400℃ : BCo, LCo, BLCo5050, SLCo5050, GBCo, NBCo, S BCo et PBCo.

L'étude de l'hydratation de ces matériaux (Chapitre 4) pourra apporter des éléments supplémentaires de réponse quant à l'influence ou non de l'eau sur leurs structures.

L'étude de l'intégration des matériaux d'anode passe ensuite par le suivi de la réactivité de ces derniers avec un matériau d'électrolyte à conduction protonique. En effet, le cahier des charges d'une anode implique que les matériaux utilisés soient inertes chimiquement avec l'électrolyte sélectionné. Un matériau d'électrolyte a donc été sélectionné et caractérisé. Les résultats des tests de réactivité des cobaltites stables sous air et sous atmosphère humide avec cet électrolyte sont présentés ci-après.

III Réactivité anode-électrolyte

Afin de pouvoir tester les matériaux d'anode, le choix d'un matériau d'électrolyte s'est révélé nécessaire à ce stade de l'étude.

Le premier critère de sélection d'un électrolyte à conduction protonique a été sa symétrie garante d'un niveau de conduction suffisant. Pour cette raison, un matériau à structure pérovskite cubique a été privilégié. Celui-ci devant être stable chimiquement, l'utilisation de cérium dans sa composition chimique a été écartée [13]. Une substitution de 10% du zirconium par de l'yttrium permettra de compenser la chute du niveau de conductivité protonique engendrée par l'absence de cérium. La formulation choisie pour la suite de l'étude s'est finalement portée sur $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_3$ (**BZY91**) déjà bien étudié dans la littérature [1].

La synthèse de ce matériau est présentée en Annexe 1 ainsi que ses caractéristiques et l'optimisation de la morphologie de la poudre afin de permettre une bonne densification de BZY91 dans le cadre de son intégration comme électrolyte dans une cellule d'EVHT à conduction protonique. Les résultats de la réactivité chimique en température entre les cobaltites présélectionnées et le composé BZY91 seront présentés ci-après.

III.1 Réactivité

Pour ce faire, les deux matériaux pulvérulents sont mélangés manuellement dans un ratio 50/50% massique, pressés sous forme de pastille et traiter thermiquement. La température de ce traitement thermique a été choisie égale à la température maximale que connaitra le couple anode//électrolyte. Ce qui correspond, plus particulièrement, à la température de frittage du matériau d'anode. A l'inverse de l'électrolyte, ce frittage n'a pas pour but de densifier l'anode. Il a pour objectif de donner une cohésion et une tenue mécanique suffisante à l'interface électrolyte//anode et de créer des ponts entre les grains au sein de l'électrode pour assurer sa cohésion et générer des chemins de conduction des espèces chargées. Cependant, ce frittage ne doit pas être trop avancé pour conserver un volume poreux ouvert optimal (30% volumique) et ainsi assurer la diffusion libre des gaz sur toute l'épaisseur de l'anode. La température permettant d'aboutir à cette microstructure particulière correspond à la température de début de frittage (formation des cous entre les grains). Le mélange matériaux d'électrolyte et d'anode a donc été traité thermiquement pendant 3h à la température de frittage des électrodes, température préalablement déterminée par dilatométrie selon la méthodologie des tangentes exposée sur la Figure 18.

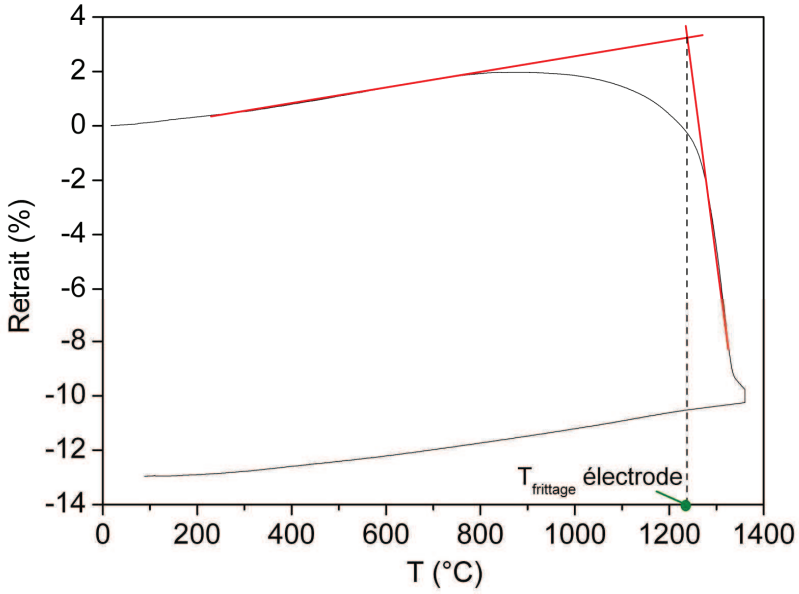


Figure 18 : évolution thermique de l'épaisseur d'une pastille de BLCo5050.

Les traitements thermiques des réactivités ont été réalisés selon le cycle suivant :

$$20°C \xrightarrow{300°C/h} T_{\text{frittage électrode}} / 3h \xrightarrow{300°C/h} 20°C$$

Les températures déterminées par dilatométrie sont listées dans le Tableau 5.

Tableau 5 : températures de frittage des matériaux d'électrode.

Composé	BCo	LCo	BLCo	SLCo	GBCo	NBCo	SBCo	PBCo
Température de frittage (℃)	870	1235	1235	1170	1150	1170	1140	1160

Après chaque traitement de réactivité, le mélange de poudres est analysé par DRX et la stabilité des phases est vérifiée par affinement des structures par la méthode Rietveld.

III.1.1 Les pérovskites classiques

La Figure 19 présente les diffractogrammes obtenus par DRX sur les poudres aprés tests de réactivité entre BZY91 et les pérovskites classiques sélectionnées.

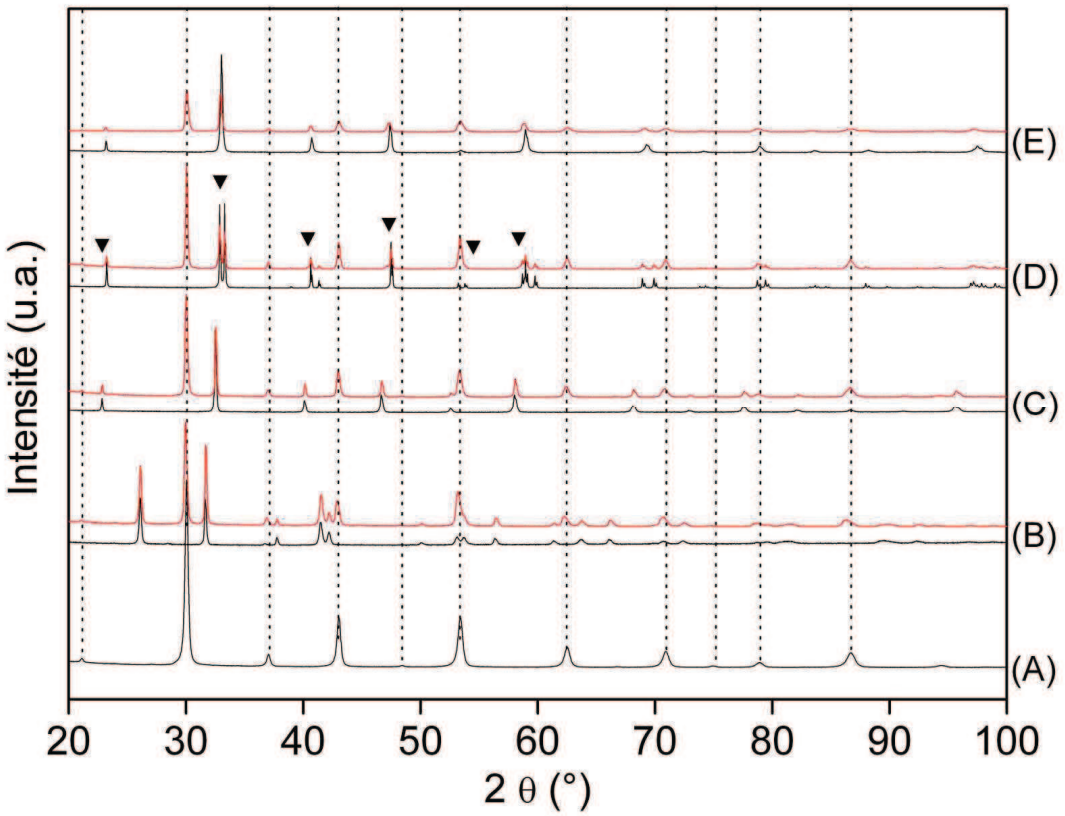


Figure 19 : diffractogrammes DRX sur poudre des composés (a) BZY91, (b) BCo, (c) BLCo5050, (d) LCo et (e) SLCo5050 (noir) comparés à leur réactivité avec BZY91 (rouge). Les triangles marquent les pics supplémentaires observés.

Les diffractogrammes obtenus après mélange entre BZY91 et les matériaux d'anode BCo, BLCo5050 et SLCo5050 sont l'addition des diffractogrammes des composés pris séparément sans aucun pic supplémentaire. L'apparition des pics

principaux caractéristiques de la phase $YBaCo_2O_5$ est en revanche observée pour la réactivité avec LCo. Cependant, de par son utilisation déjà établie en tant qu'électrode [14] mais également de la faible quantité détectée, il est difficile de dire si la présence de cette phase est rédhibitoire.

Les données issues de l'affinement Rietveld avec les deux phases, BZY91 + matériau d'électrode, sont listées dans le Tableau 6

Tableau 6 : récapitulatifs des données d'affinement par la méthode Rietveld issues des diffractogrammes des réactivités entre les matériaux d'anode et l'électrolyte BZY91.

	LCo	SLCo5050	BLCo5050	BCo 2H
Réactivité	oui	non	non	non
a = b (Å)	5,4506(5)	5,443(1)	3,8919(1)	5,6539(4)
c = (Å)	13,107(1)	13,324(2)	-	4,7645(5)
R_{Bragg}	16,3	5,74	9,64	10,4
BZY91				
a = (Å)	4,2061(3)	4,2059(6)	4,2108(1)	4,2190(2)
R_{Bragg}	5,81	5,27	4,32	11,7
χ^2	9,83	2,22	3,87	3,35

Les valeurs des facteurs de fiabilité plus élevées dans le cas de l'affinement de LCo avec BZY91 comparées à celles des autres affinements confirment bien cette réactivité. Une légère différence des paramètres de maille est observée pour BCo et BLCo5050 contrairement à celle de SLCo5050 qui est beaucoup plus importante. D'un autre coté, les paramètres de maille de BZY91, quant à eux, évoluent de façon plus importante après réaction avec BCo et BLCo5050 qu'avec SLCo5050 ou même LCo ($a_{BZY91,\ initial}$ = 4,2056(7) Å) La raison la plus probable de ces variations de paramètres de maille serait la diffusion des cations issus du matériau d'anode dans l'électrolyte, ou inversement de ceux issus du matériau BZY91 dans les anodes, a lieu. Cette diffusion cationique ne détériorerait pas les différentes solutions solides et serait moins marquée dans le cas des cobaltites de La ou de Sr/La. Il est important de noter que si cette hypothèse est la bonne, une telle diffusion est détectée dans un mélange intime des deux poudres et que malgré cela elle reste limitée. En configuration de type cellule pour un système d'électrolyse, il est probable que cette diffusion se limitera à l'interface électrode//électrolyte. De plus, il est difficile de

concevoir que deux couches, à savoir l'électrode et l'électrolyte, puissent présenter une accroche suffisante si aucune diffusion ne se produit à l'interface. L'important est que cette diffusion de surface ne soit pas responsable de la formation d'une phase résistive qui nuirait aux performances finales des cellules. C'est le cas pour l'ensemble des couples BZY91-anode testés.

III.1.2 Les pérovskites lacunaires

La même démarche scientifique a été entreprise dans le cas des matériaux à structure pérovskite lacunaire ordonnée. La Figure 20 présente les diffractogrammes obtenus par DRX sur poudre des tests de réactivité de ces composés avec BZY91.

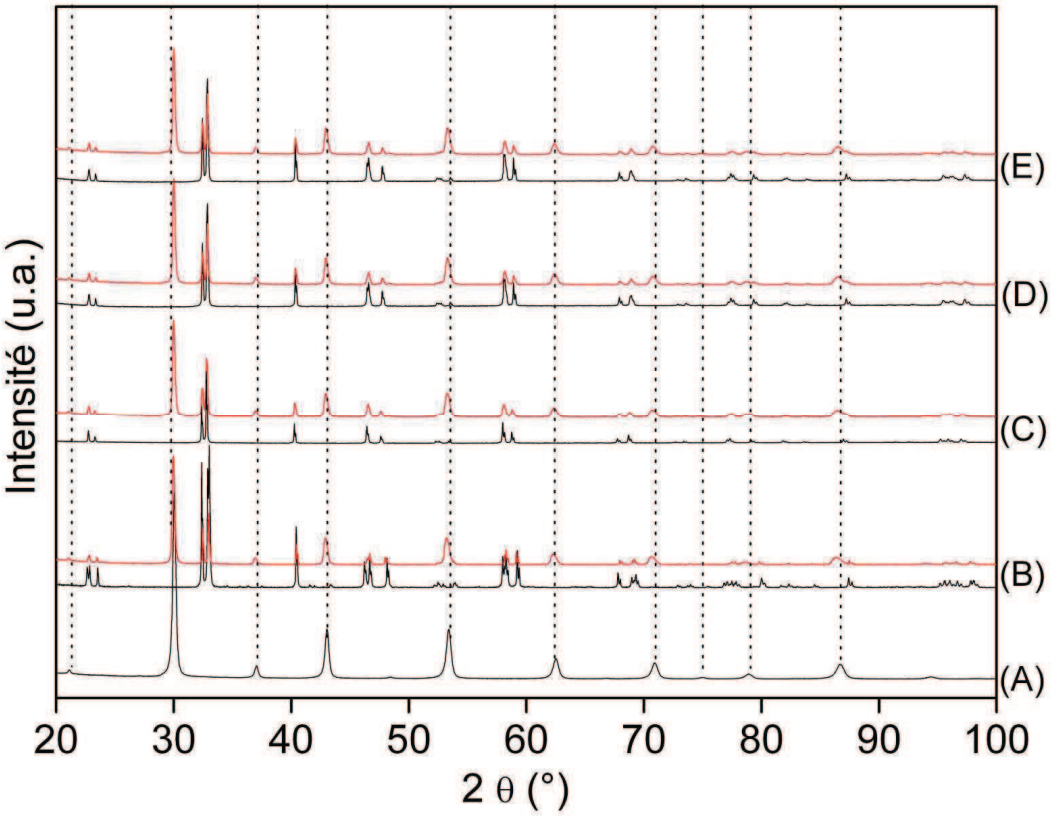


Figure 20 : diffractogrammes DRX sur poudre des composés (a) BZY91, (b) SBCo, (c) PBCo, (d) GBCo et (e) NBCo (noir) comparés à leur réactivité avec BZY91 (rouge).

Aucune phase supplémentaire n'est observée après réactivité de GBCo, NBCo, SBCo et PBCo. Cette stabilité est confirmée après affinement Rietveld comme le montre les résultats listés dans le Tableau 7.

Tableau 7 : récapitulatifs des données d'affinement par la méthode Rietveld issues des diffractogrammes des réactivités entre les matériaux d'anode et l'électrolyte BZY91.

	GBCo	NBCo	SBCo	PBCo
Réactivité	non	non	non	non
a (Å)	3,884(1)	3,9089(4)	3,8862(7)	3,9194(5)
b (Å)	7,829(1)	7,7966(8)	7,843(1)	7,814(1)
c (Å)	7,535(2)	7,6199(7)	7,550(1)	7,6328(6)
R_{Bragg}	10,22	11,91	10,31	8,42
BZY91				
a = b = c (Å)	4,2061(3)	4,2059(6)	4,2048(1)	4,2050(2)
R_{Bragg}	5,56	5,84	6,38	3,93
χ^2	2,87	3,21	1,65	1,74

Contrairement aux pérovskites classiques, les paramètres de maille des composés lacunaires varient moins après le traitement de réactivité.

IV Bilan

La stabilité en condition de fonctionnement des matériaux d'anode synthétisés purs et présentés dans le Chapitre 2 a été testée selon deux cycles thermiques de 350h : le premier à 600℃ sous air et le second à 4 00℃ sous une p_{H2O} = 0,2 atm. Des quatorze cobaltites obtenues pures après synthèse par voie solide sous air, seules huit ont été retenues pour la suite de l'étude : BCo, SLCo5050, BLCo5050, LCo, GBCo, NBCo, SBCo et PBCo car elles présentent une stabilité jugée satisfaisante sous air et sous atmosphère humide.

En vue de leur intégration en tant que matériaux d'anode, la réactivité de ces cobaltites avec un électrolyte a été entreprise. Le choix du matériau d'électrolyte s'est porté sur $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_3$ (BZY91) connu pour sa stabilité sous gaz acides. BZY91 a été synthétisé par voie NPG et une optimisation de sa morphologie après synthèse a permis de le densifier à plus de 97% de sa densité théorique. La conductivité ionique intrinsèque du matériau est en accord avec les valeurs de la littérature mais une optimisation de la morphologie des pastilles est nécessaire pour diminuer la résistivité totale de l'électrolyte.

Les tests de réactivité ont été réalisés par des traitements thermiques sous air des mélanges de chaque matériau d'anode et de BZY91 à la température de frittage des anodes.

Aucune réactivité n'a été décelée pour les composés BCo, BLCo5050, SLCo5050, GBCO, NBCo, SBCo et PBCo. Toutefois, il semblerait qu'une diffusion cationique ait pu se produire en lien avec des évolutions de paramètres de maille. Néanmoins, à ce stade rien ne permet de conclure sur l'effet négatif que pourrait avoir cette légère diffusion pour le fonctionnement des électrolyseurs.

Le composé LCo forme la phase $YBaCo_2O_5$ lorsqu'il est ajouté à BZY91 puis traité thermiquement. L'influence de la présence de cette phase n'étant pas forcément rédhibitoire pour le fonctionnement des cellules, l'étude de ce composé a été poursuivie du moins en tant que référence ne contenant en théorie que du cobalt dans son état d'oxydation 3+.

Pour pouvoir conclure sur l'existence d'une conduction mixte protonique/électronique, il est nécessaire à présent d'étudier l'incorporation de protons dans les structures des matériaux d'anode validés comme répondant aux critères de stabilité définis par le cahier des charges. Le chapitre suivant va exposer les résultats obtenus permettant de valider ou non le concept des MPEC.

V Références bibliographiques

[1] F.M.M. Snijkers, A. Buekenhoudt, J. Cooymans, J.J. Luyten
Proton conductivity and phase compoition in $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-d}$.
Scripta Materialia, 50 (2004) 655-659

[2] K.D. Kreuer
Proton Conductivity: Materials and Applications
Chemistry of Materials, American Chemical Society, 8 (1996) 610-641

[3] H. Iwahara, Y.Asakura, K. Katahira, M. Tanaka
Prospect of hydrogen technology using proton-conducting ceramics
Solid State Ionics, 168 (2004) 299-310

[4] T. Norby
Solid-state protonic conductors: principles, properties, progress and prospects
Solid State Ionics, 125 (1999) 1-11

[5] K. Iwasaki, T. Ito, T. Matsui, T. Nagasaki, S. Ohta, K. Koumoto
Synthesis of an oxygen nonstoichiometric Sr6Co5O15 phase
Mater. Res. Bull., 41 (2006) 732-739

[6] J.L. Hueso, A. Caballero, M. Ocaña, A.R. González-Elipe
Reactivity of lanthanum substituted cobaltites towards carbon particles
J. Catal., 257 (2008) 334-344

[7] O. Haas, C. Ludwig, A. Wokaun
Determination of the Bulk Cobalt Valence State of Co-Perovskites Containing Surface-Adsorbed Impurities

Anal. Chem., 78 (2006) 7273-7277
[8] A. Maignan, C. Martin, D. Pelloquin, N. Nguyen, B. Raveau
Structural and Magnetic Studies of Ordered Oxygen-Deficient PerovskitesLnBaCo2O5+δ, Closely Related to the "112" Structure
J. of Solid State Chem., 142 (1999) 247-260
[9] M. Karppinen, H. Yamauchi, S. Otani, T. Fujita, T. Motohashi, Y.H. Huang, M. Valkeapa, H. Fjellvag
Oxygen Nonstoichiometry in YBaCo4O7+δ Large Low-Temperature Oxygen Absorption/Desorption Capability
Chemistry of Materials, American Chemical Society, 18 (2006) 490-494
[10] S. Räsänen, T. Motohashi, H. Yamauchi, M. Karppinen
Stability and oxygen-storage characteristics of Al-substituted YBaCo4O7+δ
J. of Solid State Chem., 183 (2010) 692-695
[11] C.D. Savaniu, J. Canales-Vazquez, J.T.S. Irvine
Investigation of proton conducting BaZr0.9Y0.1O2.95 : BaCe0.9Y0.1O2.95 core–shell structures
J. Mater. Chem., 15 (2005) 598 - 604
[12] S. Ricote, N. Bonanos, G. Caboche,
Water vapour solubility and conductivity study of the proton conductor BaCe0.9-xZrxY0.1O3- δ
Solid State Ionics, 180 (2009) 990-997
[13] K.H. Ryu, S.M. Haile
Chemical stability and proton conductivity of doped BaCeO3-BaZrO3 solid solutions
Solid State Ionics, 125 (1999) 355-367
[14] Y.Liu
YBaCo2O5+δ as a new cathode material for zirconia-based solid oxide fuel cells
J. of Alloys and Compounds, 477 (2009) 860-862

Chapitre 4

Incorporation des protons

Chapitre 4 : Incorporation des protons 123
I Détermination de la stœchiométrie en oxygène en fonction de la température 123
I.1 Détermination de la stœchiométrie en oxygène à température ambiante .. 124
I.1.1 Analyse par iodométrie 125
I.1.2 Résultats et discussion 126
I.2 Variation du taux d'oxygène avec la température..... 128
I.2.1 Les pérovskites classiques désordonnées..... 128
I.2.2 Les matériaux à structure lacunaires 131
I.3 Bilan 135
II Suivi de l'incorporation des protons par ATG..... 137
II.1 Les matériaux à structure pérovskite classique..... 137
II.1.1 Les composés BCo et LCo 137
II.1.2 Les composés BLCo5050 et SLCo5050 138
II.2 Les matériaux à structure pérovskite lacunaire 139
II.2.1 Le composé GBCo..... 139
II.2.2 Le composé SBCo 141
II.2.3 Les composés NBCo et PBCo..... 142
II.3 Bilan sur l'incorporation des protons dans les cobaltites 143
II.4 Cinétique d'incorporation des protons observée par ATG..... 145
II.4.1 Le composé SLCo5050 145
II.4.2 Le composé NBCo..... 146
II.5 Hydratation sous pression 147
II.6 Bilan 149
III Bilan de l'étude d'incorporation des protons dans les cobaltites..... 150
IV Références bibliographiques 151

Chapitre 4 : Incorporation des protons

Un matériau est considéré comme MPEC, s'il présente la capacité d'incorporer des protons mobiles dans sa structure. Ce chapitre va s'axer, dans un premier temps, sur la détermination du taux de lacunes d'oxygène de chaque cobaltite en fonction de la température, élément nécessaire à la réaction de dissociation de la molécule d'eau. Dans un deuxième temps, l'incorporation des protons dans les structures pour connaître la gamme de températures dans laquelle les cobaltites pourront présenter un fonctionnement MPEC sera analysée.

I Détermination de la stœchiométrie en oxygène en fonction de la température

Les lacunes d'oxygène dans un oxyde ont deux origines possibles : structurale (défauts, substitutions, …) et thermodynamique (atmosphère, température, …). D'un point de vue thermodynamique, dans une structure cristalline de type pérovskite ABO_3, l'augmentation du nombre de lacunes d'oxygène peut être obtenue par l'utilisation d'atmosphères plus ou moins riches en oxygène [1,2]. Or le compartiment anodique d'un électrolyseur fonctionne sous atmosphère fortement humidifiée et sous oxygène. Dès lors, la stabilisation d'une stœchiométrie induite par utilisation d'une atmosphère pauvre en oxygène s'avère impossible. D'un point de vue structural, le concept de matériau parfait et sans défaut est très rarement observé. Même les monocristaux présentent une proportion de défauts de structures naturellement présents. Il en existe de plusieurs types (Frenkel, Schottky) mais leur proportion est généralement faible et n'est pas suffisante pour former assez de lacunes d'oxygène pouvant être à l'origine de la formation d'un nombre important de défauts protoniques. Il apparaît alors indispensable de pouvoir générer une plus grande quantité de lacunes sans porter atteinte à la stabilité structurale des composés étudiés. Une autre voie envisagée est la substitution des éléments des sites A ou B par des éléments de valence différente. La compensation des charges induite par ces substitutions se fait soit par variation de la valence de l'élément en site B, si celui-ci peut adopter une valence mixte, soit par compensation anionique à travers la création de défauts en oxygène dans la structure. Il n'est cependant pas exclu que les deux phénomènes se produisent simultanément.

Quelle que soit leur origine, les lacunes d'oxygène, présentes dans la structure du matériau d'anode, sont nécessaires à la réaction de dissociation de la molécule d'eau (équation 3). Ainsi, la première partie de l'étude de l'incorporation des protons s'est axée sur la détermination de la stœchiométrie en oxygène des cobaltites sélectionnées en fonction de leur composition élémentaire.

I.1 Détermination de la stœchiométrie en oxygène à température ambiante

Plusieurs méthodes peuvent être envisagées pour déterminer la stœchiométrie en oxygène d'un composé à structure pérovskite à température ambiante. Elles consistent à mesurer le degré d'oxydation moyen de l'élément de transition sur le site B par réduction de ce dernier et ainsi permettent de remonter à la stœchiométrie en oxygène de l'oxyde considéré. Pour cela, l'oxyde à analyser est réduit soit en température soit de façon chimique.

L'analyse de la réduction des oxydes complexes de cobalt a souvent été réalisée par ATG [3,4]. La réduction est assurée par l'utilisation d'hydrogène dilué, généralement dans l'argon, qui réagit avec l'oxygène pour former de l'eau ($H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$). Le problème majeur de cette technique provient du fait qu'il est difficile de réduire complètement le composé étudié et cela génère des erreurs sur la détermination des taux de lacunes d'oxygène notés δ. En outre, la sensibilité des oxydes basiques, comme BaO, obtenus après réduction partielle d'un matériau à structure pérovskite ABO_3 (A = Ba) avec un gaz acide comme l'eau formée lors de cette réduction est un problème récurrent. En effet, l'eau réagit avec les oxydes réduits lors de la redescente en température faussant le résultat final [5]. L'utilisation de méthodes de dissolutions acides sont désormais privilégiées du fait de leur reproductibilité et de la fiabilité de leurs résultats (réduction complète) [5,6]. Le titrage redox est en effet la méthode d'analyse quantitative la plus facile à mettre en œuvre après les ATG qui permet de remonter à la valence d'un élément dans un composé à structure pérovskite [7].

Plusieurs méthodes par titrage redox sont utilisées : le titrage par iodométrie, le titrage par le titrage par cérimétrie ou le titrage par coulométrie [5]. Le point commun de toutes ces techniques est que le cation à valence mixte à doser est réduit et le produit de réaction associé est dosé. Dans le cas des cobaltites, le titrage par

iodométrie est le plus adapté et c'est celui qui a été mis en œuvre dans cette étude [5].

I.1.1 Analyse par iodométrie

Dans un premier temps, il faut dissoudre le composé pulvérulent. Dans ce but, une masse d'environ 50 - 100 mg de l'échantillon à doser est introduite dans un ballon tricol préalablement dégazé par balayage d'argon pendant dix minutes (Figure 1). La sortie des gaz du ballon tricol est reliée à deux bulleurs montés en série et contenant des solutions d'iodure de potassium en excès (~ 300ml) de concentrations différentes (10^{-1}M et 10^{-3}M). La plus concentrée des deux solutions est placée en premier sur le parcours de sortie du gaz de sorte qu'il réagisse en premier avec elle. A l'aide d'une burette à vide, 20 ml d'acide chlorhydrique concentré (1M) sont introduits dans le ballon. Cet acide conduit à la dissolution de l'échantillon. Dissolution qui est accélérée en chauffant le système à 50℃. Plus précisément, l 'ajout d'acide permet de réduire le cobalt III et IV en cobalt II et de libérer du Cl_2 selon les équations 13 et 14 :

$$2Co^{III} + 6Cl^{-} \rightarrow 2CoCl_2 + Cl_2 \quad (13)$$

$$Co^{IV} + 4Cl^{-} \rightarrow CoCl_2 + Cl_2 \quad (14)$$

Le dichlore ainsi formé est réduit par les ions I^- des solutions d'iodure de potassium et forme du diiode selon l'équation 15 :

$$Cl_2 + 2I^{-} \rightarrow 2Cl^{-} + I_2 \quad (15)$$

Le diiode formé est ensuite dosé par une solution de thiosulfate de sodium préalablement titrée en utilisant l'empois d'amidon comme indicateur coloré. Ainsi, la quantification du diiode permet de remonter à la quantification de dichlore formé et donc au degré d'oxydation moyen du cobalt dans l'oxyde mixte étudié.

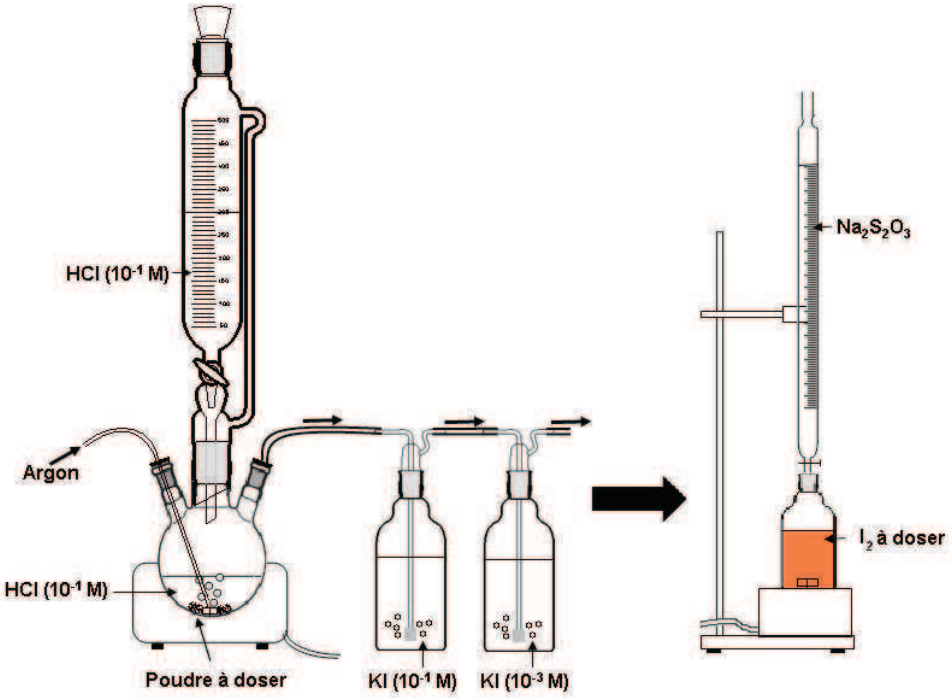


Figure 1 : schéma du montage utilisé pour le dosage par iodométrie.

Au cours de cette expérience, des précautions doivent être prises. En effet, les sources d'erreur peuvent être nombreuses. Premièrement, il est nécessaire de bien dégazer le montage pour éviter d'introduire de l'oxygène pendant la réaction afin de s'affranchir d'une oxydation de I^- en IO_3^- qui, en présence de I^-, forme des molécules de diiode supplémentaires ($6H^+ + 5I^- + IO_3^- \rightarrow I_2 + H_2O$) faussant ainsi les résultats. Deuxièmement, la solution de thiosulfate de sodium utilisée doit être dosée avant chaque utilisation car sa concentration peut varier avec le temps. Il est conseillé de ne pas la conserver plus de deux semaines une fois le récipient ouvert. Enfin, pour le bon déroulement du dosage une dissolution rapide et complète sous argon est préférée afin d'éviter d'éventuelles réactions parasites.

I.1.2 Résultats et discussion

Chaque dosage a été effectué cinq fois pour chaque composition afin de valider la reproductibilité des résultats. Chaque poudre a subi, avant dosage, un séchage sous air sec à 800℃ pendant 1h avec une re descente lente sous air sec jusqu'à la température ambiante (1℃.min $^{-1}$). Ceci afin de fixer le taux de lacunes à l'équilibre thermodynamique du composé à température ambiante sans que celles-ci ne soient occupées par de l'eau de structure qui s'incorporerait lors de la redescente

en température. Le Tableau 1 récapitule les valences calculées du cobalt pour chaque composé et l'écart à la stœchiométrie en oxygène qui en découle.

Tableau 1 : récapitulatif de l'écart à la stœchiométrie en oxygène mesurée pour chaque cobaltite étudiée. La dispersion des mesures est identique sur tous les composés ($\Delta\delta$ = 0,02).

Compositions	Valence Co	δ
$LaCo^{x+}O_{3-\delta}$	3,00	0
$Ba_{0.5}La_{0.5}Co^{x+}O_{3-\delta}$	3,50	0
$BaCo^{x+}O_{3-\delta}$	3,94	0,03
$Sr_{0.5}La_{0.5}Co^{x+}O_{3-\delta}$	3,12	0,16
$GdBaCo_2^{x+}O_{5+\delta}$	2,67	0,17
$SmBaCo_2^{x+}O_{5+\delta}$	2,92	0,42
$NdBaCo_2^{x+}O_{5+\delta}$	3,29	0,79
$PrBaCo_2^{x+}O_{5+\delta}$	3,42	0,92

Aucun écart à la stœchiométrie en oxygène n'est mis en évidence dans le cas des composés BCo, LCo et BLCo5050 contrairement à SLCo5050 dans la famille des composés à structure pérovskite classique. Pour le composé BCo, la présence de résidus de la phase 12H après synthèse pourrait être l'origine du léger écart à la stœchiométrie (δ = 0,03) par rapport au δ = 0 attendu avec le polytype 2H.

La famille de composés $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ présente, quant à elle, une relation linéaire entre la taille du cation Ln^{3+} et le δ mesuré (Figure 2). Les plus gros cations, offrant une plus faible différence avec le rayon ionique du Ba^{2+}, forment moins de lacunes d'oxygène que ceux ayant un rayon ionique plus faible. Plus le lanthanide en substitution possède un rayon ionique important, plus la compacité de la maille est élevée et moins il y a de place pour les lacunes. Les valeurs obtenues pour GBCo et PBCo diffèrent des valeurs obtenues par Maignan *et al.* [8] qui annoncent un δ de 0,4 pour Gd et de 0,7 pour Nd et Pr. Conder *et al.* annoncent un δ proche de 0 pour Gd et de l'ordre de 0,8 pour Pr. Karpinnen *et al.* se rapprochent des valeurs mesurées dans cette étude avec un δ égal à 0,75 pour la substitution avec Nd [5].

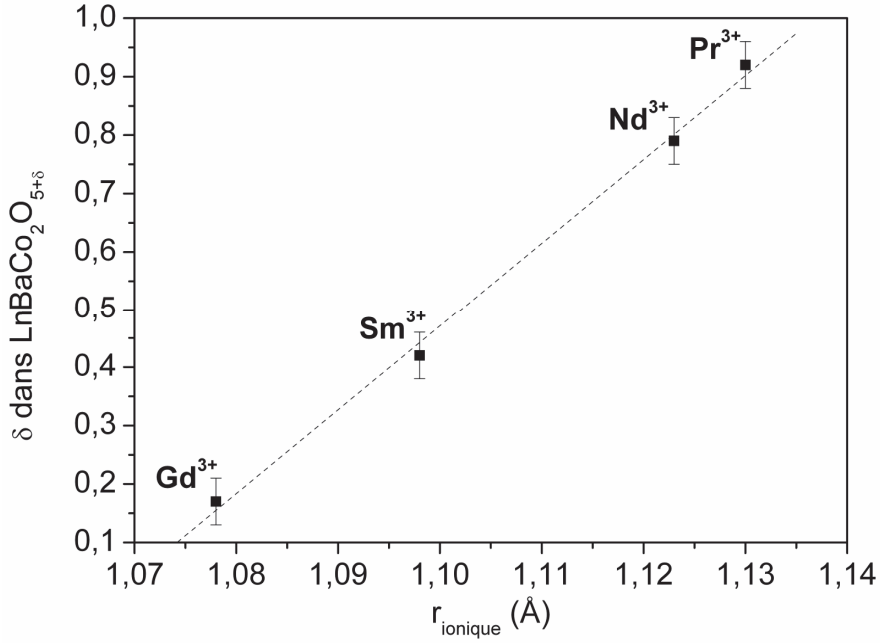


Figure 2 : évolution du δ à température ambiante dans les pérovskites lacunaires en fonction du rayon ionique du substituant du baryum en site A (rayons ioniques tirés de la table de [9]).

I.2 Variation du taux d'oxygène avec la température

La stœchiométrie en oxygène des pérovskites dépend de la température et de l'atmosphère qui l'entoure [10]. Afin d'étudier l'évolution de la stœchiométrie en oxygène des cobaltites avec la température, il est nécessaire de réaliser une mesure en température sous air anhydre. L'évolution du taux de lacunes d'oxygène en fonction de la température n'est alors pas perturbée par une éventuelle hydratation du composé (occupation des lacunes d'oxygène par des défauts protoniques). Pour cette raison, une série d'ATG sous air sec a été réalisée jusqu'à 800℃ selon le cycle suivant :

$$20°C \xrightarrow{1°C/min} 800°C/10min \xrightarrow{1°C/min} 20°C$$

A noter, chaque cycle exposé dans ce travail a été précédé d'un traitement thermique dans l'enceinte de l'ATG sous air sec à 800℃ pendant dix minutes avec une redescente en température de 1℃/min dans l'opt ique de sécher et stabiliser la stœchiométrie en oxygène des oxydes testés.

I.2.1 Les pérovskites classiques désordonnées

L'ATG réalisée sur le composé BCo sous air sec ne met en évidence aucun autre changement de comportement en fonction de la température que celui observé sous air de laboratoire et présenté dans le Chapitre 3 (Figure 3). Aucune perte de

masse significative n'est observée sous air en dessous de 550℃. Cette stabilité réside dans le fait que le composé ne forme aucune lacune d'oxygène dans la gamme de températures envisagées pour un système EVHT à conduction protonique. Cette dernière remarque risque fortement de limiter l'incorporation des protons dans sa structure. En effet, en l'absence de lacunes, le matériau ne pourra pas dissocier un nombre important de molécules d'eau et donc, en théorie, incorporer de protons.

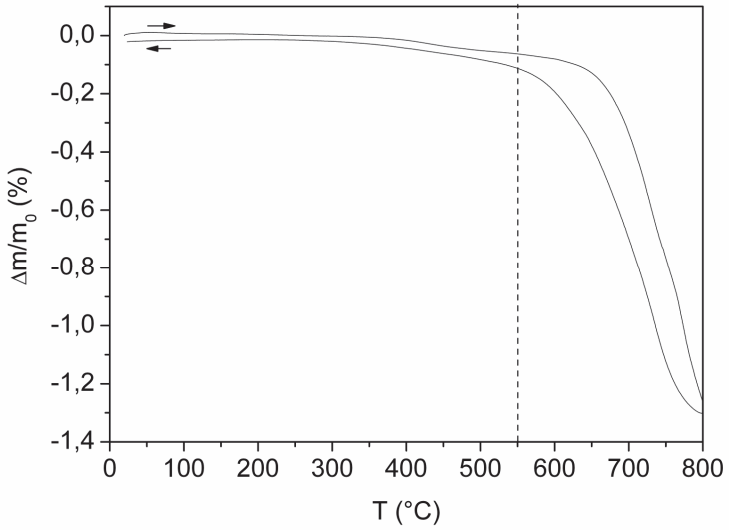


Figure 3 : suivi par ATG de la variation de masse de BCo sous air sec.

Un comportement similaire est observé pour le composé LCo jusqu'à 800℃ (**Figure 4**). La perte de masse réversible n'excède pas 0,015% et ne permet donc pas de former un nombre significatif de lacunes d'oxygène.

Cette faible disposition à désorber de l'oxygène de LCo est en accord avec plusieurs études [[11]]. Pour former ces lacunes, le cobalt 3+ doit en effet se réduire en cobalt 2+ afin de compenser les charges au sein du composé. Or dans la structure pérovskite, le cobalt est situé dans le site B en géométrie octaédrique. Il est très difficile pour le cobalt 2+ d'entrer dans ces octaèdres à cause de son rayon ionique trop important ($r_{ionique,Co2+}$ = 0,885 Å, $r_{ionique,Co3+}$ = 0,75 Å et $r_{ionique,Co4+}$ = 0,67 Å [9]). Cette remarque explique que la structure ne peut libérer de l'oxygène sans risquer de se modifier voire même de se décomposer.

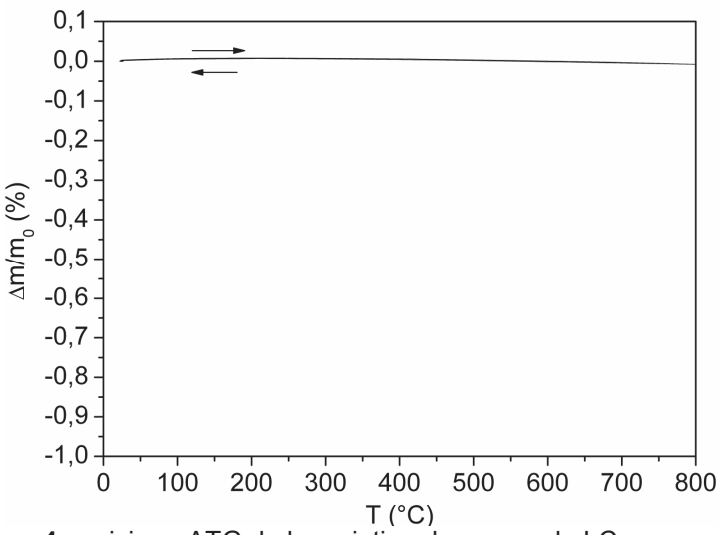


Figure 4 : suivi par ATG de la variation de masse de LCo sous air sec.

En substituant 50% du lanthane par des éléments de valence II comme le baryum et le strontium, une nette évolution du comportement de la masse des échantillons est observée. L'introduction de cobalt de degré d'oxydation IV permet la formation réversible de lacunes d'oxygène avec la température Figure 5. Une lacune d'oxygène va engendrer localement une répulsion électrostatique entre des éléments de charge identique normalement stabilisés grâce à leur attraction avec O^{2-} positionné entre eux. Une structure pouvant se déformer facilement pourra accepter un nombre conséquent de lacunes d'oxygène.

Ainsi, en comparant deux matériaux comme LCo et SLCo5050 contenant respectivement uniquement du Co^{3+} et un mélange $Co^{3+}_{0.81}Co^{4+}_{0.19}$ (Chapitre 4.I.1.2.). La compacité inférieure de SLCo5050 (72% contre 73% pour LCo) va laisser plus de d'espace libre dans une maille et accepter plus facilement une déformation due aux répulsions électrostatiques engendrées par des lacunes.

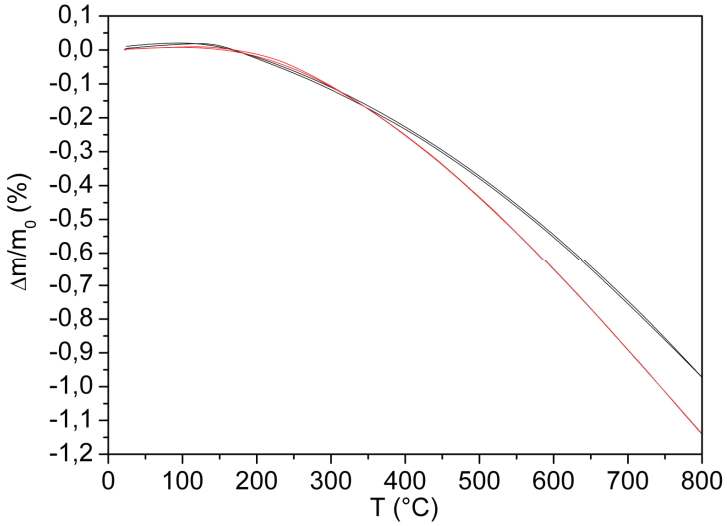


Figure 5 : suivi par ATG des variations de masse de SLCo5050 (noir) et BLCo5050 (rouge) sous air sec.

Les composés BCo et LCo ne forment pas de lacune d'oxygène dans la gamme de températures 20 - 600℃. Leur utilisation en tant que matériaux MPEC risque donc de se trouver compromise. En effet, sans ces lacunes d'oxygène, il leur sera difficile de dissocier les molécules d'eau en défauts protoniques.

A contrario, les composés BLCo5050 et SLCo5050, avec l'augmentation de la température, s'écartent de la stœchiométrie en O_3 permettant d'envisager leur fonctionnement pour l'application visée.

I.2.2 Les matériaux à structure lacunaires

L'évolution du taux d'oxygène dans les quatre composés de la famille $LnBaCo_2O_5$ (Ln = Gd, Nd, Sm et Pr) a également été testée par ATG sous air sec.

La Figure 6 montre que la variation de masse de GBCo sous air sec n'est pas totalement réversible. Une hystérèse entre 100 et 250℃ apparaît bien que la masse finale de la poudre revienne à son état initial.

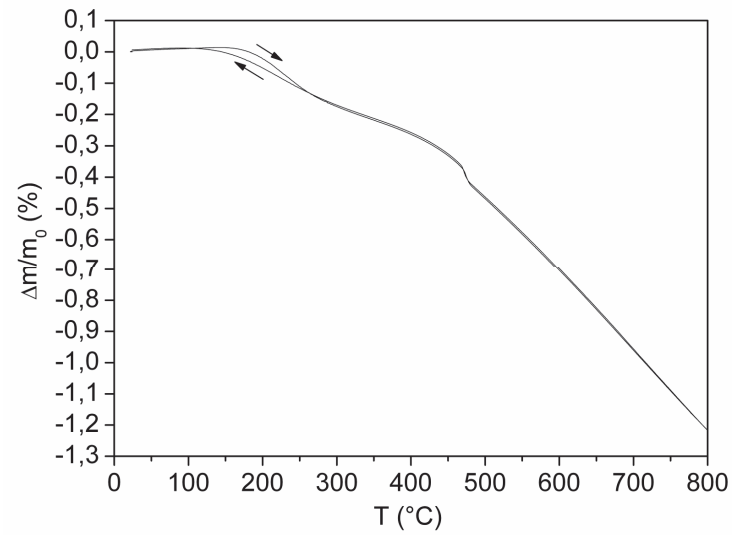


Figure 6 : suivi par ATG de la variation de masse de GBCo sous air sec.

Frontera *et al.* ont identifié l'origine de cette hystérèse sur $PrBaCo_2O_5$ et $GdBaCo_2O_5$, par diffraction des neutrons, comme étant due à un mouvement des atomes d'oxygène dans les plans LnO_δ [12]. Un phénomène d'adsorption/désorption d'oxygène de surface du matériau se produit à basse température. En faisant varier la pression partielle d'oxygène, ils ont observé une prise de masse entre 200 et 300℃ avec un optimum vers 250℃. Cette variation de mass e est plus marquée sous O_2 que sous air (Figure 7). Ainsi, comme le propose Hutchings *et al.*, il est possible de vérifier que l'atmosphère constituée de dioxygène favorise les cinétiques d'incorporation d'oxygène dans la structure à basse température et ralentit sa désorption à plus haute température [13].

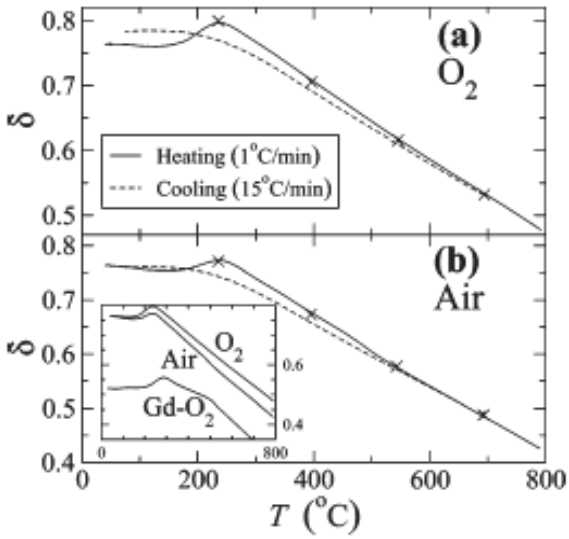


Figure 7 : variation du δ en fonction de la température du composé $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ sous (a) O_2 et sous (b) air. La courbe insérée en bas est une comparaison des prises de masse du composé $GdBaCo_2O_{5+\delta}$ sous air et sous O_2 [12].

A 470℃, une inflexion de pente réversible est mis e en évidence (Figure 6). Elle peut être attribuée à une variation soudaine du taux d'oxygène dans la structure du composé provoquant une transition de phase entre la structure orthorhombique Pmmm (a_p*2a_p*2a_p) et la structure quadratique $P_{4/mmm}$ (a_p*a_p*2a_p) comme décrit par Tarancon *et al.* [14]. Pour valider cette analyse, une analyse par DRX sur poudre du composé traité à 600℃ et refroidi par trempe a été réalisée sous air. Le diffractogramme de la Figure 8 confirme bien ce changement de symétrie bien qu'il reste quelques résidus de la phase orthorhombique.

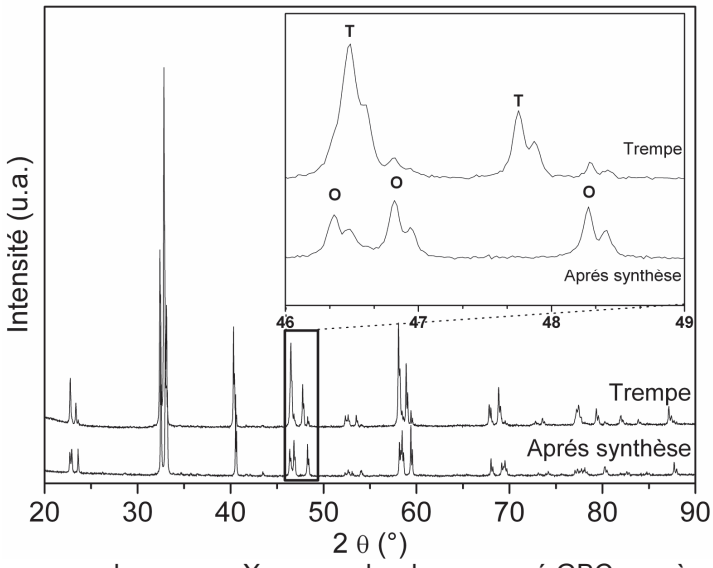


Figure 8 : diffractogramme des rayons X sur poudre du composé GBCo après synthèse et après un refroidissement par trempe sous air à partir de 600℃. Les pics notés O sont caractéristiques de la phase orthorhombique et ceux notés T de la phase quadratique.

En température, la masse du composé SBCo évolue de façon similaire à GBCo avec une perte de masse significative à partie de 250℃ et une transition de phase observée à 500℃ (Figure 9). Cette dernière se déro ule à plus haute température que GBCo en raison d'un l'écart à la stœchiométrie en oxygène plus faible dans le cas de SBCo. Le composé doit donc perdre plus d'oxygène, donc être traité à plus haute température, avant de subir la transition structurale. De plus, contrairement à GBCo, la masse du composé SBCo ne revient pas exactement à sa valeur d'origine. Lors de la redescente en température une inflexion de la courbe est observée en dessous de 280℃. Ce comportement semble pouvoir s'expliquer p ar une incorporation d'eau résiduelle contenue dans les lignes de gaz qu'il est très difficile d'éliminer (confirmée par la suite). Cette incorporation de protons s'effectue en toute fin de la redescente en température expliquant ainsi ce gain de masse en fin d'expérience.

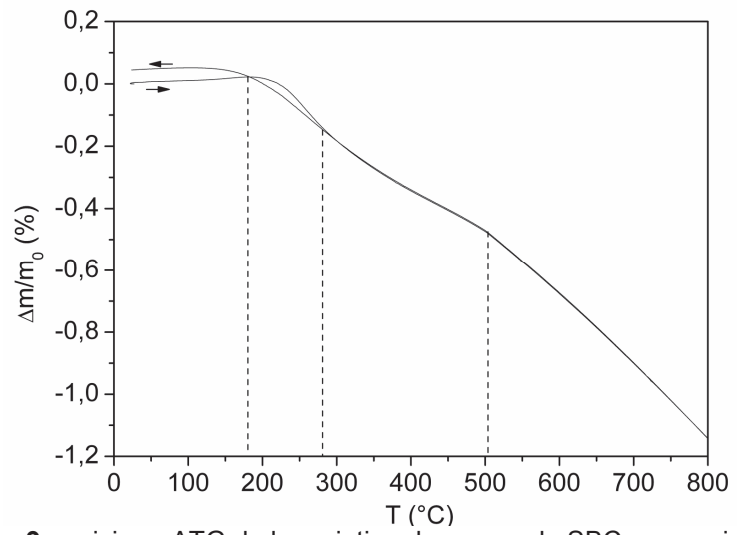


Figure 9 : suivi par ATG de la variation de masse de SBCo sous air sec.

Pour les composés NBCo et PBCo une perte de masse significative est obtenue au-delà de 200℃ mais aucune transition de phase n'a été décelée comme le montre l'absence d'inflexion de courbe sur leurs ATG respectives (Figure 10 et Figure 11). Cette absence de transition de phase a été confirmée par analyse DRX sur poudre après trempe à 600℃ sous air. Néanmoins, on note la même prise d'eau résiduelle que celle mise en évidence dans le cas du composé SBCo sur ces composés.

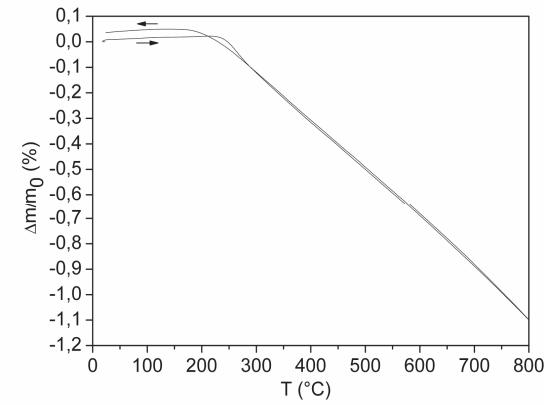


Figure 10 : suivi par ATG de la variation de masse de NBCo sous air sec.

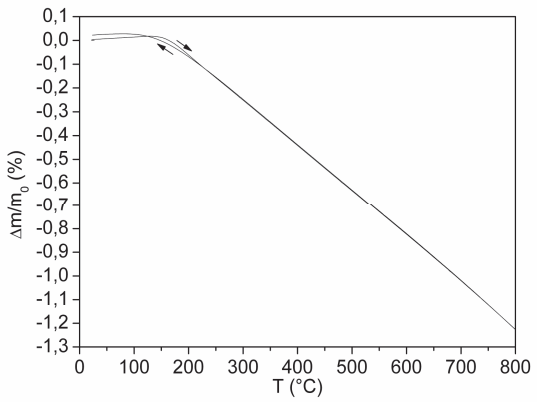


Figure 11 : suivi par ATG de la variation de masse de PBCo sous air sec.

Les quatre composés de la famille $LnBaCo_2O_5$ (Ln = Gd, Nd, Sm, et Pr) présentent un comportement très similaire sous air sec. Ils subissent une perte de masse régulière avec la montée en température entre 250℃ et 800℃ traduisant la formation de lacunes d'oxygène. Dans la gamme 20 – 800℃, seules les transitions

structurales, dues à une trop grande concentration en lacunes d'oxygène, de GBCo et de SBCo sont observées. Les composés PBCo et NBCo, dont la concentration en lacunes d'oxygène à température ambiante est moins élevée et ne présentent pas cette transition.

I.3 Bilan

Sur les huit cobaltites testées sous air sec, seules deux ne forment que très peu voire pas de lacunes d'oxygène dans la gamme de températures 200 – 600℃.

Il est, en outre, intéressant de noter que, dans la famille de composés $LnBaCo_2O_5$, plus la différence de rayons ioniques entre le baryum et le lanthanide en substitution est faible, plus la formation de lacunes d'oxygène s'observe à haute température ($r_{ioniques}$: Ba^{2+} = 1,75 Å > Pr^{3+} = 1,13 Å > Nd^{3+} = 1,123 > Å, Sm^{3+} = 1,098 Å > Gd^{3+} = 1,078 Å [9]). Ce type de transition n'est observé que pour les substitutions avec le Gd et le Sm dans la gamme 20 – 800℃. Or, comme montré par Frontera *et al.* [12], cette transition structurale s'accompagne, dans le cas de GBCo, d'une diminution de la conductivité électronique du matériau et doit être évitée.

L'eau résiduelle contenue dans les lignes de gaz engendre une hydratation des composés à structure lacunaire alors que cette dernière n'est pas observable pour les composés à structure classique. Il semble donc que la sensibilité à l'hydratation sous pression atmosphérique soit plus importante dans le cas des composés $LnBaCo_2O_5$ que dans le cas des matériaux à structure pérovskite classique.

En associant les résultats des ATG sous air sec et de la iodométrie, il est possible de déterminer la stœchiométrie en oxygène à une température donnée pour chaque matériaux d'anode étudié. L'hypothèse de départ étant que la perte de masse observée sous air sec est due à une adsorption/désorption réversible d'atomes d'oxygène. L'évolution du δ de chaque cobaltite en fonction de la température est présentée sur la Figure 12.

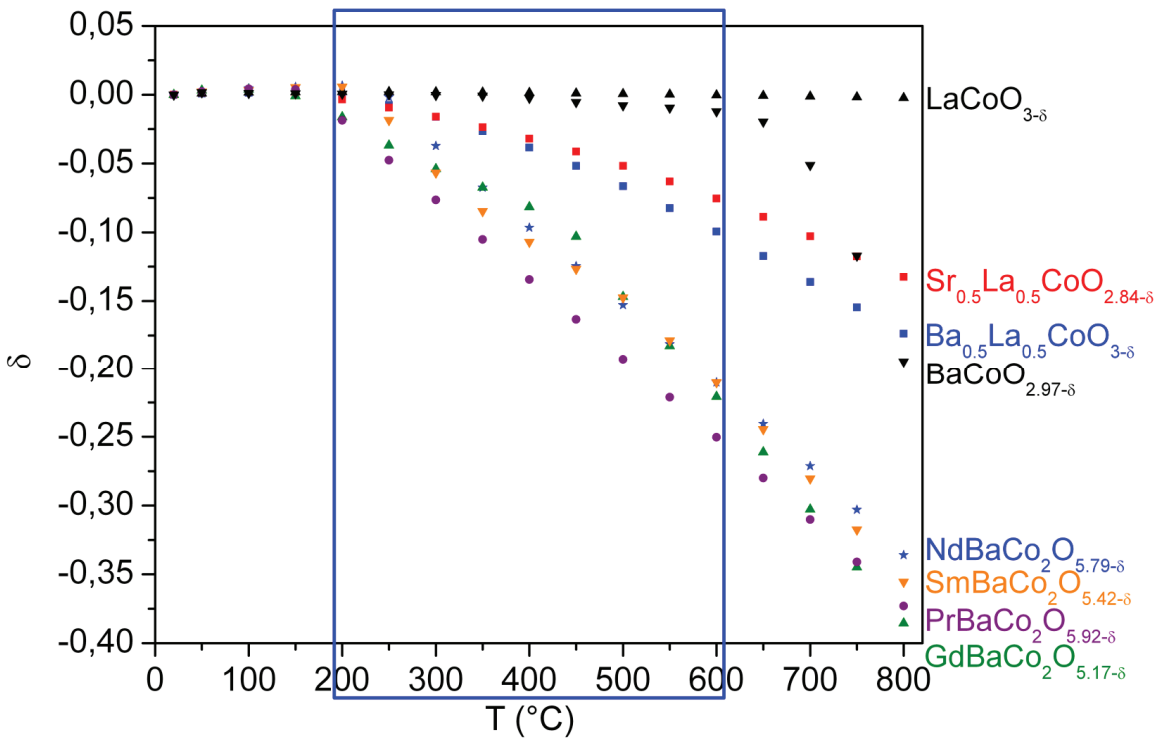


Figure 12 : comparaison des variations des taux d'oxygène des pérovskites étudiées en fonction de la température.

La première remarque tirée de ces courbes est la nette différence de sous stœchiométrie en oxygène pour les matériaux à structure pérovskite lacunaire ordonnée comparée aux matériaux à structure pérovskite classique désordonnée. Leur δ varie entre 0,3 et 0,4 sur une plage de températures de 0 à 800℃ et seulement d'environ 0,15 pour les matériaux à structure désordonnée. La stœchiométrie en oxygène du composé LCo reste constante et proche de zéro ($LaCoO_3$) jusqu'à 800℃ tandis que celle du composé BCo ne varie pas avant 550℃.

En considérant l'importance des lacunes d'oxygène pour la réaction de dissociation de l'eau (2) les cobaltites à structure lacunaire semblent donc les meilleures candidates tandis que LCo serait donc à proscrire et BCo à n'utiliser qu'au-delà de 550℃. Néanmoins, nous avons choisi d'analy ser le comportement de chacun de ces composés sous atmosphère humidifiée afin de confirmer l'influence des lacunes d'oxygène sur la formation des défauts protoniques dans les matrices basiques fortement conductrices électronique sélectionnées.

II Suivi de l'incorporation des protons par ATG

La détermination de la température d'incorporation maximale des protons dans la structure des composés est un point important car c'est elle qui impose la gamme de températures d'utilisation du matériau d'anode. Dans ce but, l'étude de la variation de masse par ATG sous air humidifié à 3% volumique (bullage de l'air dans l'eau à 25℃) a été effectuée. L'humidification des gaz a é té réalisée à l'aide d'un système Wetsys de SETARAM placé en entrée des gaz de l'ATG. Afin de pouvoir comparer les différents phénomènes consécutifs à l'ajout d'eau dans le système, une rampe de montée et descente en température identique à celle des mesures sous air sec a été utilisée (1℃/min).

II.1 Les matériaux à structure pérovskite classique

II.1.1 Les composés BCo et LCo

La montée en température sous air humide des composés BCo et LCo (exemple de LCo sur la Figure 13) produit une variation de masse identique à celle observée sous air sec. Cette constation est liée au fait que, pour le composé LCo, aucune lacune d'oxygène n'est formée jusqu'à 800℃. Pour BCo, cette absence de lacune d'oxygène n'est mise en évidence que jusqu'à 550℃. Dans l'hypothèse où ces composés pourraient incorporer des protons dans leur structure, il suffirait que ce phénomène se déroule en dessous de 550℃ pour BC o et de 800℃ pour LCo pour que l'absence de lacune d'oxygène empêche la dissociation de l'eau et donc l'incorporation de protons.

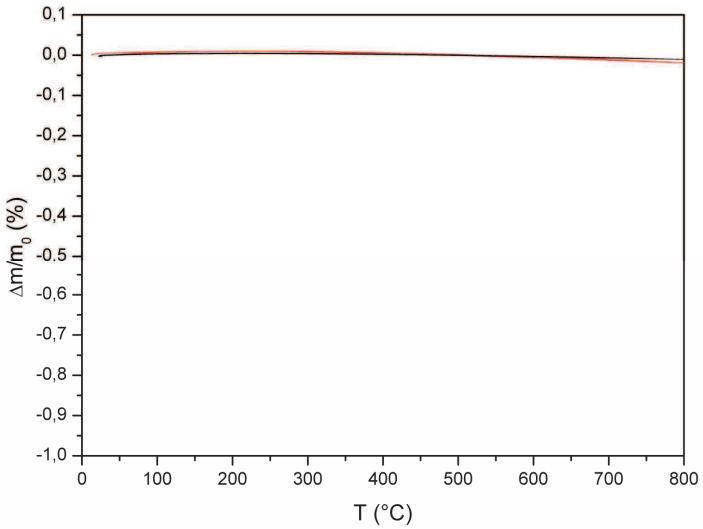


Figure 13 : suivi par ATG de la variation de masse de LCo sous air exempt d'eau (noir) et sous air humidifié à 3% volumique (rouge).

La nécessité d'incorporer des protons est la première étape pour qu'un matériau puisse être un conducteur protonique. Cette insensibilité flagrante vis-à-vis de l'eau de BCo et LCo dans la gamme de températures visée ne permet pas d'envisager leur utilisation comme matériaux pouvant présenter un caractère MPEC.

II.1.2 Les composés BLCo5050 et SLCo5050

La montée en température des composés BLCo5050 et SLCo5050 sous air humide se révèle significativement différente de celle observée sous air sec. Une augmentation de leur masse au-delà de 150 - 180℃ e st observée (Figure 14 et Figure 15). Ces prises de masse s'accentuent jusqu'à atteindre leurs maximums à 300℃ (BLCo5050) et 260℃ (SLCo5050) et s'avèrent c aractéristiques d'une incorporation de protons dans la structure. Au-delà, les échantillons commencent à se déshydrater et leurs comportements se rapprochent de ceux observés sous air sec. De plus, il est possible de noter qu'à la fin des redescentes en température, les masses des composés sont supérieures aux masses initiales. L'hydratation des composés s'effectue aussi bien lors de la montée en température que lors de la redescente. Néanmoins, lors du refroidissement l'énergie apportée sous forme de chaleur est insuffisante pour, qu'une fois la température optimale d'incorporation des protons dépassée, ces derniers puissent diffuser hors de la structure. Les composés restent donc partiellement hydratés.

Dans le cas de SLCo5050, l'écart entre les courbes obtenues sous air sec et air humide augmente jusqu'à 800℃ alors, qu'en théo rie, ces dernières devraient se rejoindre. En effet, la prise d'eau relativement faible de ce composé avec un maximum à 260℃ ne permet pas de considérer qu'à 80 0℃ il restera des protons dans la structure. Il est raisonnable de penser qu'à cette température, le composé est totalement déshydraté. La seule contribution pouvant justifier une différence de masse à 800℃ est la variation de la stœchiométrie en oxygène. Cette dernière ne serait donc pas la même en présence ou non d'eau dans l'atmosphère. Cette observation met en évidence l'influence du degré d'humidité dans l'atmosphère sur la stœchiométrie en oxygène des composés.

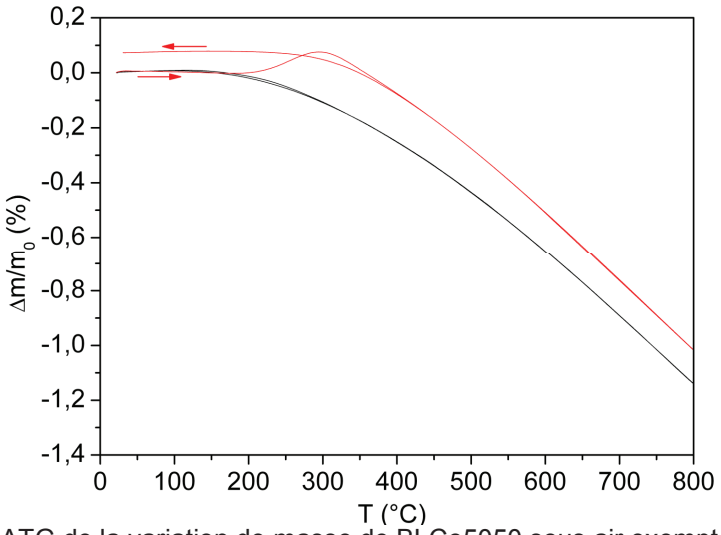


Figure 14 : suivi par ATG de la variation de masse de BLCo5050 sous air exempt d'eau (noir) et sous air humidifié à 3% volumique (rouge).

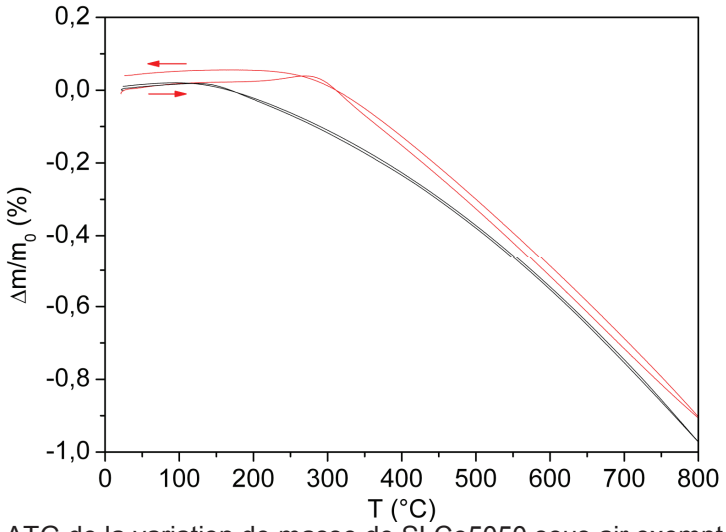


Figure 15 : suivi par ATG de la variation de masse de SLCo5050 sous air exempt d'eau (noir) et sous air humidifié à 3% volumique (rouge).

Comme attendu dans le cas de LCo et BCo, l'absence de lacune d'oxygène dans la gamme 20 – 600℃ ne permet pas aux molécule s d'eau de se dissocier et de former des défauts protoniques dans leur structure contrairement à SLCo5050 et BLCo5050.

II.2 Les matériaux à structure pérovskite lacunaire

II.2.1 Le composé GBCo

Comme le montre la comparaison des cycles air sec/air humide de la Figure 16, l'hystérèse observée sous air sec à 180℃ se re trouve à plus haute température après introduction d'eau dans le système (295℃). D e plus, une différence entre les

pertes de masse commence à se distinguer à partir de 200℃ avec un maximum à 295℃. La compréhension de l'effet de l'eau dans ce composé est plus délicate que dans le cas des matériaux à structure pérovskite classique. Ainsi, il a fallu compléter cette étude du comportement thermique de GBCo par des analyses supplémentaires.

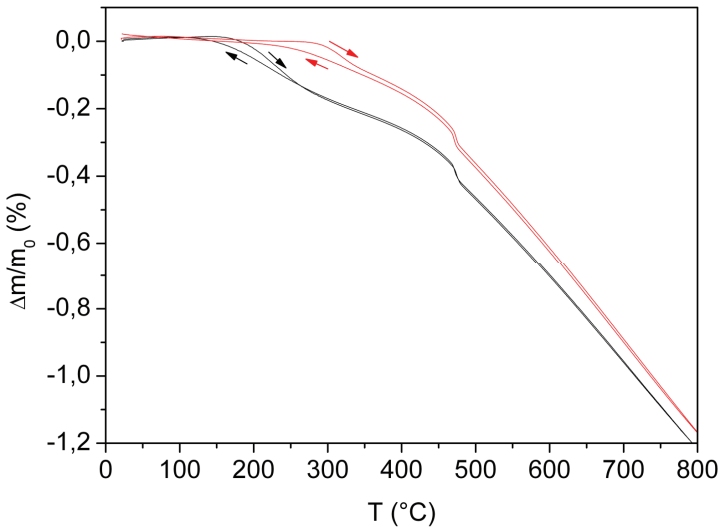


Figure 16 : suivi par ATG de la variation de masse de GBCo sous air exempt d'eau (noir) et sous air humidifié à 3% volumique (rouge).

Afin d'étudier la possible incorporation de protons dans ce type de composés, une série d'ATG sous air sec et sous air humide ont été réalisées (rampe de montée en température = 10℃/min) associées avec de s analyses par spectrométrie de masse (Spectromètre type OmniStar produit par la société Pfeiffer). Ces dernières sont réalisées sur les gaz en sortie d'ATG. La poudre testée a été préalablement séchée sous air sec jusqu'à 800℃.

Comme le montre la Figure 17, aucune variation du signal de l'eau, mesuré par spectrométrie de masse, n'est observée lors du cycle sous air sec (pointillés rouges). Cette courbe sert de référence afin de mettre en évidence les différences dues à l'introduction d'eau dans le système. L'ajout d'eau engendre l'apparition de trois phénomènes distincts (trait plein rouge).

- Un premier pic avec un maximum à 210℃ apparait. Ce pic peut être attribué à l'eau contenue dans l'appareillage qui a condensé dans les zones froides à basse température et qui s'évapore lors du chauffage provoquant ainsi une brusque arrivée d'eau au niveau du spectromètre de masse.

- Le maximum de différence entre les courbes d'ATG sous air sec (pointillé noir) et sous air humide (trait plein noir) correspond à un changement de pente observé sur le signal de l'eau (trait plein rouge) à 340℃. Ce changement de pente ne permet pas de décrire précisément le phénomène qui se produit ; seul son lien avec l'eau est avéré.
- A 410℃, un dernier pic apparait provenant d'un a fflux soudain d'eau détecté par le spectromètre. Ce pic se produit après le maximum de différence entre les courbes d'ATG sous air sec/air humide. Il peut donc être interpréter comme un échappement d'eau de la structure du composé à partir de cette température. Le changement de pente préalablement observé pourrait lui être associé à l'incorporation d'eau dans cette même structure.

Les résultats de cette expérience, nous conduisent à conclure que de l'eau de structure est bien incorporée dans le composé GBCo entre 210 et 340℃ puis libérée au-delà de 410℃.

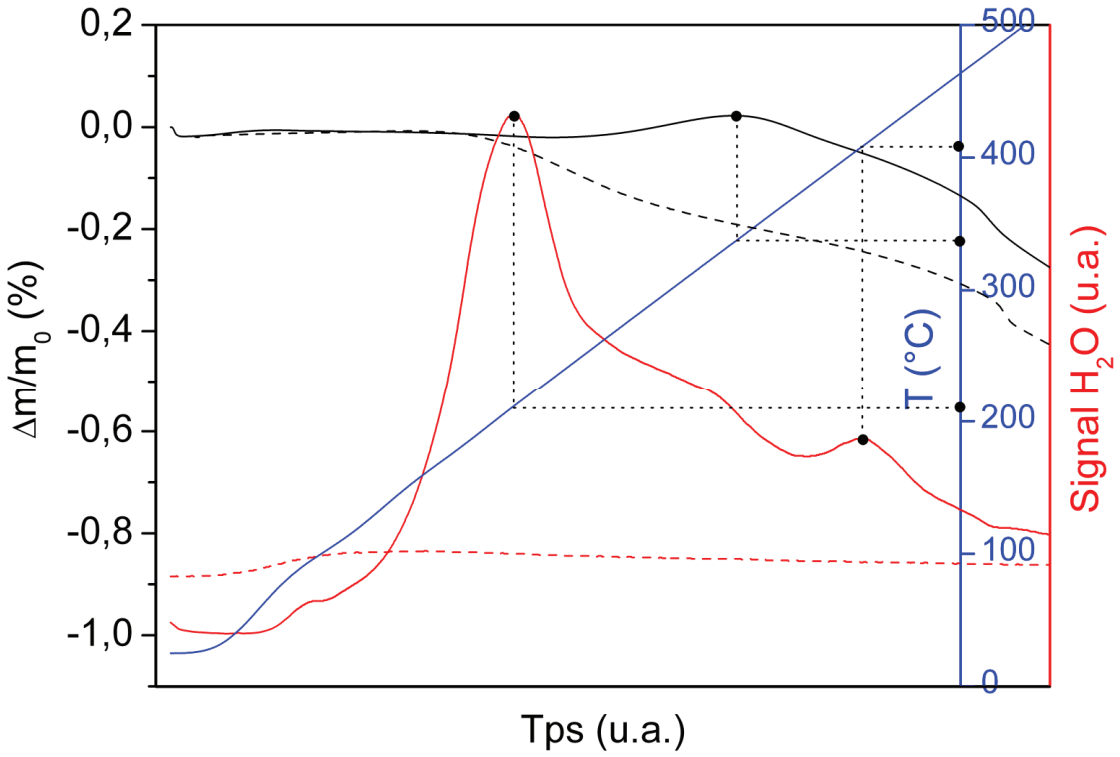


Figure 17 : comparaison des données d'ATG (10℃/min) en noir o btenues sous air sec (pointillés) et sous air humidifié à 3% volumique (traits pleins) couplées au signal de l'eau en rouge mesuré par spectrométrie de masse.

II.2.2 Le composé SBCo

Le comportement de SBCo sous air humide est similaire à celui observé pour GBCo (Figure 18). Le maximum de prise de masse sous atmosphère humide est

également atteint pour une température de 295℃. Lo rs de l'introduction d'eau dans le système de mesure, une perte de masse est détectée à basse température qui n'apparaissait pas lors du cycle sous air sec. Elle peut être attribuée à de l'eau de surface adsorbée sur la poudre.

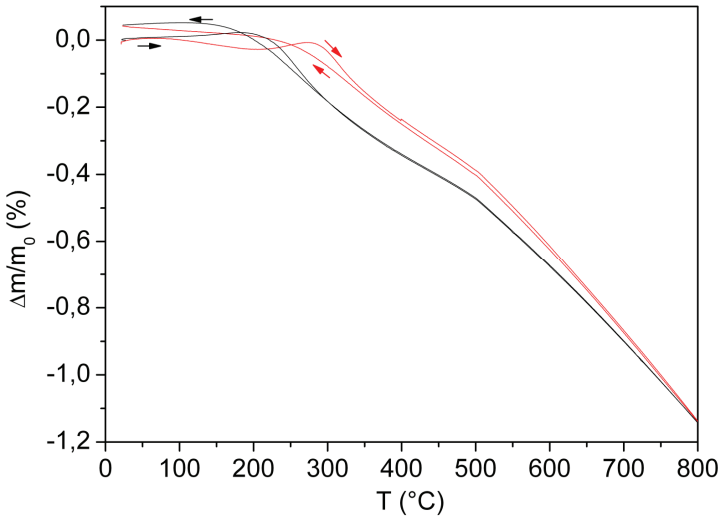


Figure 18 : suivi par ATG de la variation de masse de SBCo sous air exempt d'eau (noir) et sous air humidifié à 3% volumique (rouge).

II.2.3 Les composés NBCo et PBCo

Les comportements de NBCo et de PBCo sous air humide sont similaires à ceux des autres composés de la famille des matériaux à structure lacunaire déjà étudiés dans cette partie. Une incorporation d'eau significative est mesurée à partir de 200℃ avec un optimum aux alentours de 260℃ pou r NBCo (Figure 19) et on observe que la différence entre les courbes sous air sec et air humidifié est plus marquée pour PBCo (Figure 20). L'incorporation des protons débute à 150℃ et est maximale aux alentours de 250℃ environ.

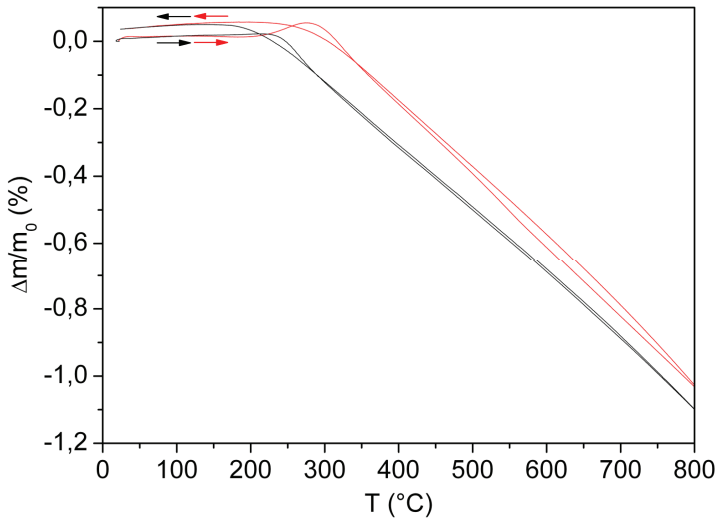


Figure 19 : suivi par ATG de la variation de masse de NBCo sous air exempt d'eau (noir) et sous air humidifié à 3% volumique (rouge).

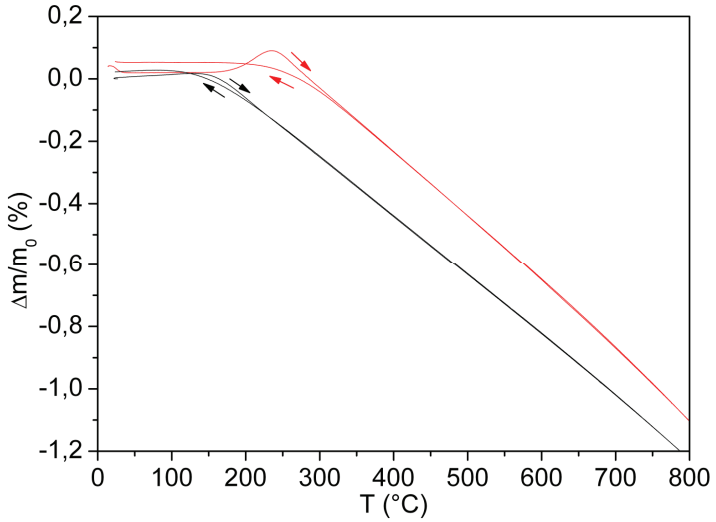


Figure 20 : suivi par ATG de la variation de masse de PBCo sous air exempt d'eau (noir) et sous air humidifié à 3% volumique (rouge).

II.3 Bilan sur l'incorporation des protons dans les cobaltites

- Pour les composés BCo et LCo, l'absence de lacunes d'oxygène dans la gamme 200 - 300℃ (température d'hydratation moyenn e des cobaltites étudiées) ne permet pas à l'eau de se dissocier et de former des défauts protoniques. Ces deux composés ne peuvent être utilisés seuls en tant que matériaux d'anode MPEC.
- Toutes les autres cobaltites incorporent des protons dans leur structure dans la gamme 250 - 300℃.

Le Tableau 2 récapitule les températures pour lesquelles l'incorporation d'eau dans les structures est la plus importante dans les cobaltites étudiées.

Afin d'optimiser l'utilisation de ces composés comme matériaux d'anode, il sera nécessaire que le matériau d'électrolyte incorpore également des protons dans la même gamme de températures. Dans le cas contraire, La réaction de dissociation de l'eau ne pourra se produire qu'au niveau de la surface libre de l'électrolyte ou de l'anode, limitant fortement les performances des cellules électrochimiques.

Tableau 2 : récapitulatif des températures optimales d'hydratation observées par ATG.

Composé	Température d'hydratation max (℃)
$BaCoO_3$	Pas de différence cycle sec/humide
$LaCoO_3$	Pas de différence cycle sec/humide
$Ba_{0.5}La_{0.5}CoO_3$	300℃
$Sr_{0.5}La_{0.5}CoO_3$	260℃
$GdBaCo_2O_5$	295℃
$SmBaCo_2O_5$	295℃
$NdBaCo_2O_5$	260℃
$PrBaCo_2O_5$	250℃

Certes, à ce stade de l'étude, il est difficile de conclure sur la coexistence de la conduction protonique et de la conduction électronique. Ces résultats ont donc permis d'identifier les cobaltites qui forment des défauts protoniques par incorporation d'eau dans une structure présentant des lacunes d'oxygène et ainsi de définir une gamme de températures pour laquelle cette formation de défauts est maximale. En outre, ces protons incorporés sont, lors des rampes de température, sortis des structures tendant à prouver leur mobilité.

Nous pouvons donc conclure que, bien que cette incorporation d'eau mise en évidence soit faible, elle tend à valider le concept de MPEC qui reste encore à confirmer par d'autres expériences. Dans la suite de cette étude nous allons nous intéresser aux cinétiques d'hydratation des cobaltites en comparant deux matériaux : SLCo5050 et NBCo. Ces deux composés, appartenant chacun à une des deux familles de structures étudiées, ont été sélectionnés du fait de leurs compacités finales après frittage supérieures à celles des autres cobaltites présentées par la suite dans le Chapitre 5, plus favorable aux analyses SIMS et ERDA.

II.4 Cinétique d'incorporation des protons observée par ATG

La détermination des températures d'incorporation de protons dans les structures a été réalisée par ATG en mode dynamique. Les faibles prises de masse mesurée (de l'ordre de 0,2%) nous ont conduit à étudier le délai nécessaire pour stabiliser la prise de masse due à l'eau dans les cobaltites. Pour vérifier cela, une étude d'isotherme d'absorption à la température optimale d'hydratation déterminée précédemment sous air avec une pression de vapeur p_{H2O} = 0,1 atm a été réalisée. Un palier initial à 800℃ permet de déshydrater tot alement l'échantillon. Le cycle réalisé est le suivant :

$$20°C \xrightarrow{10°C/min} 800°C/1h \xrightarrow{10°C/min} 260°C/xh \xrightarrow{10°C/min} 20°C$$

II.4.1 Le composé SLCo5050

La première expérience a été réalisée sur SLCo5050. Aprés un palier de 150h (~ 6 jours) à 260℃, le gain de masse se poursuit s ans qu'un palier ne soit atteint (Figure 21). L'hydratation est donc un phénomène très lent dans ce type de composés. La faible cinétique d'hydratation des conducteurs protoniques avait déjà été établie dans le cadre de conducteurs protoniques purs [15]. Il ne paraît donc pas étonnant de rencontrer des temps d'hydratation encore plus grands pour des composés donc la faculté à former des défauts protoniques est supposée limitée par leur forte conductivité électronique [16]. A noter, une série d'ondulations est visible sur la courbe qui n'est due qu'à un artefact expérimental lié au comportement du creuset en platine utilisé.

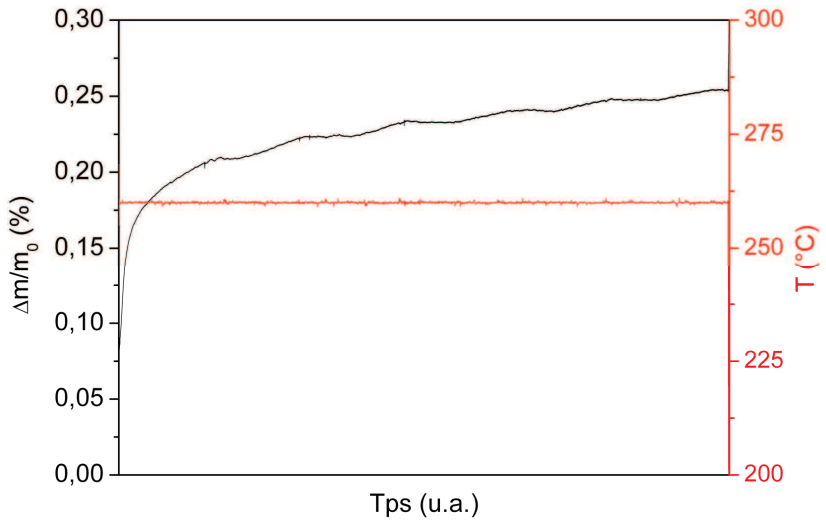


Figure 21 : évolution de la prise de masse de SLCo5050 lors d'un palier de 6 jours à 250℃ sous air humidifié à 10% volumique.

Pour compléter cette première mesure, nous avons suivi la prise de masse de SLCo5050 avec une stabilisation de la température pendant 1h tous les 10℃ (Figure 22). Jusqu'à 260℃, aucun palier n'est mis en évidence. La masse n'est jamais stabilisée au bout d'une heure, l'incorporation des protons ne se stabilisant pas en si peu de temps. A partir de 300℃, des paliers apparaissent sur la courbe de prise de masse. Ces paliers montrent une stabilisation plus rapide lorsque la température augmente et que la masse diminue. La déshydratation du composé est donc plus rapide que son hydratation. Au-delà de 350℃, la netteté des « marches » confirme bien la rapidité de l'établissement de l'état d'équilibre thermodynamique de la stœchiométrie du composé, et de la formation des lacunes d'oxygène.

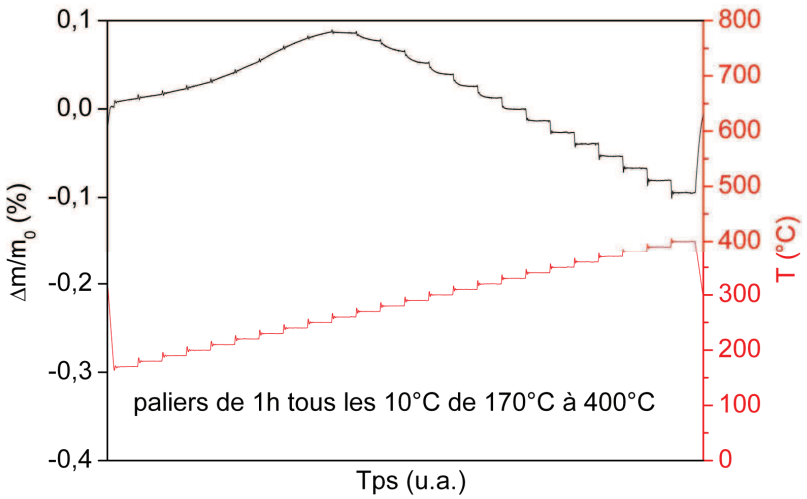


Figure 22 : évolution de la prise de masse de SLCo5050 sous air humidifié à 10% volumique de 170℃ à 400℃ avec palier d'une heure tous les 10℃ .

II.4.2 Le composé NBCo

La stabilisation de la prise de masse de NBCo à 260℃ est rapidement observée (Figure 23). Au bout d'environ 5h, la prise de masse devient quasi négligeable pour l'être totalement après 7h30 de palier. La mobilité des lacunes d'oxygène dans les composés à structure pérovskite de type $LnBaCo_2O_5$ est plus élevée que celle des composés à structure pérovskites classiques [17] et semble permettre aux lacunes d'oxygène qui ne sont pas directement à la surface des particules (moins faciles d'accès pour les molécules d'eau) de migrer et de devenir plus accessibles. Ainsi, la prise d'eau serait facilitée et donc plus rapide.

Il est intéressant de noter que, malgré une stabilisation assez rapide du nombre de défauts protoniques formés, ce composé va remplir au maximum 35% de

ses lacunes d'oxygène (différence air sec/air humide). Ce test, réalisé sur les autres composés de cette famille de matériaux, a montré que le nombre de protons qui s'incorporent ne varie que très peu en fonction du lanthanide en substitution sur le site A. Ainsi, les composés $LnBaCo_2O_5$ atteignent un niveau de saturation en défauts protoniques indépendamment de la nature de Ln.

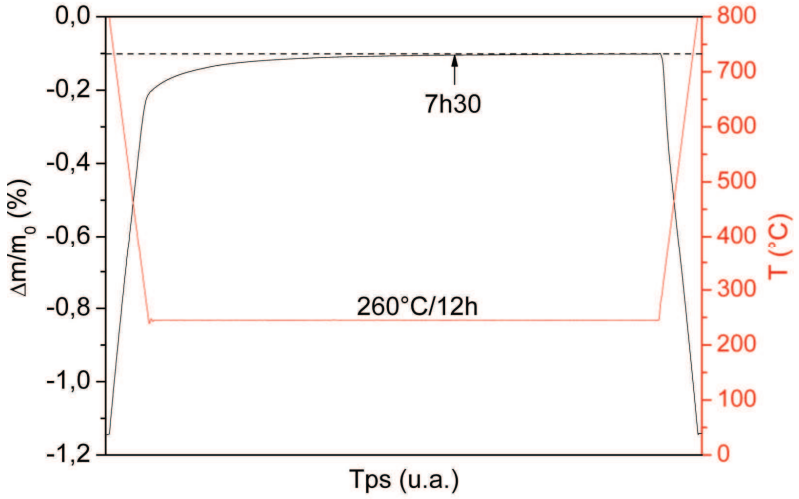


Figure 23 : évolution de la prise de masse de NBCo lors d'un palier de 12h à 260℃ sous air humidifié à 10% volumique.

II.5 Hydratation sous pression

Afin de diminuer les temps d'hydratation des composés à structure pérovskite classique et d'augmenter la quantité d'eau incorporée dans les composés à structure pérovskite lacunaires ordonnées, l'incorporation des protons sous pression a été étudiée. Dans ce but, les poudres ont préalablement été hydratées dans un autoclave sous 10 bar, à leur température d'hydratation optimale déterminée par ATG. Leur déshydratation a ensuite été suivie par ATG sous air humidifié.

L'utilisation de la pression est supposée permettre d'augmenter les cinétiques d'incorporation d'eau mais en contrepartie il est important de vérifier la stabilité des composés exposés à ce facteur pouvant également favoriser leur hydrolyse. Nous avons donc réalisé des tests préliminaires d'hydratation sous pression durant plusieurs heures suivis d'analyses par DRX afin de valider la stabilité des poudres. Aucune décomposition des composés SLCo5050 et NBCo n'a été détectée après 5h d'hydratation sous pression.

La déshydratation des composés a été suivie par ATG sous air humidifié à 3% volumique et 1 bar. Le maintien d'une pression partielle d'eau non nulle a été décidé pour limiter la désorption des protons et ainsi éviter de « vider » trop vite les

protons de la structure. Les résultats, comparés aux hydratations à pression atmosphérique en dynamique, sont exposés Figure 24 et Figure 25 respectivement pour les composés SLCo5050 et NBCo.

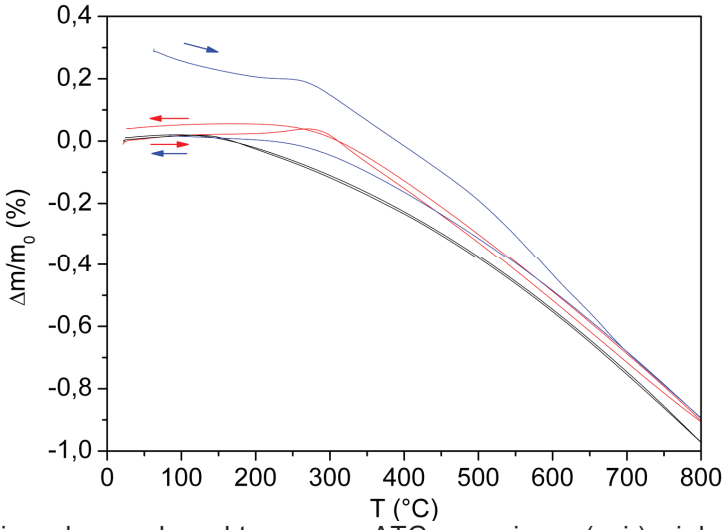


Figure 24 : comparaison des courbes obtenues par ATG sous air sec (noir), air humidifié avec p_{H2O} = 0,03 atm (rouge) et après hydratation préalable sous 10 bar et réalisée sous air avec p_{H2O} = 0,03 atm (bleu) du composé SLCo5050.

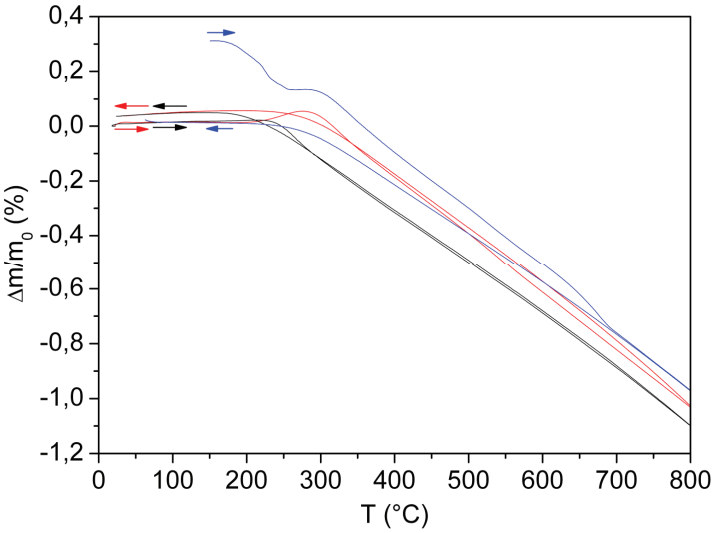


Figure 25 : comparaison des courbes obtenues par ATG sous air sec (noir), air humidifié avec p_{H2O} = 0,03 atm (rouge) et après hydratation préalable sous 10 bar et réalisée sous air avec p_{H2O} = 0,03 atm (bleu) du composé NBCo.

Après hydratation sous pression, une perte de masse due à l'eau de structure à la température optimale d'incorporation des protons quatre fois supérieure à celle obtenue après hydratation sous pression atmosphérique est mise en évidence pour le composé SLCo5050 (Figure 24).

Dans le cas de NBCo (Figure 25), une première perte de masse importante est observée en dessous de 250℃. Cette perte de masse se produisant en dessous de

la température optimale d'incorporation des protons dans la structure de ce composé, elle peut être attribuée à de l'eau de surface qui se désorbe. A 260℃, la perte de masse après hydratation sous autoclave est beaucoup plus faible que pour SLCo5050 (environ 1,5 fois). En considérant que le composé NBCo n'a pas pu être suffisamment asséché pour pouvoir obtenir une courbe d'ATG caractéristique de son comportement sous air sec, il est raisonnable de conclure que l'hydratation sous pression n'a pratiquement aucun effet sur la quantité de protons incorporés.

Une hystérèse est observée jusqu'à 650℃ entre la montée et la redescente en température pour les deux composés. L'origine de cette hystérèse, analysée par spectrométrie de masse, a été attribuée à une carbonatation de surface détectée par un pic de désorption de CO_2. Cet effet de surface n'est pas détecté par DRX car trop faible mais constitue le premier signe de dégradation des matériaux après traitement sous pression.

II.6 Bilan

Le comportement des cobaltites sélectionnées a été étudié sous air sec afin de comprendre le comportement de leur stœchiométrie en oxygène en fonction de la température. Un titrage par iodométrie a permis de remonter à la stœchiométrie en oxygène des composés après synthèse. A partir de ces données, couplées à des mesures ATG sous air, nous avons pu déterminer l'évolution thermique de la stœchiométrie de chaque cobaltites sélectionnée. Ainsi, une variation linéaire entre la taille du lanthanide en substitution et la stœchiométrie en oxygène a pu être mise en évidence pour la famille de composés $LnBaCo_2O_5$. Plus le lanthanide en substitution est petit, plus la concentration en lacune d'oxygène est importante.

L'introduction d'eau dans le système de mesure ATG a ensuite été réalisée afin d'étudier l'éventuelle incorporation de protons dans les structures des cobaltites. Les composés LCo et BCo n'incorporent pas de protons du fait de l'absence de lacune d'oxygène dans leur structure dans la gamme de températures visée. Dans le cas des composés SLCo5050, BLCo5050, GBCo, NBCo, SBCo et PBCo une différence de masse mesurée entre les cycles sous air sec/air humide a été clairement identifiée comme étant de l'eau de structure qui s'incorpore en moyenne dans la gamme de température 250 – 300℃.

Des isothermes d'absorption à la température optimale d'incorporation d'eau dans les structures de deux cobaltites ont été réalisés. La cinétique d'incorporation de

protons sous pression atmosphérique dans les composés à structure pérovskite classique est très lente (> 6 jours). Dans le cas des composés à structure pérovskite lacunaire, cette stabilisation du nombre de protons incorporés est plus rapide (de l'ordre de quelques heures).

L'utilisation de pression d'eau pour augmenter ces cinétiques et le nombre de protons incorporés a ainsi clairement montré son intérêt dans le cas du composé SLCo5050. Une évolution beaucoup moins marquée est observée dans le cas du composé à structure pérovskite lacunaire NBCo.

Un premier pas dans la détermination du concept des matériaux pouvant adopter une conductivité de type MPEC a pu être validé.

III Bilan de l'étude d'incorporation des protons dans les cobaltites

Le couplage du titrage par iodométrie et des ATG sous air sec a permis d'étudier le comportement thermique de la stœchiométrie en oxygène des cobaltites sélectionnées. Ainsi, il est clairement mis en évidence que la famille des composés de type $LnBaCo_2O_5$ forment plus de lacunes en oxygène que les composés de la famille de matériaux à structure pérovskite classique. Une relation linéaire a également été mise en évidence entre la taille du lanthanide et la stœchiométrie en oxygène pour la famille de composés à structure pérovskite lacunaire.

L'étude de l'incorporation des protons dans les cobaltites a clairement montré la nécessité des lacunes d'oxygène pour former des défauts protoniques par l'absence de prise de masse liée à l'incorporation de protons dans les composés BCo et LCo. *A contrario*, les six composés SLCo5050, BLCo5050, GBCo, NBCo, SBCo et PBCo présentent une différence de masse significative après le cycle thermique sous air sec et celui sous air humide. Cette différence a été attribuée à une incorporation de protons dans la structure des composés.

La formation de défauts protoniques n'est pas augmentée comme il serait raisonnable de s'y attendre malgré une sous-stœchiométrie en oxygène plus importante pour les cobaltites à structure lacunaire par rapport à celles à structure classique. Néanmoins, des isothermes à la température d'hydratation optimale de SLCo5050 et NBCo ont montré que la stabilisation de la masse des composés à structure pérovskite lacunaire est beaucoup plus rapide que celle des composés à structure pérovskite classique. L'hypothèse la plus probable étant que la diffusion des lacunes d'oxygène, facilitée dans le cas des cobaltites lacunaires, permet un accès

plus aisé à des sites de réaction qui ne sont pas déjà occupés par un défaut protonique.

Afin d'augmenter les cinétiques d'incorporation des protons, une étude de l'impact de la pression a été suivie par ATG. Ainsi, il a été possible d'obtenir un gain de masse environ quatre fois plus important dans le cas du composé SLCo5050. L'influence de la pression est beaucoup moins marquée dans le cas de NBCo et semble même n'avoir aucun effet si ce n'est une hydratation de surface plus importante. Une dégradation est même mise en évidence à la surface des particules des poudres qui ont été hydratées sous pression avec l'apparition de carbonates, signe de dégradation du composé.

Le chapitre suivant va présenter les résultats obtenus par analyse SIMS et par microsonde nucléaire.

IV Références bibliographiques

[1] J. Hu, H. Hao, C. Chen, D. Yang, X. Hu
Thermogravimetric study on perovskite-like oxygen permeation ceramic membranes
J. of Membrane Sci., 280 (2006) 809–814
[2] J. Dailly, S. Fourcade, A. Largeteau, F. Mauvy, J. C. Grenier, M. Marrony
Perovskite and A2MO4-type oxides as new cathode materials for protonic solid oxide fuel cells
Electrochimica Acta 55 (2010) 5847–5853
[3] N.V. Kasper, I.O. Troyanchuk, D.D. Khalyavin, N. Hamad, L. Haupt, P. Fröbel, K. Bärner, E. Gmelin, Q. Huang, J.W. Lynn
Effect of Oxygen Content and Oxygen Vacancy Ordering on the Properties of TbBaCo2O6-δ Perovskites
Phys. Status Solidi B, 215 (1999) 697-701
[4] W.S. Kim, E.O. Chi, N.H. Hur, S.J. Oh, H.C. Ri
Reentrant paramagnetic transition: spin state transition in the bi-layered cobalt oxide GdBaCo2O5+δ
Solid State Commun., 116 (2000) 609-614
[5] M. Karppinen, M. Matvejeff, K. Salomäki, H. Yamaushi
Oxygen content analysis of functional perovskite-derived cobalt oxides
J. of Mater. Chem., 12 (2002) 1761-1764
[6] K. Conder, E. Pomjakushina, A. Soldatov, E. Mitberg
Oxygen content determination in perovskite-type cobaltates
Mater. Res. Soc., 40 (2005) 257-263
[7] O. Hass, C. Ludwig, A. Wokaun
Determination of the bulk Cobalt valence state of Co-perovskites containnig surface adsorbed imurities
Anal. Chem., 78 (2006) 7273-7277
[8] A. Maignan, C. Martin, D. Pelloquin, N. Nguyen, B. Raveau
Structural and Magnetic Studies of Ordered Oxygen-Deficient PerovskitesLnBaCo2O5+δ, Closely Related to the "112" Structure
J. of Solid State Chem., 142 (1999) 247-260
[9] R.D. Shannon
Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides
Acta Cryst., A32 (1976) 751-767
[10] J. Hu, H. Hao, C. Chen, D. Yang, X. Hu
Thermogravimetric study on perovskite-like oxygen permeation ceramic membranes

J. of Membrane Sci., 280 (2006) 809-814
[11] H. Tagushi, S. Yamada, M. Nagao, Y. Ichikawa, K. Tabata
Surface characterization of LaCoO3 synthesized using citric acid
Mater. Res. Bull., 37 (2002) 69-76
[12] C. Frontera, A. Caneiro, A.E. Carrillo, J. Oro-Sole, J.L. Garcia-Munõz
Tailoring Oxygen Content on PrBaCo2O5+ä Layered Cobaltites
Chem. Mater., 17 (2005) 5439-5445
[13] K.N. Hutchings, M. Wilson, P.A. Larsen, R.A. Cutler
Kinetic and thermodynamic considerations for oxygen absorption/desorption using cobalt oxide
Solid State Ionics 177 (2006) 45–51
[14] A. Tarancón, D. Marrero-López, J. Peña-Martínez, J.C. Ruiz-Morales, P. Núñez
Effect of phase transition on high-temperature electrical properties of GdBaCo2O5+x layered perovskite
Solid State Ionics, 179 (2008) 611–618
[15] T. Kudo, K. Yashiro, H. Matsumoto, K. Sato, T. Kawada, J. Mizusaki
Slow relaxation kinetics of Sr(Zr, Y)O3 in wet atmosphere
Solid State Ionics, 179 (2008) 851-854
[16] K.D. Kreuer
Proton Conductivity: Materials and Applications
Chem. Mater., 8 (1996) 610-641
[17] G. Kim, S. Wang, A.J. Jacobson, L. Reimus, P. Brodersen, C.A. Mims
Rapid Oxygen Ion Diffusion and Surface Exchange Kinetics in PrBaCo2O5+x with a Perovskite Related Structure and Ordered A Cations
J. Mater.Chem. 17 (2007) 2500-2505

Chapitre 5

Quantification par SIMS et microanalyse nucléaire des protons incorporés

Chapitre 5 : Quantification par SIMS et microanalyse nucléaire des protons incorporés 155
I Interaction rayonnement/matière 155
II Préparation des échantillons 157
II.1 Le frittage 157
II.2 La mise en forme des échantillons 160
II.3 L'hydratation des pastilles 161
III SIMS 162
III.1 Principe 162
III.2 Profilométries en deutérium 163
III.2.1 Le composé SLCo5050 164
III.2.2 Le composé NBCo 165
III.2.3 Mesure des coefficients de diffusion 166
III.3 Bilan 168
IV Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) 169
IV.1 Principe 170
IV.2 Résultats 173
IV.2.1 Etalonnage des spectres RBS 173
IV.2.2 Composition élémentaire de la surface des échantillons 176
IV.3 Bilan 178
V Analyse de Spectrométrie de Recul Elastique (ERDA) 179
V.1 Principe 180
V.2 Résultats et discussion 183
V.2.1 Profondeur d'analyse 183
V.2.2 SLCo5050 186
V.2.3 NBCo 190
V.2.4 Bilan 192
V.2.5 Hydratation eau lourde 193
VI Bilan 195
VII Références Bibliographiques 197

Chapitre 5 : Quantification par SIMS et microanalyse nucléaire des protons incorporés

A l'aide des ATG, il a été possible d'établir les meilleures conditions d'hydratation de chacun des deux composés étudiés : NBCo et SLCo5050. Une première analyse de la profilométrie du deutérium et la mesure des coefficients de diffusion de ces derniers a été réalisée par SIMS (pour *Secondary Ion Mass Spectroscopy* en langue anglaise). Une seconde analyse par ERDA (pour *Elastic Recoil Detection Analysis* en langue anglaise), particulièrement adaptée pour la mesure d'éléments légers comme l'hydrogène. Elle a permis la détermination du nombre de protons incorporés dans les structures qui, dans les conditions de mesure utilisées, n'a pas pu être effectuée par SIMS. Cette partie va présenter les résultats obtenus.

I Interaction rayonnement/matière

Avant d'entamer la description de l'analyse par spectrométrie de masse d'ions secondaires et par spectrométrie de recul élastique, il est nécessaire de rappeler les différentes interactions rayonnement/matière qui peuvent être rencontrées.

Ici ne seront décrites que les techniques d'analyse de surface mettant en œuvre les faisceaux d'ions. Ces dernières consistent à bombarder une cible avec des ions incidents mono-énergétiques (E_0 = 0,5 keV – 5 MeV) et à analyser l'énergie ou la masse des particules résultant des interactions projectiles/cible [1]. Ces interactions peuvent être classées en deux catégories (Figure 1) :

- la diffusion élastique, où un simple transfert d'énergie est effectué entre le projectile et la cible (rétrodiffusion élastique des projectiles, diffusion élastique vers l'avant des projectiles, recul élastique des noyaux atomiques bombardés).

- la diffusion inélastique (ou nucléaire), où les produits de la réaction diffèrent des atomes initiaux (réactions nucléaires, réactions atomiques).

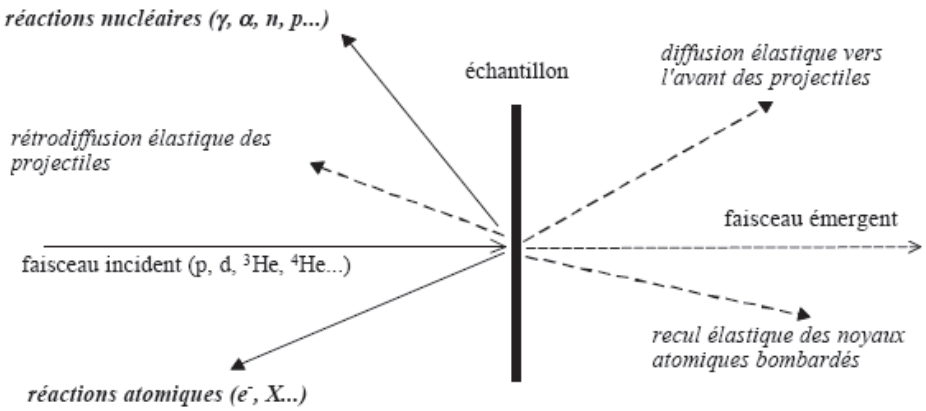


Figure 1 : principales interactions initiées par les faisceaux d'ions.

Quel que soit le type d'interaction, les ions incidents sont ralentis le long de leur parcours dans la matière. Plusieurs paramètres physiques influencent cette perte d'énergie et qui détermine la distance parcourue dans la cible (parcours des ions dans la matière) :

- l'énergie du projectile,
- la nature du projectile,
- la nature du milieu cible.

Ces pertes d'énergie sont les outils qui permettent de déterminer la profondeur à laquelle les interactions se produisent et ainsi de remonter à une profilométrie typique du phénomène observé.

L'interaction se produit alors entre un projectile de masse M_1 arrivant avec une énergie E_0 sur une cible au repos de masse M_2. Sous l'effet du choc élastique, le projectile est dévié de sa trajectoire initiale d'un angle θ et transmet une partie de son énergie à la cible qui prend une trajectoire selon un angle φ. Les angles θ et φ ainsi que l'énergie transférée au cours de la collision sont déterminés grâce aux lois de conservation d'énergie et de quantité de mouvement.

Toutes les analyses nucléaires présentées ont été effectuées au Laboratoire Pierre Sue de Saclay, le SIS2M. Le faisceau incident est constitué d'ions He^{4+} accélérés jusqu'à atteindre une énergie cinétique de 3 MeV. Cette technique permet l'utilisation de deux géométries de mesures, la première, en incidence normale au faisceau pour mesurer les éléments lourds (RBS pour *Rutherford Back Scattering* en langue anglaise) et la seconde, en incidence rasante pour l'hydrogène (ERDA). Le diamètre du faisceau incident est d'environ 2 - 4 µm.

II Préparation des échantillons

L'incorporation des protons dans les échantillons ne doit dépendre que de la diffusion des défauts protoniques au sein de la structure des composés. Seuls les protons provenant de la dissociation de l'eau sont représentatifs pour la conduction protonique. Ceux provenant de l'eau qui pourrait s'adsorber dans les pores ouverts d'une pastille (eau de surface) ne peuvent être différenciés directement de ceux incorporés dans la structure. Pour obtenir un profil ne dépendant que de ces derniers, il est nécessaire d'obtenir un échantillon présentant le moins possible de porosité ouverte. Pour cette raison, l'étude par SIMS et par microanalyse nucléaire a été réalisée sur des composés densifiés au-delà de 92% de la densité théorique (porosité résiduelle fermée) polis en surface. Une fois, les échantillons frittés et polis, il ont été hydratés selon différents cycles afin d'étudier l'influence des structures et de l'atmosphère sur l'incorporation des protons.

II.1 Le frittage

L'absence de porosité ouverte est une condition nécessaire afin d'éviter de mesurer des protons liés à de l'eau de surface infiltrée dans les pores. En effet, la profilométrie ne serait alors pas représentative d'une incorporation des protons de la surface vers l'intérieur de la structure. Le frittage des différentes cobaltites a donc été étudié.

Une première série d'analyses dilatométriques des différentes cobaltites a mis en évidence la difficulté de densifier correctement les poudres brutes de synthèse par voie solide. La principale raison étant que la température de fusion de la plupart des matériaux sélectionnés est atteinte avant que ces derniers n'aient atteint leur température de frittage optimale.

Un broyage mécanique de 12h en présence d'éthanol dans un broyeur planétaire a donc été entrepris afin de diminuer la taille des particules des poudres après synthèse. Le broyage permet de diminuer la taille des particules et d'augmenter la surface spécifique des poudres (Tableau 1), égales à 0,2 et 0,3 $m^2.g^{-1}$ avant broyage pour NBCo et SLCo5050 respectivement, et donc leur réactivité en température.

Tableau 1 : valeur des indices granulométriques des surfaces spécifiques pour différents composés après 12h à 400rpm de broyage dans l'éthanol (pour les autres cobaltites, la surface spécifique s'échelonne entre 4 et 4,8 m^2/g après broyage).

Composé	d_{10} (µm)	d_{50} (µm)	d_{90} (µm)	Surface spécifique (m^2/g)
SLCo5050	0,3	1,4	4,5	4,2
NBCo	0,3	2,5	7,4	4,3

Une nette amélioration du frittage a été obtenue après broyage comme l'expose la Figure 2 dans le cas de NBCo. Néanmoins, aucun palier n'est atteint avant fusion des pastilles signe que le frittage n'est pas terminé.

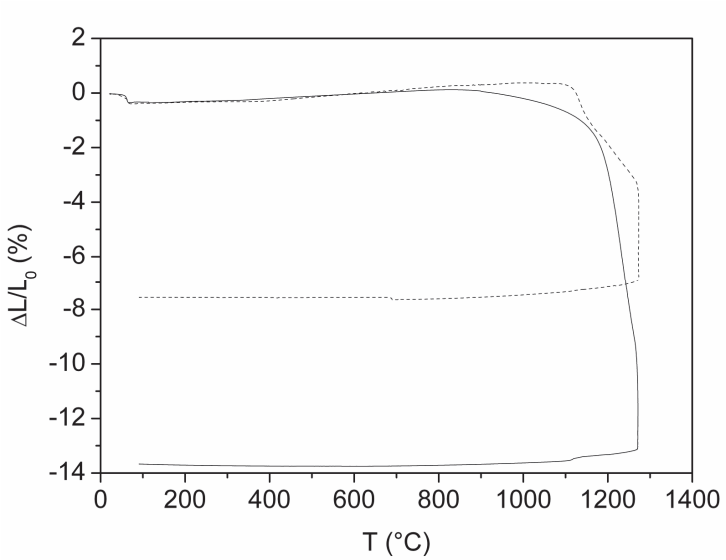


Figure 2 : courbes dilatométriques mesurées sur des pastilles de NBCo préparées à partir de poudre avant broyage (trait pointillé) et après un broyage de 12h à 400 rpm (trait plein).

Après frittage sous air, des craquelures sont apparues à la surface des pastilles (Figure 3). Ces craquelures ont seulement été observées sur les cobaltites contenant du baryum. Un polissage ne permet pas de réduire ces craquelures qui ne se limitent pas à la surface de l'échantillon.

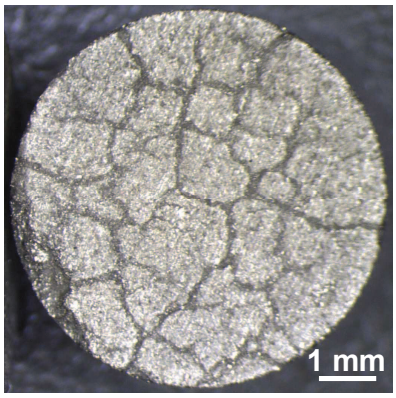


Figure 3 : photographie de la surface d'une pastille de NBCo après frittage sous air.

Comme le montre la micrographie de la Figure 4, l'intérieur des anfractuosités d'une pastille de NBCo frittée sous air est constitué de minuscules grains. Une analyse EDS (pour *Energy Dispersive Spectroscopy* en langue anglaise) dans les craquelures a été effectuée. La poire d'interaction du faisceau d'électrons étant plus grande que la surface de ces grains, il n'a pas été possible d'obtenir la composition atomique exacte d'une de ces particules. Néanmoins, en comparant l'analyse élémentaire de l'intérieur d'une craquelure avec celle réalisée sur une partie de la pastille non craquelée, il est possible de noter une augmentation du pourcentage atomique du baryum à l'intérieur des craquelures (~ 10% en surface contre ~ 15% dans les anfractuosités). Une explication possible est qu'à haute température, le baryum plus sensible aux gaz acides comme le CO_2, formerait des carbonates au niveau de joints de grains. Ces carbonatations locales engendrent des contraintes mécaniques qui fragiliseraient la pastille et ferait apparaître ces fissures.

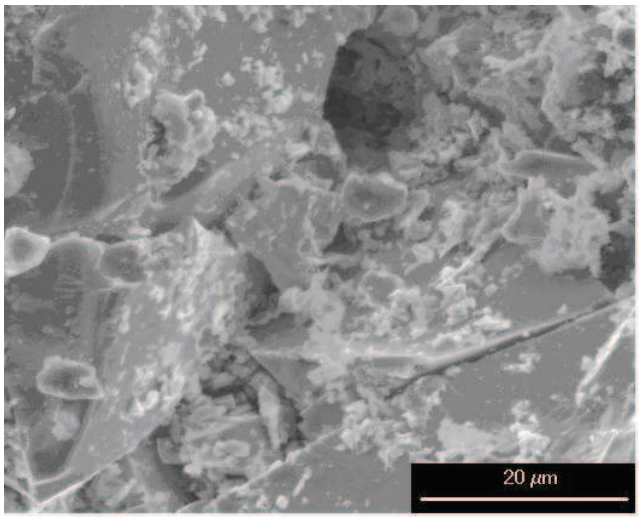


Figure 4 : micrographie MEB en mode électrons secondaires de l'intérieur d'une anfractuosité d'une pastille de NBCo frittée sous air.

Si cette hypothèse est vérifiée, le moyen le plus simple pour éliminer cette carbonatation du baryum est d'éliminer le dioxyde de carbone contenu dans l'atmosphère. Pour cela, NBCO a été fritté sous vide : les fissures ont disparu comme le montre la Figure 5.

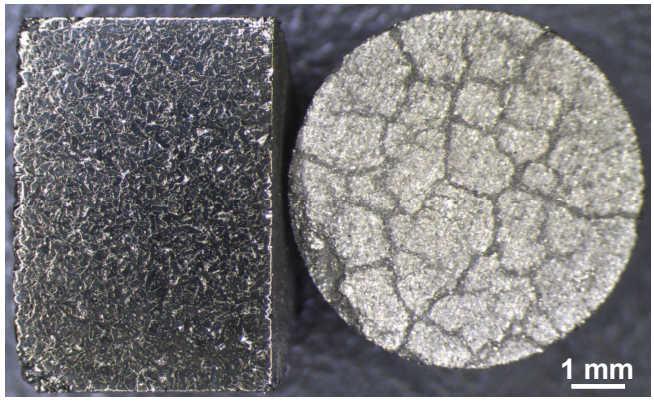


Figure 5 : photographie de pastilles de NBCo frittées sous vide (gauche) et sous air (droite).

Si le frittage sous vide dynamique a permis d'éviter le phénomène de carbonatation il a également permis de diminuer la température de frittage des composés. Cette diminution de l'énergie thermique nécessaire pour densifier les pastilles est due à la formation de lacunes d'oxygène favorisée vous vide. Plus le nombre de lacunes est important, plus la diffusion des atomes est aisée et par conséquent, moins d'énergie thermique est nécessaire pour permettre les diffusions de matière responsables du frittage.

La proximité entre la température de fusion et la température de densification des matériaux n'a pas permis l'utilisation du dilatomètre en raison d'un risque de pollution trop important. Les tests de frittage sous vide ont donc été effectués *in situ* dans des fours par incrément de 10℃ jusqu'à attein dre la température permettant la densification souhaitée. Le Tableau 2 rassemble les données obtenues après frittage des différentes cobaltites étudiées et les densités mesurées correspondantes.

Tableau 2 : récapitulatif des conditions de frittage sélectionnées pour chaque composé et leur densité relative maximum obtenue (pour les autres cobaltites, la densité relative s'échelonne entre 89,2 et 95,1%).

Composé	$T_{frittage}$ (℃)	atmosphère	densité relative (%)
SLCo5050	1450	air	94,6
NBCo	1290	vide primaire	98,5

II.2 La mise en forme des échantillons

Avant d'hydrater les échantillons, les pastilles sont coupées en deux à l'aide d'une scie à fil diamanté. Chaque tronçon est poli jusqu'à l'obtention d'une surface la plus régulière possible. Cette étape préalable est nécessaire afin de limiter au

maximum la manipulation des échantillons pouvant provoquer une incorporation parasite de protons non représentative de l'hydratation (présence d'eau lors du polissage). Chaque demi-pastille pré-polie a été séchée au four sous air sec à 800℃ avant chaque traitement d'hydratation. Afin de s'affranchir d'une hydratation/hydrolyse de surface, un polissage final très fin (1 µm) à l'aide d'un solvant anhydre diamanté a été réalisé après chaque cycle d'hydratation.

II.3 L'hydratation des pastilles

Lors de l'analyse SIMS, les espèces chargées sont filtrées en fonction de leur rapport m/Z et comptées par un spectromètre de masse. La résolution du signal (rapport signal/bruit) est meilleure dans le cas du deutérium comparé à l'hydrogène. Ainsi, pour être sur de pouvoir détecter précisément des ratios de protons incorporés risquant d'être faible, il a été choisi d'étudier l'incorporation des protons au travers de son isotope : ^{2}D.

Une partie de la préparation des échantillons est leur hydratation. Pour cela cinq cycles différents ont été choisis.

Afin de déterminer le taux de deutérium contenu dans un échantillon après un cycle quelconque sous air, il est nécessaire d'avoir une référence de chaque composé. Pour cela, un premier cycle sous air de laboratoire a été réalisé sur une pastille dense à 800℃ pendant 1h.

Un traitement thermique sous une pression partielle en eau lourde de 0,2 atm à la température optimale d'incorporation des protons déterminée par ATG a été réalisé pendant 48h.

L'influence de la pression d'eau ayant été mise en évidence par ATG, un second cycle d'hydratation sous 10 bar de pression pendant 1h dans un autoclave à la température d'hydratation optimale de chaque matériau (ici 260℃ pour NBCo et SLCo5050) a été réalisé. L'influence du temps d'exposition à la pression sur l'incorporation du deutérium a également été analysée après un cycle dans les mêmes conditions avec un palier de 5h.

L'obtention de pastilles partiellement hydratées peut être réalisée de plusieurs manières. En raison d'une hydratation très lente des cobaltites et d'une déshydratation très rapide, il est plus raisonnable d'étudier la déshydratation d'une pastille préalablement hydratée, en se plaçant à plus haute température que la température d'incorporation maximale observée par ATG. La même opération réalisée

à plus basse température serait défavorable thermodynamiquement et cinétiquement en raison d'un apport plus faible d'énergie thermique. Ainsi, la stabilisation du taux de protons serait plus longue. Par conséquent, l'hydratation partielle a été étudiée en effectuant une déshydratation par trempe thermique après vingt minutes à 320℃ sur des pastilles préalablement hydratées 5h dans un autoclave à 260℃.

Pour la microanalyse nucléaire, les échantillons ont été préparés selon les mêmes cycles thermiques que ceux utilisés pour le SIMS avec une hydratation cette fois réalisée avec de l'eau légère afin d'être au plus proche de ce qu'il se passera en fonctionnement. La référence a été obtenue après traitement à 800℃ sous air anhydre. Le cycle d'hydratation durant 1h sous pression n'a pas été testé ici. Enfin, une hydratation sous eau lourde de 5h sous 10 bar a également été réalisée afin de comparer l'effet de l'isotope sur la formation et la profilométrie dans les matériaux des défauts protoniques.

III SIMS

La caractérisation de surface des solides est un atout majeur dès lors qu'il devient nécessaire de comprendre des phénomènes de diffusion. Ainsi, la détection d'éléments légers (hydrogène, deutérium) dans des oxydes comme les cobaltites de cette étude nécessite des techniques de mesure très précises. Parmi les techniques d'analyses pouvant être utilisées, la spectrométrie de masse d'ions secondaires permet une mesure très fine d'éléments légers localisés à la surface d'échantillons.

III.1 Principe

Le SIMS est basé sur la détection d'atomes qui vont, sous l'effet d'un bombardement d'ions primaires incidents (Ar, Xe, O, Cs,…) d'énergie comprise entre 0,5 et 10 keV, changer d'état d'excitation et se charger pour former des ions secondaires. La nature des ions émis est intimement liée à la composition de l'échantillon analysé. Lors de la pulvérisation de la surface toute une série d'espèces chargées ou neutres, élémentaires ou moléculaires sont formées (photons, électrons, atomes, molécules ainsi que des ions positifs et négatifs). L'interaction du faisceau incident avec le matériau se traduit par une cascade de collisions sur une profondeur de plusieurs nanomètres (en fonction de la cible et des ions incidents). Ce phénomène va générer une énergie qui va conduire à l'implantation de particules primaires et pulvériser la cible en ions secondaires (Figure 6). Ce sont les particules

secondaires chargées qui sont filtrées en masse qui vont permettre d'accéder à la composition de l'échantillon cible.

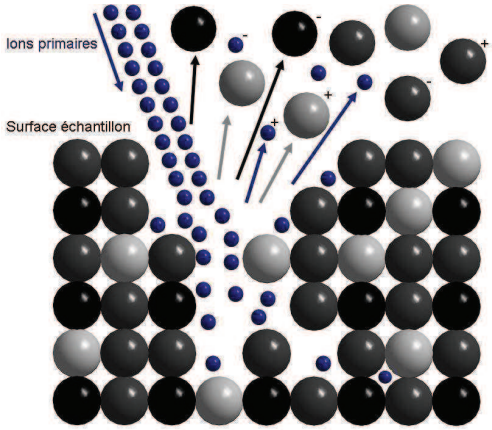


Figure 6 : principe de la Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires.

L'appareil SIMS utilisé pour cette étude de la profilométrie de l'incorporation des protons dans les structures est un spectromètre de type TOF-SIMS 5 (fournisseur CAMECA) utilisant une source d'ions incidents Cs^+ en mode de balayage de surface (carrée de 250 µm de coté).

La profondeur de l'analyse est déduite en fin d'expérience à l'aide d'une mesure de la profondeur de la zone érodée par profilométrie de surface. Ainsi, il est possible de remonter à la vitesse d'abrasion ionique. Une photographie d'une zone érodée ayant servi à mesurer la profondeur analysée au cours de l'abrasion ionique est présentée Figure 7.

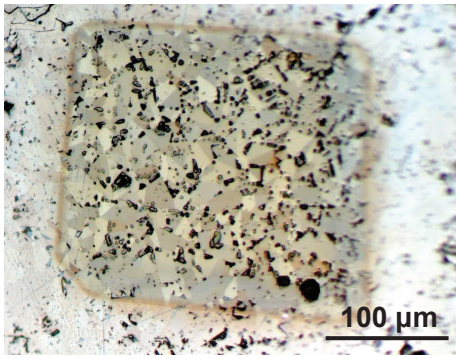


Figure 7 : surface d'une pastille de NBCo dense après érosion par bombardement ionique.

III.2 Profilométries en deutérium

Pour valider la qualité des profils SIMS, le profil de distribution d'un élément lourd composant les cobaltites étudiées (Ba dans le cas du NBCo et Sr dans le cas du SLCo5050) a été enregistré simultanément aux profils du deutérium des

échantillons analysés. Cette mesure permet en effet de vérifier le caractère homogène de la mesure et l'occurrence d'un éventuel un effet de surface qui apparaît dans la matrice. Comme illustré sur Figure 8, aucune sur ou sous concentration significative n'est observée sur le profil du baryum dans le cas d'une pastille de NBCo hydratée sous pression atmosphérique avec p_{D2O} = 0,2 atm. Le même profil plat a été obtenu sur ce composé pour chaque cycle d'hydratation et avec le strontium dans le cas de SLCo5050 pour toutes les conditions d'hydratation. Les mesures réalisées ne souffrent donc pas d'une dégradation de la surface des pastilles et sont considérées comme représentatives de l'hydratation des composés sans perturbation du signal par un effet de surface.

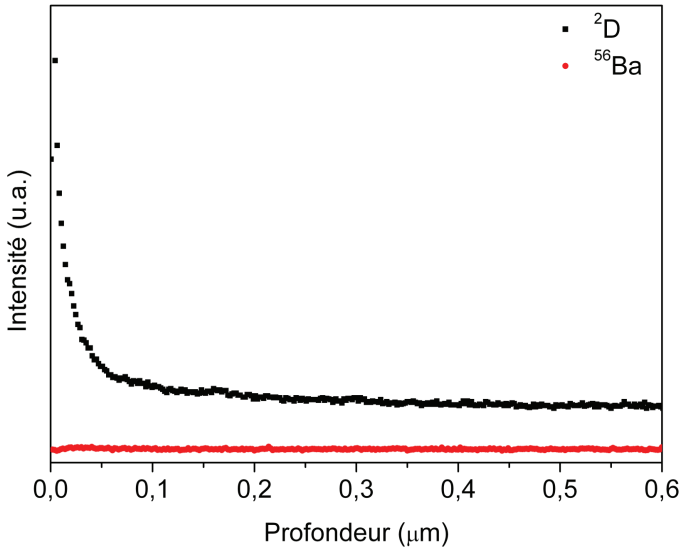


Figure 8 : profils SIMS du deutérium et du baryum réalisés sur une pastille du composé NBCo après hydratation sous eau lourde à 260℃ pendant 48h sou s air humidifié à 20% volumique.

III.2.1 Le composé SLCo5050

La comparaison des résultats obtenus après chaque cycle par analyse SIMS du composé SLCo5050 est présentée Figure 9. L'analyse d'un échantillon ayant été traité sous air permet de mesurer la proportion naturelle de deutérium contenue dans le matériau après un traitement thermique sous air quelconque ainsi que la variation due à l'expérimentation.

La première remarque tirée de cette figure est la faible incorporation de deutérium après le cycle d'hydratation sous pression atmosphérique (courbe rouge). Le signal du deutérium est très faible et ne se distingue du bruit de fond que jusqu'à 0,05 µm de profondeur.

L'hydratation sous pression a fortement amélioré l'incorporation de deutérium. Au bout d'une heure sous 10 bar de pression (courbe orange) le signal de deutérium détecté est cinq fois plus important qu'après hydratation sous air humide (courbe rouge). Par la suite, le signal du deutérium décroit fortement de la surface jusqu'à environ 0,2 µm et, au-delà, reste homogène en fonction de la profondeur. Après 5h d'exposition, l'incorporation est encore augmentée mais de façon moins importante (courbe bleue). En effet, une augmentation limitée à environ 1,5 fois par rapport à une hydratation d'une heure est obtenue. Ce résultat met vraisemblablement en évidence une saturation de la concentration en défauts protoniques que la structure de SLCo5050 peut accepter.

La déshydratation pendant vingt minutes à 320℃ d' une pastille préalablement hydratée sous pression pendant 5h confirme en revanche la rapidité de ce phénomène (courbe verte). Ce traitement thermique fait sortir la majorité des deutérons incorporés et au-delà de 0,3 µm le signal rejoint celui de la référence non hydratée.

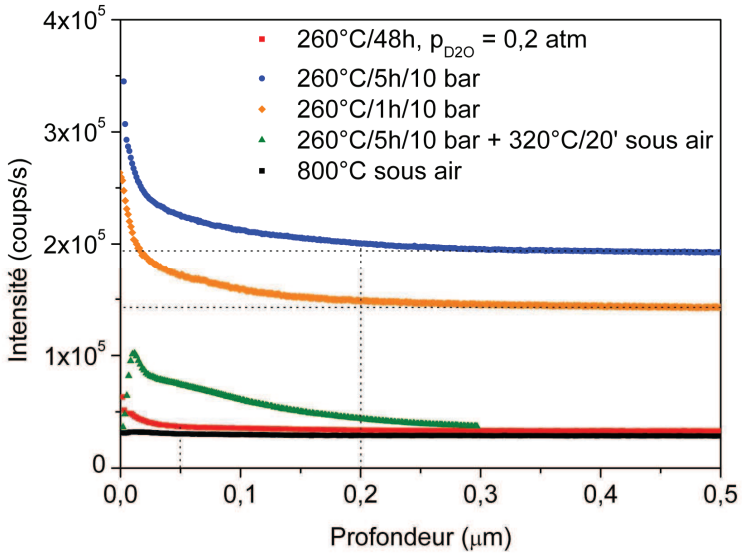


Figure 9 : profils SIMS de pastilles du composé SLCo5050 après différents traitements d'hydratation sous eau lourde.

III.2.2 Le composé NBCo

Les profils d'hydratation obtenus pour le composé NBCo (Figure 10) sont radicalement différents de ceux obtenus pour SLCo5050.

La première constatation vient du fait qu'après 48h sous eau lourde à pression atmosphérique, le signal du deutérium est significativement plus élevé que dans le

cas du composé à structure pérovskite classique (courbe rouge). L'hydratation mesurée est de plus homogène et continue en profondeur.

L'hydratation sous 10 bar de pression modifie plus légèrement le taux de deutérium que dans le cas précédent même si l'incorporation du deutérium s'étend plus en profondeur et à une teneur supérieure grâce à la pression (0,2 µm après 1h (courbe orange) et 0,35 µm après 5h (courbe bleue)). Une très forte augmentation du signal de surface est mise en évidence en accord avec les ATG présentées au Chapitre 4. Comme pour SLCo5050, le deutérium est localisé prés de la surface avec une diffusion, certes faible, mais significativement plus étalée en fonction de la profondeur dans le cas de NBCo.

Après déshydratation partielle durant 20 minutes à 320℃ très peu de deutérium reste dans la structure et le signal ne se distingue plus du bruit de fond au-delà de 0,15 µm (courbe verte). Seule reste une concentration de surface.

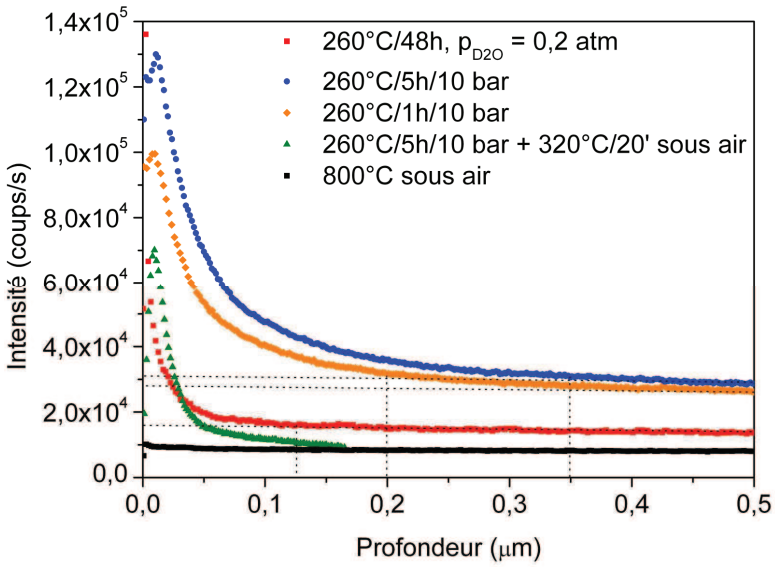


Figure 10 : profils SIMS de pastilles du composé NBCo après différents traitements d'hydratation sous eau lourde.

III.2.3 Mesure des coefficients de diffusion

Les deux matériaux présentent une évolution du nombre de deutérons en fonction de la profondeur d'analyse assez similaire. En effet, dans les deux cas, deux régions peuvent être différenciées.

1. En comparant les échantillons hydratés sous pression, il est possible d'observer une forte concentration suivie d'une diminution très importante du signal du deutérium près de la surface (entre 0 et 0,2 µm).

2. Les profils obtenus plus en profondeur (> 0,2 µm) présentent une évolution similaire aux références non exposées à de l'eau lourde. Seules les intensités diffèrent qui tendent à confirmer l'incorporation de deutérium en profondeur. Ce signal du deutérium 'plat' au-delà de 0,2 µm conduit, de plus, à penser que les composés ont atteint leurs niveaux de saturation, ou concentration d'équilibre, ce qui tend à limiter la diffusion.

Ainsi, pour mesurer les coefficients de diffusion du deutérium il nous a semblé plus judicieux de s'intéresser à la partie faible profondeur, jugée la plus représentative pour chaque composé et chaque cycle d'hydratation. Dans cette zone, l'apport supposé infini d'eau lourde force le deutérium à entrer dans la structure des composés étudiés. Cet effet serait moins marqué en profondeur expliquant l'évolution du profil d'incorporation.

Les coefficients de diffusion ont donc été estimés à partir des profils de concentration près de la surface à l'aide de l'expression simplifiée issue de la loi de Fick ($x = 2\sqrt{Dt}$) cf Annexe 3. Nous avons pris en considération les profils produits lors des cycles d'hydratation et lors du cycle de déshydratation. Les résultats sont exposés dans le Tableau 3.

Tableau 3 : valeur des coefficients de diffusion du deutérium après les différents cycles d'hydratation mesurés par analyse SIMS.

	Hydratation four		Hydratation 10bar/5h		Hydratation 10bar/1h		Déshydratation 320℃/20 min	
	x (µm)	D (cm^2/s)	x (µm)	D (cm^2/s)	x (µm)	D (cm^2/s)	x (µm)	D (cm^2/s)
SLCo5050	0,05	$1,2.10^{-16}$	0,2	$4,2.10^{-16}$	0,2	$5,5.10^{-16}$	0,2	$1,2.10^{-15}$
NBCo	0,075	$3,6.10^{-16}$	0,2	$9,0.10^{-16}$	0,2	$1,2.10^{-15}$	0,15	$1,8.10^{-15}$

Lors des cycles d'hydratation, en plus de la diffusion du deutérium de la surface vers le cœur des pastilles denses, il faut que l'eau lourde soit dissociée. Le profil de deutérium formé est donc le résultat d'une étape d'incorporation du deutérium dans le matériau puis d'une étape de diffusion, ainsi le coefficient mesuré est il plus un coefficient de diffusion « apparent » intégrant non seulement la diffusion du deutérium mais également son incorporation dans le matériau. Les cinétiques d'incorporation et de diffusion du deutérium en température, calculées en supposant que le deutérium provient d'une source infinie, sont faibles (1.10^{-16} à 1.10^{-15} cm^2/s à 260℃). Ces faibles

valeurs couplées aux profils du deutérium uniformes en fonction de la profondeur, observés Figure 9 et Figure 10 pourraient indiquer un effet de saturation de la structure des composés par le deutérium. Cette saturation empêcherait par la suite toute incorporation supplémentaire du deutérium et diminuerait par conséquent sa diffusion justifiant les faibles valeurs mesurées. On notera cependant que la cinétique d'incorporation et de diffusion du deutérium est plus rapide dans le cas de NBCo que dans celui de SLCo5050. En comparant les résultats mesurés cycle par cycle, il apparaît même que les coefficients de diffusion « apparent » dans NBCo sont deux fois plus grands que dans le cas SLCo5050.

Lors des cycles de déshydratation à 320℃ les ciné tiques de diffusion du deutérium sont significativement plus élevées. Dans ce cas il est raisonnable de considérer que seule l'étape de diffusion du deutérium est mesurée, le départ du deutérium du matériau vers l'extérieur ne semblant pas limitant. Les résultats obtenus lors de la déshydratation semblent donc plus pertinents pour évaluer les coefficients de diffusion du deutérium dans nos matériaux et les valeurs de coefficient de diffusion obtenues plus représentatives des valeurs atteignables dans les composés étudiés. ($1.2\ 10^{-15}$ à $1.8\ 10^{-15}$ cm^2/s à 320℃).

Ces valeurs obtenues pour les deux composés sont cependant beaucoup plus faibles que celles obtenues par Ruiz-Trejo *et al.* à plus haute température dans du Sr-doped $LaYO_3$ ($3{,}1.10^{-6}$ cm^2/s à 550℃) [2]. La désorption à 250℃ de deutérium implanté a permis de mesurer un coefficient de diffusion de $2{,}5.10^{-13}$ cm^2/s dans $YBa_2Cu_3O_7$ [3]. Cette valeur reste cent fois supérieure à celle obtenue dans cette étude par déshydratation à 320℃.

III.3 Bilan

L'analyse SIMS des deux composés SLCo5050 et NBCo a montré l'influence des conditions d'hydratation sur l'incorporation du deutérium dans des matrices céramiques denses.

Il a été mis en évidence qu'une hydratation sous pression atmosphérique ne permet qu'une très faible incorporation de deutérium au sein du composé à structure pérovskite classique SLCo5050 qui reste en outre localisée à la surface de la pastille. Le même traitement d'hydratation réalisé sur le composé NBCo, engendre un signal du deutérium faible mais significatif sur toute la profondeur analysée. Ainsi, il est

possible de conclure que la formation de défauts protoniques peut être effectuée sous air humide à pression atmosphérique dans le cas du composé $NdBaCo_2O_5$.

L'augmentation de la pression d'hydratation a un effet limité sur le composé NBCo, seul un effet de surconcentration de surface étant détecté. En revanche, elle a un fort effet positif sur le taux de deutérium détecté dans le cas du composé SLCo5050 puisqu'après 1h sous 10 bar de pression, le signal du deutérium est cinq fois plus important qu'après hydratation à pression atmosphérique. Après 5h, ce signal est encore augmenté d'un facteur 1,5, pas aussi important qu'attendu sans doute en raison d'un effet de saturation de la structure en défauts protoniques. L'incorporation et la diffusion du deutérium semble donc être facilitée dans le cas des matériaux à structure lacunaire.

Pour les deux cobaltites sélectionnées pour cette étude, la déshydratation à 320℃ semble être très rapide puisque le signal du deutérium diminue fortement et très rapidement après seulement vingt minutes à 320℃. Il semble donc que lors d'une déshydratation, seule la diffusion soit limitante. Les évolutions de profils en deutérium associés s'avèrent donc les plus pertinents pour déterminer les valeurs de coefficient de diffusion dans nos matériaux ($1.2\ 10^{-15}$ dans SLCo5050 et $1.8\ 10^{-15}$ cm^2/s dans NBCo à 320℃).

IV Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS)

L'analyse de l'hydrogène à l'aide de l'analyse par recul élastique est une des méthodes de quantification les plus adaptée pour ces éléments légers. Une mesure préalable en géométrie RBS est nécessaire car, en géométrie ERDA, il n'est pas possible de mesurer la charge reçue (équivalent au nombre d'ions incidents envoyés) par le matériau au cours de l'expérience. Cette mesure n'est possible qu'en géométrie RBS. Ainsi, il a d'abord fallu normaliser chaque spectre obtenu en ERDA à l'aide de spectres réalisés en géométrie RBS. Cette analyse permet également de remonter à la caractérisation élémentaire de la surface des échantillons et informe sur le chemin parcouru par les espèces dans les matrices denses. Il est ainsi possible à partir de ces calculs de faire correspondre un proton détecté avec la profondeur à laquelle il était incorporé dans la cobaltite.

Le dispositif expérimental destiné aux l'analyses présentées par la suite est composé d'un accélérateur de particules de type Van de Graaf pouvant produire des faisceaux de protons, deutérons, He^{3+}, He^{4+}, ainsi que d'une chambre d'analyse

maintenue sous un vide de l'ordre du mbar grâce à une série de bancs de pompage disposés le long du faisceau et au niveau de la chambre. Un système de porte-échantillon et des détecteurs de particules chargées de type semi-conducteur à barrière sont placés dans la chambre à vide. Les impulsions du détecteur sont traitées grâce à une chaîne électronique composée d'un préamplificateur et d'un amplificateur relié à un codeur. Un analyseur multicanal couplé à cette chaîne permet de stocker les spectres.

IV.1 Principe

Cette méthode s'appuie sur la détection des ions incidents rétrodiffusés après le choc de ces derniers sur l'échantillon cible. Lorsque les ions incidents sont plus légers que les atomes de la cible, la diffusion peut avoir lieu dans tout l'espace. C'est le cas en géométrie RBS où l'angle θ est voisin de 180° (généralement entre 135° et 175°) (Figure 11). Pour cette étude, l'angle θ a été sélectionné égal à 170° (utilisation d'un détecteur annulaire).

L'analyse RBS peut être approximée comme une collision élastique entre sphères dures venant du faisceau à haute énergie et des particules de l'échantillon considéré [4,5]. Elle est basée sur les interactions coulombiennes entre noyaux atomiques et mesure le nombre et l'énergie des ions du faisceau qui sont rétrodiffusés après interaction avec les noyaux des atomes de l'échantillon. Ces informations rendent possible la détermination de la masse atomique et des concentrations élémentaires en fonction de la profondeur (Figure 11).

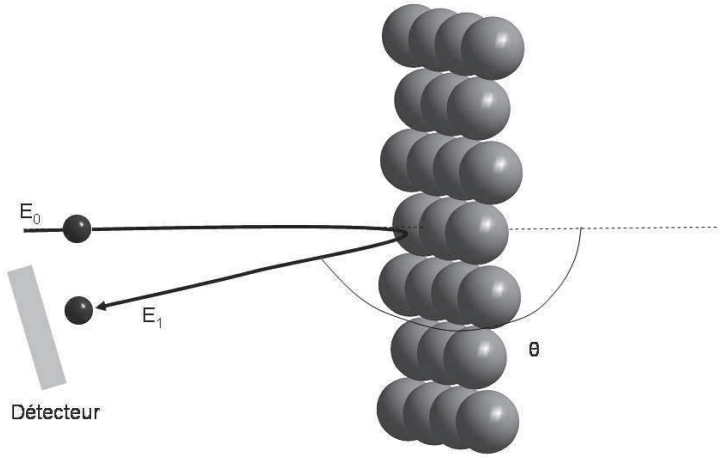


Figure 11 : représentation de l'interaction ion incident/échantillon en géométrie RBS.

L'analyse RBS est idéale pour la détermination d'éléments présents sous forme de traces qui sont plus lourds que les éléments constituant l'échantillon. En

tenant compte des lois de la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement, l'énergie de l'ion diffusé E_1 peut être déterminée par l'équation (16) :

$$E_1 = E_0 * k \quad (16)$$

L'énergie des particules rétrodiffusées selon un angle donné dépend principalement de deux phénomènes :

- les particules perdent de l'énergie lors de leur passage dans l'échantillon, et ce aussi bien à l'aller qu'au retour. La quantité d'énergie perdue dépend du pouvoir d'arrêt du matériau (relatif à sa densité électronique),
- une particule perdra aussi de l'énergie via la collision elle-même. Cette perte dépendra essentiellement des masses de l'atome-cible et du projectile. Le rapport entre l'énergie du projectile avant et après la collision est appelé facteur cinématique k et se décrit selon l'équation (17) :

$$k = \frac{E_1}{E_0} = \left[\frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2\theta)^{1/2} + M_1.\cos\theta}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad (17)$$

avec M_1 la masse du projectile, M_2 la masse de la cible (avec $M_1 \leq M_2$) et θ l'angle formé par l'ion incident et l'ion rétrodiffusé. Cette dernière équation explique comment, par la mesure de l'énergie E_1 à un angle θ, il est possible d'identifier la masse M_2 des atomes composant la cible. Pour un ion incident donné constitué d'ions légers, plus l'élément de la cible est lourd, plus le facteur cinématique sera élevé et par conséquent, plus l'énergie rétrodiffusée sera élevée.

Si la cible est composée de plusieurs atomes, pour chacun des atomes il est possible de calculer un facteur cinématique et donc de calculer la différence en énergie ΔE_1 en fonction de la différence des masses ΔM_2 à l'aide de l'équation (18) :

$$\Delta E_1 = E_0 * \frac{dk}{dM_2} \Delta M_2 \quad (18)$$

Cette dernière relation montre qu'il est possible d'identifier les atomes de la cible si et seulement si la différence d'énergie ΔE_1 est suffisamment importante, *i.e.* si dk/dM_2 est suffisamment grand. Un spectre obtenu en configuration RBS se construit, dans le cas d'une cible multi-élémentaire, en formant une série de marches en nombre égal au nombre d'éléments présents dans l'échantillon (Figure 12). Chaque marche est détectée par une série de canaux qui représentent une fenêtre en énergie d'environ 15 - 18 keV. Si deux éléments possèdent des masses très

proches (donc sont détectés à des énergies de rétrodiffusion proches), il peut être difficile de les distinguer sur le spectre comme le montre l'équation 18. Le nombre de marches observé dépend donc également de la résolution en énergie de chaque canal. La hauteur de ces marches étant proportionnelle à la concentration de chaque élément dans la composition de la cible ainsi qu'au carré des numéros atomiques des éléments.

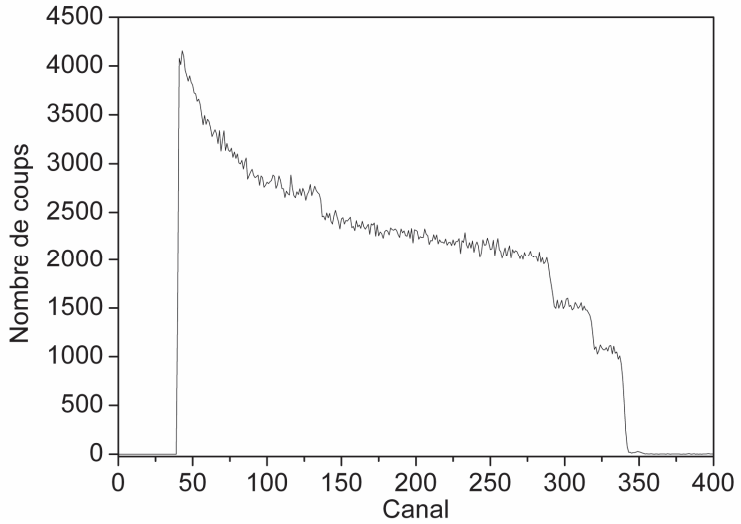


Figure 12 : spectre RBS type d'un composé contenant au moins 4 éléments.

Il est possible, en configuration RBS de mesurer le nombre d'ions incidents rétrodiffusés A. Cette valeur dépend d'une variable appelée section efficace de diffusion. Dans un modèle simple, il est possible de déterminer la probabilité d'interaction de deux particules en traçant autour de chaque noyau de la cible un disque de surface $\sigma = \pi(r_1+r_2)^2$ qui représente la surface de chaque noyau vue par l'ion incident. La probabilité d'interaction est donnée par la fraction de la surface de la cible cachée par ces disques. Par exemple, en considérant une cible d'épaisseur e qui contient X atomes par unité de volume (soit Xe atomes par unité de surface), un détecteur placé à un angle θ par rapport au faisceau incident, Q le nombre total de particules envoyées et dQ le nombre de particules détectées, alors la section efficace différentielle de diffusion dσ/dΩ est définie par (19) :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{Xe} * \frac{dQ}{Q} * \frac{1}{d\Omega} \quad (19)$$

En intégrant cette relation sur Ω, l'angle solide défini par la surface active du détecteur (invariable au cours d'une expérience), il est possible d'exprimer la section efficace de diffusion par (20) :

$$\sigma = \frac{1}{Q}\int_{\Omega}\frac{d\sigma}{d\Omega}d\Omega \quad (20)$$

qui permet d'aboutir à la relation (21) :

$$A = \sigma.\Omega.Q.Xe \quad (21)$$

IV.2 Résultats

IV.2.1 Etalonnage des spectres RBS

L'analyse d'un spectre RBS nécessite au préalable l'étalonnage en énergie de chaque canal. Connaissant la composition de la cible, chaque position peut être associée à un élément de l'échantillon. Il faut, pour cela, faire correspondre le canal le plus élevé (énergie détectée la plus élevée) à l'élément le plus lourd (Figure 13). En effet, chaque canal va détecter une plage d'énergie dont la valeur sera discutée plus loin. Le canal zéro étant celui qui détectera l'énergie la plus faible. Il a été énoncé précédemment que plus l'ion sera lourd, plus l'énergie de l'ion rétrodiffusé sera importante. Ainsi, plus l'ion constituant la cible sera de masse importante, plus sa détection se fera dans les canaux qui détectent les hautes énergies.

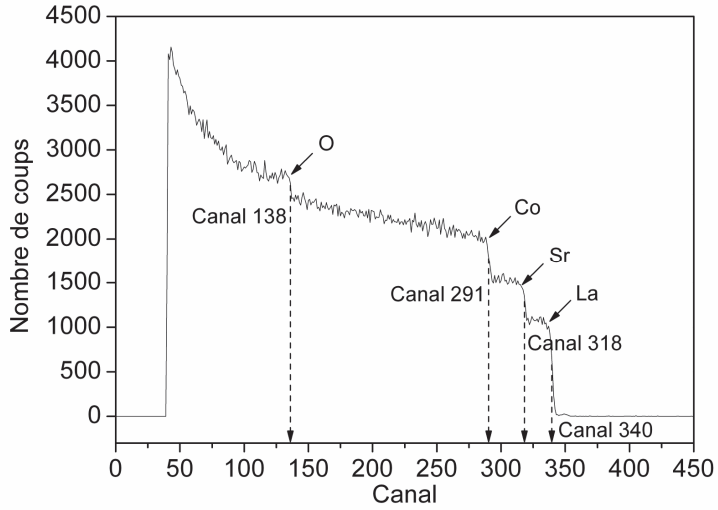


Figure 13 : spectre RBS obtenu sur la pastille de SLCo5050 séchée à 800℃ sous air sec.

Simultanément à l'attribution de chaque canal à un élément et, grâce au logiciel PYROLE©, il est possible de calculer les facteurs cinématiques k de chaque éléments constituant la cible. Les Tableau 4 et le Tableau 5 rassemblent les données obtenues pour les éléments constitutifs des échantillons SLCo5050 et NBCo.

Tableau 4 : facteurs cinématiques de chaque élément constitutif de SLCo5050 déterminés à l'aide du logiciel PYROLE©.

Elément	Canal	k
La	340	0,8919
Sr	318	0,8340
Co	291	0,7634
O	138	0,3625

Tableau 5 : facteurs cinématiques de chaque élément constitutif de NBCo déterminés à l'aide du logiciel PYROLE©.

Elément	Canal	k
Ba	341	0,8957
Nd	341	0,8907
Co	291	0,7634
O	138	0,3625

En s'appuyant sur le Tableau 4 et la Figure 13, il est possible de s'apercevoir que les facteurs cinématiques dans SLCo5050 sont assez éloignés pour permettre la différenciation des éléments. Par contre, pour NBCo, la faible différence entre les facteurs cinématiques du baryum et du néodyme dans ces conditions est telle que la résolution de la méthode n'a pas permis de différencier leur position en énergie (Figure 14).

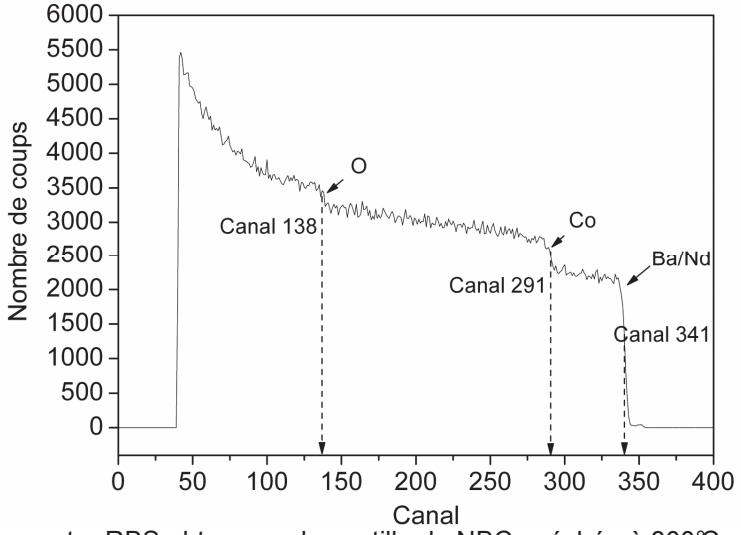


Figure 14 : spectre RBS obtenu sur la pastille de NBCo séchée à 800℃ sous air sec.

A partir de l'équation 16 (avec E_0 = 3 MeV), une fois les facteurs cinématiques calculés, l'énergie des ions rétrodiffusés caractéristique de chaque élément peut être mesurée (Tableau 6 et Tableau 7).

Tableau 6 : facteurs cinématiques de chaque élément constitutif de SLCo5050 déterminés à l'aide du logiciel PYROLE© et énergie des ions rétrodiffusés mesurée.

Elément	k	E (MeV)
La	0,8919	2,6757
Sr	0,8340	2,5020
Co	0,7634	2,2902
O	0,3625	1,0875

Tableau 7 : facteurs cinématiques de chaque élément constitutif de NBCo déterminés à l'aide du logiciel PYROLE© et énergie des ions rétrodiffusés mesurée..

Elément	k	E (MeV)
Ba	0,8957	2,6871
Nd	0,8907	2,6721
Co	0,7634	2,2902
O	0,3625	1,0875

A partir de ces données, en traçant l'énergie obtenue pour chaque élément en fonction de son canal associé, il est possible de déterminer une droite dont la pente est égale à la plage d'énergie détectée par un canal, ici 7,9 keV (Figure 15).

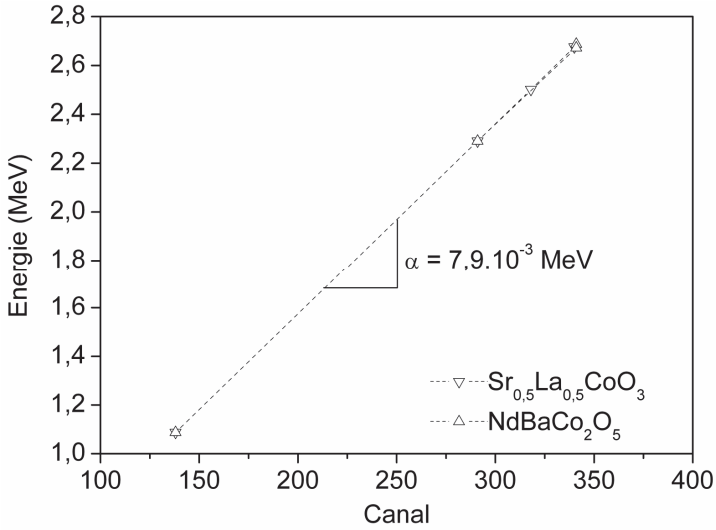


Figure 15 : droite représentant l'énergie en fonction des canaux permettant l'étalonnage des spectres RBS.

Chaque canal correspond, dans les conditions de l'étude, à une plage d'énergie de 7,9 keV. La sensibilité de cette expérience est donc de 16 keV. Il ne sera donc pas possible de différencier deux éléments si l'énergie rétrodiffusée est trop proche (< 16 keV).

Les spectres RBS ont tous été mesurés pour une charge de 0,5 µC (qui correspond à l'intégration du courant de faisceau le temps de la mesure). A partir de cette charge, le nombre d'ions incidents envoyés est toujours le même ($0{,}5.10^{-6}/1{,}6.10^{-19} = 3{,}13.10^{12}$ ions). Pour chaque échantillon, un rendement ions incidents/ions rétrodiffusés peut ainsi être calculé.

Un spectre RBS se construit en fonction du nombre d'éléments constituant la cible ainsi que leur proportion. Pour un même composé, ce diagramme sera identique sur n'importe quelle pastille et seul le nombre d'évènements détectés (nombre de coups) varie entre deux échantillons de même composition (temps de mesure différent, variation de l'intensité du faisceau, etc). Une normalisation est donc nécessaire afin de comparer ces spectres. Le facteur de normalisation obtenu sera par la suite utilisé pour pouvoir comparer les spectres obtenus en géométrie ERDA. Les facteurs appliqués pour normaliser les résultats, en utilisant le cycle air sec comme référence, sont répertoriés dans le Tableau 8.

Tableau 8 : récapitulatif des facteurs de normalisation obtenus à partir des spectres RBS.

Composé	Sec	Hydratation four 260℃	Hydratation autoclave 260℃	Déshydratation partielle 320℃/20 min
SLCo5050	1	1,07	1,1	1,05
NBCo	1	1.21	1,13	1,13

IV.2.2 Composition élémentaire de la surface des échantillons

L'analyse RBS peut également permettre de remonter à la composition élémentaire de la surface de l'échantillon et ainsi de remonter à l'état de surface des échantillons. En effet, un changement de composition (introduction d'une quantité important d'eau en surface engendre une baisse du rendement de rétrodiffusion pour les éléments plus lourds. Cette vérification est très utile car elle peut mettre en évidence une éventuelle dégradation de la surface qui aurait eu lieu suite aux différents traitements d'hydratation (résultats d'une hydrolyse/carbonatation). Un premier indice pouvant laisser suspecter qu'une dégradation de l'état de surface de l'échantillon s'est produite vient de l'aspect des transitions sur les spectres RBS. Une amorphisation de la surface (conséquence d'une hydrolyse par exemple) engendrerait un arrondissement de ces transitons.

Il est important de noter que les sections efficaces de rétrodiffusion sur les éléments lourds sont proportionnelles au carré du numéro atomique. C'est une des caractéristiques les plus importantes du RBS qui lui confère un caractère absolu. Des simulations à l'aide du logiciel SIMNRA ont permis de remonter à la composition de

la surface des échantillons. Un exemple de spectre simulé comparé au spectre expérimental est présenté sur la Figure 16.

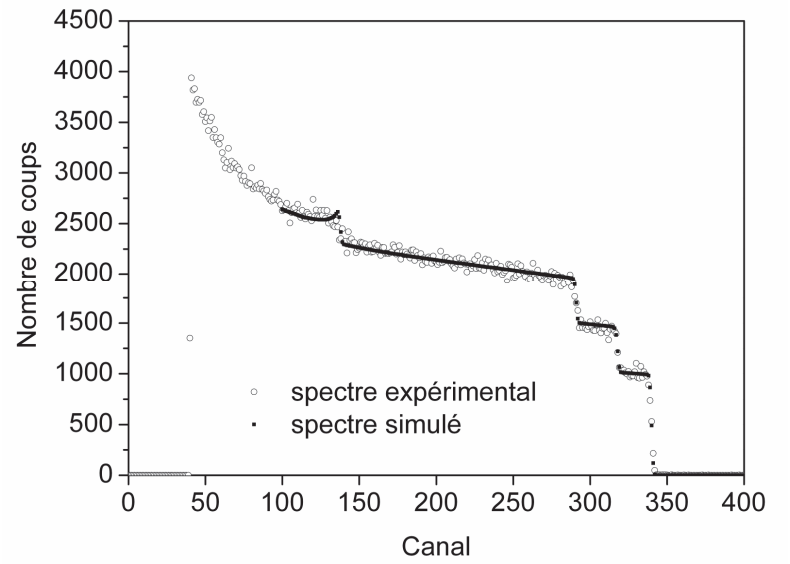


Figure 16 : Spectre RBS expérimental et simulé du composé SLCo5050 après traitement sous air sec.

Pour chaque échantillon un spectre de calibration en géométrie RBS a été enregistré et simulé. Dans cette étude, aucun des spectres RBS simulés n'a mis en évidence de dégradation de la surface. Les compositions atomiques tirées de ces simulations après chaque traitement thermique sont listées dans le Tableau 9.

Tableau 9 : récapitulatif des compositions élémentaires obtenues après simulation des spectres RBS expérimentaux sur chaque échantillon après chaque traitement thermique.

Composé	Sec	260℃ four	260℃ autoclave	260℃ autoclave + 320℃/20 min
SLCo5050	$Sr_{0.49}La_{0.50}Co_{1.05}O_{2.95}$	$Sr_{0.50}La_{0.50}Co_{1.04}O_{2.94}$	$Sr_{0.50}La_{0.49}Co_{1.05}O_{2.96}$	$Sr_{0.50}La_{0.49}Co_{1.06}O_{2.95}$
NBCo	$Nd_{1.00}Ba_{0.99}Co_{2.02}O_{5.02}$	$Nd_{0.98}Ba_{1.02}Co_{2.02}O_{5.01}$	$Nd_{1.01}Ba_{0.99}Co_{2.01}O_{4.97}$	$Nd_{1.00}Ba_{0.99}Co_{2.02}O_{4.99}$

Une hydrolyse provoque un changement de l'état de surface et une ségrégation de certains des éléments engendrant des surconcentrations locales visibles à l'aide de ce type d'analyse. Les résultats du Tableau 9 montrent que les compositions de surface des échantillons ne varient que très peu après chaque traitement thermique comparées aux résultats après séchage. Cette constatation permet d'affirmer qu'aucun signe d'hydrolyse n'est mis en évidence à la surface des échantillons.

Pour confirmer ce résultat, une analyse de chaque pastille par diffraction des rayons X en incidence rasante (angle 2°) a permis d'établir l'absence de phase secondaire en surface des échantillons. La Figure 17 présente un exemple sur chaque matériau après frittage sous forme de pastille et hydratation en autoclave sous 10 bar de pression pendant 5h. Aucun élargissement de pics caractéristique d'une éventuelle hydrolyse n'a également été mis en évidence.

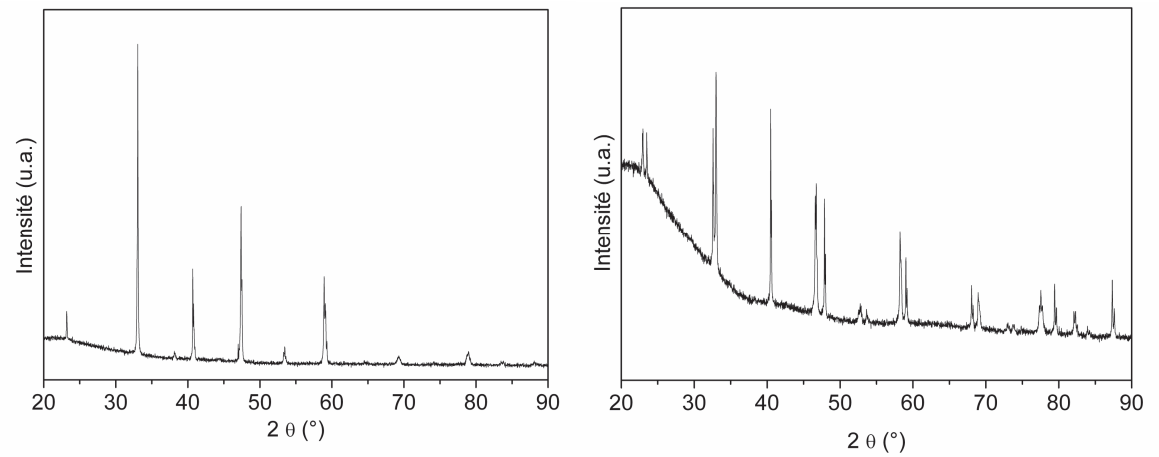


Figure 17 : diffractogrammes de DRX sur pastille en incidence rasante des échantillon de SLCo5050 (gauche) et NBCo (droite) frittés et hydratés sous pression (10 bar) pendant 5h à 260℃.

Le polissage final a permis de s'affranchir d'une éventuelle couche d'hydrolyse de surface qui aurait pu être présente après les différents cycles thermiques visant à hydrater les matériaux. En pratique, il y a toujours une petite couche d'hydrolyse après un polissage qui se traduit par une petite bosse en surface sur le spectre ERDA.

IV.3 Bilan

Dans cette première étape de calibration, il est possible de mesurer directement une charge (collection imparfaite des électrons secondaires émis lorsque le faisceau est en incidence rasante en géométrie ERDA, d'où une valeur de charge qui n'a plus de signification). Cette calibration est nécessaire, pour qu'en géométrie ERDA, il soit possible de quantifier en tant que telle la concentration en protons incorporés dans la structure des échantillons. Les mesures en géométrie RBS ont pour but premier de permettre cette quantification étant donné qu'elle permet une mesure précise de la charge et donc d'un rendement ions incidents/ions rétrodiffusés.

L'analyse élémentaire par simulation des spectres RBS ne met en évidence aucun signe d'hydrolyse à la surface des échantillons. Cette conclusion a été confirmée par DRX sur pastille en incidence rasante.

L'analyse RBS permet de normaliser les spectres de recul élastique afin de quantifier au mieux les concentrations de protons incorporés dans les matrices basiques sélectionnées. Les facteurs de normalisation calculés ont été appliqués sur les spectres ERDA pour pouvoir les comparer entre eux. L'exploitation des données extraites des spectres ERDA peut être réalisée en faisant l'hypothèse que le courant du faisceau incident est constant. Il est ainsi possible de les normaliser grâce à leur temps d'acquisition : un temps d'acquisition = un nombre d'ions incidents. Néanmoins, il se peut que le courant diminue au cours de la mesure engendrant une dégradation de la mesure de l'hydrogène (cas rencontré). Pour contourner cette difficulté, il a été privilégié d'estimer d'une manière précise le nombre d'ions incidents reçus en se basant sur les rendements de rétrodiffusion mesurés en géométrie RBS. En effet, pour un matériau donné, il existe une stricte proportionnalité entre le nombre d'ions incidents et le nombre d'évènements détectés. La mesure sur chaque échantillon s'effectuant selon les deux géométries (RBS et ERDA) il est possible de remonter à la charge expérimentale du spectre ERDA à partir de celle mesurée pour le spectre RBS.

La suite de cette étude va donc s'axer sur l'exploitation des spectres ERDA mesurés et normalisés grâce aux spectres RBS. Cette analyse va ainsi permettre de quantifier au mieux les concentrations de protons incorporés dans les deux cobaltites sélectionnées.

V Analyse de Spectrométrie de Recul Elastique (ERDA)

Grâce aux mesures réalisées en géométrie RBS, il est possible de calculer la probabilité de rétrodiffusion. A partir de la relation finale, pour une cible dont la composition en éléments majeurs est connue, ainsi que pour un système de détection figé, il existe une relation simple de proportionnalité entre le nombre de rétrodiffusés détectés et le nombre d'ions incidents. Cette relation permet, en géométrie ERDA, de déterminer le nombre d'ions incidents car, dans ce cas, le nombre d'ions incidents n'est pas directement mesurable à partir du courant mesuré sur la cible.

Le principe de la mesure en géométrie ERDA va être présenté avant de poursuivre sur l'exploitation des résultats obtenus. Par la suite, un bilan comparatif des deux structures a été entrepris pour conclure sur le lien hydratation/structure.

V.1 Principe

La cinématique en géométrie ERDA est la même qu'en géométrie RBS mais cette fois-ci la mesure ne s'intéresse non plus aux particules incidentes rétrodiffusées mais aux atomes de recul émis aux angles avants. Les atomes éjectés doivent posséder une masse égale ou inférieure à l'ion incident et c'est la raison pour laquelle la technique ERDA permet d'obtenir un profil de concentration chimique d'éléments légers tels que l'hydrogène et le deutérium dans des solides et ce, sur une épaisseur de quelques microns [6,7].

Il existe deux géométries utilisables pour la mesure de l'énergie des protons de recul :

- la géométrie en transmission, où les protons de recul issus de la collision sont observés une fois qu'ils ont traversé la cible. Cette géométrie ne peut donc s'appliquer qu'aux échantillons minces (< 30 nm).

- la géométrie en réflexion, mieux adaptée aux échantillons plus épais, est celle utilisée pour cette étude. Les ions arrivent sur la surface de la cible en incidence quasi-rasante (ici 15°). L'angle de détection est é galement rasant (ici 15°) (Figure 18). Dans ce cas, l'épaisseur analysée est de l'ordre de 0,5 µm.

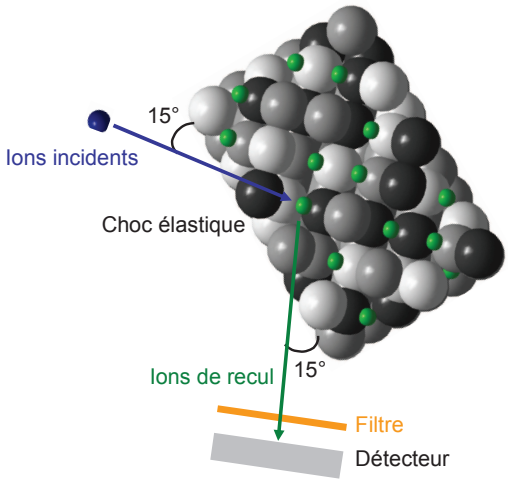


Figure 18 : configuration ERDA en géométrie réflexion.

Dans les deux configurations, les ions incidents diffusés dans la matière et les protons de recul sont détectés simultanément. Afin de s'affranchir de la contribution

des ions incidents rétrodiffusés et des radiations α, un écran absorbant est généralement placé devant le détecteur. Comme montré par la formule de Bethe-Bloch [8], le ralentissement d'un ion arrivant sur une cible (ici l'écran absorbant) avec une énergie E est donné par (22) et (23) :

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi x Z_2{}^2 x e^4}{m_0 x V^2}\frac{N}{M_A}\ln\left(\frac{2m_0 x V^2}{I}\right) \text{ (22) avec } V = 1{,}384\sqrt{\frac{E}{M_2}}(10^9\,cm.s^{-1}) \text{ (23)}$$

où :

- M_A est la masse de l'écran absorbant,
- M_2 et Z_2 sont respectivement les masses et numéros atomiques des ions et protons arrivant sur l'écran,
- V leur vitesse,
- e et m_0 sont respectivement la charge et la masse au repos de l'électron,
- I est le potentiel moyen d'ionisation,
- N est le nombre d'Avogadro.

En remplaçant la vitesse V par son expression en fonction de E et M_2, cette relation devient (24) :

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi x Z_2^2 x M_2 x e^4}{1{,}915 x m_0 x E}\frac{N}{M_A}\ln\left(\frac{3{,}831 x m_0 x E}{I x M_2}\right) \text{ (24)}$$

Il apparaît que plus le numéro Z_2 et la masse M_2 atomiques sont élevés, plus l'ion est ralenti rapidement dans le milieu. Les ions du faisceau, plus lourds, sont donc stoppés par le filtre mais les protons de recul, plus légers, peuvent passer plus facilement.

L'énergie des protons rétrodiffusés après la collision entre le faisceau incident et la cible est la même que celle obtenue en géométrie RBS (équation 16).

Un proton initialement situé à une profondeur donnée, doit traverser n couches atomiques avant de sortir de la cible pour être détecté. A la sortie, son énergie est exprimée par la relation (25) :

$$E_{i,n} = k x E_i - \sum_{j=0}^{i-n} w^p_{n,n-j} \text{ (25)}$$

où w^p_{n-j} est l'énergie perdue par le proton dans la couche n-j.

Une fois sorti de la cible, le proton doit encore franchir l'écran absorbant destiné à stopper les ions incidents rétrodiffusés. Après sa traversée de l'écran, le l'énergie du proton est de la forme (26) :

$$E_{1,i,ecran} = E_{1,i} - \sum_j W_{abs,j} \quad (26)$$

où $W_{abs,j}$ est la perte d'énergie du proton à travers l'écran absorbant.

Si la cible est multi-élémentaire, la loi de Bragg sur l'additivité linéaire des pertes d'énergie peut être appliquée. Il faut ensuite évaluer la variation statistique de perte d'énergie des ions incidents et des protons de recul. En effet, lorsque la particule traverse la cible, elle est notamment ralentie par de nombreuses collisions avec les cortèges électroniques rencontrés sur sa trajectoire. C'est le phénomène de "straggling". Si l'échantillon est mince, cet effet est négligeable. Si l'échantillon est épais (cas de cette étude), ce phénomène devient prépondérant et est soumis à des fluctuations statistiques. Un élargissement du spectre en énergie des protons de recul à la sortie de la cible est alors observé.

Soit H(Er) le nombre de protons détectés à une énergie Er. Il s'exprime selon l'équation (27) [9] :

$$H(Er) = \frac{\Delta\Omega.Q.N(x).\sigma(\theta, E(x))}{S_r((E_r)\left[G + \frac{k.S(E(x))}{S_r(k.E(x))}\right]} \quad (27)$$

avec :

- ΔΩ l'angle solide de détection,
- Q le nombre d'ions incidents,
- N(x) la concentration en atomes analysés dans la cible,
- σ la section efficace de l'interaction ion-proton,
- S(E(x)) et S_r(Er(x)) les ralentissements respectifs des ions incidents et des protons de recul,
- G un facteur caractéristique de la géométrie de la manipulation.

Au départ, le profil de concentration en hydrogène est défini arbitrairement. D'après la formule de Bethe-Bloch citée précédemment, il est alors possible de calculer l'intensité détectée canal par canal, c'est-à-dire pour chaque énergie. En intégrant le résultat sur l'ensemble des canaux, est obtenue l'intensité pour chaque tranche du matériau. Il ne reste plus qu'à sommer le résultat sur l'ensemble des tranches pour obtenir l'intensité détectée sur toute l'épaisseur analysée.

Comme référence, un échantillon polymère qui possède un taux d'hydrogène connu et stable a été utilisé : le Kapton (%massique : H = 2,6362%, C = 69,1133%, N = 7,3270% et O = 20,9235%). A partir des données obtenues sur cette référence il est possible de quantifier les nombre de protons détectés lors des expérimentations. Chaque spectre ERDA présenté par la suite a été normalisé par rapport à l'échantillon sec avec les facteurs obtenus en RBS (Tableau 8).

V.2 Résultats et discussion

V.2.1 Profondeur d'analyse

Il est important de différencier la profondeur d'interaction et la profondeur analysée. En effet, l'ion incident pénètre plus ou moins profondément dans l'échantillon cible avant d'entrer en collision avec un atome d'hydrogène. En fonction de la profondeur d'interaction, l'hélion est ralenti et plus ou moins dévié en fonction de la densité électronique de la cible. La distance qu'il parcourt dans le matériau est appelée parcours des ions dans la matière. Lors du choc hélion/proton une partie de l'énergie de l'ion incident est transmise au proton qui est éjecté. Ce dernier doit sortir de l'échantillon cible pour être détecté et ainsi perdre une partie de son énergie cinétique. Avant d'arriver au détecteur, le proton doit encore traverser le filtre en aluminium ce qui le ralentit très fortement (Figure 19). C'est ce filtre qui limite la profondeur d'analyse des protons qui doivent avoir une certaine énergie pour pouvoir le traverser. En résumé, plus l'interaction hélion/proton se fera profondément dans les cobaltites, moins le proton éjecté qui sortira du matériau sera énergétique et donc moins il aura de chance de passer au travers le filtre d'aluminium.

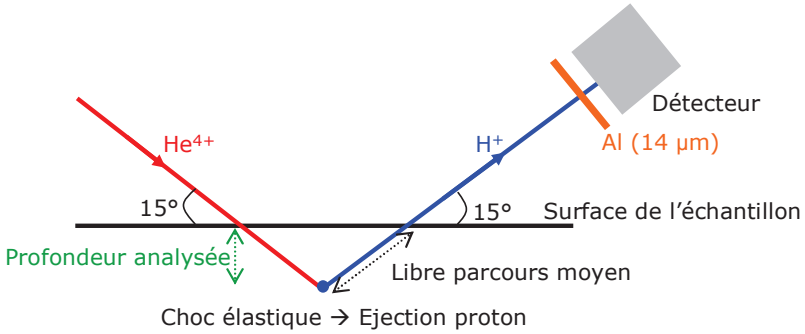


Figure 19 : schématisation du parcours des ions en géométrie ERDA.

Pour déterminer la profondeur analysée, une série de réactions entre les ions sont à prendre en compte. Un hélion à 3 MeV est ralenti dans matériau cible. Ce dernier, entre en collision avec un proton avec une énergie $\mathbf{E_1}$ < 3 MeV (sauf en cas de

collision à la surface). Lors du choc élastique, une partie de l'énergie cinétique de l'hélion est transféré au proton (**E_2**) qui est éjecté de la cible avec une énergie **E_3**. Lors de sa traversée du filtre d'aluminium, le proton est ralenti et détecté à une énergie **E_4**. A l'aide du logiciel PYROLE©, il est possible de calculer les énergies de chaque particule (hélion et proton) en fonction de la profondeur d'interaction. Les résultats obtenus jusqu'à ce que l'énergie des protons après le filtre soit nulle comparée à la référence au Kapton sont présentés Tableau 10, Tableau 11 et Tableau 12, respectivement pour le Kapton, SLCo5050 et NBCo.

Ils permettent, en traçant E_H = f(profondeur d'interaction He^{4+}/H^+) d'établir la profondeur à laquelle se trouvait le proton détecté suivant son énergie comprise entre 0 et 834 eV (énergie d'un proton éjecté depuis la surface).

	Energie hélion avant choc	Energie transmise au proton lors du choc	Energie du proton à la sortie de la matrice	Energie du proton au niveau du détecteur
Profondeur d'intéraction (µm)	E_1 (keV)	E_2 (keV)	E_3 (keV)	E_4 (keV)
0	3000	1439	1439	834
0,5	2921	1402	1388	757
1	2842	1364	1336	679
1,5	2761	1325	1282	595
2	2678	1285	1227	505
2,5	2594	1245	1170	406
3	2509	1204	1112	296
3,5	2421	1162	1051	166
4	2332	1119	988	8

Tableau 10 : énergies des particules en fonction de la profondeur d'interaction hélion/proton pour le Kapton (d = 1,42).

Profondeur d'intéraction (µm)	E_1 (keV)	E_2 (keV)	E_3 (keV)	E_4 (keV)
0	3000	1439	1439	834
0,5	2802	1345	1309	637
1	2597	1246	1171	408
1,5	2383	1143	1023	96
2	2158	1035	862	0

Tableau 11 : énergies des particules en fonction de la profondeur d'interaction hélion/proton pour le composé SLCo5050 (d = 6,47).

Profondeur d'intéraction (µm)	E_1 (keV)	E_2 (keV)	E_3 (keV)	E_4 (keV)
0	3000	1439	1439	834
0,5	2810	1348	1314	645
1	2614	1254	1182	427
1,5	2411	1157	1043	147
2	2199	1055	892	0

Tableau 12 : énergies des particules en fonction de la profondeur d'interaction hélion/proton pour le composé NBCo (d = 6,85).

Il suffit de reporter ces valeurs sur un graphique représentant l'énergie des protons détectés en fonction de la profondeur d'interaction pour obtenir une courbe de tendance polynomiale du troisième degré (Figure 20). L'équation tirée de ces courbes a permis de mesurer la profondeur d'interaction (parcours des ions dans la matière) maximum détectable par la sonde nucléaire.

Un proton peut être détecté beaucoup plus profondément dans le Kapton que dans les cobaltites étudiées en raison de sa densité plus faible. La différence est beaucoup plus faible dans le cas des cobaltite malgré une profondeur d'interaction possible plus élevée dans le cas de NBCo que dans le cas de SLCo5050. A l'aide de cette courbe, l'énergie à laquelle un proton est détecté permet de déterminer à quelle profondeur l'interaction a eu lieu.

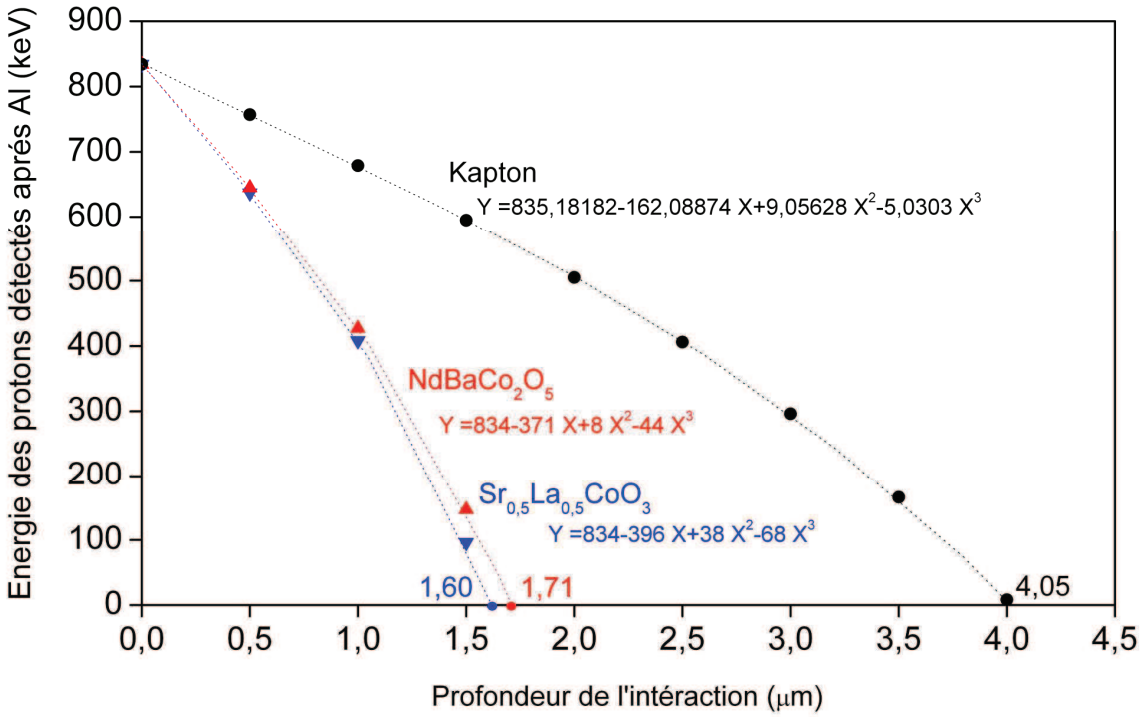


Figure 20 : énergie des protons détectés (E_4) en fonction de la profondeur d'interaction (parcours des ions dans la matière) hélion/proton.

Il faut noter que, du fait de l'incidence rasante (15°), la profondeur d'analyse est plus faible d'un facteur sin (15°) que l'épaiss eur de matière sondée (c'est à dire dans l'axe de la trajectoire), soit environ d'un facteur 0,26. Par conséquent, la profondeur d'analyse maximale pour le composé SLCo5050 est de 0,41 µm et de 0,44 µm pour NBCo.

V.2.2 SLCo5050

Pour étudier l'hydratation des composés et l'incorporation des protons, il est d'abord nécessaire de connaitre le comportement du matériau séché sous air anhydre. Cet échantillon servira par la suite de référence pour comparer la prise de protons due à l'hydratation des pastilles et permettre de délimiter une zone correspondant à une hydratation de surface résiduelle. Le spectre ERDA correspondant au nombre d'évènements détectés en fonction de l'énergie des protons et de la profondeur d'analyse pour le composé SLCo5050 séché est présenté **Figure 21**.

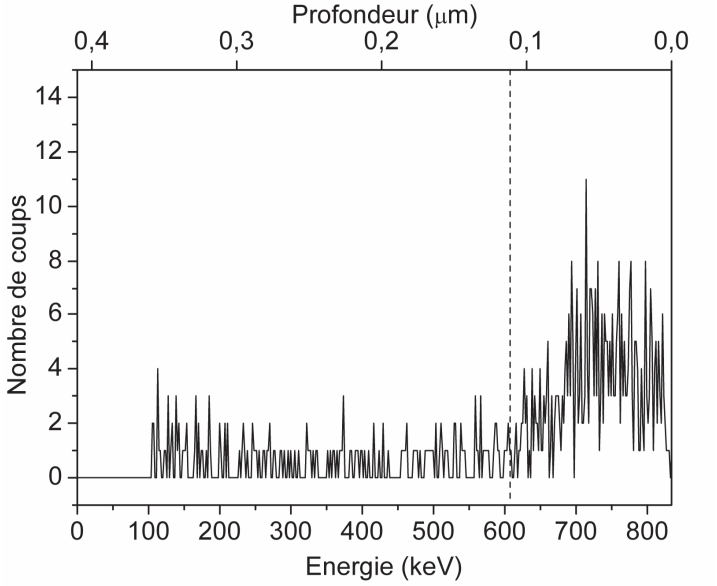


Figure 21: spectre ERDA du composé SLCo5050 séché à 800℃ sou s air sec.

Le faible nombre d'évènements mesurés confirme bien que le composé est déshydraté. Un signal plus important est noté entre 600 et 830 keV. Ce pic montre que des protons de surface sont observés (intervalle de profondeur = 0 - 0,11 µm). Ce phénomène est propre aux protons qui se situent donc sur la surface (faible profondeur → protons éjectés avec plus d'énergie). Une absorption d'eau de surface reste donc présente sûrement due au transport sous air. Il faut donc choisir la région d'intérêt des spectres à utiliser. Cette valeur de 600 keV permet de délimiter la zone correspondant d'une part aux protons de surface (600 – 830 keV) et d'autre part aux protons incorporés dans la structure du composé (0 – 600 keV). L'augmentation du signal observé vers 150 keV correspond à un artefact due à l'interaction avec un rayonnement gamma qui a pu traverser la feuille d'aluminium et, par conséquent n'est pas pris en compte pour les calculs ultérieurs. Afin de quantifier les protons

incorporés dans la structure du composé SLCo5050 et pour éviter de prendre en compte la surface des échantillons qui comporte inévitablement une surconcentration en hydrogène (hydratation, hydrolyse), seuls les évènements détectés dans la gamme d'énergies comprises entre 200 et 600 keV ont été pris en compte (correspondant à une gamme de profondeurs comprise entre 0,11 et 0,30 µm). Ces valeurs seront conservées afin de comparer le même volume de matière après chaque traitement d'hydratation. La concentration massique en hydrogène calculée après séchage a été trouvée égale à 16 ppm. Cette valeur très faible est à la limite de la détection des éléments légers par ERDA. Néanmoins, elle est caractéristique d'un échantillon présentant très peu de protons dans sa structure.

En comparant le spectre obtenu sous air sec avec celui obtenu à partir d'une pastille hydratée à 260℃ pendant 48h sous air humi de avec une p_{H2O} = 0,2 atm, une augmentation significative du nombre de protons est détectée (Figure 22).

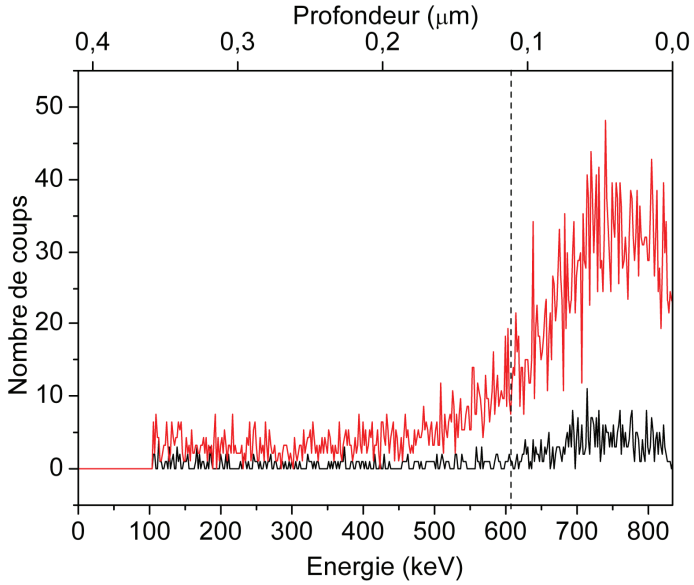


Figure 22 : comparaison des spectres ERDA obtenus sur une pastille de SLCo5050 séchée (noir) et hydratée au four à 260℃ pendant 48h sous air humid ifié à 20% volumique (rouge).

Dans la zone d'intérêt 200 – 600 keV, le nombre d'évènements détectés est assez faible compte tenu de l'apport en eau pendant le cycle. Le composé SLCo5050 hydraté sous une pression partielle d'eau de 0,2 atm dans un four possède une concentration massique de protons incorporés de 114 ppm. Cette valeur est plus élevée que celle obtenue sous air sec mais reste assez faible aux vues du temps d'hydratation assez long (48h).

La cinétique d'incorporation très lente des protons sous air humidifié est clairement vérifiée ici. Ce résultat est en accord avec les ATG sous air humide exposées dans le Chapitre 4. De plus, la quasi-totalité des protons de structure sont localisés à la surface de la zone définie. Leur nombre décroit très vite jusqu'à n'être presque plus détecté à 400 keV (soit ~ 0,22 µm de la surface de la pastille).

Après un traitement sous 10 bar à 260℃ pendant 5h en autoclave, une nette augmentation du signal des protons incorporés dans la structure de la cobaltite est mise en évidence (Figure 23).

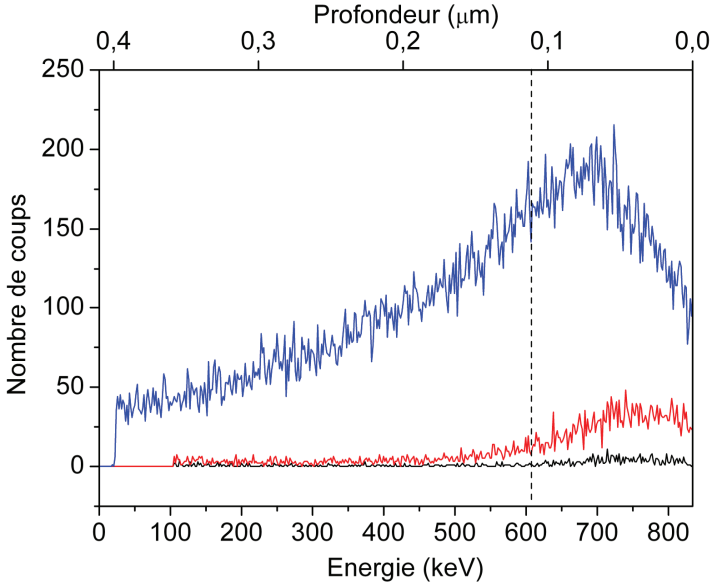


Figure 23 : comparaison des spectres ERDA obtenus sur une pastille de SLCo5050 séchée (noir), hydratée au four à 260℃ pendant 48h sous air humid ifié à 20% volumique (rouge) et hydraté par autoclave sous 10 bar à 260℃ pendant 5h (bleu).

De plus, le profil des protons de structure décroît de façon homogène avec la profondeur par rapport à la surface de la pastille. Les protons ne sont plus localisés aux abords de la surface. Il semble donc que la pression force l'accès aux lacunes plus profondes et permette ainsi d'augmenter le nombre de défauts protoniques formés. La concentration massique d'hydrogène de structure dans la zone étudiée est fortement augmentée avec l'utilisation de la pression. Elle passe de 114 à 2285 ppm soit une augmentation d'un facteur vingt.

La déshydratation partielle d'une pastille pendant 20 minutes à 320℃ montre qu'un grand nombre des protons incorporés sous pression sont sortis de la structure (Figure 24). La rapidité de ce phénomène de déshydratation est clairement mise en évidence puisqu'il ne reste plus que 269 ppm d'hydrogène détecté dans la pastille. Cette valeur reste néanmoins deux fois plus grande que celle obtenues après

hydratation à pression atmosphérique et n'est donc pas négligeable. De plus, le nombre de protons de structure reste assez homogène avec la profondeur. La concentration des protons de surface, bien qu'étant fortement diminuée, est plus élevée que celle des protons plus profonds. Le type de profil hydrogène est presque identique sur toute la profondeur de la pastille. Une plus grande proportion de protons localisés à la surface est sortie de la structure comparée à ceux détectés plus profondément dans la pastille. Il est donc possible d'en déduire que les protons ayant diffusé plus profondément lors de l'hydratation sous pression n'ont pas pu être évacués complètement tant que ceux de surface étaient encore présents. Ce type de profils met clairement en évidence un phénomène de diffusion des protons et permet de conclure que ces derniers sont mobiles.

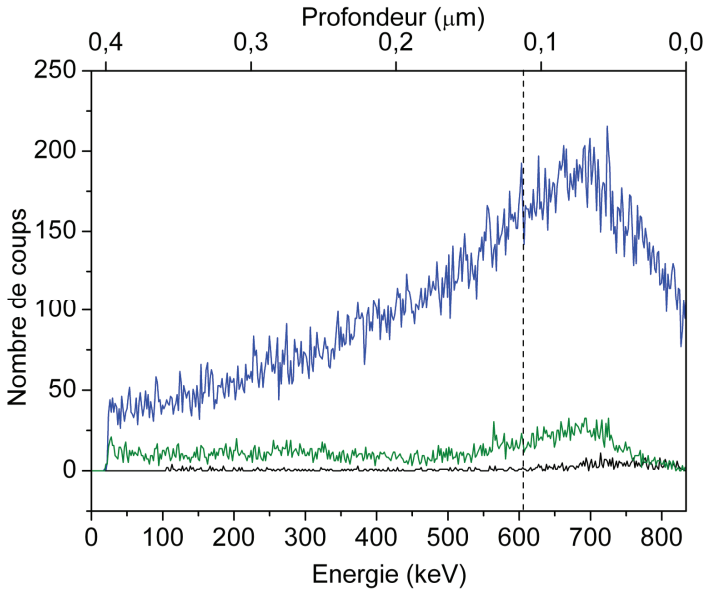


Figure 24 : comparaison des spectres ERDA obtenus sur une pastille de SLCo5050 séchée (noir), hydratée par autoclave sous 10 bar à 260℃ pendant 5h (bleu) et hydratée par autoclave sous 10 bar à 260℃ pendant 5h puis partiellement déshydratée 2 0 minutes à 320℃ (vert).

En plus d'être un phénomène lent, l'incorporation des protons semble limitée par la présence des défauts protoniques formés à la surface des pastilles denses qui ne diffusent pas vers le volume. Il est donc possible de penser que, pour un traitement d'hydratation équivalent, le nombre de protons sera plus faible dans le cas d'un échantillon dense présentant une surface spécifique plus faible que celle d'une poudre (cas des ATG). Dans ce cas, les protons incorporés occupent tout d'abord les lacunes d'oxygène de surface les plus accessibles par l'eau et si ces dernières ne sont pas libérées, la dissociation de l'eau ne se fait plus.

Les résultats obtenus par microanalyse nucléaire montrent clairement l'intérêt de l'utilisation de la pression pour permettre d'incorporer des protons dans la structure du composé à structure pérovskite classique. Une autre conclusion importante a été mise en avant ici : la mobilité des protons. Un récapitulatif des valeurs obtenues après chaque cycle d'hydratation du composé SLCo5050 est présenté dans le Tableau 13.

Tableau 13 : récapitulatif des concentrations massiques calculées après chaque cycle défini.

	Sec	260℃ four	260℃ autoclave	260℃ autoclave + 320℃ four
Concentration massique (ppm)	16	114	2285	269

V.2.3 NBCo

Il est raisonnable d'attendre, de la part de la seconde famille de composés, une incorporation de protons plus homogène en profondeur de par la diffusion des lacunes d'oxygène plus aisée dans leur structure (coefficient de diffusion 2 à 3 fois supérieur dans le cas des composés $LnBaCo_2O_5$ par rapport à SLCo5050 [10]). Cette mobilité facilitant l'accès aux sites réactionnels (lacunes d'oxygène) qui ne sont pas situés directement en surface des particules.

Afin de comparer plus facilement les résultats obtenus pour le composé NBCo, la même profondeur a été choisie entre 0,11 et 0,30 µm (soit entre 620 et 260 keV). Comme le montre la Figure 25, très peu de protons sont détectés après séchage d'une pastille de ce composé (en noir sur la courbe).

Après hydratation au four, un taux de protons de structure incorporés dans le matériau tout à fait significatif est observé. Cette incorporation décroit de façon homogène avec la profondeur et tend à prouver que les lacunes d'oxygène présentes en grand nombre dans ce matériau ont facilité le déplacement des protons. La présence de ces protons dans la profondeur permet également de conclure sur leur mobilité exacerbée sans qu'il soit nécessaire de monter en pression et donc sans risque de faire vieillir le matériau.

L'utilisation de la pression n'a aucun effet sur le taux de protons de structure qui s'incorporent en profondeur (Figure 25). Seul un signal plus important est détecté à la surface. Cette augmentation de la concentration d'eau de protons localisés à la surface a déjà été observée par ATG d'une poudre du composé NBCo hydratée sous

pression (Chapitre 4.II.5). Ces ATG montrent que ce composé présente une aptitude à posséder une surconcentration d'eau de surface dont la température de désorption se situe aux alentours de 250℃. Il n'est donc pas étonnant d'en retrouver à 260℃. Ces protons de surface n'interviennent pas directement dans la conduction protonique et ne sont donc pas pris en compte pour la quantification.

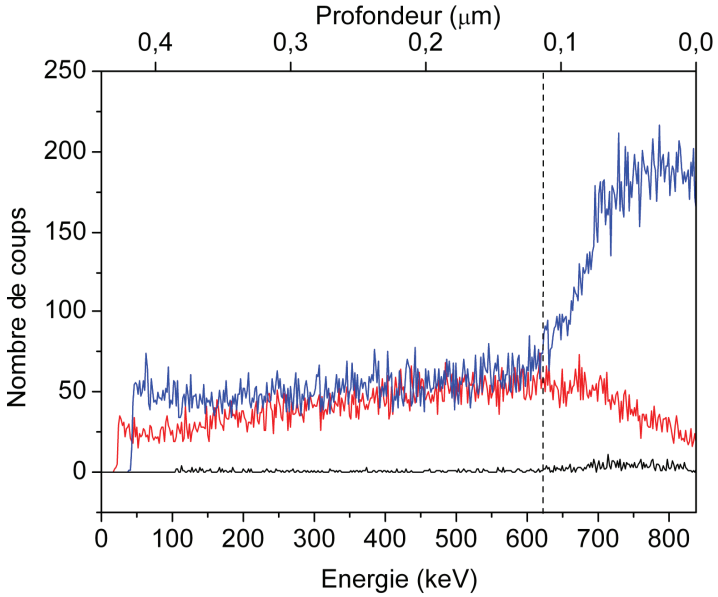


Figure 25 : comparaison des spectres ERDA obtenus sur une pastille de NBCo séchée (noir), hydratée au four à 260℃ pendant 48h sous air humid ifié à 20% volumique (rouge) et hydraté par autoclave sous 10 bar à 260℃ pendant 5h (bleu).

La Figure 26 montre qu'un traitement thermique sous air de déshydratation à 320℃, au-delà la température optimale d'incorporat ion des protons, permet de faire sortir la plupart des protons de la structure de NBCo même si un nombre significatif de ces derniers est encore détecté. Cette déshydratation rapide confirme, pour le composé NBCo, la mobilité des protons dans la structure.

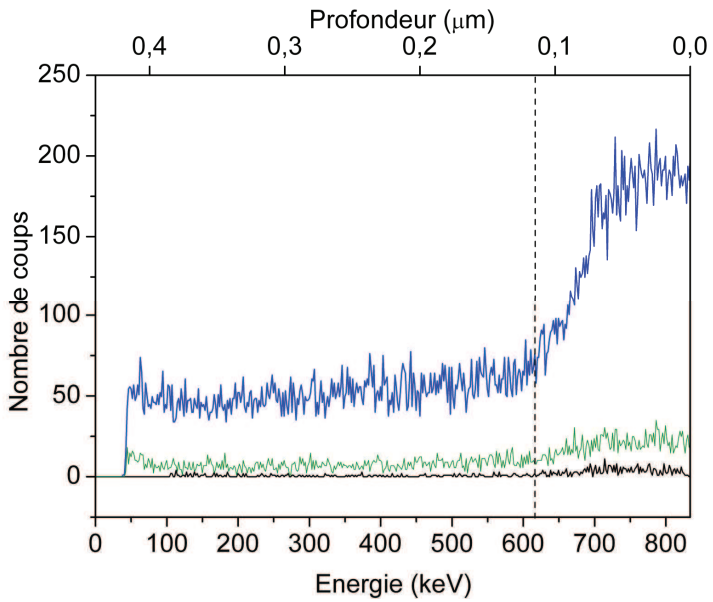


Figure 26: comparaison des spectres ERDA obtenus sur une pastille de NBCo séchée (noir), hydratée par autoclave sous 10 bar à 260℃ pendant 5h (bleu) et hydratée par autoclave sous 10 bar à 260℃ pendant 5h puis partiellement déshydratée 2 0 minutes à 320℃ (vert).

Le Tableau 14 récapitule les concentrations de protons calculés après les différents cycles d'hydratation pour le composé NBCo.

Tableau 14 : récapitulatif des concentrations massiques calculées après chaque cycle défini.

	Sec	260℃ four	260℃ autoclave	260℃ autoclave + 320℃ four
Concentration massique (ppm)	14	1133	1115	170

V.2.4 Bilan

Le composé NBCo incorpore un nombre significatif de protons lors d'un traitement thermique à pression atmosphérique. L'utilisation de la pression n'a aucun effet sur le taux de protons de structure incorporés dans le composé NBCo. Ce matériau ne nécessite donc pas l'utilisation de la pression pour incorporer un nombre significatif de protons dans sa structure et ce de façon homogène en profondeur. De plus, le fait que les protons pénètrent en profondeur dans le matériau sous pression atmosphérique laisse supposer que sur le long terme, l'utilisation de ce matériau sera un bon compromis performance/durabilité. Après déshydratation partielle, peu de protons restent dans le matériau et confirme bien que ces protons sont mobiles.

V.2.5 Hydratation eau lourde

Afin de comparer les résultats obtenus par microanalyse nucléaire et ceux obtenus en SIMS, une caractérisation de l'hydratation sous eau lourde (D_2O) des composés a été réalisée. Le faisceau incident est de même nature que celui utilisé pour l'eau légère (He^{4+} à 3 MeV).

Pour ce type d'expérience, il est nécessaire d'utiliser de l'eau lourde présentant un taux d'eau légère le plus faible possible. En effet, si l'eau utilisée est un mélange des deux isotopes, il est difficile de traiter correctement les spectres ERDA. Il se forme un spectre ERDA qui est l'addition des signaux des deux isotopes qui devient plus délicat à interpréter. Pour éviter cela, de l'eau lourde pure à 99.9% (Euriso-Top) a été utilisée pour hydrater les échantillons. Seuls les échantillons hydratés par autoclave ont été analysés pour cette partie de l'étude. Les spectres ERDA obtenus sont comparés à ceux obtenus après hydratation avec l'eau légère.

La Figure 27 montre les spectres obtenus sous eau lourde et sous eau normale. Un décalage en énergie du sommet des spectres pour les deux isotopes est observé. Ce décalage est du à l'interaction élastique entre l'hélion incident et le deutéron produisant une énergie qui n'est pas tout à fait identique qu'avec un proton. Le profil du spectre ERDA obtenu avec l'eau lourde montre une différence significative par rapport à celui obtenu dans le cas des protons. En ne considérant que la partie du spectre représentative de l'hydratation de profondeur (intervalle de canaux 100 – 300), il est possible de s'apercevoir que le taux d'atomes de deutérium incorporés dans la structure du composé SLCo5050 est environ trois fois moins important que dans le cas des protons.

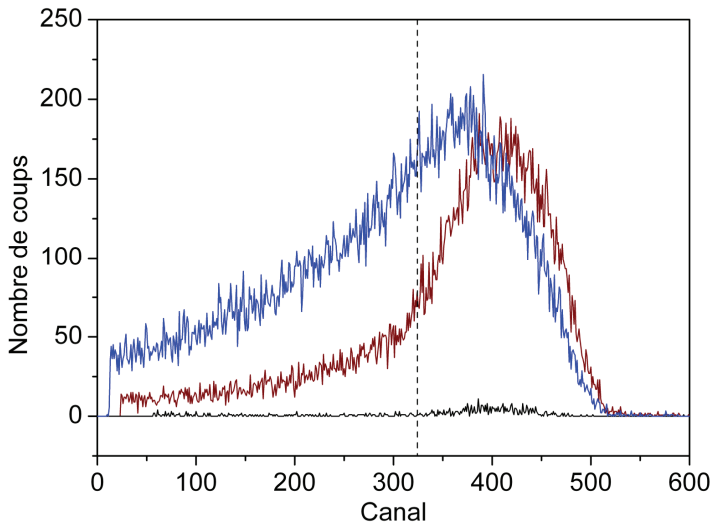


Figure 27 : comparaison des spectres ERDA obtenus sur une pastille de SLCo5050 séchée (noir), hydratée par autoclave sous 10 bar à 260℃ pendant 5h (bleu) et hydratée par autoclave sous 10 bar à 260℃ pendant 5h sous eau lourde (rouge).

Le même phénomène de diminution du nombre de deutérons incorporés dans la structure est observé pour NBCo avec un rapport similaire d'environ 30% (Figure 28). Cette diminution des cinétiques d'incorporation limite fortement la profondeur à laquelle les deutérons pénètrent dans le composé NBCo.

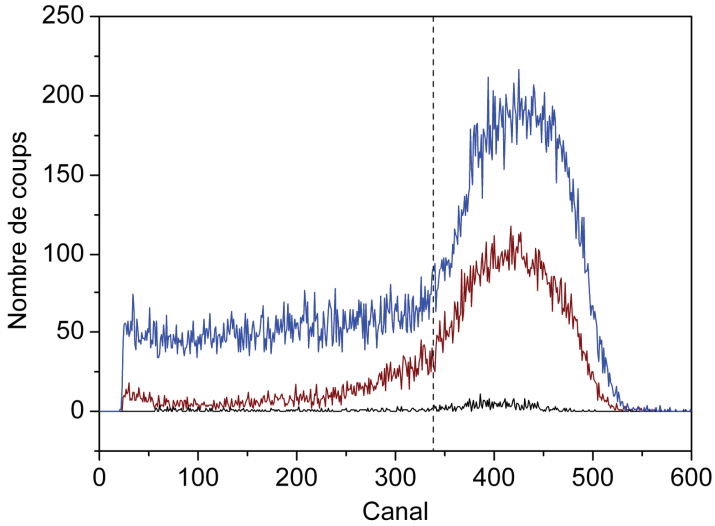


Figure 28 : comparaison des spectres ERDA obtenus sur une pastille de NBCo séchée (noir), hydratée par autoclave sous 10 bar à 260℃ pendant 5h (bleu) et hydratée par autoclave sous 10 bar à 260℃ pendant 5h sous eau lourde (rouge).

Cela a déjà été observé dans une discussion comparant l'effet de l'isotope de l'eau sur l'hydratation d'un même échantillon [11,12]. Les cinétiques d'hydratation avec D_2O sont plus faibles d'environ 40% comparé à des hydratations sous H_2O dans les mêmes conditions. Cette remarque explique bien l'incorporation plus faible

d'environ 30% observée dans le cas d'une hydratation sous eau lourde pour le composé SLCo5050.

Bien que l'incorporation de deutérium soit limitée par rapport à celle des protons, les profils obtenus à partir d'eau lourde sont similaires à ceux obtenus sous eau normale. Seule la cinétique d'hydratation plus faible dans le cas de l'eau lourde limite le nombre de deutérons observé. L'analyse SIMS avec le deutérium représente donc assez fidèlement l'incorporation des protons en fonctionnement sous eau normale malgré un facteur correctif lié aux différences de coefficients de diffusion des deux isotopes.

VI Bilan

Les profils d'incorporation des protons ont été étudiés à l'aide de la spectroscopie de masse d'ions secondaires sur des pastilles denses hydratées avec de l'eau lourde. Ainsi, a pu être déterminé l'effet des différents cycles d'hydratation sur les profils et d'estimer la quantité relative de deutérium. Il a été confirmé que la pression avait une influence très marquée pour le composé SLCo5050 qui n'incorpore que très peu de deutérium sous air humide à pression atmosphérique. *A contrario*, l'influence de la pression sur l'incorporation en profondeur est moins marquée pour le composé NBCo. Il semble, à ce stade, raisonnable de conclure qu'un fonctionnement sous pression engendrera une conductivité protonique plus importante pour le composé SLCo5050 que pour NBCo.

La mesure des coefficients de diffusion du deutérium après chaque cycle d'hydratation a montré que dans les cobaltites, la diffusion est très lente sans doute en raison de la saturation de la structure par le deutérium. Malgré cela, les valeurs obtenues pour NBCo sont environ deux fois plus élevées que celles de SLCo5050 expliquant ainsi la stabilisation plus rapide observée par ATG. La déshydratation partielle des composés permet d'augmenter les cinétiques de migration des deutérons au sein des structure mais au dépend du nombre de porteurs de charge qui diminue très fortement.

Il n'a pas été possible de quantifier par SIMS la concentration de deutérium incorporée dans les deux structures des composés SLCo5050 et NBCo. Afin de quantifier précisément cette concentration, l'étude de l'incorporation des protons par microanalyse nucléaire a été entreprise.

L'analyse par microsonde nucléaire en géométrie RBS couplé à des analyses par diffraction des rayons X a permis de montrer qu'aucun signe d'hydrolyse n'est apparu après les différents traitements d'hydratation.

La détection des protons de recul en géométrie ERDA a permis d'étudier le comportement des matériaux et le profil hydrogène au sein de leur structure. Comme le montre la Figure 29, l'hydratation sous une pression partielle d'eau de 0,2 atm dans l'air ne permet qu'une très faible incorporation de protons dans la structure du composé SLCo5050. En revanche, le composé NBCo s'hydrate quasiment dix fois plus dans les mêmes conditions. L'utilisation de la pression pour augmenter les cinétiques d'incorporation des protons dans les structures montre toute son utilité dans le cas du composé SLCo5050 puisque ce dernier incorpore vingt fois plus de protons dans sa structure que sous pression atmosphérique. Cette conclusion ne s'applique pas dans le cas du composé NBCo qui incorpore pratiquement autant de protons de structure qu'il soit sous pression ou non. A ce stade il est important de noter qu'un choix va devoir être fait quant à la durabilité des matériaux. En effet, il a été montré par ATG de matériaux pre-hydratés sous pression qu'il apparaissait un phénomène de carbonatation de surface, premier signe d'une hydrolyse. Cette hydrolyse va, avec le temps, finir par décomposer le matériau faisant chuter ses performances. Bien que, sous pression, le composé SLCo5050 incorpore deux fois plus de protons dans sa structure que NBCo, il faut se demander si ce gain du nombre de porteur compensera en termes de performances électrochimiques la dégradation dans le temps du matériau. En effet, un nombre significatif de protons est incorporé sous pression atmosphérique dans le composé NBCo. Ce composé a été validé comme stable pendant un cycle de stabilité de 350h dans des conditions similaire (Chapitre 3). Il semble alors préférable de s'appuyer sur un matériau stable sous pression atmosphérique humide qui incorpore des protons en assez grand nombre, que sur un composé qui incorpore deux fois plus de protons sous pression mais qui, au final, risque de se dégrader assez vite.

Un autre point important a pu être soulevé ici. La mobilité des protons a clairement été mise en évidence par déshydratation partielle à 320℃ pendant 20 minutes sous air. Le nombre de protons encore présents dans les composés est assez faible mais ces chiffres pourraient être suffisant pour engendrer une conduction protonique au sein de ces deux matériaux conducteurs électroniques.

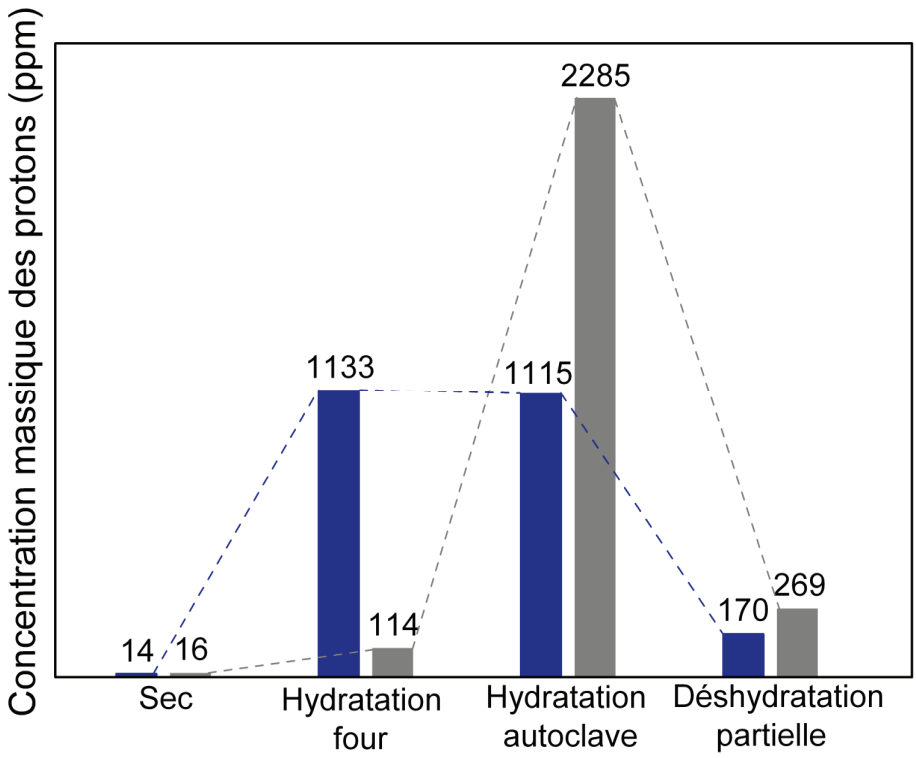


Figure 29 : récapitulatif des concentrations massiques d'hydrogène calculées par microanalyse nucléaire pour le composé SLCo5050 (gris) et le composé NBCo (bleu).

Pour terminer, l'étude des profils de diffusion du deutérium au sein des deux composés a montré la diminution d'environ 30% de l'incorporation de deutérium dans les structures. Ce ratio se retrouvant dans les deux matériaux, il est raisonnable de conclure que la quantification obtenue après analyse par SIMS est représentative d'une hydratation sous eau avec un facteur diminué d'environ 30%.

Le chapitre suivant va s'intéresser à la mesure de la conductivité protonique ainsi qu'à l'optimisation des performances de cellules symétriques des matériaux d'anode sélectionnés.

VII Références Bibliographiques

[1] D. Boutard-Gabillet
Hydrogène et microfaisceau
Ann. Chim. Fr., 19 (1994) 269-281

[2] E. Ruiz-Trejo, J.A. Kilner
Deuterium conductivity, diffusion and implantation in Sr-doped LaYO3
Solid State Ionics, 130 (2000) 313 –324

[3] Y. Li, J.A. Kilner, T.J. Tated, M.J. Leed, Y. H. Lib, P.G. Quincey
SIMS study of deuterium trapping and migration in a YBa2Cu3O7−δ thin film
Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B, 99 (1995) 627-631

[4] W.K. Chu, J.W. Mayer, M.A. Nicolet
Backscattering Spectrometry

Academic Press, London (1978)
[5] M.H. Breese, D.N.Jamieson, P.J.C. King
Materials Analysis Using a Nuclear Microprobe
John Wiley & Sons (1996)
[6] J. Tirira, J. P. Frontier, P. Trocellier
Hydrogen analysis by elastic recoil spectrometry: A new approach for absolute quantitative measurement
J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 130 (1989) 279-286
[7] J. Tirira, P. Trocellier, J. P. Frontier, P. Trouslard
Theoretical and experimental study of low-energy 4He-induced 1H elastic recoil with application to hydrogen behavior in solids
Nuclear Instruments and Methods in Physic Research, B45 (1990) 203-207
[8] G. De Conninck
Introduction to Radioanalytical Physics
Edited by Elsevier (1978)
[9] J. Tirira
Contribution à l'étude de la collision hélion 4-proton et à la spectrométrie de recul élastique
Thèse de doctorat, CEA Cadarache (France) 1990
[10] D. Chen, R. Ran, K. Zhang, J. Wang, Z. Shao
Intermediate-temperature electrochemical performance of a polycrystalline PrBaCo2O5+δ cathode on samarium-doped ceria electrolyte
J. of Power Sources, 188 (2009) 96-105
[11] N. Dytlewski, E.R. Vance, B.D. Begg
Energy-recoil analysis of deuterium incorporated in Synroc by reaction with D2O at 120 and 190℃
J. of Nuclear Mater., 231 (1996) 257-259
[12] H. Matzke, V. Rigato
Hydrogen profiles at the surface of leached Synroc
J. of Nuclear Mater., 231 (1996) 260-263

Chapitre 6

Synthèse et perspectives

Chapitre 6 : Synthèse et perspectives 201
I Synthèse commentée des résultats 201
II Mesures électrochimiques 205
II.1 Vers la mesure de la conductivité protonique des matériaux d'anode 206
II.1.1 Principe 206
II.1.2 Résultats 208
II.1.3 Bilan 209
II.2 Fonctionnement en cellules symétriques 209
II.2.1 Choix de l'électrolyte 210
II.2.2 Optimisation de la température de frittage des matériaux d'anode 210
II.2.3 Optimisation de l'épaisseur des anodes 214
II.2.4 Mesures des performances des cellules symétriques 216
II.3 Bilan des premières mesures électrochimiques et perspectives 218
III Références Bibliographiques 219

Chapitre 6 : Synthèse et perspectives

I Synthèse commentée des résultats

Ce travail de thèse s'est orienté vers la recherche et le développement de nouveaux matériaux d'anodes pour les systèmes EVHT à conduction mixte protonique/électronique. Actuellement, les seuls matériaux d'électrode développés pour ce type de système sont des cermets à base de platine [1] ou des composites entre le matériau d'électrolyte (conducteur protonique) et un oxyde (conducteur électronique) [2,3]. Dans ce dernier cas, il n'est pas fait mention de matériaux présentant réellement une conductivité à la fois protonique et électronique. Certains auteurs soulignent même la contradiction entre l'établissement de ces deux types de conduction dans le même matériau [4]. En effet, il semblerait qu'un nuage électronique limiterait voir détruirait les liaisons O-H et empêcherait, par la même occasion, une possible conduction protonique.

Par ailleurs, pour optimiser les performances d'une cellule EVHT à conduction protonique, une solution consiste à développer des matériaux d'anode MPEC afin de délocaliser la réaction de dissociation de la molécule d'eau dans un volume réactionnel plutôt que sur une multitude de points triples.

Au cours de cette thèse, nous avons choisi de travailler sur des composés basiques présentant une conduction électronique élevée. Au travers d'une analyse de la stabilité de la structure cristallographique, de la basicité des éléments d'alliages, de la conduction électronique et de l'effet catalytique sur les réactions avec l'eau, le choix des matériaux sélectionnés s'est porté sur les cobaltites d'alcalino-terreux et de terre-rares. Actuellement, ces composés représentent la majeure partie des matériaux d'électrodes utilisés en PCFC [5,6,7].

Parmi les composés sélectionnés, quatorze ont pu être obtenus purs après synthèse par voie solide. Néanmoins, avant d'envisager leur intégration dans un système électrochimique complet, une étude de leur stabilité pendant 350h à la température et dans l'atmosphère d'air humide rencontrées en fonctionnement a été réalisée et a conduit à rejeter six composés non stables.

Leur réactivité chimique avec le composé BZY91, choisi comme matériau d'électrolyte, a également été vérifiée. Des études préalables de la réactivité de différents matériaux d'anode avec des composés de la famille de BZY91 avaient déjà

été réalisés [8,9] et des développements récents de systèmes PCFC se concentrent en effet surtout autour d'un céro-zirconate de baryum comme matériau d'électrolyte avec des cobaltites pour le matériau de cathode [10,11]. L'utilisation de cette famille de matériaux pour réaliser une cellule complète nécessite forcément que les cobaltites n'interagissent pas avec des céro-zirconates de baryum. Cette propriété a également été vérifiée pour les sept cobaltites présélectionnées.

Une fois la stabilité établie, l'incorporation des protons au sein des structures a été étudiée. Dans le cas des conducteurs protoniques purs, cette incorporation nécessite que le matériau présente un taux significatif de lacunes d'oxygène pour pouvoir assurer la dissociation des molécules d'eau. Ainsi, nous avons dans un premier temps, déterminé la stœchiométrie en oxygène de chaque cobaltites par iodométrie. Par la suite, en caractérisant par ATG le comportement sous air sec des composés, l'évolution de la stœchiométrie en oxygène de chaque composé avec la température est établie. Pour la plupart de ces matériaux, ce résultat n'a pas été publié à ce jour. Il est également à noter que ce type d'expérimentation a été mis en œuvre pour l'étude phases à structure pérovskite classique et de type Ruddlesden-Popper [12].

Par des traitements sous air humide, une prise de masse significative a été obtenue, liée à une incorporation des protons dans les structures de six composés. Il a également été montré que, *a contrario*, l'absence de lacune d'oxygène sur toute la gamme de températures étudiée empêchait la formation de défauts protoniques.

Le taux maximal de lacunes d'oxygène occupées n'a pas été atteint pour les matériaux à structure pérovskite classique au bout de six jours. La stabilisation thermodynamique de la proportion de protons incorporés est atteinte pour les matériaux à structure pérovskite lacunaire. La désorption de l'oxygène étant influencée par l'atmosphère [13], il n'est pas possible de savoir avec précision le nombre de lacunes qui vont se former sous air humide (formation de lacunes d'oxygène associée à la formation de défauts protoniques dans ce cas). Néanmoins, une approximation peut être faite grâce aux mesures sous air sec et ont ainsi permis de valider que les cobaltites pouvaient former des défauts protoniques. En accord avec l'étude de Dailly *et al.* [12], cette incorporation de protons reste relativement faible que ce soit dans le cas des matériaux à structure pérovskite classique, ou dans celui des composés à structure lacunaire de type $LnBaCo_2O_5$. Cette incorporation,

bien que faible, n'est pas forcément rédhibitoire car elle pourrait être satisfaisante pour délocaliser suffisamment les réactions de dissociation des molécules d'eau.

L'étude des cinétiques d'hydratation a montré que l'incorporation des protons dans la structure des cobaltites est un phénomène activé thermiquement et que suivant la concentration en lacunes d'oxygène dans la structure les résultats sont très différents. Ce résultat expliquant la différence de cinétique d'incorporation des protons en fonction de la structure cristallographique. L'hypothèse avancée ici pour expliquer ce phénomène est que la concentration et la mobilité des lacunes d'oxygène, plus élevée dans le cas des matériaux à structure lacunaire [14], permettrait un accès plus aisé à des lieux de réactions (V_O^{∞}) n'étant pas situés directement en surface des particules du matériau et qui sont donc moins accessibles.

L'influence de la pression de la vapeur d'eau sur les cinétiques d'hydratation des cobaltites a également été étudiée. Ainsi, pour les matériaux à structure pérovskite classique une augmentation de la pression d'eau permet d'augmenter fortement le taux de protons dans leur structure. La pression apporte beaucoup de molécules d'eau et force le système à l'incorporer en fonction du nombre de lacunes d'oxygène libres. *A contrario*, son effet est beaucoup moins marqué dans le cas des matériaux à structure lacunaire comme montré pour le composé NBCo. L'équilibre thermodynamique avec l'eau est rapidement atteint grâce à la mobilité des lacunes d'oxygène et dans le domaine investigué, l'accroissement de la pression n'a aucune influence sur cette mobilité. Cette dernière remarque n'est pas à négliger du fait que, bien que l'incorporation de protons soit plus faible pour NBCo, son fonctionnement sous pression atmosphérique pourra contribuer à augmenter la durabilité du composé sur le long terme.

De plus, l'utilisation des analyses SIMS et ERDA a permis de remonter aux profils d'incorporation des protons dans les structures sélectionnées (au travers de l'incorporation de deutérium) et à la concentration de protons de structure incorporés en fonction de différents cycles d'hydratation. Ainsi, les conclusions sur l'incorporation de protons de structure tirées des mesures ATG et SIMS ont pu être validées et quantifiées précisément.

En comparant les profils ERDA obtenus après hydratation sous eau légère et sous eau lourde il est apparu que le taux de deutérons incorporés est plus faible que celui des protons dans les mêmes conditions. Il a été montré lors d'une étude

précédente [15,16] que les coefficients de diffusion du deutérium sont plus faibles que ceux des protons. Néanmoins, les profils d'incorporation présentent des allures similaires et l'hypothèse que l'incorporation de deutérons est représentative de l'incorporation des protons a pu être vérifiée. Ainsi, malgré une diffusion moins étalée en profondeur du deutérium dans les échantillons denses, les profils d'incorporation des deutérons dans les matrices conductrices électroniques, obtenus par analyse SIMS, sont comparables à un facteur prés (environ 30%) à ceux attendus après hydratation sous eau légère.

L'incorporation des protons est plus de neuf fois supérieure dans le cas d'un matériau à structure pérovskite lacunaire hydraté sous air humide pendant 48h comparé à un composé à structure pérovskite classique dans les mêmes conditions. De plus, l'incorporation n'est pas seulement localisée à la surface mais s'étend dans le matériau ce qui en fait un matériau particulièrement intéressant pour l'application visée. Après hydratation sous pression c'est le composé SLCo5050 qui incorpore vingt fois plus de protons qu'après hydratation sous pression atmosphérique. Cette augmentation du nombre de protons incorporés s'accompagne d'une carbonatation, signe d'un vieillissement lié à la pression

Une étude de la déshydratation partielle des cobaltites préalablement hydratées sous pression a confirmé la mobilité des protons incorporés. En effet, lors de la déshydratation du composé à 320℃ un coefficient de diffusion d'environ 10^{-15} cm^2/s a été calculé pour chaque composition. La structure ne joue qu'un rôle assez limité pour la désorption des deutérons. Ces coefficients sont assez faibles comparé à ceux obtenus par Li *et al.* ($2,5.10^{-13}$ cm^2/s à 250℃) [17] et peuvent être attribuée à la surconcentration de deutérium de surface observé après hydratation sous pression qui limitant leur évacuation lors de la déshydratation. Le proton, plus mobile que son isotope, peut donc migrer plus facilement dans les structures cristallographiques. De plus, après seulement vingt minutes à 320℃, la concentration de ces derniers chute de façon assez importante. Le taux de deutérons détecté par SIMS est très limité en profondeur et devient même inexistant au-delà de 0,3 µm. Il est par conséquent difficile de concevoir une utilisation des cobaltites à des températures au-delà de 450℃ tout en tentant de conserver un minimum de conductivité protonique dans les conditions étudiées. Certes, dans les conditions de fonctionnement d'un électrolyseur, la pression partielle d'eau et d'oxygène va modifier la gamme de températures. Néanmoins, à plus haute température, l'utilisation de composites avec

un matériau conducteur protonique au delà de 500℃ sera un choix judicieux dans l'optique de conserver des niveaux de conductivité protonique acceptables.

Les valeurs de coefficients de diffusion calculés grâce aux profils d'incorporation du deutérium par SIMS sont relativement faibles. Il semble que l'incorporation du deutérium soit ralentie par un effet de saturation de la structure rapide. Certes l'hydrogène, plus petit, va être plus mobile que le deutérium mais il reste que cette saturation risque de se produire.

Aucune comparaison n'a pu être réalisée entre les résultats de ces travaux et d'autres études préalables étant donné l'absence de recherche dans le domaine de la mesure de l'incorporation d'hydrogène dans des oxydes à structure pérovskite conducteurs électroniques. Seule la comparaison avec des études réalisées sur des électrolytes à conduction protonique a pu être effectuée. Ainsi d'après les données obtenues par Sorieul *et al.* [18], il est possible d'incorporer un taux de protons correspondant à une stœchiométrie de $H_{0.06}$ dans la structure d'un cérate de baryum substitué à l'yttrium sous hydrogène. La mesure de la concentration massique moyenne en protons dans les deux matrices étudiées à permis de remonter à une stœchiométrie moyennée sur la profondeur sélectionnée au cours des calculs. Ainsi un optimum de protons incorporés est atteint à 260°C pendant 5h sous 10 bar de pression pour SLCo5050 avec au final une stœchiométrie en oxygène et en hydrogène qui donnent : $Sr_{0.5}La_{0.5}CoO_{2.74}H_{0.09}$. Pour le composé à structure lacunaire NBCo, le calcul de la stœchiométrie après hydratation sous une p_{H2O} = 0,2 atm pendant 48h est de : $NdBaCo_2O_{5.76}H_{0.1}$ (soit $Nd_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{2.88}H_{0.05}$).

Ce taux de protons significatif permet de valider que leur incorporation est significative dans le cœur des poudres utilisées et ainsi de conclure qu'il est possible de concevoir la mixité des conductivités protonique et électronique. Il reste maintenant à étudier le comportement des cobaltites en fonctionnement en tant qu'anodes par spectroscopie d'impédance complexe.

II Mesures électrochimiques

Le concept de matériaux MPEC à présent validé, il faut pouvoir quantifier cette conductivité protonique par spectroscopie d'impédance complexe.

La forte conductivité électronique des cobaltites sélectionnée a été montrée au travers de l'étude bibliographique (Chapitre 1). Il reste maintenant à déterminer les niveaux de conductivité protonique de chacun des matériaux sélectionnés. Pour cela,

il est nécessaire de trouver un moyen de séparer la conductivité électronique, très fortement majoritaire, de la conductivité ionique et plus particulièrement protonique. Pour ce type de composés, il est raisonnable de s'attendre à des écarts de plusieurs ordres de grandeurs en faveur de la conductivité électronique. Autant dire que par simple mesures de conductivité totale (géométrie 4 points), il n'est pas envisageable de déterminer précisément la conductivité protonique des cobaltites. Une géométrie de cellule symétrique innovante a donc été mise en place pour tenter de mesurer ces niveaux de conductivité. Par la suite, l'utilisation des cobaltites comme matériaux d'électrode fonctionnant sous air plus ou moins humidifié a été testée.

II.1 Vers la mesure de la conductivité protonique des matériaux d'anode

II.1.1 Principe

Une solution a été envisagée pour ne mesurer par spectroscopie d'impédance complexe que les niveaux de conductivité protonique des cobaltites en bloquant leur conductivité électronique, inspirée par la méthode Wagner [19]. Cette méthode permet de séparer les différentes conductivités (ionique et électronique) d'un matériau.

Ainsi, dans le cadre de cette étude, il a été entrepris de réaliser des cellules symétriques pouvant bloquer les électrons grâce à un matériau d'électrolyte isolant électronique. Il faut néanmoins poser l'hypothèse que la conductivité protonique des matériaux d'anode soit inférieure à celle de l'électrolyte utilisé.

Au cours de cette thèse, le développement de cellules symétriques Pt//électrolyte//cobaltite//électrolyte//Pt a été mis en œuvre. Cette technique de mesure de la conductivité ionique a très récemment été utilisée sur un matériau de type cermet entre deux électrolytes de zircone yttriée [20].

Une fois l'échantillon réalisé, un protocole de mesure a été mis en place. Une caractérisation électrochimique de ce composé seulement conducteur ionique entouré d'électrodes de platine sous air sec et sous air humide devrait permettre de mesurer les niveaux de conductivité anionique et protonique. Par la suite, un électrolyte similaire et de même dimension sera utilisé de part et d'autre de la cobaltite à caractériser afin de pouvoir mesurer la conductivité anionique (sous air sec) d'une part et ionique (air humide) d'autre part du système complet. Par soustraction des valeurs, la détermination de la conductivité protonique sera accessible. Dans ce cas, la cobaltite étudiée va être assimilée à une contribution

résistive supplémentaire qui va défavoriser le passage des protons. Ainsi, par cette méthode il devrait être possible de déterminer les niveaux de conductivité anionique (migration des ions O^{2-}) des cobaltites (σ_{O2-}). Par la suite, l'introduction d'eau dans le système et les valeurs mesurées par spectroscopie d'impédance complexe devraient permettre de remonter à la conductivité ionique ($\sigma_{ion}=\sigma_{H+}+\sigma_{O2-}$) des matériaux étudiés. En soustrayant les valeurs obtenues sous air sec et sous air humide, il est possible, en théorie, de remonter au niveau de conductivité protonique du composé étudié. Une première série de mesures par spectroscopie d'impédance complexe sous air sec a donc été réalisées.

Dans ce but, les cobaltites ont tout d'abord été préparées sous forme d'encres par mélange de la poudre d'oxyde à 50% massique avec du terpinéol contenant 5% massique d'éthyle cellulose. Ces encres ont ensuite été déposées par couches successives (environ 15µm par couche) par sérigraphie sur une face libre de deux électrolytes denses de BZY91. Pour les premiers tests, deux couches d'encre ont été déposées sur chaque électrolyte. La première est séchée à l'étuve à 90℃ pour évaporer les solvants. La seconde couche n'est pas séchée et sert de « colle » pour assurer une cohésion à la cellule. Cette dernière est ensuite traitée thermiquement à la température de densification maximale des matériaux d'anode (Chapitre 4) afin de s'affranchir d'une contribution résistive supplémentaire liée à la porosité de la cobaltite. Par la suite, une couche à base d'encre de platine a été déposée par sérigraphie sur chaque face libre de la cellule symétrique puis traité à 1050℃ pendant 15 minutes afin de former les collecteurs de courant. Un exemple de ces cellules symétriques est présenté sur la micrographie illustrée de la Figure 1.

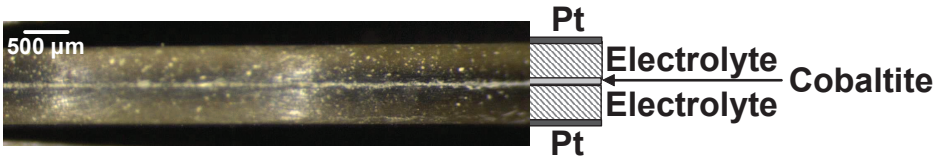


Figure 1 : micrographie de la tanche d'une cellule symétrique électrolyte//anode//électrolyte.

Après frittage, l'épaisseur des anodes est environ de 40 µm. Avant chaque test électrochimique sous air humidifié à 3% volumique, toutes les cellules ont préalablement été hydratées sous pression pendant 5h pour se substituer à des temps de stabilisation en test électrochimique trop longs. Les diagrammes d'impédance complexe ont été enregistrés dans la gamme de fréquences allant de

10^6 à 10^{-1} Hz avec une amplitude du signal alternatif de 300mV entre 250 et 600℃ tous les 50℃.

II.1.2 Résultats

La caractérisation électrochimique des électrolytes utilisés est présentée en annexe et rappelé, dans le cas de BZY91, sur la Figure 2.

Il est raisonnable de s'attendre à ce que la réponse électrochimique de ce type de cellule présente une allure similaire à celle obtenue dans le cas de BZY91 seul car dans cette configuration, l'association d'un matériau d'anode entre deux électrolytes pourra être assimilée à celle d'un électrolyte très épais au sein duquel l'anode agira comme une contribution résistive au même titre qu'un joint de grain.

Les mesures électrochimiques sous air humide n'ont pas été concluantes. En effet, la réponse électrique des cellules symétriques est aléatoire et ne suit aucun schéma logique. Dans certains cas observés lors de cette étude, la réponse électrochimique du système était parfois environ deux voire trois fois plus grande que celle d'un électrolyte seul (exemple de la Figure 2). Après analyse post mortem des cellules, il s'est avéré que des zones de vides pouvaient être observées au cœur d'un empilement, dus à la non planéité des électrolytes. Ces vides peuvent être responsables de l'augmentation de la résistivité du système et de la non reproductibilité des mesures.

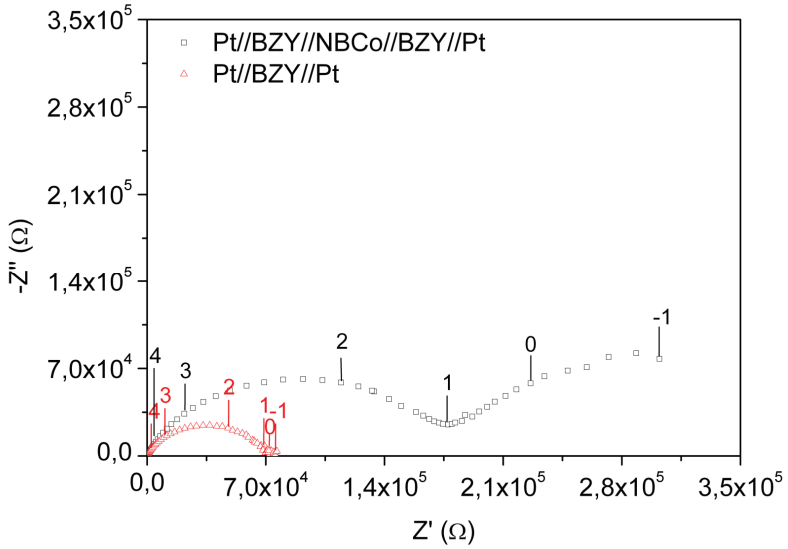


Figure 2 : diagramme d'impédances mesurés à 450℃ sous air hum idifié à 3% volumique d'une cellule Pt//BZY91//Pt (rouge) comparé au diagramme d'impédances mesuré sur une cellule Pt//BZY91//NBCo//BZY91//Pt (noir). Les décades de fréquences sont marquées sur les diagrammes.

Afin de s'affranchir de cet effet de forme, des essais de dépôt par sérigraphie d'une couche de BZY91 sur la surface de pastilles frittées des matériaux d'anode ont été entrepris. Le problème, cependant, rencontré a été que la température de fusion des matériaux d'anode était atteinte avant que le composé BZY91 ne soit densifié. Par conséquent, l'accroche entre le matériau d'électrolyte et la pastille d'anode ne s'est pas avérée suffisante pour permettre des mesures électrochimiques.

Ces problèmes rencontrés couplés à la difficulté de caractérisation électrochimique du composé BZY91 initialement choisi pour cette étude a conduit a considéré un second matériau d'électrolyte. Le choix s'est porté sur le composé $BaIn_{0.8}Ti_{0.2}O_3$ (BIT02) dont la synthèse et la caractérisation de ce matériau sont exposées en Annexe 2. Il n'a cependant pas été possible de réaliser des cellules symétriques Pt//BIT02//anode//BIT02//Pt non plus car toutes les cellules se sont cassées au niveau des interfaces électrolyte-anode après frittage et ce, en raison de la différence importante entre le Coefficient d'Expansion Thermique de BIT02 (8.10^{-6} K^{-1}) et des matériaux d'anode (supérieurs à 11.10^{-6} K^{-1}). Les essais de dépôt d'une couche de BIT02 en surface des anodes n'ont pas été plus concluants pour les mêmes raisons de densification insuffisante.

II.1.3 Bilan

Malgré différents essais de mesure de la conductivité protonique des matériaux d'anode en tentant de bloquer la conduction électronique, il n'a pas été possible d'établir une reproductibilité suffisante permettant de valider définitivement et sans ambiguïté le concept de MPEC. En perspective de ce travail, il serait donc nécessaire de pouvoir fritter un dépôt très fin d'un matériau d'électrolyte et ce, sans atteindre la température de fusion des matériaux d'anode. De plus, un point important serait de minimiser au maximum la contribution de l'électrolyte en diminuant son épaisseur. Le dépôt de matériaux d'électrolyte par ALD (*Atomic Layer Deposition*) pourrait se révéler être une solution envisageable pour ce type de mesures [21].

II.2 Fonctionnement en cellules symétriques

Afin de valider quand même la possibilité d'utiliser les matériaux étudiés comme anode à basse température, les cobaltites sélectionnées ont été caractérisées par spectroscopie d'impédance complexe en configuration de cellules

symétriques anode//électrolyte//anode. Un matériau de chaque famille a été optimisé en terme de microstructure afin d'estimer les performances les plus prometteuses.

L'optimisation de la microstructure de la cellule a été réalisée en deux étapes : la première s'est axée sur la microstructure des matériaux d'anode par contrôle de leur frittage et la seconde étape s'est focalisée sur l'épaisseur de la couche d'anode frittée.

Lors des mesures électrochimiques, l'influence de la teneur en eau dans l'air sur les performances électrochimiques des cellules a été suivie.

II.2.1 Choix de l'électrolyte

A ce stade de l'étude, deux électrolytes ont été envisagés ; BZY91 et BIT02. Toutefois, comme présenté sur la Figure 2 et détaillé dans l'Annexe 1, la résistivité de BZY91 s'est avéré est trop importante pour pouvoir la séparer de contributions liées aux électrodes. Pour cette raison, et malgré différentes optimisations des électrolytes denses de BZY91 (amincissement par polissage manuel et hydratation par autoclave), il n'a pas été possible d'étudier la réponse électrochimique uniquement liée aux matériaux d'anode. De plus, les valeurs de résistances totales obtenues sur une cellule symétrique intégrant l'électrolyte BZY91 sont restées supérieures d'environ trois ordres de grandeur à celles obtenues avec un électrolyte à base de BIT02. Pour ces raisons, seuls les résultats issues d'optimisation des cellules sur un électrolyte à base de BIT02 sont présentées ci-après.

II.2.2 Optimisation de la température de frittage des matériaux d'anode

L'architecture d'électrodes à base de trois matériaux a été étudiée : SLCo5050, BLCo5050 et NBCo. Les deux composés à structure pérovskite classique ont volontairement été sélectionnés pour cette dernière validation du fait de leurs températures de frittage très différentes (1235℃ et 1170℃ pour BLCo5050 et SLCo5050 respectivement). Pour la famille des composés de formule $LnBaCo_2O_5$ (avec Ln = Gd, Nd, Pr et Sm), la proximité des températures de frittage a conduit à la supposition que l'optimisation de l'une des compositions serait suffisante pour pouvoir être appliquée aux autres.

La première étape d'optimisation microstructurale a été réalisée en déposant sur chaque face d'un électrolyte dense de BIT02 deux couches d'une encre de chaque matériau d'anode, d'environ 5 µm d'épaisseur. Les cellules ainsi formées ont été frittées à cinq températures différentes (par pas de 50℃ entre chaque) autour de

la température de frittage des matériaux préalablement déterminée dans le Chapitre 3. Les diagrammes d'impédance ont été enregistrés dans une gamme de fréquences allant de 10^6 à 10^{-2} Hz avec une amplitude du signal de 300mV. Les mesures ont été réalisées à 420℃ sous air humidifié à 3% volumique .

A cette température, trois contributions ont pu être clairement identifiées sur chaque diagramme (Figure 3). Une première à hautes fréquences dont le sommet correspond à une fréquence de relaxation d'environ de 5.10^5 Hz. Cette contribution est identique à celle mesurée sur les cellules Pt//BIT02//Pt après traitement thermique à 1150℃/3h. Par conséquent, elle a donc été attribuée à la réponse électrochimique du matériau d'électrolyte. Deux contributions distinctes à moyennes et basses fréquences sont également bien visibles. La première a sa fréquence de relaxation localisée aux alentours de 10^2 Hz et la seconde aux environs de 10^{-2} Hz. Ces contributions, non visibles lors de la caractérisation électrochimique de BIT02 ont été attribuées aux électrodes.

Dans le cas d'une étude sur un matériau MIEC à structure pérovskite de type LSTM, la réponse des électrodes a été analysée suivant trois contributions [22] :

- La première, comprise entre 10 kHz et 1 kHz, serait représentative du transfert de charges à l'interface électrolyte//électrode.
- La seconde, comprise entre 1 kHz et 10 Hz, représenterait l'adsorption dissociative de l'oxygène sur la surface de l'électrode.
- Enfin, la troisième, comprise en dessous de 10 Hz, correspond à la conversion et la diffusion des gaz.

Certes, dans le cadre de cette étude, ces phénomènes pourront apparaître à des fréquences légèrement différentes mais le schéma proposé reste néanmoins celui d'un conducteur électronique/ionique appliqué ici pour les matériaux étudiés.

La contribution à plus haute fréquence (ici 10^2 Hz), peut ainsi correspondre au transfert de charges à l'interface entre l'anode et l'électrolyte et à la diffusion des espèces chargées dans l'électrode. Cette contribution dépendrait principalement de la conductivité totale du matériau d'anode.

La seconde contribution (ici 10^{-2} Hz) peut être liée au transfert des gaz et aux réactions catalytiques au niveau des zones réactionnelles. Elle dépendrait principalement de la porosité de l'électrode et de son interaction avec les gaz.

Comme le montre la Figure 3, la variation de la température de frittage du composé d'anode SLCo5050 génère une variation du diamètre des trois arcs de cercles. En théorie, si seules les deux contributions basses fréquences étaient liées aux électrodes, le premier arc de cercle ne devrait pas voir son diamètre varier. Cette variation a pu être attribuée à l'instabilité de BIT02 qui, en fonction de la température à laquelle les cellules ont été frittées, voit sa conductivité évoluer. Le caractère réversible de cette instabilité et son absence d'impact sur les matériaux d'électrode étudiés a été validé. Ainsi, cette variation de la contribution haute fréquence peut être considérée comme indépendante des électrodes.

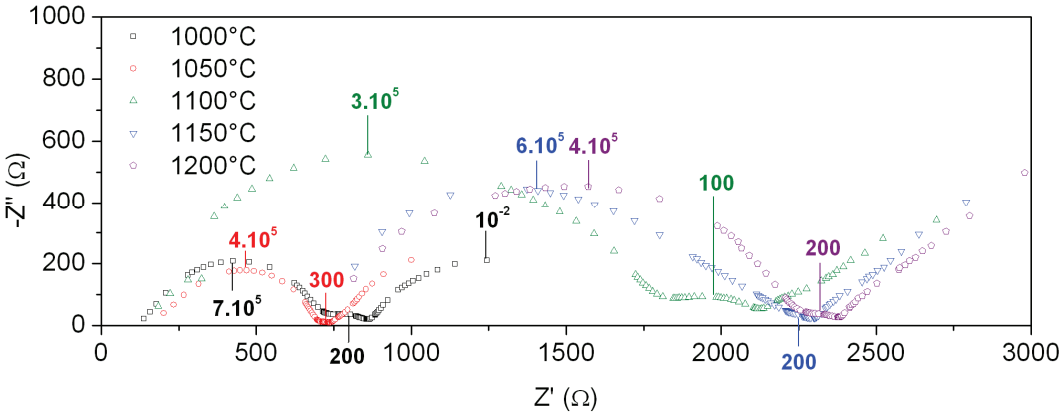


Figure 3 : diagrammes d'impédance complexe à 420℃ sous air h umidifié à 3% volumique de la cellule symétrique SLCo5050//BIT02//SLCo5050 en fonction de la température de frittage du matériau d'anode. Les fréquences de relaxation sont marquées pour chaque demi-cercle.

Il a donc été choisi de ne s'intéresser qu'aux contributions de fréquences inférieures à 10^3 Hz pour analyser le fonctionnement des électrodes (Figure 4).

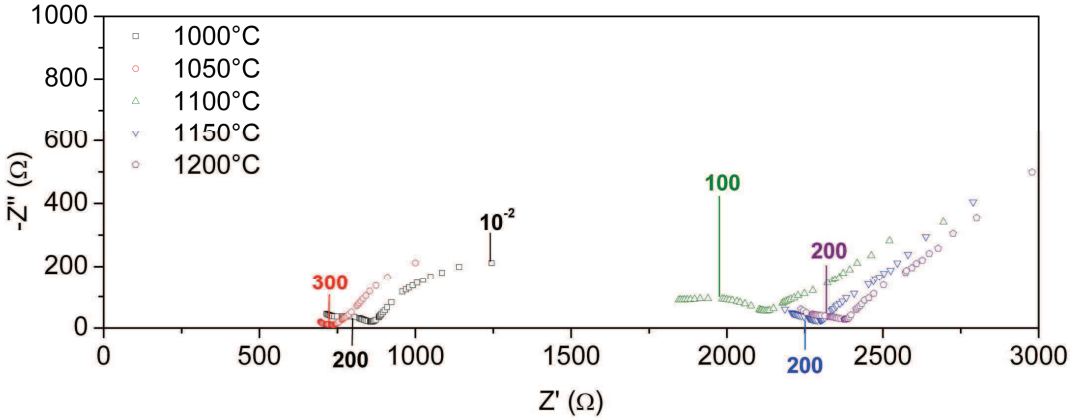


Figure 4 : diagrammes d'impédance complexe à 420℃ sous air hu midifié à 3% volumique de la cellule symétrique SLCo5050//BIT02//SLCo5050 en fonction de la température de frittage du matériau d'anode. Les fréquences de relaxation sont marquées pour chaque demi-cercle.

Ainsi, à 1050℃ les contributions résistives du com posé SLCo5050 sont minimales. En effet, à cette température l'arc de cercle associé au transfert de charge est plus petit qu'à 1000℃. Cette observatio n s'avère cohérente avec la nette

amélioration des chemins de conduction liée au frittage des particules. En effet, comme le montre la Figure 5 les particules constituant l'anode se soudent par frittage diminuant ainsi la résistivité liée au passage des espèces chargées entre chaque particule. Une trop forte augmentation de la température de frittage des matériaux d'anode conduit à une coalescence trop prononcée de la microstructure qui ne permet plus de diminuer le caractère résistif de la contribution liée au transfert de charges.

Le même effet est observé pour l'arc de cercle associé au transfert des gaz au sein de l'anode. A 1000℃ et 1050℃ la porosité est suffisante pour permettre un accès des gaz jusqu'aux zones réactionnelles comme observé Figure 5 et Figure 6. Au-delà de ces températures, le frittage est trop avancé et la porosité commence à être éliminée. S'en suit une diminution de la diffusion des gaz dans l'anode et donc une diminution du nombre des réactions. Pour toutes ces raisons il apparaît clairement qu'un frittage à 1050℃ représente le me illeur compromis pour l'utilisation de SLCo5050 en tant qu'anode.

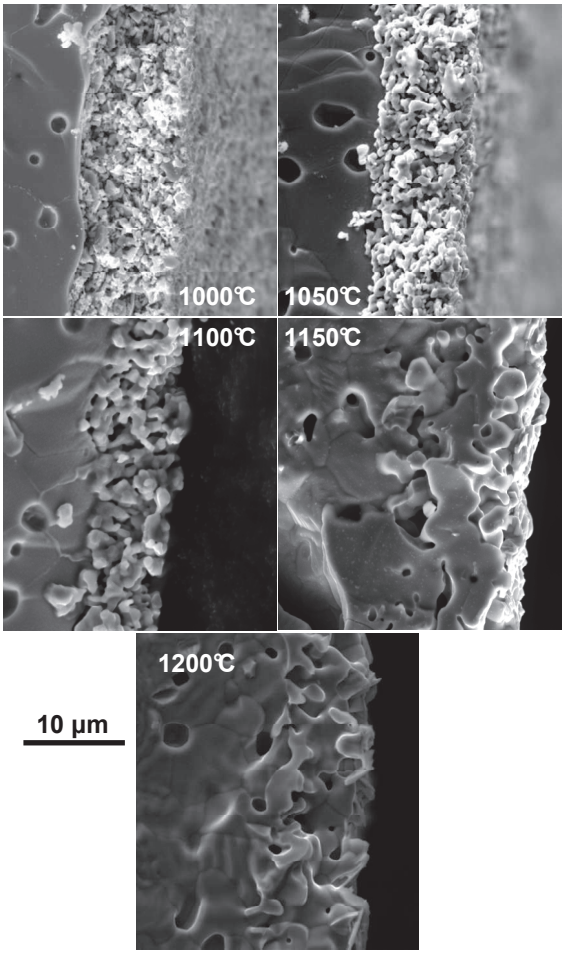


Figure 5 : micrographie MEB en mode électrons secondaires de cellules symétriques SLCo5050//BIT02//SLCo5050 traitées à 1000, 1050, 1100, 1150 et 1200℃ pendant 3h après dépôt par sérigraphie de 2 couches (~10 µm) du matériau d'électrode.

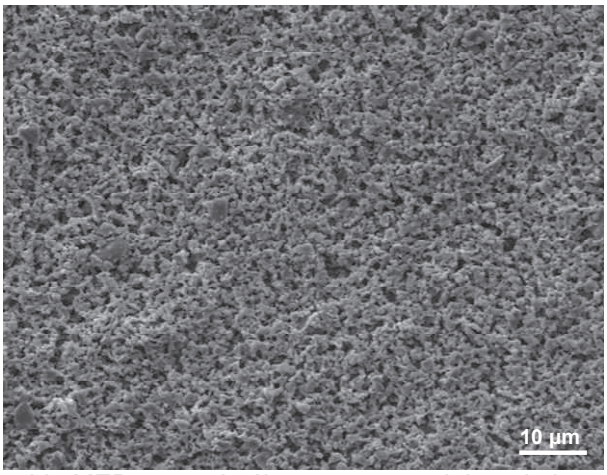


Figure 6 : micrographie MEB en mode électrons secondaires de la surface d'une cellule SLCo5050//BIT02//SLCo5050 traitée à 1050℃ pendant 3h.

La même démarche a été suivie pour BLCo5050. Le matériau d'anode offre les meilleures performances après un frittage à 1100℃.

Dans le cas du composé NBCo, il est nécessaire de fritter le composé à 1050℃ pour diminuer au maximum la résistivité liée à l'anode. Cette température de frittage a été appliquée pour les trois autres matériaux de la famille de composé de formule $LnBaCo_2O_5$ (Ln = Gd, Pr, Sm).

II.2.3 Optimisation de l'épaisseur des anodes

La seconde étape d'optimisation de la cellule symétrique concerne le volume actif de l'anode via l'optimisation de l'épaisseur du dépôt réalisé par sérigraphie. Cette dernière ne doit pas être trop importante car une augmentation de l'épaisseur de l'anode allongerait la distance que les espèces doivent parcourir pour être soit évacuées à la surface de l'électrode (cas des électrons), soit pour migrer vers l'électrolyte (ions H^+) et engendrerait une augmentation de la résistivité de l'électrode.

Ainsi différentes épaisseurs de matériaux d'anode ont été déposés par sérigraphie. Chaque couche déposée mesure ~5 µm. Par la suite, les cellules préparées sont frittées à la température optimisée lors de l'étape précédente.

Les diagrammes ont été enregistrés selon les mêmes paramètres que ceux utilisés pour caractériser la température de frittage.

Quel que soit le composé testé lors de cette étude, un optimum est atteint après dépôt de quatre couches des matériaux d'anode de chaque coté des électrolytes frittés comme montré sur l'exemple de la Figure 7.

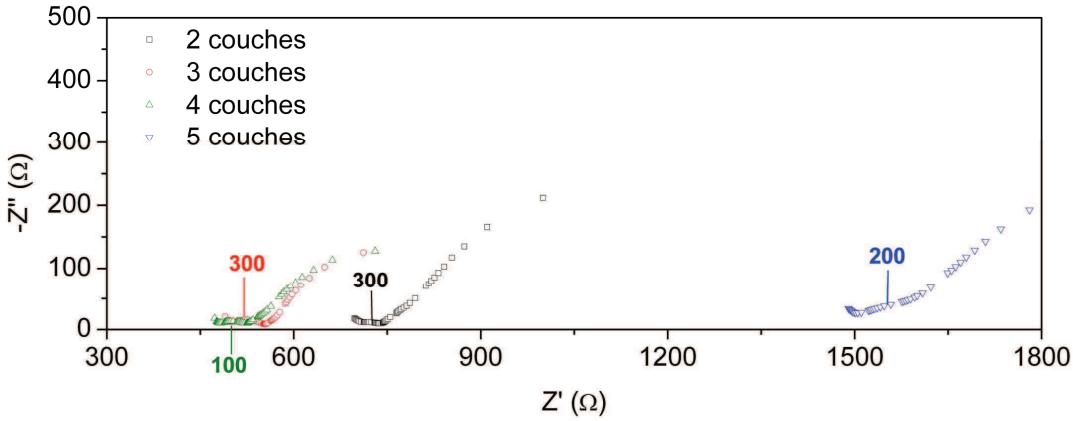


Figure 7 : diagrammes d'impédance complexe à 420℃ sous air h umidifié à 3% volumique de la cellule symétrique SLCo5050//BIT02//SLCo5050 en fonction l'épaisseur du matériau d'anode déposé par sérigraphie et après frittage à 1050℃. Les fré quences de relaxation sont marquées pour chaque demi-cercle.

Comme le montre la Figure 8, l'augmentation du nombre de couches déposées sur une face des électrolytes augmente bien l'épaisseur finale de l'anode qui passe de 10 µm pour un dépôt de deux couches jusqu'à plus de 20 µm pour un dépôt de cinq couches.

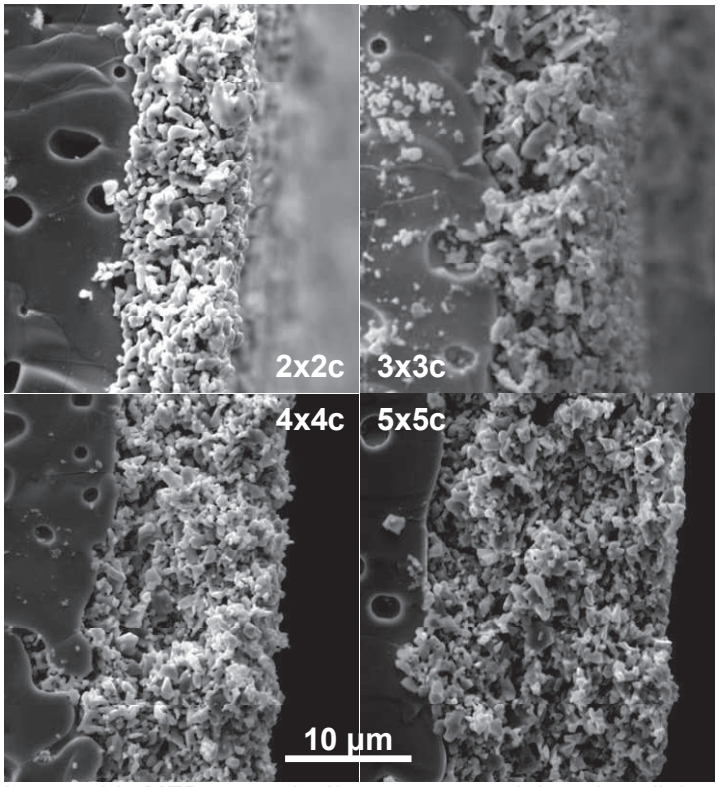


Figure 8 : micrographie MEB en mode électrons secondaires de cellules symétriques SLCo5050//BIT02//SLCo5050 traitées à 1050℃ pendant 3h après dépôt par sérigraphie de 2, 3, 4 et 5 couches du matériau d'électrode de chaque coté de l'électrolyte.

II.2.4 Mesures des performances des cellules symétriques

La Figure 9 représente les diagrammes d'impédance d'une cellule symétrique à base de SLCo5050. Ainsi, comme montré sur la Figure 9, l'augmentation de la pression partielle d'eau dans le système permet de diminuer la contribution résistive liée à l'électrolyte. Cette remarque est logique sachant que le matériau BIT02 va former de plus en plus de défauts protoniques avec un apport d'eau plus important.

En ce qui concerne la partie résistive liée à l'électrode, l'influence de l'atmosphère est beaucoup moins marquée. La contribution liée au transfert des espèces chargées n'est pas affectée par le changement d'atmosphère et celle liée à l'arrivée des gaz n'est pas observable complètement dans la gamme de fréquences étudiées. La contribution de l'électrode s'avère donc non limitante et tend à confirmer le bon fonctionnement du composé SLCo5050 comme anode EHT.

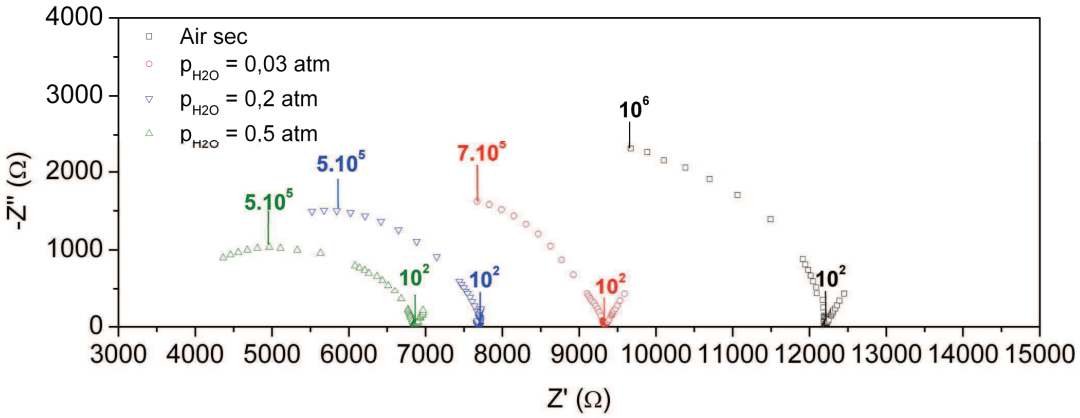


Figure 9 : diagrammes d'impédance complexe à 265℃ de la cell ule symétrique SLCo5050//BIT02//SLCo5050 en fonction la pression partielle d'eau introduite dans l'air après frittage à 1050℃ d'un système composé de quatre couches (~2 0 µm) du matériau d'anode. Les fréquences de relaxation sont marquées pour chaque demi-cercle.

L'optimisation des composés GBCo, SBCo et PBCo s'est appuyée sur les résultats obtenus avec NBCo. La résistance totale des cellules symétriques électrode//BIT02//électrode est reporté sur la Figure 10 en fonction de la température. Ainsi, les résistances cumulées des trois arcs de cercle (électrolyte+électrodes) ont été prises en compte pour ce calcul de résistance totale. Il serait nécessaire, pour diminuer ces valeurs de choisir un électrolyte avec des meilleurs niveaux de conductivité permettant de s'affranchir d'une contribution résistive supplémentaire. Ainsi, l'optimisation des performances a conduit à

l'obtention des courbes de résistances totales en fonction de température présentées sur la Figure 10.

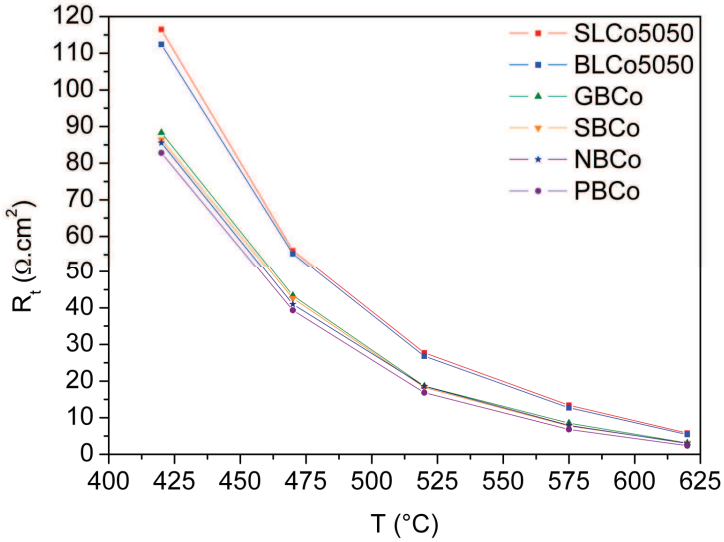


Figure 10 : évolution thermique des résistances totales calculées pour chaque cellule symétrique optimisée sous air humidifié à 50% volumique.

Bien que l'incorporation d'eau dans les pérovskites classique se fasse en moyenne vers 300℃, la résistivité de chaque contri bution est telle que les valeurs de résistances totales sont beaucoup trop importantes pour être intéressantes. Il est nécessaire de pouvoir fonctionner à plus haute température pour pouvoir raisonnablement s'attendre à obtenir des valeurs de résistances totales des cellules exploitables.

Il est néanmoins possible de s'apercevoir qu'une diminution de la résistance totale du système est liée à l'utilisation des composés à structure pérovskite lacunaire. Parmi les matériaux de type $LnBaCo_2O_5$, les résistances les plus faibles sont obtenues pour la substitution au Pr. Cette constatation provient surement du fait que le praséodyme va pouvoir accepter une valence mixte et ainsi permettre d'augmenter le nombre de sites participant à la conductivité électronique.

Une dernière optimisation a donc été réalisée sur la meilleure cellule symétrique réalisée PBCo//BIT02//PBCo. En effet, comme observé précédemment, la majeure partie de la réponse résistive des anodes est due à l'arrivée des gaz, et donc à la porosité. Ainsi, pour augmenter le nombre de pore, il a été décidé d'ajouter un agent porogène qui va favoriser la formation de pores : le noir de carbone. Trois pourcentages massiques ont été testés : 2,5%, 5% et 7,5%. Sachant que l'augmentation du nombre de pores risque d'avoir des conséquences sur la cohésion des particules au sein de l'électrode, chaque composition a également été frittée à

trois températures : 1050℃, 1100℃ et 1150℃. Les meilleures performances ont été atteintes pour un ajout de 2,5% de noir de carbone et pour un frittage de 1100℃ Les valeurs de résistances totales obtenues pour cette cellule sont comparées à celles obtenues sans porogène sur la Figure 11.

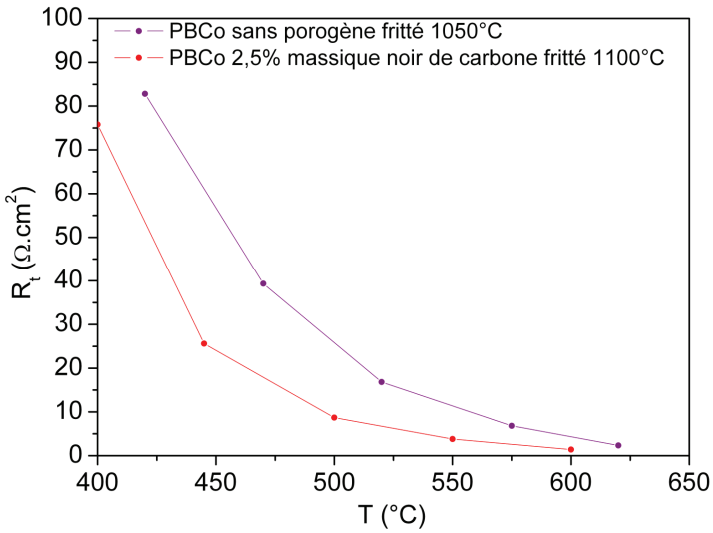


Figure 11 : évolution thermique de la résistance totale d'une cellule symétrique à base de PBCo optimisée avec et sans porogène et testées sous air humidifié à 50% volumique.

L'augmentation du nombre de pores au sein de l'anode améliore les performances de la cellule et permet d'obtenir des valeurs de résistances totales de 25 Ω.cm^2 à 450℃ et 1,4 Ω.cm^2 à 600℃. Cette augmentation de la porosité génère un second point positif sur la contribution liée à l'électrolyte, puisqu'en facilitant l'accès des gaz, la résistivité extrinsèque de l'électrolyte s'en trouve diminuée.

II.3 Bilan des premières mesures électrochimiques et perspectives

Afin de pouvoir mesurer la conductivité protonique des matériaux d'anode sélectionnés au cours de cette étude, une cellule spécifique électrolyte//électrode//électrolyte a été mise au point. Néanmoins, une série de problèmes liés à une conductivité du composé BZY91 trop faible et à une surface irrégulière des pastilles frittées n'a pas permis d'obtenir une reproductibilité satisfaisante des mesures. Un dépôt par sérigraphie de BZY91 n'a pas donné plus de résultat en raison d'une température de frittage trop importante du matériau. L'utilisation d'un second électrolyte à base de BIT02 n'a pas permis non plus de remonter à la conductivité protonique des matériaux d'anode par la méthode des électrolytes bloquants. En effet, BIT02 possède un CET trop faible par rapport à celui des cobaltites testées provoquant des fractures aux interfaces électrolyte//anode.

Une solution envisagée à ce stade serait de pouvoir déposer une fine couche du matériau d'électrolyte BZY91 par ALD pouvant permettre de le densifier plus facilement sans monter à haute température et ainsi préserver l'intégrité physique des pastilles de matériaux d'anode.

Par la suite cette étude s'est tournée vers la validation des cobaltites comme matériaux d'électrode au travers de la vérification et l'optimisation des performances en cellules symétriques avec BIT02 comme matériau d'électrolyte. Malgré une optimisation de la température de frittage des anodes et de leur épaisseur, les valeurs de résistance totale sous atmosphère humide restent élevées. Ces niveaux de conductivité relativement bas sont principalement dus à deux facteurs : le premier provient de l'instabilité de BIT02 qui engendre une diminution de la conductivité totale de ce dernier et le second dépend de la contribution résistive liée à l'arrivée des gaz au cœur de l'anode. Ainsi, une optimisation morphologique liée à la porosité devra être réalisée grâce à l'ajout de porogènes afin d'augmenter la taille et le nombre de pores de l'anode.

Grâce aux premières optimisations réalisées, nous avons réussi à obtenir des résistances totales de cellules symétriques de 25 $\Omega.cm^2$ à 450℃ et 1,4 $\Omega.cm^2$ à 600℃. Le même type de mesures réalisées sur un éle ctrolyte à base de céro-zirconate de baryum avec SBCo sous hydrogène humide comme cathode (fonctionnement PCFC) permet d'obtenir des résistances de polarisation inférieures à 1 $\Omega.cm^2$ au-delà de 600℃ [11,23,24,25]. A ces températures , et aux vues des températures d'incorporation des protons dans la structure des composés de type $LnBaCo_2O_5$, il n'est plus possible de parler de matériaux MPEC purs.

L'utilisation des composites matériaux d'électrolyte et d'anode semblent être le choix le plus prometteur pour des fonctionnements à plus haute température nécessaire pour diminuer la résistivité de ce type de système. Plusieurs études ont permis d'obtenir des résistances de polarisation inférieures à 0,7 $\Omega.cm^2$ à 600℃ en utilisant des composites à base de cobaltite en tant qu'électrode [26,27,28].

III Références Bibliographiques

[1] T. Kobayashi, K.Abe, Y. Ukyo, H. Matsumoto
Study on current efficiency of steam electrolysis using a partial protonic conductor SrZr0.9Yb0.1O3−α
Solid State Ionics, 138 (2001) 243-251

[2] F. Zhao, S. Wang, K. Brinkman, F. Chen
Layered perovskite PrBa0.5Sr0.5Co2O5+δ as high performance cathode for solid oxide fuel cells using oxide proton-conducting electrolyte

International Journal of Hydrogen Energy, 35 (2010) 2486-2490
[3] L. Yang, Z. Liu, S. Wang, Y. Choi, C. Zuo, M. Liu
A mixed proton, oxygen ion, and electron conducting cathode for SOFCs based on oxide proton conductors
J. of Power Sources, 195 (2010) 471-474
[4] K.D. Kreuer
Proton Conductivity: Materials and Applications
Chem. Mater., 8 (1996) 610-641
[5] H.B. Yahia, F. Mauvy, J.C. Grenier
Ca3−xLaxCo4O9+δ (x=0, 0.3): New cobaltite materials as cathodes for proton conducting solid oxide fuel cell
J. of Solid State Chemistry, 183 (2010) 527-531
[6] H. Ding, X. Xue
Novel layered perovskite GdBaCoFeO5+δ as a potential cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells
Inter. J. of Hydrogen Energy, 35 (2010) 4311-4315
[7] H. Ding, X. Xue
BaZr0.1Ce0.7Y0.1Yb0.1O3−δ electrolyte-based solid oxide fuel cells with cobalt-free PrBaFe2O5+δ layered perovskite cathode
J. of Power Sources, 195 (2010) 7038-7041
[8] B. Lin, Y. Dong, R. Yan, S. Zhang, M. Hu, Y. Zhou, G. Meng
In situ screen-printed BaZr0.1Ce0.7Y0.2O3-δ electrolyte-based protonic ceramic membrane fuel cells with layered SmBaCo2O5+x cathode
J. of Power Sources, 186 (2009) 446–449
[9] J. Tolchard, T. Grande
Chemical compatibility of candidate oxide cathodes for BaZrO3 electrolytes
Solid State Ionics, 178 (2007) 593–599
[10] L. Zhao, B. He, Z. Xun, H. Wang, R. Peng, G. Meng, X. Liu
Characterization and evaluation of NdBaCo2O5+d cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells
International Journal of Hydrogen Energy, 35 (2010) 753–756
[11] Y. Ling, B. Lin, L. Zhao, X. Zhang, J. Yu, R. Peng, G. Meng, X. Liu
Layered perovskite LaBaCuMO5+x (M= Fe, Co) cathodes for intermediate-temperature protonic ceramic membrane fuel cells
Journal of alloys and compounds, 493 (2010) 252-255
[12] J. Dailly, S. Fourcade, A. Largeteau, F. Mauvy, J.C. Grenier, M. Marrony
Perovskite and A2MO4-type oxides as new cathode materials for protonic solid oxide fuel cells
Electrochimica Acta, 55 (2010) 5847–5853
[13] J. Hu, H. Hao, C. Chen, D. Yang, X. Hu
Thermogravimetric study on perovskite-like oxygen permeation ceramic membranes
J. of Membrane Sci., 280 (2006) 809–814
[14] G. Kim, S. Wang, A.J. Jacobson, L. Reimus, P. Brodersen, C.A. Mims
Rapid Oxygen Ion Diffusion and Surface Exchange Kinetics in PrBaCo2O5+x with a Perovskite Related Structure and Ordered A Cations
J. Mater.Chem. 17 (2007) 2500-2505
[15] N. Dytlewski, E.R. Vance, B.D. Begg
Energy-recoil analysis of deuterium incorporated in Synroc by reaction with D2O at 120 and 190℃
J. of Nuclear Mater., 231 (1996) 257-259
[16] Hj. Matzke, V. Rigato
Hydrogen profiles at the surface of leached Synroc
J. of Nuclear Mater., 231 (1996) 260-263
[17] Y. Li, J.A. Kilner, T.J. Tated, M.J. Leed, Y. H. Lib, P.G. Quincey
SIMS study of deuterium trapping and migration in a YBa2Cu3O7−δ thin film
Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B, 99 (1995) 627-631
[18] S. Sorieul, S. Miro, M. Taillades-Jacquin, J. Dailly, F. Mauvy, M.H. Berger, P. Berger
Hydrogen diffusion in high temperature proton conducting ceramics
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, 266 (2008) 1430-1433

[19] R.W. Vest, N.M. Tallan
High‐Temperature Transference Number Determinations by Polarization Measurements
J applied Phys 36 (1965) 543-547
[20] K. Haberko, M. Jasiński, P. Pasierb, M. Radecka, M. Rękas
Structural and electrical properties of Ni-YSZ cermet materials
J power sources, 195 (2010) 5527- 5533
[21] C. Brahim, A. Ringuedé, M. Cassir, M. Putkonen, L. Niinistö
Electrical properties of thin yttria-stabilized zirconia overlayers produced by atomic layer deposition for solid oxide fuel cell applications
Applied Surface Sci., 253 (2007) 3962-3968
[22] Q.X. Fu, F. Tietz, D. Stöver
La0.4Sr0.6Ti1−xMnxO3−δ Perovskites as Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells
J of the Electrochem Soc., 153 (2006) D74-D83
[23] L Zhao, B.B He, B. Lin, H.P. Ding, S.L. Wang, Y.H. Ling, R.R. Peng, G.Y. Meng, X Q Liu
High performance of proton-conducting solid oxide fuel cell with a layered PrBaCo2O5+δ cathode
J. of Power Sources, 194 (2009) 835–837
[24] H. Ding, X. Xue, X. Liu, G. Meng
A novel layered perovskite cathode for proton conducting solid oxide fuel cells
J. of Power Sources, 195 (2010) 775–778
[25] L. Zhao, B. He, Q. Nian, Z. Xun, R. Peng, G. Meng, X. Liu
In situ drop-coated BaZr0.1Ce0.7Y0.2O3−δ electrolyte-based proton-conductor solid oxide fuel cells with a novel layered PrBaCuFeO5+δ cathode
International Journal of Hydrogen Energy, 35 (2010) 4311–4315
[26] W. Sun, L. Yan, B. Lin, S. Zhang, W. Liu
High performance proton-conducting solid oxide fuel cells with a stable Sm0.5Sr0.5Co3−δ–Ce0.8Sm0.2O2−δ composite cathode
J. of Power Sources, 195 (2010) 3155–3158
[27] H. Ding, X. Xue, X. Liu, G. Meng
High performance protonic ceramic membrane fuel cells (PCMFCs) with Sm0.5Sr0.5CoO3−δ perovskite cathode
J. of Alloys and Compounds, 494 (2010) 233–235
[28] B. Lin, H. Ding, Y. Dong, S. Wang, X. Zhang, D. Fang, G. Meng
Intermediate-to-low temperature protonic ceramic membrane fuel cells with Ba0.5Sr0.5Co0.8Fe0.2O3-δ–BaZr0.1Ce0.7Y0.2O3-δ composite cathode
J. of Power Sources, 186 (2009) 58-61

Conclusion générale

Le travail réalisé s'intègre dans le contexte du développement d'Electrolyseurs de la Vapeur d'eau à Haute Température (EVHT) pour la production massive d'hydrogène renouvelable et à faible empreinte carbone. L'objectif de cette étude était de vérifier et de valider la possibilité pour un composé céramique conducteur électronique de former en présence de vapeur d'eau des défauts protoniques mobiles et d'offrir une conductivité protonique compatible avec son fonctionnement comme conducteur mixte protonique / électronique.

Nous avons choisi de travailler sur des composés fortement conducteurs électroniques à structure pérovskite ABO_3. Dans ces céramiques, la conduction électronique est liée à l'utilisation d'éléments de transition situés en site B et le cobalt s'est avéré le candidat le plus pertinent. En effet, en plus de générer une conduction électronique élevée, il permet la formation de lacunes d'oxygène et possède un pouvoir catalytique vis-à-vis de la réaction de dissociation des molécules d'eau, deux propriétés utiles pour la conduction protonique.

Par ailleurs, la dissociation des molécules d'eau étant fortement liée à la basicité de la céramique, les éléments d'alliage comme Ba, Sr et Ca ont été retenus pour le site A. Néanmoins, qui dit basicité, dit réactivité avec les gaz acides comme l'eau et donc sensibilité à l'hydrolyse. Pour moduler cette basicité, des substitutions avec des éléments moins basiques tels que La, Gd, Nd, Ce, Sm, Pr et Y ont également été réalisées.

Quatorze composés ont été obtenus purs après synthèse par voie solide et ont été caractérisés structuralement :

- six à structure pérovskite classique : $BaCoO_3$, $LaCoO_3$, $Sr_{0.5}La_{0.5}CoO_3$, $Ba_{0.5}La_{0.5}CoO_3$, $Ba_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ et $Sr_6Co_5O_{15}$,
- cinq à structure pérovskite lacunaire $GdBaCo_2O_5$, $NdBaCo_2O_5$, $SmBaCo_2O_5$, $PrBaCo_2O_5$ et $YBaCo_2O_5$,
- et trois dérivant de ces deux groupes de matériaux : $YBaCo_4O_7$, $Ca_3Co_2O_6$ et $Ca_3Co_4O_9$.

Une première analyse de leur stabilité en fonctionnement a été réalisée avec deux cycles thermiques de 350h, représentatifs des conditions rencontrées dans les compartiments anodiques des électrolyseurs : le premier sous air à 600℃ et le second sous air humidifié à 20% volumique à 400℃. Des quatorze composés

obtenus purs après synthèse, seuls huit ne se sont pas dégradés : $BaCoO_3$, $LaCoO_3$, $Sr_{0.5}La_{0.5}CoO_3$, $Ba_{0.5}La_{0.5}CoO_3$, $GdBaCo_2O_5$, $NdBaCo_2O_5$, $SmBaCo_2O_5$, $PrBaCo_2O_5$.

Le cahier des charges d'un matériau d'électrode spécifie que ce dernier doit être inerte chimiquement avec le matériau d'électrolyte auquel il sera associé. Comme de nombreuses études s'appuient sur l'utilisation d'électrolyte à base de $Ba(Zr,Ce,Y)O_3$ le composé $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_3$ a été choisi pour cette étude de réactivité. Les huit composés précédents se sont avérés compatibles avec cet électrolyte.

La stœchiométrie en oxygène de chaque composition a été déterminée par iodométrie. Il apparait une relation linéaire entre la taille du substituant et la sous-stœchiométrie en oxygène pour les composés de la famille $LnBaCo_2O_{5+\delta}$. Ainsi, plus le lanthanide est petit, plus δ est petit.

L'étude de la désorption réversible d'oxygène en fonction de la température réalisée sous air sec couplée aux valeurs obtenues par iodométrie nous ont permis de suivre thermiquement l'évolution de la sous-stœchiométrie en oxygène pour chaque composé. Il apparait que les composés à structure pérovskite lacunaire forment plus de lacunes d'oxygène en fonction de la température que les composés à structure pérovskite classique. De plus, les composés $BaCoO_3$ et $LaCoO_3$ ne forment pas ou très peu de lacunes dans la gamme de températures étudiée.

En présence d'eau dans l'atmosphère de mesure par ATG, les composés présentent des gains de masses sensiblement différents attribués à la formation de défauts protoniques dans les structures. Seuls les composés $BaCoO_3$ et $LaCoO_3$, restent insensibles à l'eau en raison de l'absence de lacunes d'oxygène dans leur structure. Aucune relation entre le nombre de lacunes d'oxygène présentes dans la structure et le nombre de protons incorporés n'a pu être mise en évidence à ce stade de l'étude. Néanmoins, les cinétiques d'incorporation des protons très différentes pour les deux structures (lente dans le cas de la structure classique désordonnée et rapide pour la lacunaire) ne nous ont pas permis de les comparer à taux d'hydratation équivalent. Cette différence de cinétiques d'hydratation serait due à la mobilité des lacunes d'oxygène, supérieure dans le cas des composés à structure pérovskite lacunaire, et permettrait un renouvellement plus efficace des sites de dissociation de l'eau en surface.

Pour la structure classique désordonnée, l'utilisation d'un traitement d'hydratation sous pression a montré toute son utilité. Ainsi, dans le cas du composé

$Sr_{0.5}La_{0.5}CoO_3$ l'ATG montre une augmentation d'un facteur 4 de la quantité de protons incorporés, augmentation confirmée par la suite par SIMS. *A contrario*, la structure lacunaire qui incorpore l'eau très rapidement n'est pas affectée par une augmentation de la pression d'hydratation.

Des techniques de spectroscopie ont été mises en œuvre pour quantifier la quantité de protons incorporés dans les structures et tenter d'évaluer leurs coefficients de diffusion. Pour cela des hydratations en eau légère et en eau lourde ont été réalisées sur un composé de chacune des deux structures à savoir $Sr_{0.5}La_{0.5}CoO_3$ pour la structure pérovskite classique désordonnée et $NdBaCo_2O_5$, pour la structure lacunaire.

La mobilité de l'hydrogène et du deutérium a pu être établie pour les deux échantillons. Les coefficients de diffusion du deutérium dans les deux cobaltites sont relativement faibles ($1\text{-}2.10^{-15} cm^2.s^{-1}$) comparés à ceux de la littérature. Nous avons attribué ce résultat à un effet de saturation en deutérium de nos structures lié au mode d'incorporation choisi. Néanmoins, il semble que cette diffusion soit significativement plus élevée dans le cas du matériau à structure pérovskite lacunaire. Il est raisonnable de penser que cette tendance se confirmera voire s'accentuera avec l'hydrogène.

La microanalyse nucléaire en géométrie RBS a permis de remonter à la composition élémentaire de la surface des échantillons denses préalablement soumis à un traitement sous pression d'eau de 10 bars. Aucune évolution flagrante n'a pu être observée après chaque traitement thermique confirmant la stabilité des cobaltites après quelques heures d'hydratation sous forte pression. Néanmoins, les ATG de poudres hydratées dans les mêmes conditions montrent un début d'hydrolyse qu'il conviendra de limiter pour assurer la durabilité de ces matériaux en fonctionnement.

Les observations obtenues par analyse SIMS sur les échantillons hydratés en eau lourde ont été confirmées et approfondies par microanalyse ERDA sur échantillons hydratés en eau légère.

Le composé à structure pérovskite classique désordonnée $Sr_{0.5}La_{0.5}CoO_3$ incorpore vingt fois plus de protons lorsqu'il est hydraté sous pression par rapport à une hydratation à pression atmosphérique. En outre, après hydratation sous pression, la distribution de protons décroit de façon homogène dans la profondeur de

l'échantillon alors qu'après hydratation sous pression atmosphérique elle reste localisée en surface.

Le comportement du composé à structure pérovskite lacunaire $NdBaCo_2O_5$ n'est pas affecté par la pression d'eau lors du traitement d'hydratation. Dans les deux cas il incorpore autant de protons (deux fois moins que le composé précédent sous pression) mais la distribution des protons s'avère homogène en profondeur.

L'optimum de protons incorporés est atteint à 260℃ pendant 5h sous 10 bar de pression. Ainsi, la stœchiométrie en oxygène et en hydrogène à 260℃ permet de remonter aux formulations $Sr_{0.5}La_{0.5}CoO_{2.74}H_{0.09}$ et $NdBaCo_2O_{5.76}H_{0.1}$ (soit $Nd_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{2.88}H_{0.05}$ après normalisation du Z).

A ce stade de l'étude, par différentes approches expérimentales, nous avons validé la possibilité de former des défauts protoniques en proportion significative et nous avons montré leur mobilité. Ces deux propriétés permettent donc de penser que les cobaltites étudiées vont présenter une conductivité protonique et pourront délocaliser suffisamment les réactions de dissociation de l'eau. Le concept de matériau céramique conducteur mixte électronique / protonique a donc bien été établi.

Toutefois, pour finaliser ce travail nous avons tenté de mesurer directement la conductivité protonique des cobaltites sur une cellule électrochimique symétrique bloquant le passage des électrons. Ces mesures n'ont cependant pas été suffisamment reproductibles pour être concluantes.

L'optimisation de cellules symétriques anode//électrolyte//anode a été entreprise afin de valider l'utilisation des cobaltites comme matériaux d'anode à des températures inférieures à 600℃. Après optimisation de la température de frittage, de l'épaisseur des couches déposées et de leur porosité, les valeurs de résistances totales des cellules intégrant $PrBaCo_2O_5$ s'avèrent très prometteuses : 25 $\Omega.cm^2$ à 450℃ et 1,4 $\Omega.cm^2$ à 600℃.

Avec un matériau d'électrolyte meilleur conducteur protonique, et en utilisant une anode composite cobaltite / électrolyte, des progrès substantiels sont encore envisageables.

Annexes

ANNEXE 1 : Synthèse et caractérisations de $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_3$ 228
I Synthèse et caractérisations de BZY91 228
II.1 Synthèse.....228
II.2 Caractérisation morphologique 229
II.3 Etude l'incorporation des protons dans la structure de BZY91 230
II.4 Mise en forme d'électrolytes épais et denses 232
I.4.1 Le phénomène de frittage 232
I.4.2 Etude dilatométrique et densification de BZY91.....234
I.4.3 Optimisation de la densification de la poudre.....235
II Mesure de la conductivité ionique par spectroscopie d'impédance complexe238
II.1 Principe de la mesure de spectroscopie d'impédance complexe.....238
II.2 Caractérisation de BZY91.....241
III Bilan 247
IV Références bibliographiques.....247

ANNEXE 1 : Synthèse et caractérisations de $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_3$

I *Synthèse et caractérisations de BZY91*

II.1 Synthèse

Ce composé réfractaire possède une température de frittage élevée de l'ordre de 1750℃ [1]. Afin d'abaisser au maximum cette tem pérature, l'utilisation d'une voie de synthèse liquide a été préférée afin d'obtenir une taille de particules la plus faible possible permettant d'augmenter la réactivité du composé formé donc de favoriser son frittage.

La synthèse de $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_3$ (BZY91) a donc été effectuée par voie liquide de type : *Nitrate Polyacrilamide Gel* (NPG). Cette méthode de synthèse consiste à peser dans les proportions stœchiométriques les précurseurs choisis : $ZrO(NO_3)_2$ (Aldrich 99.5%), $BaCO_3$ (Alfa Aesar 99.5%) et $Y(NO_3)_3$ (Alfa Aesar 99.9%). Ces précurseurs sont ensuite dissous séparément dans une solution d'eau désionisée en présence d'acide nitrique. Les solutions cationiques obtenues sont, par la suite, mélangées ensembles en présence d'acide citrique (complexant) afin d'éviter tout problème de précipitation (ratio [acide/cation] = 3:1). Après réduction du volume de la solution par chauffage à 150℃, un mélange composé d'un monomère : acide acrylique anhydre (Fluka 99%) et d'un réticulant : le N,N'-methylenediacrylamide (Fluka 99%) est ajouté à la solution cationique portée à 200℃. L'ajout de 0,05 ml de péroxyde d'hydrogène (Alfa Aesar) permet d'initialiser la polymérisation et l'obtention d'un gel. Ce dernier est chauffé au moyen d'un four à micro-ondes jusqu'à l'obtention d'un xérogel qui est ensuite broyé manuellement dans un mortier et délianté à 750℃ pendant 1h afin d'éliminer les résidus organiques.

La poudre ainsi formée est ensuite traitée à 900℃ pendant 3h afin d'initier les réactions. En l'état, cette température ne permet pas d'obtenir la phase souhaitée pure. Néanmoins, le composé intermédiaire obtenu possède les caractéristiques chimiques et morphologiques nécessaires à l'étape de mise en forme présentée par la suite. De plus, afin de vérifier la possible obtention de la phase recherchée à haute température, une petite partie de cette poudre a subi un traitement thermique sous air de 10h à 1200℃ selon le cycle suivant :

$$20°C \xrightarrow{300°C/h} 1200/10h \xrightarrow{300°C/h} 20°C$$

A l'issue de ce traitement thermique, la poudre obtenue a été analysée par DRX et sa structure affinée selon la méthode Rietveld. Le résultat de l'affinement est présenté Figure 1.

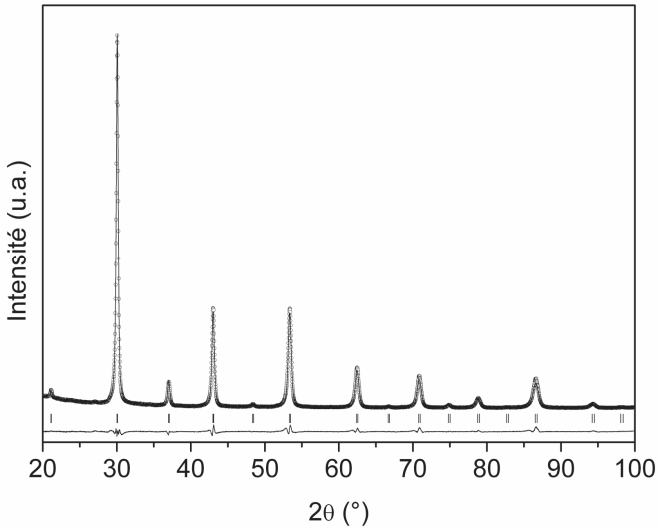


Figure 1 : résultat de l'affinement selon la méthode Rietveld du diffractogramme de DRX sur poudre de BZY91 selon le groupe d'espace Pm-3m après synthèse NPG et traitement à 1200℃/10h sous air.

Le composé obtenu est pur et cristallise selon la structure cubique Pm-3m de paramètre de maille a = 4,2056(7) Å (R_{Bragg} = 4.33% et χ^2 = 1.52) en conformité avec la littérature [2]. La densité théorique de BZY91 a été calculée et trouvée égale à 6,18.

II.2 Caractérisation morphologique

L'analyse par microscopie électronique à balayage de la poudre traitée à 900℃ (Figure 2) permet d'apprécier la morphologie et la taille des particules formées. Leur taille moyenne avoisine 20 µm. Certaines de ces particules forment des agglomérats de plus grosse taille pouvant aller jusqu'à 100 µm.

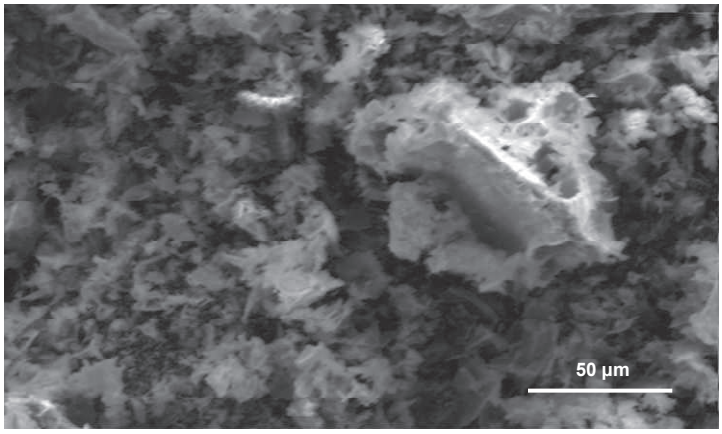


Figure 2 : micrographie MEB en mode électrons secondaires de la poudre de BZY91 après synthèse NPG et traitement à 900℃.

La mesure de la taille des particules par granulométrie laser (Figure 3) met en évidence une répartition bimodale de la taille des particules (0,3 et 100 µm). Le pic de la population des particules de gros diamètre n'est pas symétrique signe que cette dernière n'est pas centrée sur 100 µm mais qu'il s'agit plus probablement d'une répartition disperse.

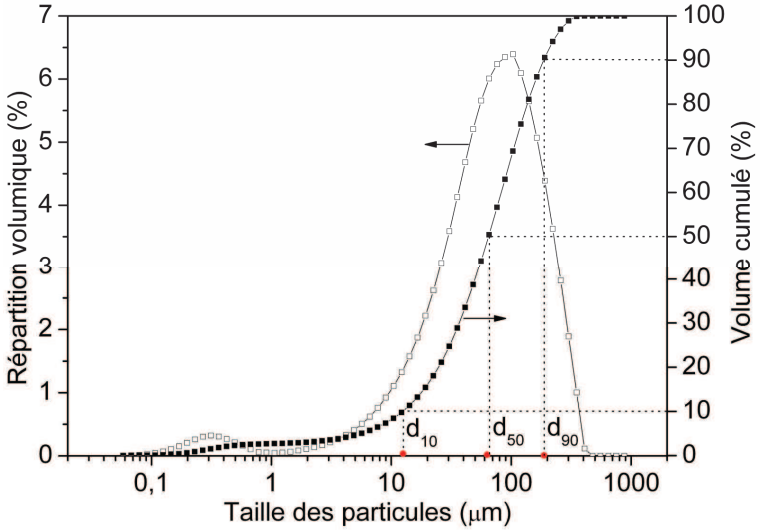


Figure 3 : distribution de taille des particules en fréquence et en volume cumulé croissant d'une poudre de BZY91 préparée par voie NPG.

Les indices granulométriques relatifs à BZY91 après traitement à 900℃ sont rassemblés dans le Tableau 1.

Tableau 1 : valeur des indices granulométriques de BZY91 pour différents pourcentages volumiques.

Indice	d_{10}	d_{50}	d_{90}
Taille (µm)	12,6	66,5	187,8

Cette dernière analyse montre que la taille des particules obtenue n'est pas aussi faible que ce qu'il est possible d'atteindre par ce type de synthèse par voie liquide. La surface spécifique a également été mesurée et trouvée égale à 5,3 $m^2.g^{-1}$.

II.3 Etude l'incorporation des protons dans la structure de BZY91

L'utilisation de BZY91 en tant qu'électrolyte à conduction protonique ne serait pas envisageable si ce composé n'incorporait pas de protons mobiles dans sa structure. Avant de pouvoir déterminer le comportement d'un composé vis-à-vis de l'eau, il est nécessaire de comprendre son comportement sous atmosphère exempte

d'eau. Pour cela, deux séries de mesures ATG ont été réalisées. La première sous air sec (< 0,5 ppm d'eau), et la seconde sous air humidifié (p_{H2O} ≈ 0,2 atm) selon le cycle thermique suivant :

$$20°C \xrightarrow{1°C/min} 800°C/10\,min \xrightarrow{1°C/min} 20°C$$

Le cycle sous air sec permet de comprendre et d'analyser le comportement du matériau et l'évolution de son taux d'oxygène avec la température. L'incorporation d'eau dans le système mettant en évidence l'hydratation de BZY91. La comparaison des cycles est exposée sur la Figure 4.

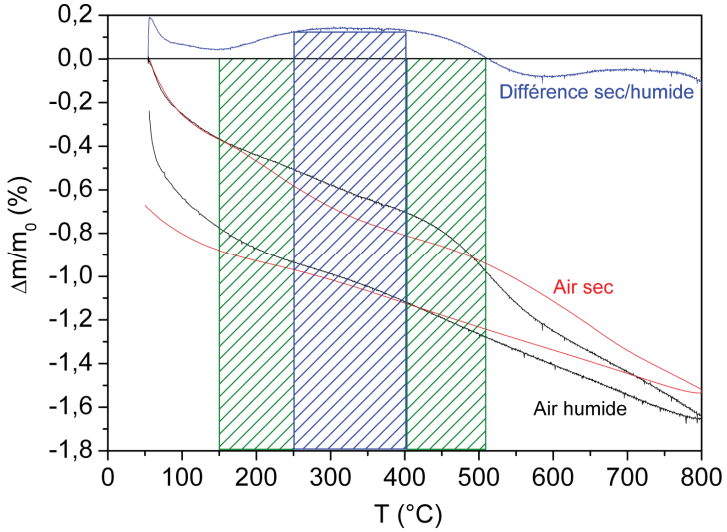


Figure 4 : analyses thermogravimétriques de BZY91 à l'état pulvérulent sous air sec (rouge), air humidifié à 20% (noir). La différence de masse due à l'incorporation d'eau dans le système est présentée en bleu.

La soustraction des deux courbes, en bleu sur la Figure 4, met en évidence une prise de masse à partir de 150℃. Cette différence s'accroit jusqu'à 325℃ puis décroit à partir de 400℃. Cette augmentation de masse est due à une incorporation des protons dans la structure suivie d'une déshydratation du composé. Il est difficile de déterminer jusqu'à quelle température les protons sont encore présents dans la structure du composé avec cette expérience. Néanmoins, au regard de ces courbes, un domaine de température de prise maximale de proton par la structure est défini dans la gamme 250 – 400℃ (rayée bleu sur la Figure 4). Ce sera cette gamme de températures qu'il faudra, en théorie, viser pour l'utilisation de BZY91 en tant qu'électrolyte pour que sa conductivité protonique soit la plus élevée possible (maximum de porteurs de charge). La gamme de températures 400 - 500℃ reste néanmoins envisageable dans le cas où la diminution de la température provoquerait

une trop grande résistivité ionique liée aux faibles cinétiques d'incorporation et de diffusion des porteurs de charge.

II.4 Mise en forme d'électrolytes épais et denses

Afin d'assurer l'imperméabilité aux gaz entre le compartiment anodique et le compartiment cathodique, un électrolyte doit être dense (> 92%). Pour cela, le matériau doit être consolidé thermiquement. Cette étape s'appelle le frittage. La compacité finale est tributaire de plusieurs paramètres comme la compacité initiale de la poudre liée à la pression de mise en forme lors du pressage uniaxial mais également à la morphologie de la poudre (forme et nature des particules la constituant, surface spécifique, …).

I.4.1 Le phénomène de frittage

Il est nécessaire dans un premier temps d'expliquer le phénomène de frittage responsable de la densification de poudres initialement compactée ou déposées sur un substrat.

Le frittage d'une céramique est l'étape déterminante pour ses propriétés finales. Il fait intervenir différents phénomènes de diffusion, de décomposition, de recristallisation, d'évaporation ou de condensation. Pour atteindre un taux de densification élevé, le matériau évolue de manière à diminuer son enthalpie libre qui peut avoir par exemple comme origine de fortes énergies de surface, dans le cas d'un matériau à très fine granulométrie, ou de fortes énergies internes liées à la présence de défauts ou de phases amorphes. Une définition rigoureuse et exhaustive du frittage est donnée par G. Cizeron de l'Institut de céramique française [3]:

« […] le frittage est un processus faisant évoluer par traitement thermique, un système constitué de particules individuelles (ou un aggloméré poreux), en l'absence de pression externe exercée ou sous l'effet d'une telle pression, de sorte qu'au moins certaines des propriétés du système (sinon toutes) soient modifiées dans le sens d'une réduction de l'énergie libre globale du système. Parallèlement, cette évolution entraîne une diminution importante (sinon complète) de la porosité initiale. Enfin, le processus suppose qu'au moins une phase solide existe constamment pendant tout le traitement thermique, de façon à conserver une certaine stabilité de forme et de dimension au système considéré. »

Cette définition peut se résumer ainsi : le frittage est la consolidation thermique et/ou mécanique d'un matériau pulvérulent sans fusion d'au moins l'un des constituants dans le but de minimiser l'énergie du système.

L'évolution du frittage d'un matériau est généralement suivie par l'étude de la variation de l'épaisseur d'une pastille en fonction de la température par dilatométrie. Lorsqu'il n'y a ni fusion, ni réaction des constituants au sein de la pastille, on parle de frittage monophasé (phase initiale = phase finale). Dans le cas où une modification de la phase initiale se produit en simultané avec la consolidation de la pastille, on parle de frittage réactif. Avec l'utilisation d'une poudre de BZY91 traité à 900℃, c'est ce dernier type de frittage réactif ou frittage-réaction qui est sollicité ici. En effet, la formation du composé monophasé BZY91 a lieu au cours du frittage. De plus, toujours dans le cadre de cette étude, l'intégralité des constituants des poudres à fritter reste à l'état solide. Celui-ci est dit « frittage en phase solide ».

Les étapes du frittage sont au nombre de trois :

Le stade initial où les particules restent distinctes mais se lient entre elles. Le cou qui les relie croît, formant les joints de grains. Durant cette étape aucun retrait n'est observé par dilatométrie.

Le stade intermédiaire qui est caractérisé par un réseau tridimensionnel de particules soudées et de pores ouverts qui vont, avec la température s'éliminer par des phénomènes de diffusion de matière. Il se termine dès lors que les canaux poreux qui parcouraient la structure se fragmentent en îlots isolés les uns des autres pour ne former qu'une porosité fermée. Classiquement, cette étape permet d'atteindre des densités relatives de l'ordre de 93-95%. A ce stade quatre paramètres importants influencent la densité finale de l'échantillon : la température maximale, le temps de palier à cette température, la granulométrie de la poudre initiale ainsi que l'atmosphère.

- Le stade final où la structure se compose de particules plus ou moins polyédriques soudées et où la porosité fermée est éliminée. Cette étape se termine lorsqu'aucune croissance cristalline ni évolution de la porosité n'est plus observée. Seule une évolution des paramètres de maille en fonction de la température pourra être mesurée, appelé coefficient d'expansion thermique du matériau (TEC pour *Thermal Expansion Coefficient* en langue anglaise). Une porosité fermée résiduelle peut être observée.

I.4.2 Etude dilatométrique et densification de BZY91

Afin de suivre le comportement en température de BZY91 préparé à 900℃, la poudre issue de la synthèse par voie NPG est pressée sous forme de pastilles à 300 MPa à l'aide d'une presse hydraulique uniaxiale. Cette compaction permet d'obtenir une compacité à cru d'environ 60%. Sur ces pastilles, des mesures de dilatométrie ont été conduites sous air à l'aide d'un dilatomètre SETARAM de type Evolution et ce, de la température ambiante à 1550℃ (limitation de l'a ppareillage) avec une rampe de 5 $K.min^{-1}$ et un palier de dix minutes. La Figure 5 présente l'évolution de l'épaisseur d'une pastille de BZY91, mesurée et corrigée de la dilatation thermique. La courbe corrigée permet de suivre uniquement le frittage sans que les valeurs soient faussées par la dilatation thermique du composé.

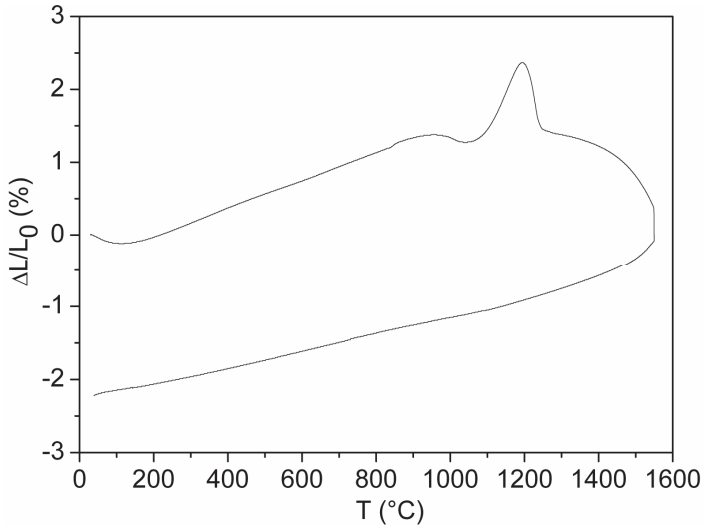


Figure 5 : évolutions thermiques de la dilatation thermique et non corrigée de l'épaisseur d'une pastille de BZY91 issu de la synthèse NPG traitée à 900℃.

Lors de la montée en température, la dilatation thermique des gains est mise en évidence jusqu'à 1000℃ [4]. Un faible retrait e st ensuite observé dû à un début de frittage. Comme montré sur la micrographie MEB de la Figure 2, la poudre est constituée de particules agglomérées qui commencent à se souder entre elles formant des agrégats et provoquant ainsi ce premier retrait. Il résulte de cette première étape une diminution de la porosité préalablement contenue dans ces agglomérats. S'en suit une brusque dilatation aux alentours de 1200℃. L'a ugmentation d'épaisseur observée peut être du à la dilatation thermique des agrégats présente depuis le début du frittage mais compensée, jusqu'alors, par la forte porosité des agglomérats. Les agglomérats durs préfittés ont ensuite fritté entre eux expliquant ainsi le deuxième retrait au-delà de 1200℃. Il se peut également que des phases intermédiaires ou

allotropiques à BZY91 se forment ou qu'il se produise des transitions de phases accompagnées d'une variation de volume importante. Il serait nécessaire de réaliser une analyse de diffraction des rayons X en température pour confirmer cela. Au final, un retrait total d'environ 2% est observé. Il est évident qu'un tel retrait est insuffisant pour densifier complètement le matériau. La densité finale de la pastille n'excède pas 73% de la densité théorique.

A l'issue de ce traitement, il est possible de constater que la pastille n'a pas atteint la densité visée pour être utilisée comme électrolyte comme le montre la forte proportion de porosité sur la surface de la pastille observée par imagerie MEB (Figure 6).

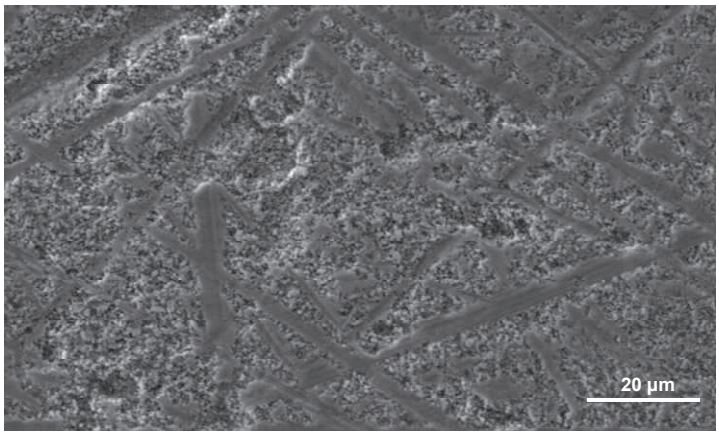


Figure 6 : micrographie MEB en mode électrons secondaires de la surface d'une pastille après mesure de dilatométrie sur une pastille de BZY91 brut de synthèse.

A ce niveau de l'étude, Il apparaît nécessaire qu'une optimisation du frittage de la poudre soit effectuée pour pouvoir obtenir un électrolyte suffisamment dense. Plusieurs solutions sont envisageables : il est possible soit d'augmenter le temps du palier (solution couteuse en énergie pouvant entrainer une coalescence des grains et ayant un faible impact sur la porosité fermée), soit de modifier la morphologie (granulométrie et forme) de la poudre de départ [5]. Cette seconde solution a été préférée ici.

I.4.3 Optimisation de la densification de la poudre

N'étant pas le sujet de cette étude, l'optimisation de la microstructure de la poudre initiale a été effectuée par AREVA. Cette étape de mise en forme appliquée à la poudre brute de synthèse est appelée « formulation ». Le but de la formulation d'une poudre céramique est d'optimiser ses caractéristiques morphologiques afin d'améliorer l'organisation de la poudre dans le moule et ainsi son compactage mais

aussi d'augmenter sa réactivité. Les méthodes les plus couramment employées sont le broyage, l'atomisation et l'ajout de fondants (polymères, verres ou oxydes). Les paramètres de cette formulation ne seront pas divulgués par soucis de confidentialité. Cependant, à l'issue de cette étape, la surface spécifique de la poudre formulée a considérablement été augmentée pour atteindre une valeur de 15,90 $m^2.g^{-1}$. L'analyse de la répartition de tailles des particules par granulométrie laser (Figure 7) montre que la population de petites particules (pic centré sur 0,3 µm) a augmenté par rapport à la poudre non formulée. La population de particules de taille plus élevée est centrée sur 10 µm (réduction d'un facteur 10 par rapport à la poudre brute de synthèse).

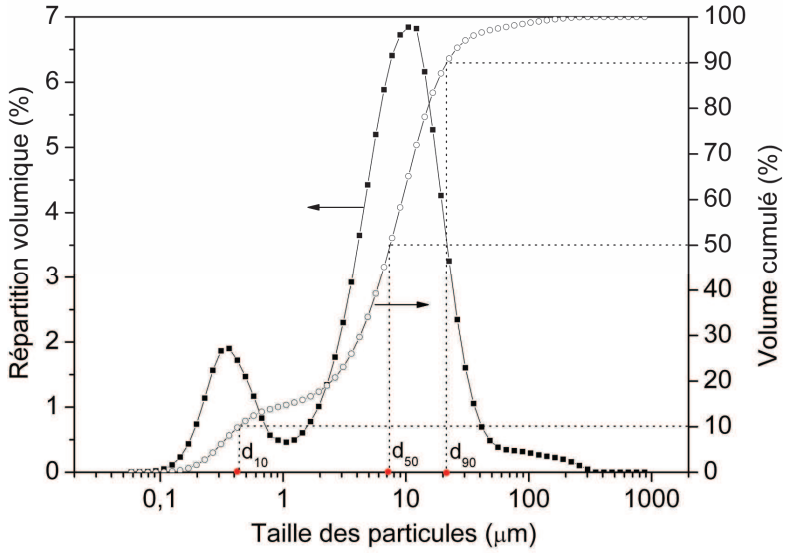


Figure 7 : distribution de taille des particules en fréquence et en volume cumulé croissant d'une poudre de BZY91 formulée.

Les indices granulométriques caractéristiques des particules de la poudre formulée mettent clairement en évidence cette réduction de taille des particules (Tableau 2).

Tableau 2 : valeur des indices granulométriques de BZY91 formulé pour différents pourcentages volumiques.

	d_{10}	d_{50}	d_{90}
Taille (µm)	0,4	7,3	21,3

La micrographie MEB de la Figure 8 montre qu'après formulation, les particules ont une forme sphérique typique d'une atomisation de la poudre. Cette morphologie permettra d'améliorer l'empilement de la poudre dans le moule. De plus, l'écrasement

aisé de ces sphères permet encore d'augmenter la densité à crue de la pastille et par voie de fait la compacité finale de cette dernière.

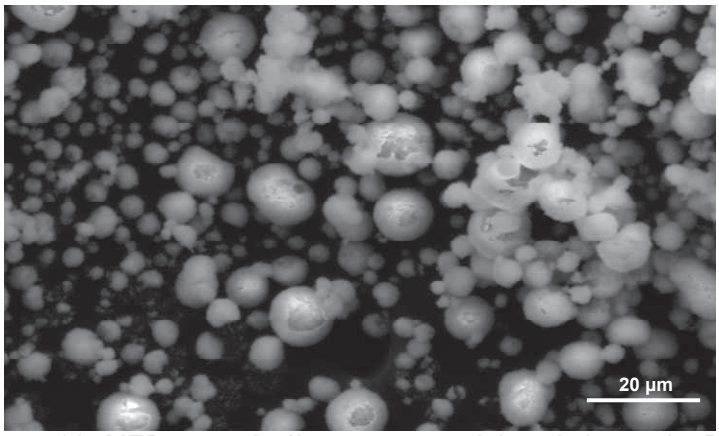


Figure 8 : micrographie MEB en mode électrons secondaires de la poudre BZY91 formulée.

L'influence de la formulation de la poudre sur le frittage a été vérifiée par dilatométrie. Pour ce faire, une nouvelle mesure de dilatométrie selon un cycle thermique identique au précédent a été réalisée sur une pastille pressée à 300 MPa. Une nette augmentation du retrait est mise en évidence sur la courbe de la Figure 9 (retrait d'environ 14,5%). Le TEC mesuré lors de la redescente en température est de 13.10^{-6} K^{-1} en accord avec la littérature (11.10^{-6} K^{-1} [6]).

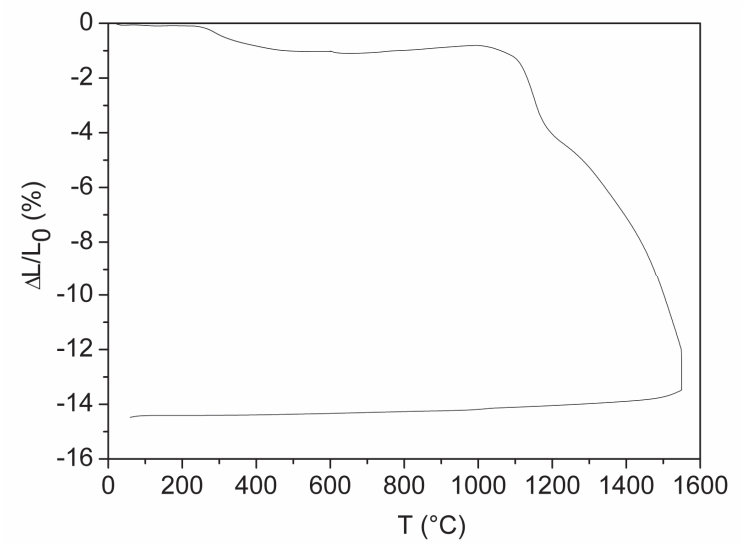


Figure 9 : évolution thermique, corrigée de la contribution liée à la dilatation thermique, de l'épaisseur d'une pastille de BZY91 formulée.

Comme observé sur la Figure 9, aucun palier n'est atteint, le frittage de la poudre formulée n'est pas terminé à 1450℃. L'optim isation du cycle thermique réalisé par AREVA a permis d'obtenir une compacité de 97% après un frittage à 1650℃ de

pastilles compactées à 300 MPa. La micrographie MEB de la Figure 10 confirme la forte densité de la pastille et sa faible porosité fermée résultante. L'utilisation de BZY91 comme matériau d'électrolyte peut ainsi être envisagée.

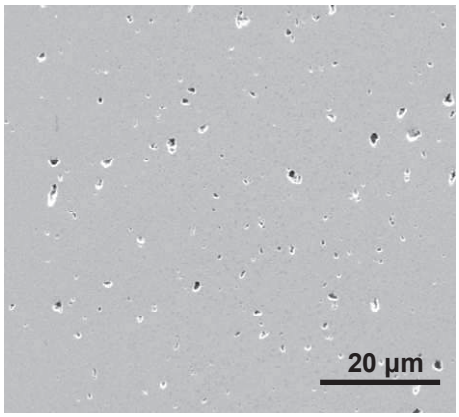


Figure 10 : micrographie MEB en mode électrons secondaires de la surface polie d'une pastille de BZY91 présentant 97% de compacité.

II *Mesure de la conductivité ionique par spectroscopie d'impédance complexe*

Une propriété importante pour un matériau d'électrolyte est l'évolution de sa conductivité ionique avec la température. Plusieurs paramètres contribuent à faire varier la conductivité extrinsèque d'un échantillon. La taille des grains (et par conséquent le nombre de joints de grains), la porosité, l'épaisseur et bien sur la composition de l'échantillon. Afin de bénéficier d'une conductivité ionique la plus représentative de la conductivité intrinsèque du matériau, la compacité de l'échantillon doit être supérieure à 90% afin de pouvoir s'affranchir au maximum des contributions résistives liées à la porosité. L'intérêt de l'étude du frittage de BZY91 prend donc ici toute son importance.

II.1 Principe de la mesure de spectroscopie d'impédance complexe

La spectroscopie d'impédance complexe mesure la réponse électrique d'un système électrochimique soumis à une tension alternative de fréquence variable et d'amplitude constante, autour d'un point de fonctionnement stationnaire. Pour la mesure, l'échantillon peut être n'importe quelle cellule électrochimique constituée d'un matériau solide (ou liquide) entre deux électrodes collectrices de courant.

L'impédance électrique Z(ω) d'un échantillon est le rapport tension sinusoïdale appliquée $U = U_0 \exp(i\omega t)$ sur le courant résultant $I = I_0 \exp(i\omega t + \Phi)$ [7] ; ω (=2πf) est la pulsation (rad.s^{-1}), t le temps (s) et Φ le déphasage entre la tension appliquée et le

courant induit (°). Z(ω) est un nombre complexe qu'il est possible de représenter en coordonnées cartésiennes selon l'équation :

$$Z(\omega) = \mathrm{Re}(Z) + i\,\mathrm{Im}(Z) = Z' + iZ''$$

En général, la réponse électrique d'un l'échantillon à la perturbation appliquée peut être soit représentée dans le plan de Nyquist (-Z''=f(Z'))soit dans le plan de Bode (-Z''=f(logf)).

Lorsqu'un matériau est soumis à un champ électrique, le déplacement des charges entraîne la formation de dipôles électriques : c'est le phénomène de polarisation. En faisant varier la fréquence du signal alternatif il se produit un déphasage (θ) entre l'orientation des dipôles et le basculement du champ électrique. L'entrée en résonnance entre les espèces qui migrent dans le milieu avec le champ appliqué se nomme fréquence de relaxation caractéristique (notée f_0) du phénomène de polarisation mis en jeu. Ainsi, la spectroscopie d'impédance complexe permet de distinguer différentes contributions résistives et capacitives en fonction de leur fréquence de relaxation (Figure 11).

Un matériau céramique est constitué d'une multitude de grains séparés par des joints de grains en présence de porosité. La porosité et les joints de grains présente un comportement plutôt résistif et les grains, un comportement capacitif.

Le comportement électrique de cellules électrochimiques (électrolyte + électrodes) peut être assimilé à une association en série de circuits électriques équivalents composés d'une résistance et d'un CPE (pour *Constant Phase Element* en langue anglaise).

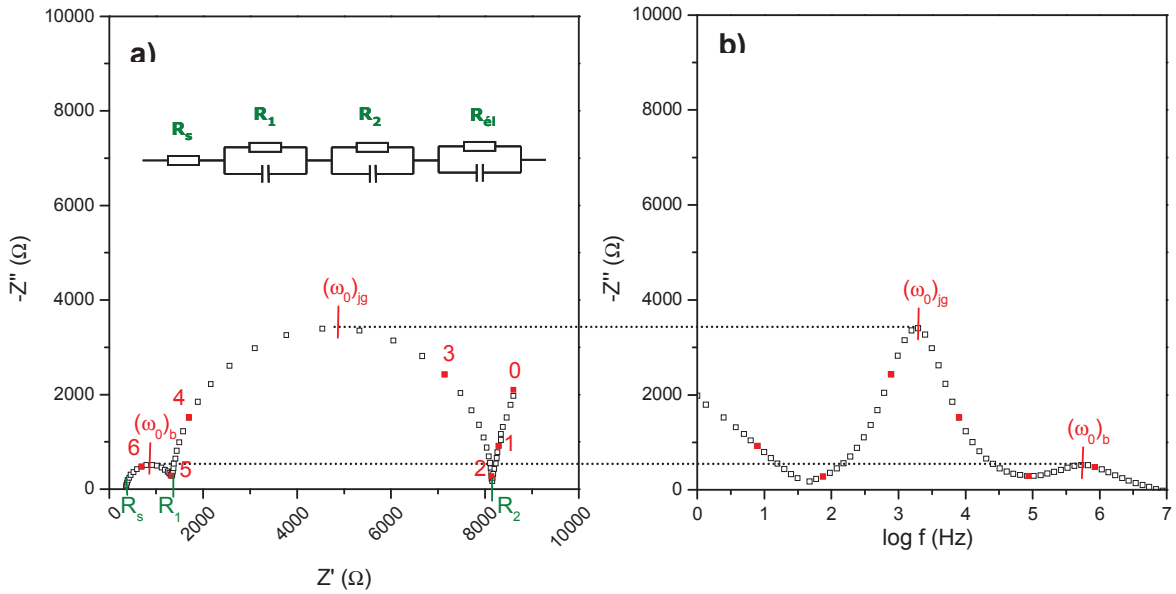


Figure 11 : spectres d'impédance complexe dans le plan de Nyquist (a) et de Bode (b), simulant la réponse électrique d'une céramique conductrice ionique entourée par deux électrodes. Le circuit équivalent est représenté sur le diagramme de Niquist.

Dans le cadre de l'étude d'un matériau céramique conducteur ionique (électrolyte) entouré de deux électrodes (ici du platine), un premier arc de cercle à haute fréquence est attribué aux contributions des grains (ou *bulk* ; R_1-R_S). Un second arc de cercle aux fréquences intermédiaires est caractéristique des contributions inter-granulaires (joints de grain et porosité ; R_2-R_1). Enfin, à basse fréquence la contribution des électrodes apparait (sous forme d'un pic dans le cas du platine : > R_2).

Dans la réalité, ces phénomènes ne se différentient pas toujours aussi facilement. Il est possible qu'un arc de cercle englobe plusieurs phénomènes. Afin d'étudier les domaines de fréquences caractéristiques de chaque contribution, une série de mesures a été entreprise.

Les mesures de conductivité en température ont été effectuées à l'aide d'un système constitué d'un four, d'un support d'échantillons permettant de mesurer la conductivité en configuration faux 4 points (contribution résistive uniquement liée aux contacts indépendamment des fils) et d'un analyseur de réponse en fréquence de type Solartron 1260. Les spectres d'impédance ont été enregistrés dans un domaine de fréquences allant de 2 MHz à 0,1 Hz (10 points par décade) et avec une amplitude du signal de 300 mV. Les mesures ont été réalisées entre 200 et 600℃ tous les 50℃ sous air humide (p_{H2O} = 0,03 atm), sur un électrolyte préalablement hydraté à 300℃

sous 10 bar d'eau pendant 5h dans un autoclave afin de réduire les temps d'hydratation parfois importants.

II.2 Caractérisation de BZY91

Les mesures de conductivité ionique par la méthode des impédance complexe réalisées sur des pastilles de BZY91 denses. Afin de limiter la contribution résistive due au collectage des électrons de surface, une couche collectrice de platine est déposée par sérigraphie sur chaque face des électrolytes à tester. Ces dépôts sont ensuite traités thermiquement à 1015℃ pendant 20 m inutes afin d'évacuer les solvants présent dans l'encre et de permettre la formation et l'accroche d'une couche de platine sur la surface (Figure 12).

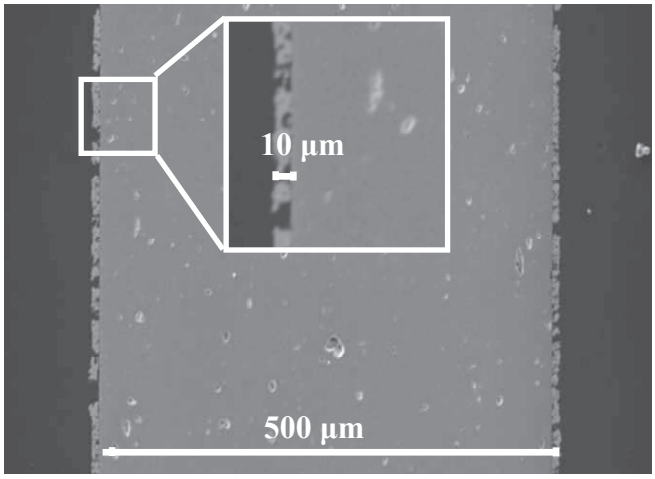


Figure 12 : micrographie MEB en mode électrons secondaires d'une pastille dense de BZY91 dont les faces sont recouvertes de Pt déposé par sérigraphie.

Pour caractériser la conductivité ionique d'un électrolyte, il est tout d'abord nécessaire de différentier les contributions liées au matériau d'électrolyte et celles liées aux électrodes de platine.

A partir des diagrammes d'impédance, la mesure de la résistance de chaque phénomène peut être effectuée et ainsi de remonter à la conductivité totale d'un échantillon par la relation :

$$\sigma_t = \frac{e}{R_t \times S}$$

où e est l'épaisseur de l'échantillon (cm), S sa surface (cm^2) et R_t sa résistance totale (Ω). En diminuant l'épaisseur de l'échantillon sans modifier celle des électrodes, il est possible de déterminer la contribution uniquement liée au matériau d'électrolyte (la

surface restant identique). Ainsi, une première mesure sur un échantillon de 500 µm a été effectuée. Par la suite, ce même échantillon a subit un polissage jusqu'à atteindre une épaisseur de 300 µm et a ensuite été testé dans les mêmes conditions (Figure 13).

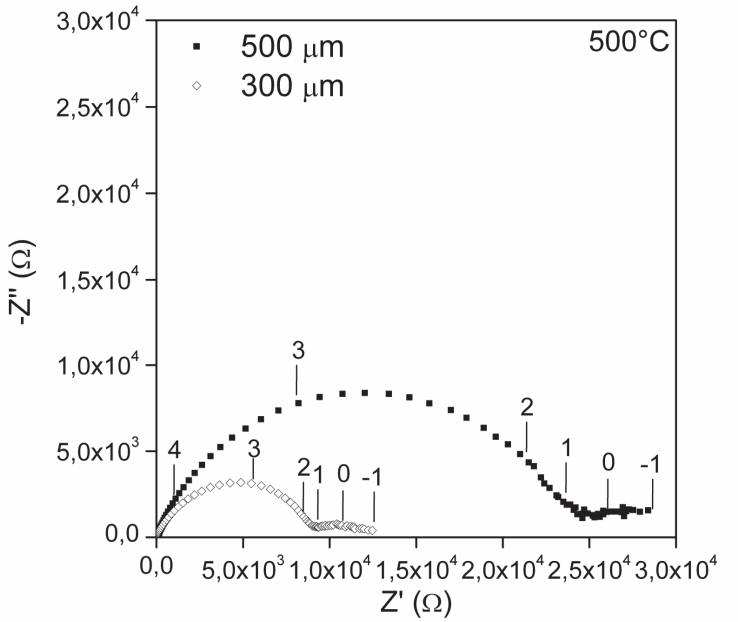


Figure 13 : évolution en fonction de l'épaisseur de l'électrolyte BZY91 des diagrammes d'impédance complexe dans le plan de Nyquist avec des électrodes de platines déposées par sérigraphie sur chaque face. Les décades de fréquences sont représentées sur la courbe.

Seul le premier arc de cercle compris entre 10^6 et 10 Hz voit son diamètre diminuer avec l'épaisseur de l'électrolyte. Cet arc de cercle correspond donc, en partie, à la contribution du matériau d'électrolyte. Néanmoins, rien ne permet d'affirmer à ce stade qu'aucune contribution des électrodes n'est confondue dans ce même arc de cercle. Le second demi-cercle semble être insensible à cette variation d'épaisseur et est attribué aux électrodes de platine.

En théorie, les contributions des grains et des joints de grains se différencient par la présence de deux arcs de cercles. L'arc de cercle caractéristique de la conductivité intrinsèque de BZY91 n'est observable qu'à basse température [8,9,10,11,12]. En effet, cet arc de cercle disparait au-delà de 400℃ en raison de la conductivité ionique liée aux grains de BZY91 qui devient trop élevée pour pouvoir être observée. L'arc de cercle devient un point et la valeur de la résistance du bulk est comprise dans la résistance de série R_S qui devient majoritairement due à cette dernière.

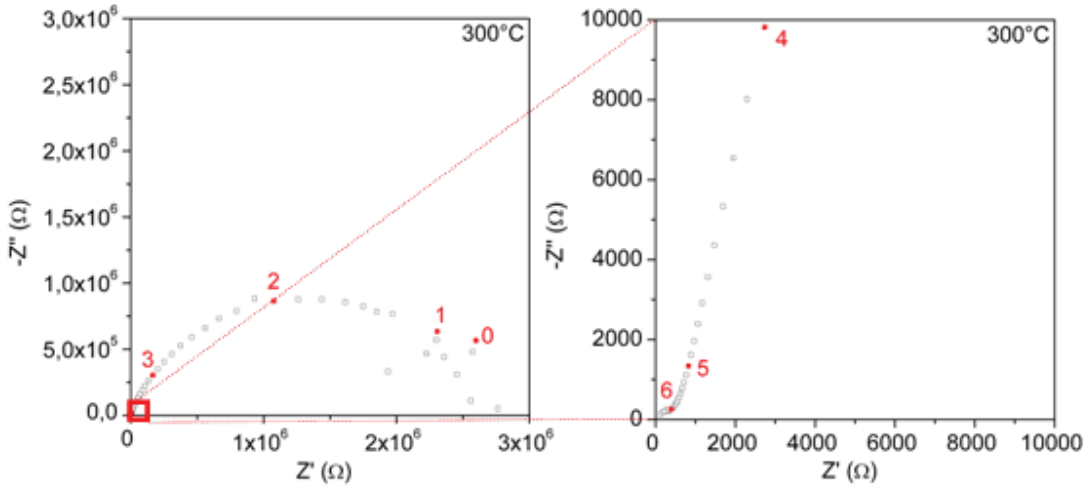


Figure 14 : diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist du composé BZY91 à 300℃. Les décades de fréquences sont représentées sur la courbe.

La contribution résistive des grains à plus haute température (~ 450℃) est complètement masquée par celle des joints de grains comme le montrent les travaux effectués par H. J. Park *et al.* [13]. Comme l'ont expliqué P. Babilo et S.M. Haile [14], l'accumulation d'impuretés aux joints de grains peut être la cause de ce phénomène pour le matériau BZY91.

Les contributions des joints de grains et des électrodes ne se différentient pas. E. Gourba *et al.* ont montré que l'amplitude du signal appliqué va influer sur les phénomènes ioniques des céramiques mais pas sur les contribution électroniques présentent dans les électrodes [15]. L'amplitude imposée permet aux ions de franchir plus ou moins facilement des puits de potentiel. Ainsi, seuls les électrons (les plus mobiles) sont influencés par un changement d'amplitude et donc toute contribution qui évolue avec le changement d'amplitude est liée à une contribution des électrodes. Dans l'optique d'identifier clairement la provenance du second arc de cercle, aux moyennes fréquences, un électrolyte a été testé selon trois amplitudes différentes. Les résultats sont exposés sur la Figure 15.

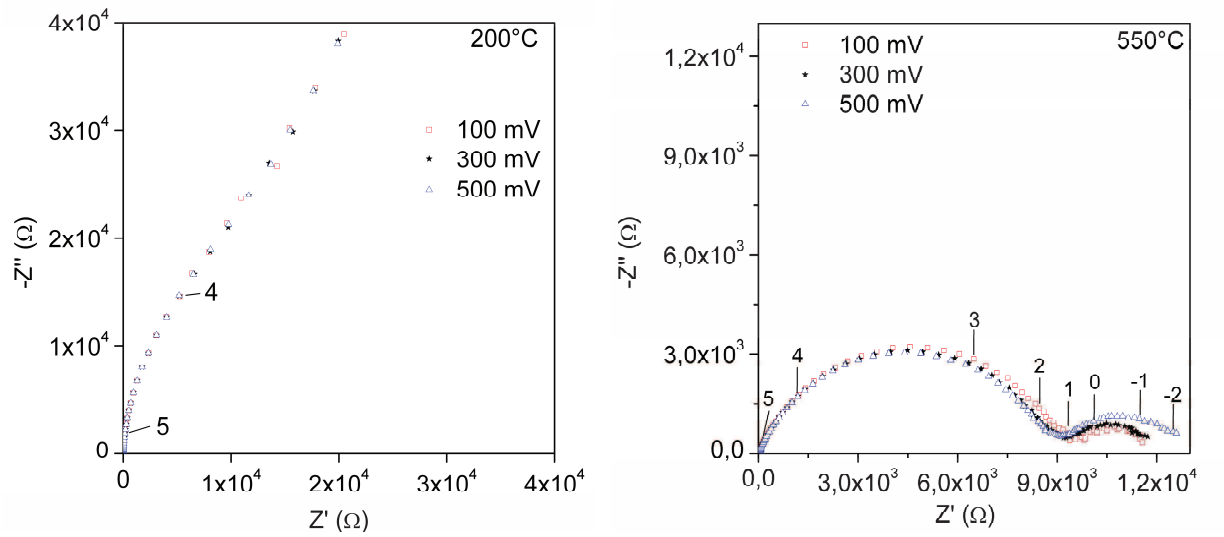


Figure 15 : évolution des diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist du composé BZY91 en fonction de l'amplitude du signal à 200℃ et 550℃. Les décades de fréquences sont représentées sur la courbe.

A basse température, la contribution liée aux grains (hautes fréquences) n'évolue pas en fonction de l'amplitude du signal. Le second arc de cercle (moyennes fréquences) est mieux défini à plus haute température. En faisant varier l'amplitude du signal, il est possible de remarquer que, jusqu'à une fréquence de 10^4 Hz, les trois courbes ne peuvent pas se différencier. Au-delà, plus l'amplitude va être importante, moins résistive sera la contribution. Il est donc clair que le second arc de cercle n'est pas seulement dû à la contribution des joints de grains de l'électrolyte et qu'une partie de la résistivité mesurée provient également des électrodes de platine.

A partir de ces mesures, il a été possible de déterminer les domaines de fréquences caractéristiques de chaque phénomène. A basse température, un premier arc de cercle apparait, attribué à la résistivité intrinsèque au matériau BZY91. L'élévation de la température augmente la conductivité liée au transport dans les grains du matériau jusqu'à ce que cette dernière devienne trop élevée pour pouvoir être observée (~ 400℃). Après cette température el le n'est plus que mesurable en considérant sa contribution comme majoritaire dans la résistance de série.

Le domaine de fréquences caractéristiques aux joints de grains est la contribution résistive la plus importante de BZY91 comme confirmé par Snijkers *et al.* [9]. Néanmoins, il n'a pas été possible de la différencier de celle des électrodes.

Les valeurs de conductivité intrinsèque (Tableau 3 : valeurs de conductivité intrinsèque de l'électrolyte calculées dans la plage de températures 200-600℃ sous air humide (pH2O = 0,03 atm) préalablement hydraté sous 10 bar pendant 5h.

) sont en accord avec la littérature ($\sigma_{ionique} \approx 3.10^{-4}$ S.cm^{-1} à 350℃ [9]). La conductivité extrinsèque (liée à la microstructure) n'a pas pu être différenciée de celle des électrodes. Néanmoins, l'étude a montré que le caractère très résistif de BZY91 est principalement lié à la contribution des joints de grains (jg).

T (℃)	$\sigma_{ionique}$ grains (S.cm^{-1})
200	$2,80.10^{-6}$
250	$3,70.10^{-6}$
300	$9,33.10^{-6}$
350	$6,53.10^{-5}$
400	$3,33.10^{-4}$
450	$8,50.10^{-4}$
500	$1,53.10^{-3}$
550	$2,55.10^{-3}$
600	$2,83.10^{-3}$

Tableau 3 : valeurs de conductivité intrinsèque de l'électrolyte calculées dans la plage de températures 200-600℃ sous air humide (p_{H2O} = 0,03 atm) préalablement hydraté sous 10 bar pendant 5h.

En rapportant ces valeurs sur un graphique de la forme log(σ)=1000/T (Figure 16), une évolution non linéaire de la conductivité ionique intrinsèque est mise en évidence. Bien qu'une augmentation continue soit observée avec la température, un changement de pente apparaît entre 300 et 400℃. Ce tte transition est corrélable avec les domaines de prédominances de la conductivité protonique (basse température) et anionique (haute température). La température associée à cette variation de pente correspond approximativement à la température du début de déshydratation du composé BZY91 observée sur la Figure 4.

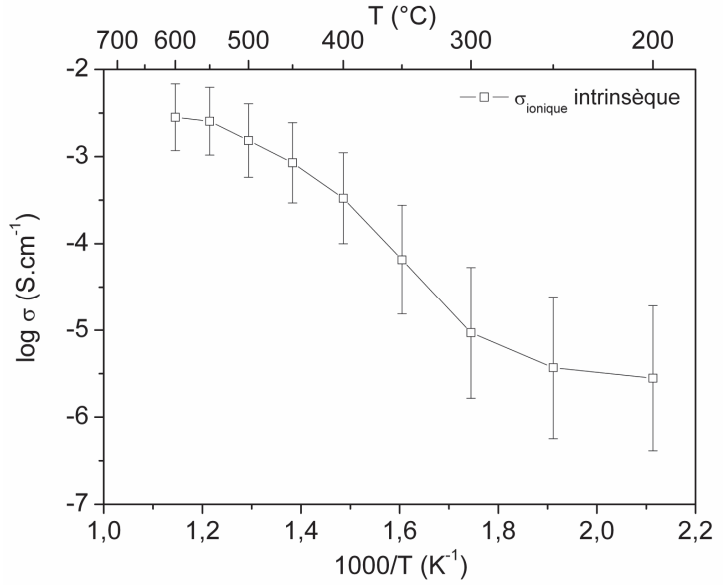


Figure 16 : évolution en température de la conductivité totale sous air humide du composé BZY91 préalablement hydraté sous 10 bar de pression.

Les valeurs de conductivité ionique calculées pour le matériau BZY91 ont été comparées à la littérature sur la Figure 17. Malgré les disparités observées dans les précédentes études [16,17,18,19], les niveaux de conductivité intrinsèque du matériau sont compris dans la gamme de valeurs escomptées.

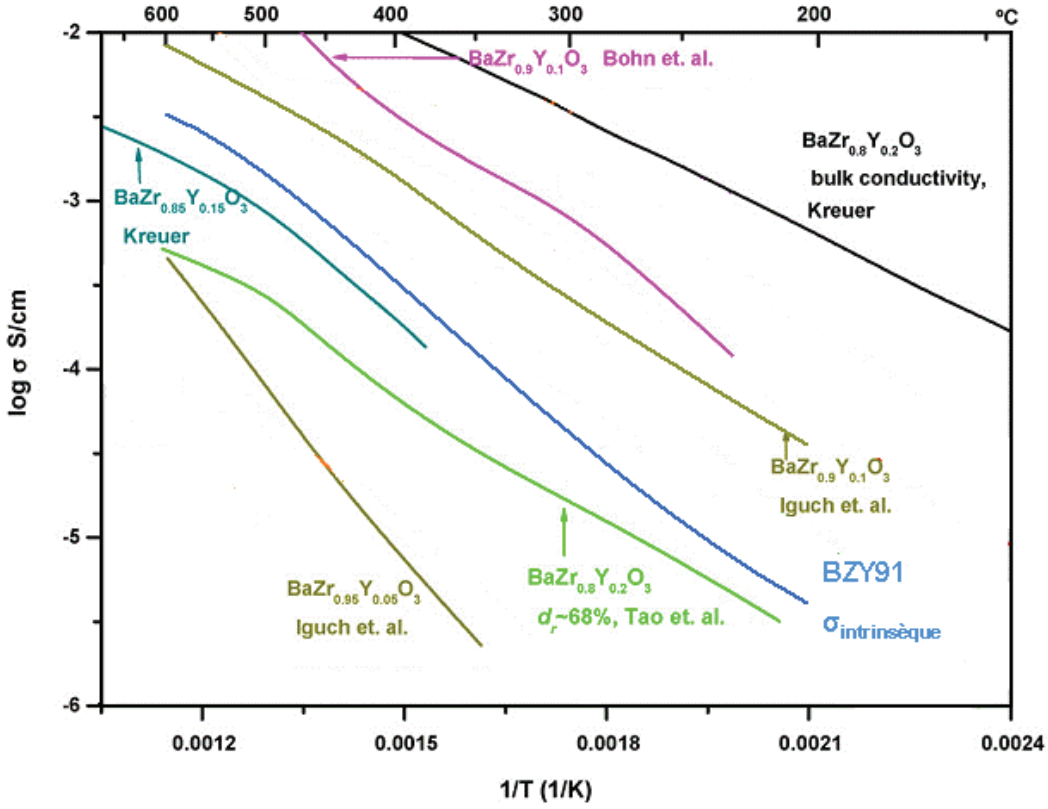


Figure 17 : valeurs de conductivité ionique de BZY91 dans la littérature et comparaison avec les valeurs obtenues dans cette étude (en bleu) [16,17,18,19].

III *Bilan*

Afin d'étudier la réactivité des matériaux d'anode avec un matériau d'électrolyte, il a été nécessaire de synthétiser un composé conducteur protonique. Le choix s'est porté sur un matériau à structure pérovskite classique de symétrie cubique qui a été obtenu pur après synthèse par voie NPG.

L'incorporation d'eau dans la structure de BZY91 a été mise en évidence avec un optimum compris dans la gamme de températures : 250 - 400℃.

Le frittage de la poudre brute de synthèse n'a pas permis d'obtenir une compacité suffisante pour une utilisation ultérieure de ce matériau comme électrolyte. Une formulation adéquate réalisée par AREVA a permis de densifier à plus de 97% de la densité théorique les pastilles de BZY91.

Le matériau d'électrolyte sélectionné au cours de cette étude a pu être densifié pour permettre sa caractérisation électrochimique en température. Les niveaux de conductivité intrinsèque du matériau sont conformes aux attentes pour l'utilisation visée mais en termes de conductivité extrinsèque, une optimisation reste nécessaire pour diminuer la contribution liée aux joints de grains beaucoup trop importante.

IV *Références bibliographiques*

[1] K.D. Kreuer, S. Adams, W. Münch, A. Fuchs, U. Klock, J. Maier
Proton conducting alkaline earth zirconates and titanates for high drain electrochemical applications
Solid State Ionics, 145 (2001) 295-306
[2] K. Katahira, Y. Kohchi, T. Shimura, H. Iwahara
Protonic conduction in Zr-substituted BaCeO3
Solid State Ionics, 138 (2000) 91-98
[3] G. Cizeron
Le frittage : Le frittage sous son aspect physico-chimique
Institut de céramique française, L'industrie céramique, 611 (1968) 713-729
[4] D. Bernache-Assollant
Chimie-physique du frittage
Ed. Septima (1993)
[5] Miot J eur ceram soc 15 (1995) 1163-1170
[6] S. Ricote
Elaboration et caractérisation du matériau d'électrolyte pour pile à combustible à conduction protonique : BaCe(0.9-x)ZrxY0.1O3-d
Thèse de doctorat, Université de Bourgogne (France) 2008
[7] B. Tremillon
Electrochimie analytique et réactions en solution
Tome 2, Ed. Masson (1993)
[8] S.B.C. Duval, P. Holtappels, U.F. Vogt, E. Pomjakushina, K. conder, U. Stimming, T. Graule
Electrical conductivity of the proton conductor BaZr0.9Y0.1O3-d obtained by high temperature annealing
Solid State Ionics, 178 (2007) 1437-1441
[9] R.C.T. Slade, S.D. Flint, N. Singh

Investigation of protonic conduction in Yb- and Y-doped barium zirconates
Solid State Ionics, 82 (1995) 135-141
[10] F.M.M. Snijkers, A. Buekenhoudt, J. Cooymans, J.J. Luyten
Proton conductivity and phase compoition in BaZr0.9Y0.1O3-d
Scripta Materialia, 50 (2004) 655-659
[11] K. D. Kreuer
Aspects of the formation and mobility of protonic charge carriers and the stability of perovskite-type oxides
Solid State Ionics, 125 (1999) 285-302
[12] S.M. Haile, D.L. West, J. Campbell
The role of microstructure and processing on the proton conducting properties of gadolinium-doped barium cerate
J. of Mater. Res., 13 (1998) 1576-1595
[13] J. Park, C. Kwak, K. H. Lee, S. M. Lee, E. S. Lee
Interfacial protonic conduction in ceramics
J. of the Eur. Ceramic Soc., 29 (2009) 2429-2437
[14] P. Babilo, S. M. Haile
Enhanced sintering of yttrium-doped barium zirconate by addition of ZnO
J. of the Am. Ceramic Soc., 88 (2005) 2362-2368
[15] E. Gourba, P. Briois, A. Ringuedé, M. Cassir, A. Billard
Electrical properties of gadolina-doped ceria thin films deposited by sputtering in view of SOFC application
J. of Solid State Electrochem., 8 (2004) 633-637
[16] K.D. Kreuer
Proton-Conducting Oxides
Annu. Rev. Mater. Res., 33 (2003), 333-359
[17] S. Tao, J.T.S. Irvine
Conductivity studies of dense yttrium-doped BaZrO3 sintered at 1325℃
J. of Solid State Chem., 180 (2007) 3493-3503
[18] F. Iguchia, N. Sataa, T. Tsuruib, H. Yugami
Microstructures and grain boundary conductivity of BaZr1−xYxO3 (x = 0.05, 0.10, 0.15) ceramics
Solid State Ionics, 178 (2007) 691-695
[19] H.G. Bohn, T. Schober
Electrical Conductivity of the High-Temperature Proton Conductor BaZr0.9Y0.1O2.95
J. of the Am. Ceramic Soc., 83 (2004) 768–772.

ANNEXE 2 : Synthèse et caractérisations de $BaIn_{0.8}Ti_{0.2}O_3$ 251
I Synthèse 251
II Frittage 253
III Etude de l'incorporation de protons dans la structure de BIT02 256
IV Réactivité avec les matériaux d'anodes 257
V Conductivité 259
VI Bilan 263

ANNEXE 2 : Synthèse et caractérisations de $BaIn_{0.8}Ti_{0.2}O_3$

La famille de composés $BaIn_{1-x}Ti_xO_{2,5+x/2}\square_{0,5-x/2}$ possède une structure quadratique lorsque le taux de substitution de l'indium par le titane est inférieur à 20%. Au-delà de cette valeur, la structure du composé devient cubique [1]. L'intérêt des structures symétriques pour faciliter la conduction protonique a orienté le choix d'une substitution à 20% de l'indium par le titane pour former $BaIn_{0.8}Ti_{0.2}O_3$ (noté BIT02). Les performances intéressantes reporté dans [2] ont confirmé le choix de ce matériau d'électrolyte pour la suite de l'étude.

I Synthèse

L'étude réalisée dans le cadre de la thèse de doctorat de T. Delahaye a montré que ce composé pouvait être obtenu dense après synthèse par voie solide pour des températures de l'ordre de 1350℃ [3].

Une synthèse voie solide a donc été entreprise afin de valider l'obtention de cette phase. Le mélange de précurseurs est traité à 1200℃ pendant 24h selon un premier cycle :

$$20°C \xrightarrow{300°C/h} 1200°C/24h \xrightarrow{300°C/h} 20°C$$

La poudre obtenue est ensuite broyée manuellement puis subi un second traitement thermique pour finaliser l'obtention de la phase souhaitée selon le cycle :

$$20°C \xrightarrow{300°C/h} 1350°C/24h \xrightarrow{300°C/h} 20°C$$

L'analyse par DRX de la poudre puis un affinement du diagramme obtenu confirme la pureté du composé BIT02 qui cristallise selon la symétrie cubique de groupe d'espace Pm-3m de paramètre a = 4,2159(3) Å (R_{Bragg} = 1,13% et χ^2 = 1,74) (Figure 1).

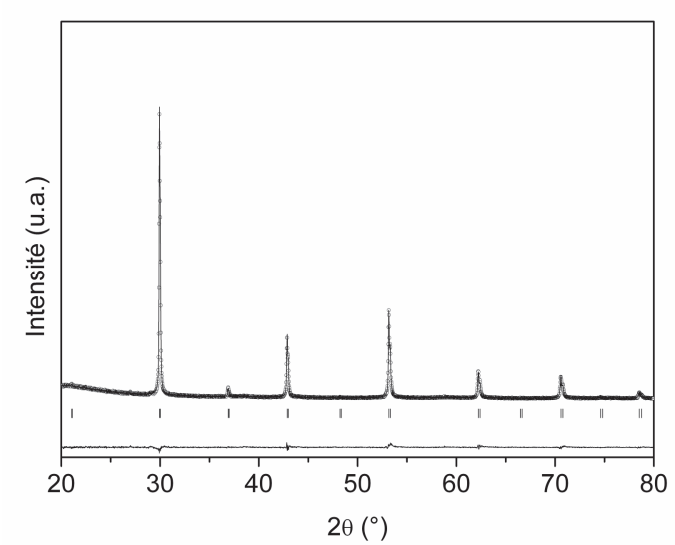


Figure 1 : résultat de l'affinement Rietveld selon la symétrie Pm-3m du diagramme de DRX sur poudre de BIT02 après synthèse à 1350℃/24h sous air.

La taille des particules, mesurée par granulométrie laser, est reportée dans le Tableau 1. La surface spécifique de la poudre, mesurée à 0,2 $m^2.g^{-1}$, est plus faible que celle de BZY91 après synthèse. Néanmoins, la taille des particules se révèle moins élevée que celle observée dans le cas de BZY91. Cette diminution de la surface spécifique est liée à la méthode de synthèse par voie solide qui favorise la formation de gros agrégats à faible surface spécifique.

Tableau 1 : valeurs des indices granulométriques pour différents pourcentages volumiques de la poudre de BIT02 obtenue pure après synthèse.

Indice	d_{10}	d_{50}	d_{90}
Taille (µm)	0,5	11,5	88,7

L'analyse MEB de la poudre (Figure 2) montre la présence de fine particules mélangées à de gros agrégats durs. Ces agrégats, de par leur inaptitude à la déformation, risquent de limiter la densité finale du composé après frittage sous forme de pastille. L'ordre de grandeur des particules non broyées avant frittage est d'environ 15 µm en accord avec les mesures granulométriques.

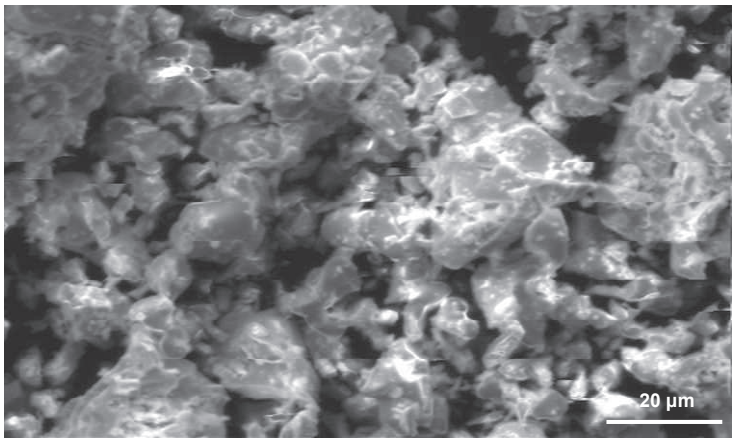


Figure 2 : micrographie MEB en mode électrons secondaires de la poudre de BIT02 après synthèse à 1350℃/24h sous air.

II Frittage

Une mesure de variation de l'épaisseur par dilatométrie d'une pastille de poudre brute, pressée à 200 MPa, a été effectuée (Figure 3) selon le cycle thermique suivant :

$$20°C \xrightarrow{100°C/h} 1425°C/1h \xrightarrow{100°C/h} 20°C\ .$$

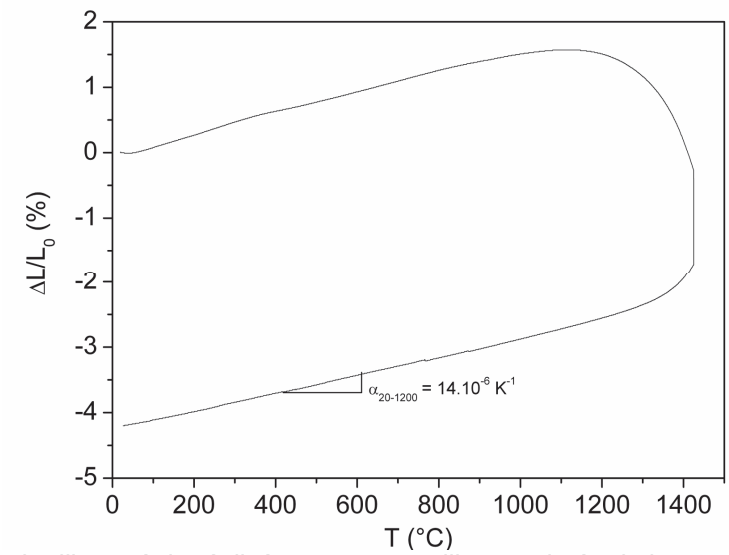


Figure 3 : courbe de dilatométrie réalisée sur une pastille constituée de la poudre de BIT02 après synthèse.

Un faible retrait d'environ 4 % indique que le frittage n'est pas terminé. . L'hypothèse la plus probable expliquant ce faible retrait est que les particules de la poudre de taille trop importante sont trop peu réactives. Afin de réduire la taille des particules et ainsi d'améliorer la réactivité de la poudre, un broyage planétaire en milieu organique (éthanol) de 24h a été entrepris (400 rpm).

Le broyage a permis de multiplier par 20 la valeur de surface spécifique de la poudre passant ainsi à 4,62 $m^2.g^{-1}$. Les mesures par granulométrie laser (Figure 4) confirme la diminution de la taille de particules : la population des particules de taille sub-micronique (centrée à 0,25 µm) a augmenté au détriment des plus grosses (~20 µm). Comme le montre la Figure 4, une répartition bimodale est obtenue (centrée en 0,3 µm et 2 µm).

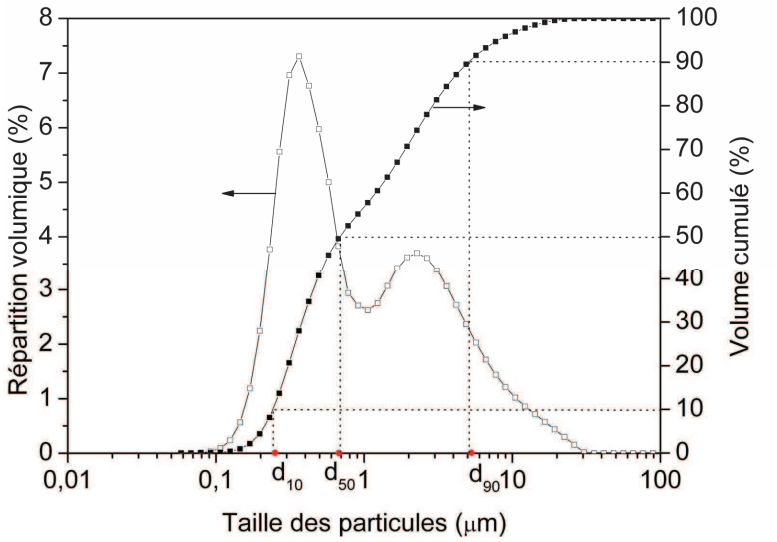


Figure 4 : répartition volumique et volume cumulé de la poudre de BIT02 broyée 24h à 400 rpm.

Les valeurs des indices granulométriques caractéristiques des particules de la poudre broyée sont reportées dans le Tableau 2.

Tableau 2 : valeurs des indices granulométriques pour différents pourcentages volumiques de la poudre de BIT02 obtenue pure après synthèse comparé à ceux obtenus après 24h de broyage à 400 rpm.

	d_{10} (µm)	d_{50} (µm)	d_{90} (µm)
Poudre broyée	0,3	0,7	5,1
Poudre brute	0,5	11,5	88,7

Une nette diminution de la taille des particules de grosse taille est observée mais cette diminution est moins marquée dans le cas de la population des petites particules. En effet, l'apport d'énergie pour broyer la poudre est suffisant pour permettre une réduction de la taille des grosses particules mais un temps de broyage plus important est requis pour diminuer le diamètre des petites particules.

Une micrographie de la poudre broyée a été obtenue par analyse MEB en mode électrons secondaires (Figure 5).

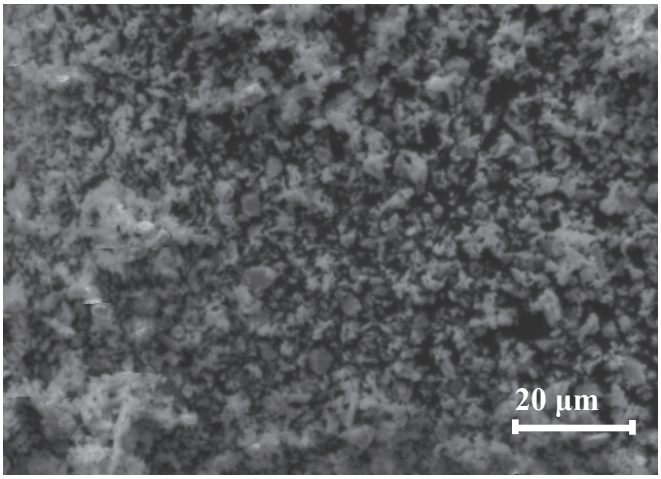


Figure 5 : micrographie MEB en mode électrons secondaires de la poudre de BIT02 broyée 24h à 400 rpm.

Comme constaté par granulométrie laser, le broyage diminue fortement la taille des particules (de 15 à 2 µm environ). Une nouvelle mesure de dilatométrie (selon le même cycle thermique) sur une pastille de poudre broyée révèle un retrait d'environ 12% (Figure 6).

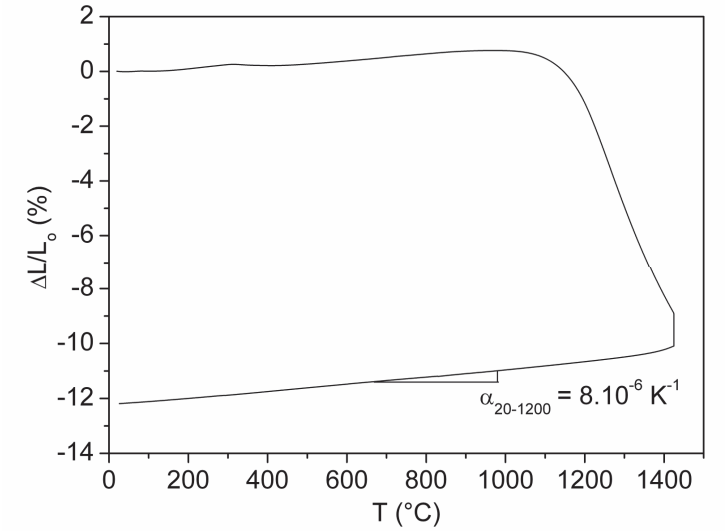


Figure 6 : courbe de dilatométrie de la poudre BIT02 broyée 24h.

Le coefficient de dilatation thermique de la poudre broyée est égal à 8.10^{-6} K^{-1} en accord avec la littérature [3]. Après frittage, la pastille présente une densité de 5,9 soit environ 94% de la densité théorique. Cette valeur est encourageante pour la suite car une telle compacité rend la pastille imperméable aux gaz (> 92 %).

III Etude de l'incorporation de protons dans la structure de BIT02

La conduction protonique ne serait pas envisageable si le composé étudié n'incorporait pas de protons dans sa structure. La suite de l'étude s'est intéressée à cette propriété au travers de mesures d'ATG.

Avant de pouvoir déterminer le comportement d'un composé vis-à-vis de l'eau, il est nécessaire de comprendre son comportement en atmosphère exempte d'eau. Pour cela, deux séries de mesures ATG ont été réalisées. La première sous air sec (< 0,5 ppm d'eau dans l'air), et la seconde sous air humidifié (p_{H2O} ≈ 0,2 atm) selon le cycle thermique suivant :

$$20°C \xrightarrow{1K/min} 800°C/1h \xrightarrow{1K/min} 20°C$$

La comparaison des courbes obtenues sur la Figure 7 met en évidence l'effet de l'eau sur le composé BIT02.

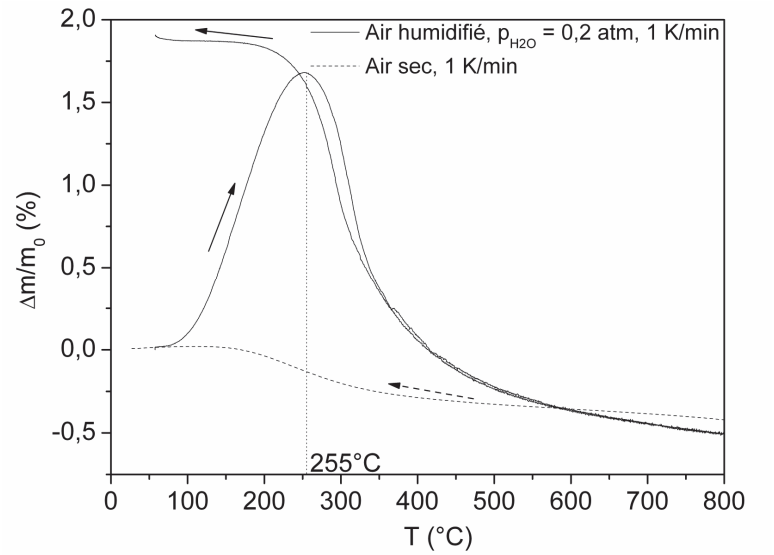


Figure 7 : courbes d'ATG sous air sec (< 0,5 ppm d'eau dans l'air) et humide (p_{H2O} ≈ 0,2 atm) de la poudre BIT02.

Sous air sec, BIT02 perd de la masse sur toute la gamme de températures. Cette perte de masse est due à une désorption d'oxygène réversible avec la température. Ce phénomène est couramment observé avec les composés à structure pérovskites et s'accompagne d'une formation de lacunes d'oxygène.

En revanche, sous air humidifié, une nette augmentation de masse se distingue avec un maximum atteint à 255℃. Ce compo rtement est caractéristique d'une hydratation du composé avec formation de défauts protoniques par incorporation de protons dans la structure. S'en suit une déshydratation à plus haute température mise en évidence par une perte de masse.

La courbe obtenue sous atmosphère humide met en évidence une hystérèse entre la montée et la descente en température située entre 250 à 350℃. Elle est due au fait que les cinétiques d'hydratation sont plus faibles que celles de déshydratation [4].

La Figure 7 montre également que la prise de masse lors de la redescente en température est plus importante que lors de la montée. Cela est dû à une hydratation résiduelle du composé au début de l'expérience. Les lacunes ainsi occupées par des défauts protoniques en début d'analyse se vident avec la température. Ainsi un nombre plus important de lacunes d'oxygène est formé. Plus le nombre de lacunes d'oxygène est important, plus le nombre de sites permettant la dissociation des molécules d'eau est élevé et ainsi le gain de masse dû à l'eau est augmenté.

Le composé BIT02 a été synthétisé pur à 1350℃. Apr ès un broyage de 24h, la poudre a pu être densifiée à plus de 92% de sa densité théorique. Un gain de masse due à l'incorporation des protons a été mis en évidence avec un maximum à 255℃. Ce gain est beaucoup plus important que celu i observé dans le cas du composé BZY91, ce qui laisse présager que la conductivité protonique de ce matériau sera d'autant plus élevée. Mais avant de tester BIT02 comme matériau d'électrolyte, il est nécessaire de valider sa stabilité chimique avec les matériaux d'anode.

IV Réactivité avec les matériaux d'anodes

Afin de permettre l'intégration du matériau BIT02 en tant qu'électrolyte, il est nécessaire d'étudier sa réactivité avec les différents matériaux d'anodes sélectionnés. Pour cela, un mélange des poudres de chaque composé dans un ratio 50% massique a été réalisé dans un mortier. La poudre obtenue est mise en forme de pastille qui est traitée thermiquement à la température de frittage des matériaux d'anode déterminée dans le chapitre 3.III.1.

L'apparition de pics supplémentaires et l'élargissement des pics de diffraction caractéristiques de BIT02 sont observés après chaque réactivité comme montré sur les deux exemples des Figure 8 et Figure 9. Une remarque importante a été tirée de ces diagrammes : les pics caractéristiques des matériaux d'anode ne semblent ni élargis ni décalés. Seuls ceux ce de la phase BIT02 se détériorent.

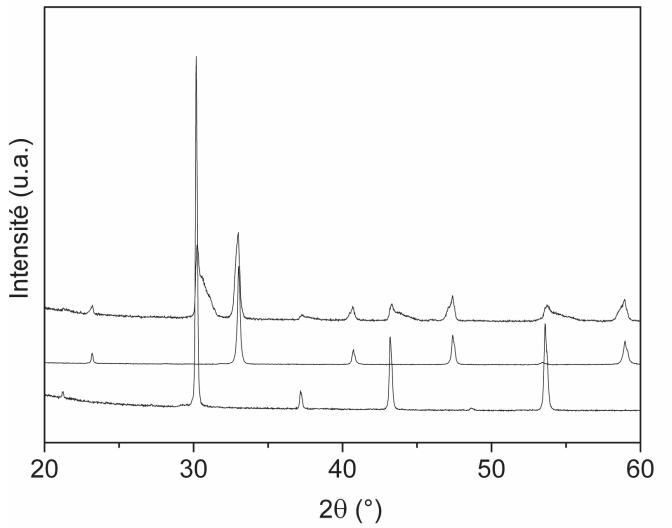


Figure 8 : diagrammes de DRX sur poudre issue de la réactivité entre SLCo5050 et BIT02 (courbe du haut). Les courbes de référence de SLCo5050 (courbe du milieu) et de BIT02 (courbe du bas) sont reportées sur le diagramme.

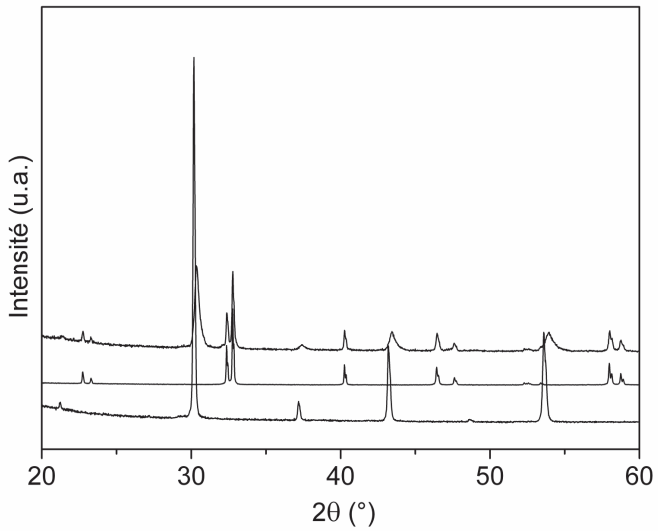


Figure 9 : diagrammes de DRX sur poudre issue de la réactivité entre PBCo et BIT02 (courbe du haut). Les courbes de référence de PBCo (courbe du milieu) et de BIT02 (courbe du bas) sont reportées sur le diagramme.

La stabilité de BIT02 dans la gamme de températures de frittage des électrodes a donc été vérifiée. Pour cela, plusieurs tests ont été réalisés sur une poudre préalablement traitée à 1450℃ :

$$20°C \xrightarrow{300°C/h} 1150°C/3h \xrightarrow{300°C/h} 20°C$$

suivi de ;

$$20°C \xrightarrow{300°C/h} 1450°C/3h \xrightarrow{300°C/h} 20°C$$

Les analyses de DRX sur poudre effectuées après chaque traitement thermique sont exposées sur la Figure 10.

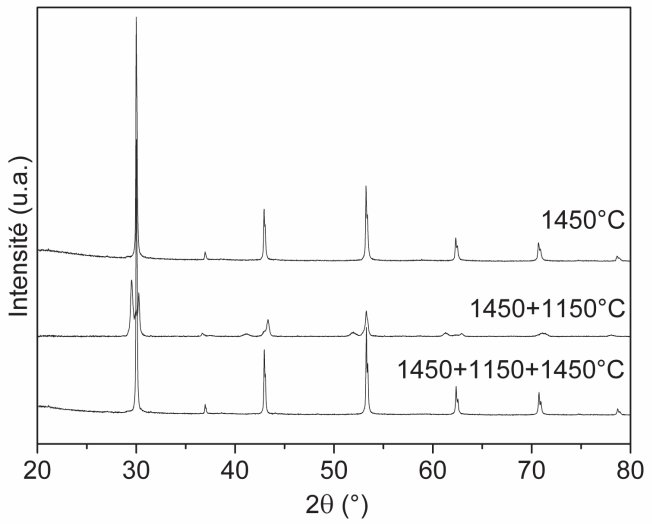


Figure 10 : diagrammes de DRX sur la poudre de BIT02 traitée à différentes températures.

La poudre traitée à 1150℃ montre l'apparition de larges pics secondaires avec un décalage des pics caractéristiques de la phase initiale. Ces pics supplémentaires proviennent d'une phase hydrolysée de type pérovskite. Après traitement à 1450℃ de ce mélange de phases, le composé BIT02 retrouve son intégrité, confirmant ainsi son caractère métastable dans une gamme de températures comprises aux alentours de 1150℃. Le principal point négatif est que cette gamme de températures correspond à la gamme de températures de frittage des anodes mesurée dans le Chapitre 3.

Malgré cette instabilité structurale réversible à haute température, une étude de la conductivité de ce matériau a été effectuée.

V Conductivité

Les mesures de conductivité en température ont été effectuées à l'aide du même appareillage que pour BZY91 (Annexe 1). Les spectres d'impédance ont été enregistrés dans un domaine de fréquences allant de 1 MHz à 0,1 Hz (10 points par décade) et avec une amplitude du signal de 100 mV. Les mesures ont été réalisées entre 200 et 600℃ tous les 50℃ sous air humide (p_{H2O} = 0,03 atm).

Deux spectres obtenus à 300℃ (Figure 11) et 450℃ (Figure 12) ont été enregistrés sur une pastille frittée à 1450℃ pendant 3h. Ces courbes montrent qu'à hautes et moyennes fréquences ($10^6 < f < 10^2$) un seul arc de cercle est visible. Ce dernier correspond aux contributions des grains et des joints de grains qui ne peuvent pas être différenciées. Plus la température augmente, moins ces deux

phénomènes sont résistifs et par conséquent moins l'arc de cercle permettant de les distinguer est observable.

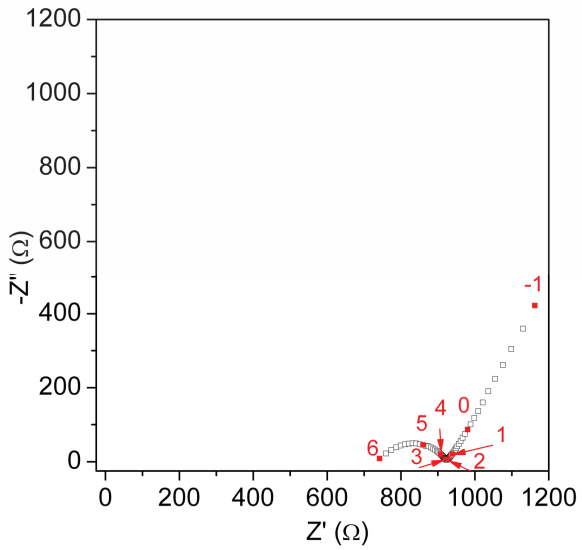


Figure 11 : spectre d'impédance dans le plan de Nyquist à 300℃ du composé BIT02 fritté à 1450℃/3h. Les décades de fréquences sont représent ées sur la courbe.

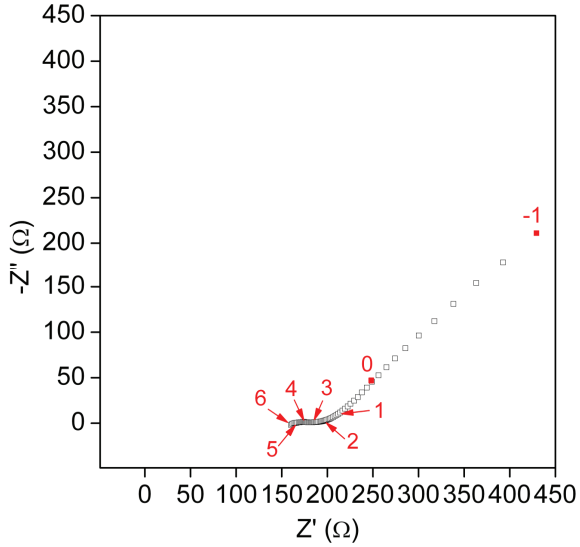


Figure 12 : spectre d'impédance dans le plan de Nyquist à 450℃ du composé BIT02 fritté à 1450℃/3h. Les décades de fréquences sont représent ées sur la courbe.

A partir de ces spectres d'impédance mesurés à plusieurs températures, il est possible de calculer l'évolution thermique de la conductivité ionique. La courbe de la conductivité de BIT02 en fonction de la température est présentée sur la Figure 13.

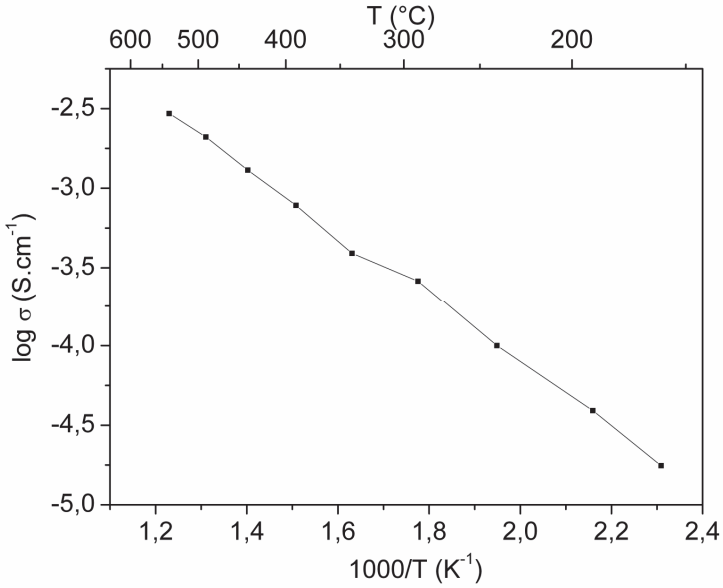


Figure 13 : évolution thermique de la conductivité totale sous air humide d'une pastille du composé BIT02 après frittage à 1450℃/3h.

La conductivité totale de BIT02 est comparable à la conductivité intrinsèque de BZY91. Cette remarque montre bien que, malgré qu'aucune optimisation de la microstructure n'ait été réalisée, BIT02 présente une conductivité très intéressante pour son utilisation en tant que matériau d'électrolyte.

L'allure de la courbe de la Figure 13 montre un changement de pente entre 300 et 350℃. Ce changement de pente est caractéris tique d'un changement de prédominance des porteurs de charges comme observé dans le cas de BZY91. La température d'hydratation optimale de BIT02 a été observée à 255℃. Au-delà le composé commence à se déshydrater. A basse température, le nombre de protons est supérieur au nombre d'ions oxyde. Cette majorité de porteurs de charges sous forme de défauts protoniques engendre un domaine où la conductivité protonique est majoritaire. En augmentant la température, le nombre de porteurs de charges sous forme de protons diminue jusqu'à devenir minoritaire vis-à-vis des ions O^{2-} (où V_O^{∞}). La conductivité devient donc majoritairement anionique. Entre ces deux plages de températures, un domaine intermédiaire où les deux conductivités coexistent apparait. Il correspond à peu prés à la température de déshydratation du composé et est observé lors de l'inflexion de la courbe de la conductivité totale de BIT02 vers 300℃.

Afin d'étudier l'influence de l'instabilité de BIT02 sur sa conductivité ionique, la pastille dense testée a été traitée à une température proche de la température de

frittage des matériaux d'anode (1150℃/3h). L'évolu tion des spectres d'impédances consécutifs à ce traitement est présentée sur la Figure 14.

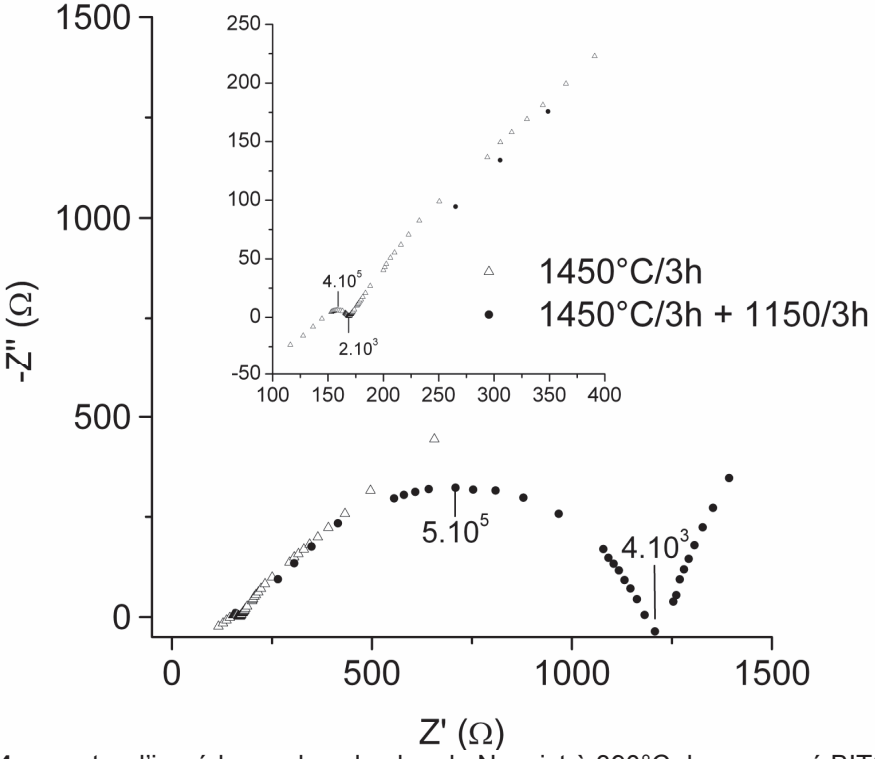


Figure 14 : spectre d'impédance dans le plan de Nyquist à 390°C du composé BIT02 fritté à 1450℃/3h comparé à la même pastille traitée à 1150 ℃/3h sous air. Les fréquences notées sont exprimée en Hz.

Le traitement thermique provoque un changement de structure dont la conséquence principale est une augmentation de la résistivité des contributions des grains et des joints de grains dans le matériau. Le diamètre de l'arc de cercle hautes et moyennes fréquences est multiplié par un facteur 40 à 390℃. L'impact de cette instabilité structurale sur la conductivité totale de BIT02 en fonction de la température est présenté sur la Figure 15. Une nette dégradation de la conductivité sur toute la gamme de températures est observée. Cette dernière est plus marquée dans le domaine de prédominance de la conductivité anionique. Néanmoins, il a été possible de mesurer plus facilement la conductivité de BIT02 que celle de BZY91. Malgré cet inconvénient majeur, ces valeurs de conductivité ionique restent exploitables en vue de l'utilisation de ce matériau en tant que matériau d'électrolyte.

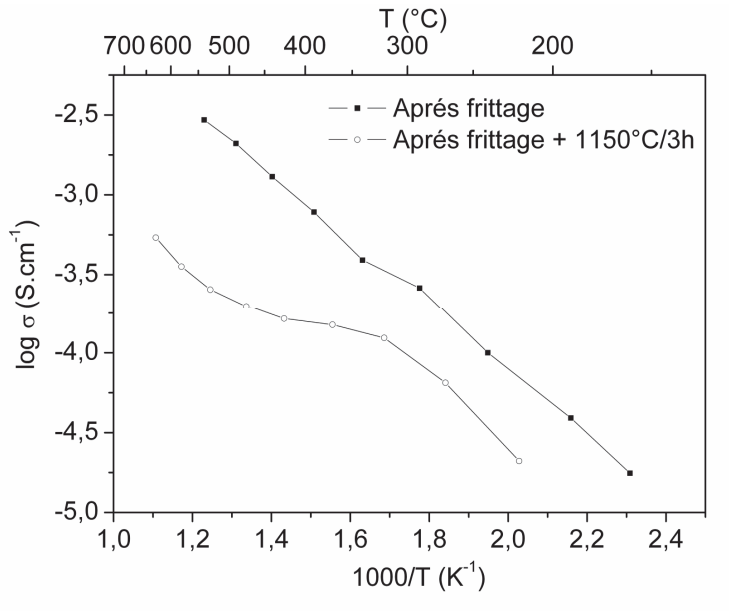


Figure 15 : évolution thermique de la conductivité totale sous air humide d'une pastille du composé BIT02 après frittage à 1450℃/3h comparé à la même pastille traitée à 1150℃/3h.

VI Bilan

Ainsi, afin de palier la difficulté de caractérisation électrochimique de BZY91, un second matériau d'électrolyte a été élaboré et testé pour pouvoir ensuite mesurer la conductivité protonique des matériaux d'anode. Le choix s'est porté sur un composé à structure pérovskite cubique : BIT02. Ce composé a pu être densifié à plus de 92% après un broyage de 24h puis un traitement thermique à 1450℃ pendant 3h. Malgré une dégradation des performances électrochimiques due à une instabilité structurale dans la gamme de températures de frittage des électrodes, le composé présente une conductivité ionique totale intéressante. Pour cette raison, le matériau BIT02 a été utilisé en tant que matériau d'électrolyte pour des tests électrochimiques.

[1] A. Magrez
Nouveaux oxides electrolytes solides : relation entre microstructure et conductivité ionique
Thèse de doctorat, Université de Nantes (France) 2002
[2] http://www.faqs.org/patents/app/20100015495
[3] T. Delahaye
Réalisation et optimisation d'électrolytes et d'anodes pour piles à combustible à oxyde solide fonctionnant à température intermédiaire
Thèse de doctorat, Université de Nantes (France) 2006
[4] I. Ahmed, S.M.H. Rahman, P. Steegstra, S.T. Norberg, S.G. Eriksson, E. Ahlberg, C.S. Knee, S. Hull
Effect of co-doping on proton conductivity in perovskite oxides BaZr0.9In0.05M0.05O3-d (M = Yb3+ or Ga3+)
International Journal of Hydrogen Energy, 35 (2010) 6381-6391

ANNEXE 3 : Diffusion dans les solides

En considérant un élément dissout dans une matrice cristalline, dès lors qu'il apparait des gradients de concentration, il faut s'attendre à voir apparaitre des phénomènes de diffusion. Le déplacement des éléments est toujours lié à un gradient de potentiel chimique dont le but de la diffusion est d'uniformiser ce potentiel dans tout le volume de la matrice. Ces diffusions sont observées et cela même au sein d'un composé de composition uniforme. Pour chaque espèce qui se déplace, il est ainsi possible de définir un coefficient de diffusion noté D_i.

Dans le cas le plus simple d'une seule espèce diffusante (cas de l'étude en considérant soit le proton soit le deutéron), seul le gradient de concentration décrit par la première loi de Fick entre en compte (température constante dans tout l'échantillon et aucune contrainte mécanique, électrique et magnétique). Il existe donc une relation entre le flux de l'espèce et le au gradient de concentration C de cette dernière :

$$\vec{J} = -D\vec{\nabla}(C)$$

Le signe « - » traduit simplement le fait que la diffusion a lieu des zones à fortes concentrations vers les zones à faibles concentrations.

Une expérience classique consiste à mesurer le profil d'incorporation d'un élément dans une matrice soumise à l'élément à analyser soit sous forme d'un dépôt, soit sous forme d'un gaz et d'étudier thermiquement son incorporation. De cette expérience il est possible de déduire un coefficient d'hétérodiffusion D ou D^* d'une espèce (cas de la mesure d'un élément en faible quantité dans une matrice de composition constante). Ici, nous nous intéresserons uniquement à une diffusion unidirectionnelle selon la profondeur par rapport à la surface de l'échantillon x. Ainsi l'équation de Fick devient :

$$J = -D\frac{\partial C}{\partial x}$$

Si l'élément à analyser est apporté par une source supposée infinie (vapeur d'eau en flux continu ou pression dans un autoclave), il est possible de maintenir à la surface de l'échantillon une concentration superficielle constante notée C_0. La solution de l'équation fait alors appel à une fonction statistique, la fonction erreur complémentaire :

$$C(x,t) = C_0 \mathrm{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

avec

$$\mathrm{erfc}(u) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^u \exp(-\eta^2)d\eta \text{ et } \mathrm{erfc}(u) = 1 - \mathrm{erf}(u)$$

Les courbes de ces fonctions sont rassemblées sous forme de table dans l'ouvrage de Crank [1]. Dans notre cas, la variation de u est de la forme $u = x/2\sqrt{Dt}$. La tangente de cette courbe coupe l'axe des abscisses au point u=1, c'est-à-dire $x = 2\sqrt{Dt}$. La concentration comprise entre la surface d'un échantillon et ce point représente environ 90% du nombre total Q d'espèces incorporées dans l'échantillon ($Q = \left(2/\sqrt{\pi}\right)C_0\sqrt{Dt}$). Il est donc possible de considérer avec une bonne approximation que la profondeur affectée par la diffusion (déterminée selon les profils obtenus par rapport à une référence) est de l'ordre de $2\sqrt{Dt}$. Cette profondeur est couramment appelée profondeur de diffusion.

[1] J. Crank
Mathematics of diffusion
Clarendon Press, Oxford (1975)

Cette thèse valide le concept de matériaux céramiques conducteurs mixtes protoniques/électroniques et leur utilisation en tant qu'anode pour électrolyseur de la vapeur d'eau à température intermédiaire. Les matériaux développés sont des cobaltites d'alcalino-terreux et de terre-rares couramment utilisés pour leur forte conductivité électronique dans la gamme de températures 300-600℃.

La stabilité de chaque matériau a été vérifiée pendant 350h sous air et sous vapeur d'eau. Après analyse de la compatibilité chimique avec le matériau d'électrolyte $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_3$, huit compositions ont été sélectionnées représentatives de deux structures pérovskites, classique et lacunaire : $BaCoO_3$, $LaCoO_3$, $Sr_{0.5}La_{0.5}CoO_3$, $Ba_{0.5}La_{0.5}CoO_3$, $GdBaCo_2O_5$, $NdBaCo_2O_5$, $SmBaCo_2O_5$ et $PrBaCo_2O_5$.

L'évolution thermique de la stœchiométrie en oxygène de chaque matériau a été déterminée en couplant le titrage par iodométrie et ATG sous air sec. Une série d'ATG sous air humidifié a permis de sélectionner la gamme de températures optimale dans laquelle l'incorporation des protons est possible et maximale.

Les profils d'incorporation des protons ont été réalisés par SIMS microanalyse nucléaire en géométrie ERDA sur deux échantillons. Les coefficients de diffusion du deutérium ont pu être déterminés confirmant la mobilité des protons dans les cobaltites. Sous air humide, le composé lacunaire $NdBaCo_2O_5$ incorpore rapidement, un nombre significatif de protons qui se distribuent de façon homogène au cœur de l'échantillon.

L'optimisation microstructurale des anodes a permis d'obtenir à 450℃ et 600℃ des résistances totales de cellule symétrique très prometteuses.

Mots Clés : électrolyse de la vapeur d'eau, hydrogène, conductivité mixte protonique/électronique, pérovskite, anode.

This thesis validates the concept of mixed electron/proton ceramic conductors to be used as anode materials for intermediate temperature steam electrolyzer. The materials developed are based on cobaltites of alkaline-earth metals and rare earth elements commonly used for their high electronic conductivity in the temperature range of 300-600℃.

The stability of each material has been assessed during 350h in air and moist air. After checking the chemical compatibility with the $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_3$ electrolyte material, eight compositions have been selected: $BaCoO_3$, $LaCoO_3$, $Sr_{0.5}La_{0.5}CoO_3$, $Ba_{0.5}La_{0.5}CoO_3$, $GdBaCo_2O_5$, $NdBaCo_2O_5$, $SmBaCo_2O_5$ and $PrBaCo_2O_5$.

The thermal evolution of the oxygen stoichiometry of each material was determined by coupling iodometric titration and TGA in dry air. TGA in moist air has allowed determining the optimum temperature range for which proton incorporation is possible and maximized.

Proton incorporation profiles have been determined on two cobaltites using SIMS and nuclear microanalysis in the ERDA configuration. Deuterium diffusion coefficients have been determined confirming the proton mobility in these materials. Under moist air, $NdBaCo_2O_5$ is shown to incorporate rapidly a significant number of protons that spread homogeneously within the material bulk.

Anode microstructure optimization has allowed reaching at 450℃ and 600℃ total resistance values on symmetrical cell highly promising.

Keywords: steam electrolysis, hydrogen, mixed proton/electron conductivity, perovskite, anode.