



**HAL**  
open science

# Interfaces et durabilité d'un coeur de pile à combustible à oxyde solide fonctionnant à température intermédiaire

Guillaume Constantin

► **To cite this version:**

Guillaume Constantin. Interfaces et durabilité d'un coeur de pile à combustible à oxyde solide fonctionnant à température intermédiaire. Autre. Université de Grenoble, 2012. Français. NNT : 2012GRENI040 . tel-00845631

**HAL Id: tel-00845631**

**<https://theses.hal.science/tel-00845631>**

Submitted on 17 Jul 2013

**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.

## 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

**Guillaume CONSTANTIN**

Thèse dirigée par **Elisabeth DJURADO**,  
co-encadrée par **Cécile ROSSIGNOL**,  
et par **Jean-Paul BARNES**

préparée au sein du **Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI)**

dans l'**École Doctorale : Ingénierie – Matériaux Mécanique  
Energétique Environnement Procédés Production (I-MEP<sup>2</sup>)**

### **Interfaces et durabilité d'un cœur de pile à combustible à oxyde solide fonctionnant à température intermédiaire**

Thèse soutenue publiquement le **15 Novembre 2012**,  
devant le jury composé de :

**M<sup>me</sup> Rose-Noëlle VANNIER**

Professeur, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Lille, Président du jury

**M<sup>me</sup> Florence ANSART**

Professeur, Université Paul Sabatier, Toulouse, Rapporteur

**M. Fabrice MAUVY**

Professeur, Université de Bordeaux, Rapporteur

**M. Paolo GHIGNA**

Professeur, Università degli studi di Pavia, Pavie (Italie), Membre Invité

**M<sup>me</sup> Elisabeth DJURADO**

Professeur, Grenoble INP, Directeur de thèse

**M<sup>me</sup> Cécile ROSSIGNOL**

Maître de Conférences, Université Joseph Fourier, Grenoble, Co-encadrant

**M. Jean-Paul BARNES**

Ingénieur – Chercheur, CEA Grenoble, Co-encadrant





« Je crois que l'eau sera un jour employée comme combustible,  
que l'hydrogène et l'oxygène, qui la constituent, (...)  
fourniront une source de chaleur et de lumière inépuisables »

Jules Verne, L'île Mystérieuse, 1874



## Remerciements

---

Ces travaux de thèse ont été réalisés au Laboratoire d'Electrochimie de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI UMR 5279) de l'Université de Grenoble, au sein de l'équipe IES (Interface en Electrochimie des Solides).

Je tiens à remercier Madame Rose-Noëlle VANNIER, Professeur à l'Ecole Normale Supérieure de Chimie de Lille d'avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Mes remerciements vont également à Madame Florence ANSART, Professeur de l'Université Paul Sabatier de Toulouse et Monsieur Fabrice MAUVY Professeur de l'Université de Bordeaux pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Ringrazio Paolo GHIGNA, Professore presso l'Università degli Studi di Pavia, per aver accettato di fare parte del jury, e altresì per l'ospitalità a Pavia e l'aiuto datomi per l'analisi dei dati degli esperimenti EXAFS.

Je remercie vivement Mesdames Cécile Rossignol, Maitre de Conférences, et Elisabeth Djurado, Professeur, d'avoir encadré ce travail durant ces trois années. Merci également pour le temps passé à la correction de ce mémoire. Merci également à Monsieur Jean-Paul Barnes, Ingénieur-Chercheur CEA de Grenoble, pour avoir accepté de co-encadrer ma thèse ainsi que de m'avoir permis de réaliser des analyses par spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol.

Ces résultats n'ont pas pu être obtenus sans la collaboration des Messieurs Pascal Briois et Alain Billard, Maitre de Conférences et Professeur de l'Université Technologique de Belfort-Montbéliard, au laboratoire LERMPS (Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les Matériaux, les Procédés et les Surfaces). Cette collaboration a permis l'obtention des différentes couches de CGO par pulvérisation cathodique en atmosphère réactive (DC Magnetron Sputtering).

Je tiens à remercier le personnel de la plateforme de caractérisation du CMTC (Consortium des Moyens Technologiques Communs) de Grenoble. Plus particulièrement Stéphane Coindeau pour les mesures par diffraction des rayons X, Rachel Martin pour les observations par microscopie électronique à balayage, Florence Robaut et Frédéric Charlot pour la réalisation des lames minces par FIB et les observations par microanalyses X.

Mes remerciements chaleureux à Laurent Dessemond, Professeur, pour les nombreuses discussions fructueuses concernant les analyses par spectroscopie d'impédance complexe.

La conduite d'une thèse est également une formidable aventure humaine. Je tiens également à exprimer mes remerciements à toutes les personnes du laboratoire qui ont contribué au déroulement de ce travail dans de bonnes conditions et, tous ceux avec qui j'ai eu le plaisir de discuter, par exemple autour d'un bon repas, d'une sortie au ski ou au laser game.

De vifs remerciements à Marie Lachal (dit Maritch) et Raphael F. Marcomini pour leur bonne humeur. A Daniel Marinha, Leandro da Conceição, Jérôme Aicart et Jaroslaw Sar (dziękuję) pour avoir été mes partenaires de bureau (A317 the best one). Et enfin, le meilleur pour la fin, mes vifs remerciements à Nicolas Bailly (thanks dude) pour son aide, sa sympathie, pour m'avoir supporté durant ces 3 années et vive la PhD Team !!!

Je tiens à exprimer toute mon affection à ma Famille. Merci à Laurène, à mes côtés depuis sept ans, pour sa patience, son soutien et pour plus encore.

# **Table des matières**



Introduction générale	1
Chapitre I : La pile à combustible	9
I.    Historique .....	11
II.   Types de pile .....	13
III.  Les piles à combustible à oxyde solide .....	16
III.1. Fonctionnement .....	16
III.2. Les différentes configurations .....	20
III.2.1. Configuration tubulaire.....	20
III.2.2. Configuration planaire.....	21
III.2.3. Configuration monolithique .....	23
III.2.4. Configuration monochambre .....	24
III.3. Les différents composants .....	25
III.3.1. L'interconnecteur .....	25
III.3.2. Les électrodes .....	26
III.3.2.1. L'anode.....	26
III.3.2.2. La cathode .....	27
III.3.3. L'électrolyte .....	29
III.3.3.1. La zircone dopée .....	30
III.3.3.2. La céline dopée .....	33
III.3.3.3. Les oxydes de bismuth, les BiMeVOx.....	36
III.3.3.4. Les molybdates de lanthane, les LaMOx.....	36
III.3.3.5. Les apatites.....	37
IV.   Couche barrière .....	38
Références .....	43

---

Chapitre II : Techniques et méthodes expérimentales	51
Introduction .....	53
I. Techniques de préparation des échantillons .....	54
I.1. Préparation des substrats .....	54
I.2. Préparation des solutions solides (YSZ) <sub>1-x</sub> (CGO) <sub>x</sub> .....	54
I.3. Dépôt de couche mince .....	54
I.3.1. L'atomisation électrostatique (ESD) .....	54
I.3.2. La pulvérisation cathodique (PVD) .....	59
II. Techniques de caractérisations physico-chimiques.....	63
II.1. Microscopie électronique à balayage .....	63
II.2. Sonde ionique focalisée .....	64
II.2.1. Principe .....	64
II.2.2. Préparation de lame mince.....	64
II.3. Spectroscopie de masse d'ions secondaires (ToF-SIMS).....	65
II.3.1. Principe .....	65
II.3.2. Analyseur à temps de vol .....	66
II.4. Diffraction des rayons X.....	70
II.4.1. Principe .....	70
II.4.2. Affinement structural .....	71
II.5. Spectroscopie Raman .....	72
II.6. Spectroscopie d'impédance complexe.....	74
II.6.1. Principe et représentation .....	74
II.6.2. Représentation graphique de l'impédance complexe .....	76
II.6.3. Dipôle CPE.....	77
II.6.4. Signification physique des spectres d'impédance complexe .....	79
Références .....	81

Chapitre III : Couche barrière de CGO	83
Introduction .....	85
I. Elaboration de couches minces par ESD.....	86
I.1. Rappel sur les différentes microstructures .....	86
I.2. Effet des paramètres physico-chimiques de la solution de précurseurs.....	88
I.2.1. Les précurseurs .....	88
I.2.2. Les solvants .....	88
I.2.3. Les solutions de précurseurs .....	89
I.3. Effet des paramètres du procédé .....	90
I.3.1. Le débit de la solution de précurseurs .....	91
I.3.2. La distance aiguille-substrat.....	91
I.3.3. La température du substrat .....	92
I.4. Résultats et discussion .....	92
I.4.1. Couche mince de 85 nm .....	92
I.4.2. Effet de la concentration .....	94
I.4.3. Effet de l'ajout d'éthanol .....	96
I.4.3.1. Ajout de 10 % (vol.) d'éthanol .....	97
I.4.3.2. Ajout de 20 % (vol.) d'éthanol .....	99
I.4.3.3. Discussion de l'influence de l'ajout d'éthanol .....	100
II. Elaboration de couches minces par PVD .....	102
II.1. Montage et procédure expérimentale.....	102
II.2. Résultats et discussion .....	104
Conclusion.....	107
Références .....	108

---

Chapitre IV : Etude de l'interface CGO/YSZ	111
Introduction .....	113
I. Influence de la température sur la réaction CGO/YSZ .....	114
I.1. Préparation d'une couche mince de CGO par ESD .....	114
I.2. Caractérisation par diffraction des rayons X.....	115
I.3. Caractérisation par ToF-SIMS .....	116
II. Solution solide (YSZ) <sub>1-x</sub> (CGO) <sub>x</sub> .....	118
II.1. Caractérisation par diffraction des rayons X .....	118
II.2. Caractérisation par spectroscopie Raman.....	120
II.3. Détermination de la composition de la solution solide.....	122
III. Etude des propriétés électriques .....	125
III.1. Montage et procédure expérimentale .....	126
III.2. Résultats et discussion.....	127
Conclusion.....	133
Références .....	134

Chapitre V : Etude du vieillissement du système LSCF/CGO/YSZ	137
Introduction .....	139
I. Préparation du système LSCF/CGO/YSZ.....	140
I.1. Couche barrière de CGO par PVD.....	140
I.2. Couche cathodique de LSCF par ESD.....	140
II. Etude des propriétés électriques .....	143
II.1. Montage et procédure expérimentale.....	143
II.2. Etude du vieillissement.....	146
II.2.1. Résistance série, $R_s$ .....	148
II.2.2. Résistance de polarisation, $R_{pol}$ .....	148
II.3. Etude détaillée de la résistance de polarisation .....	150
II.3.1. Approche électrique .....	151
II.3.2. Phénomène haute fréquence HF.....	152
II.3.3. Phénomène basse fréquence BF .....	154
II.4. Etude de l'interface CGO/YSZ.....	155
III. Caractérisations physico-chimiques .....	158
III.1. Etude par diffraction des rayons X.....	158
III.2. Etude par microanalyse X .....	159
III.2.1. Système LSCF/YSZ .....	160
III.2.2. Système LSCF/CGO_0,11 $\mu$ m/YSZ .....	161
III.2.3. Système LSCF/CGO_1,1 $\mu$ m/YSZ .....	162
Conclusion.....	164
Références .....	165
Conclusion générale	169



# **Introduction générale**



---

De nos jours, les experts et les politiques sont d'accord pour dire que l'activité humaine, au cours du XX<sup>ème</sup> siècle, a engendré une pollution importante. Cette pollution a des conséquences sérieuses sur la faune, la flore, le climat mais également sur l'espèce humaine. De nombreux programmes vont dans le sens d'une réduction des émissions des gaz à effet de serre. Malgré cette prise de conscience, la consommation énergétique mondiale ne cesse d'augmenter, de plus de 8 % ces deux dernières années. Dans les pays dit "développés" en 2011, cette consommation s'est stabilisée, voire diminuée, - 3 % en France, - 6,6 % au Japon. Cette tendance est fortement contrebalancée par une forte demande en Chine, + 7,7 %, en Inde, + 6,2 %, au Canada, en Corée du Sud et en Russie.

Pour satisfaire cette demande en énergie, la production mondiale provient majoritairement de combustibles fossiles à 63 % (charbon, pétrole, gaz naturel), du nucléaire à 18 % et d'énergies renouvelables à 19 % (hydroélectrique, éolienne, solaire, géothermique, ...) [AIE 2012]. L'augmentation de l'énergie utilisée entre 2010 et 2011 provient à 70 % du charbon, cette ressource étant pourtant particulièrement néfaste pour le climat. La Chine est le premier pays consommateur de charbon avec 3 milliards de tonnes par an, en croissance de plus de 17 % pour ces deux dernières années [Futura-Sciences 2012]. L'utilisation des ressources fossiles pose des problèmes au niveau environnemental, principalement par l'émission de CO<sub>2</sub>, et d'autres gaz polluants (SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, ...). L'émission de CO<sub>2</sub> entre 2010 et 2011 a augmenté de 3 %. De plus, ces ressources restent une denrée dont les réserves ne sont pas inépuisables. Selon une prévision de l'Union Européenne [UE 2003], si la situation mondiale actuelle ne change pas rapidement, l'approvisionnement énergétique mondial proviendra essentiellement, à 90 %, de l'utilisation de combustibles fossiles. Le pétrole restera la première source d'énergie avec 34 %, suivi du charbon avec 28 %. Les émissions de CO<sub>2</sub> auront plus que doublé en 2030 par rapport à 1990. Elles auront augmenté de 18 % dans l'Union Européenne et d'environ 50 % aux Etats Unis d'Amérique. Les pays en développement seront à l'origine de plus de 50 % des émissions en 2030, pour 30 % dans les années 1990.

Le vecteur hydrogène est perçu aujourd'hui comme l'une des solutions les plus propres. Le dihydrogène est un gaz non toxique et très énergétique. Cependant, il provient

généralement de l'extraction de gaz naturel. Il permet de produire de la chaleur par combustion directe, avec la formation d'eau et d'oxydes d'azote comme seuls résidus, lorsque l'air est utilisé comme comburant. L'utilisation du dihydrogène peut permettre de fournir de l'électricité par réaction électrochimique dans une pile à combustible. Le rendement de conversion d'énergie peut être très élevé, pouvant atteindre 80 % pour les piles à combustible à oxyde solide, qui permettent un fonctionnement en cogénération (production d'électricité et de chaleur) ou avec l'association d'une turbine à gaz. Il existe différents types de piles à combustible caractérisées par leur température de fonctionnement, la nature des matériaux constitutifs et leurs applications potentielles. Il est possible de combiner un système réversible pile à combustible / électrolyseur, à un système de production d'électricité dépendant du climat, ou qui ne peut pas ajuster sa quantité d'électricité produite en temps réel à la consommation. L'électricité excédentaire produite permettrait de réaliser l'électrolyse de l'eau, pour former de l'hydrogène et de l'oxygène, et ensuite ces gaz seraient combinés au sein d'une pile à combustible pour fournir de l'électricité et de l'eau. Cependant, en France le financement public dans le domaine de l'hydrogène et des piles à combustible reste faible, 5 % en 2010, et est malheureusement inférieur au domaine des énergies fossiles (15 %) (figure 1).

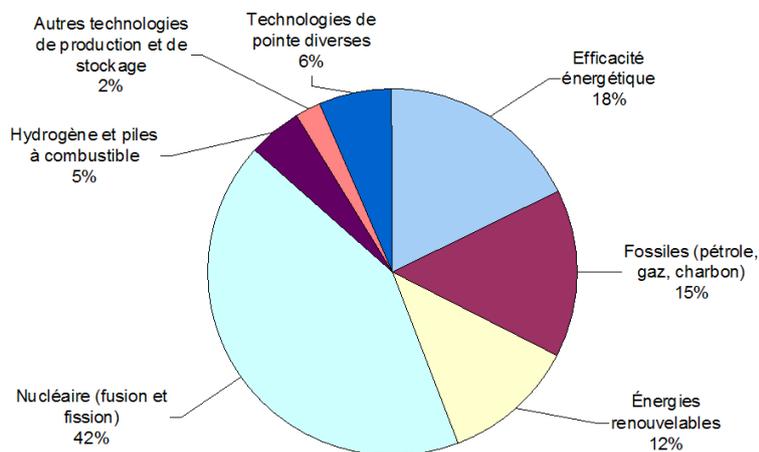


Figure 1 : Financement public de la R&D dans le domaine énergétique en France en 2010 [Sénat 2012]

L'un des problèmes majeurs qui limite le développement des piles à combustible à oxyde solide est la réactivité entre les différents composants d'une monocellule entraînant une diminution de leur durée de vie. Ceci est dû à la haute température d'utilisation de ces systèmes (700 à 1000 °C).

L'objectif de cette thèse est d'étudier le vieillissement d'un cœur de pile à combustible à oxyde solide. Plus particulièrement cette thèse est concentrée sur l'étude de l'influence de l'introduction d'une couche barrière entre la cathode et l'électrolyte sur les propriétés électriques ainsi que sur la stabilité de ce système. L'influence de l'épaisseur de cette couche sera discutée. Les matériaux utilisés pour la réalisation du cœur de pile sont :

- YSZ ((YSZ)<sub>0,92</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0,08</sub>) pour l'électrolyte ;
- LSCF (La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Co<sub>0,2</sub>Fe<sub>0,8</sub>O<sub>3-δ</sub>) pour le matériau de cathode ;
- CGO (Ce<sub>0,9</sub>Gd<sub>0,1</sub>O<sub>2-δ</sub>) pour la couche barrière entre l'électrolyte et la cathode.

Le premier chapitre de cette thèse présente le contexte global de cette étude. Après un rappel historique et une présentation des différents types de piles à combustible, le principe de fonctionnement des piles à combustible à oxyde solide (SOFC ; Solid Oxide Fuel Cell) est décrit. Les différents types de matériaux utilisés comme cathode, et plus particulièrement comme électrolyte, seront présentés.

Le second chapitre sera consacré à la présentation des techniques utilisées pour la réalisation du cœur de cellule de SOFC, ainsi qu'aux techniques de caractérisation mises en œuvre. Les deux techniques de dépôt de couches minces employées sont l'atomisation électrostatique (ESD) et la pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive (PVD). En dehors des techniques de caractérisation classiques (diffraction des rayons X, MEB, Raman) utilisées pour l'analyse de film, une attention particulière sera portée à la présentation de la spectroscopie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS) et la spectroscopie d'impédance complexe (SIC).

L'étude de la réalisation d'une couche barrière dense, mince et homogène de CGO sur un substrat de YSZ sera présentée dans le troisième chapitre. Les différentes couches de CGO devront présenter la même microstructure, et une épaisseur variable de 0,1 à 2 μm. Les propriétés physico-chimiques seront déterminées par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à balayage.

Le quatrième chapitre traite de l'étude de l'interface CGO/YSZ. Une couche dense mince de CGO a été déposée sur un substrat de YSZ par ESD. La réactivité interfaciale sera caractérisée par différentes techniques physico-chimiques et les propriétés électriques par SIC.

L'influence de l'épaisseur de la couche protectrice de CGO sur les propriétés électriques de la demi-pile LSCF/CGO/YSZ par SIC sera traitée dans le cinquième chapitre. Les différentes couches de CGO seront déposées par PVD et les couches cathodiques de LSCF par ESD.

Enfin, une conclusion générale permettra de clore ce manuscrit en résumant les travaux de la thèse et en donnant quelques perspectives.

## Références

[AIE 2012] Agence internationale de l'énergie, Monthly Electricity Statistics, Avril 2012

[http://iea.org/stats/surveys/elec\\_archives.asp](http://iea.org/stats/surveys/elec_archives.asp)

Dernière consultation le 09/08/2012

[Futura-Sciences 2012] Futura-Sciences, Développement durable : bilan 2011 de la demande énergétique mondiale par Q. Maugit, Juin 2012

[http://www.futura-sciences.com/fr/news/t/developpement-durable-1/d/developpement-durable-bilan-2011-de-la-demande-energetique-mondiale\\_39146/](http://www.futura-sciences.com/fr/news/t/developpement-durable-1/d/developpement-durable-bilan-2011-de-la-demande-energetique-mondiale_39146/)

Dernière consultation le 09/08/2012

[Sénat 2012] Sénat, Electricité : assumer les coûts et préparer la transition énergétique, Rapport n° 667 (2011-2012) par J. Desessard, Juillet 2012

<http://www.senat.fr/rap/r11-667-1/r11-667-15.html>

Dernière consultation le 09/08/2012

[UE 2003] Commission Européenne, World, technology and climate policy outlook, 2003

[http://ec.europa.eu/research/energy/pdf/weto\\_final\\_report.pdf](http://ec.europa.eu/research/energy/pdf/weto_final_report.pdf)

Dernière consultation le 09/08/2012



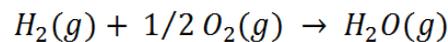
# **Chapitre I**

## **La pile à combustible**



## I. Historique

Le principe de base de la pile à combustible, a été décrit pour la première fois par Christian Friedrich Schönbein en 1839 [Schönbein 1839]. Sir William Robert Grove (figure I.1), a mis en œuvre la première pile à combustible en 1842 (figure I.2) [Grove 1842]. Cette dernière utilisait de l'oxygène et de l'hydrogène gazeux, avec des électrodes de zinc et de platine, réagissant dans l'acide sulfurique selon l'équation suivante :



Equation I.1



Figure I.1 : Sir William Robert Grove (1811-1896).

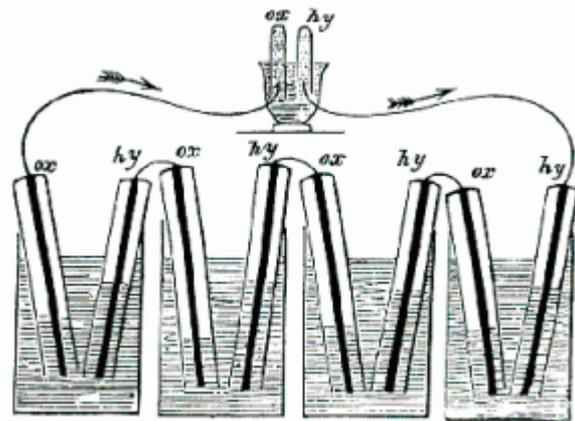


Figure I.2 : Pile à combustible  $H_2$ - $O_2$  d'après Grove, 1842 [Grove 1842].

Le terme de pile à combustible fut suggéré en 1889 par Ludwig Mond et Charles Langer, qui ont travaillé sur la réalisation d'un prototype fonctionnant avec du gaz de charbon industriel. Ils introduisirent les catalyseurs (platine) et perfectionnèrent l'électrolyte. La première pile à combustible céramique, fabriquée par Baur et Preis [Preis 2002] en 1937, a vu le jour à la suite de la découverte des oxydes électrolytes solides par W. C. Heraeus [Heraeus 1899] et W. H. Nernst [Nernst 1899] en 1899. Malgré quelques tentatives de développement à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle, la première application concrète fut apportée par Francis Thomas Bacon en 1932. Cet ingénieur britannique réalisa la première pile à combustible opérationnelle, type alcaline. Il présentera vingt ans plus tard un prototype de 1 kW en 1953 puis un autre de 5 kW en 1959. La firme d'aviation américaine Pratt et Withney acheta les brevets de F. T. Bacon, et produisit les piles à combustible ayant équipé les modules spatiaux des missions américaines Gemini et Apollo, respectivement en 1963 et 1968. Les systèmes fournirent l'électricité et l'eau aux occupants des engins. Elles sont d'ailleurs toujours utilisées dans les navettes

spatiales de la NASA. Malgré son succès en terme de performance, la pile à combustible connaît des difficultés de développement pour les applications ordinaires.

Le premier choc pétrolier de 1973 a modifié la vision de la communauté internationale sur la pile à combustible. Les Etats-Unis d'Amérique, l'Europe, et le Japon prennent conscience de l'importance d'une énergie simple et peu coûteuse. La course au développement est lancée. Dans les années 80, en Europe les recherches diminuent (excepté en Allemagne) à cause d'un coût trop important des prototypes, et d'une faible durée de vie. Les progrès technologiques effectués depuis par les autres pays et les préoccupations environnementales grandissantes ont tout de même relancé les recherches sur le sujet en France dans les années 90. Aujourd'hui de nombreux systèmes de piles à combustible, quel que soit le domaine d'application (stationnaire, mobile, ...), sont testés ou commercialisés. Les recherches en cours sont fortement axées sur la baisse des coûts, en remplaçant les matériaux chers et en diminuant la température de fonctionnement, sur l'amélioration des performances ainsi que sur l'augmentation significative de la durée de vie des systèmes. En août 2010, un appel à projet européen (25 projets) lié aux technologies de l'hydrogène a été lancé par un partenariat public-privé, offrant 180 M€ pour encourager l'utilisation des piles à combustible et de l'hydrogène dans les voitures, le transport public urbain ou les centrales [EU Research 2010].

## II. Types de pile

Il existe principalement six catégories de piles à combustible d'où il découle de nombreuses variantes :

- pile à combustible à électrolyte polymère, PEMFC, Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell : l'électrolyte est une membrane polymère échangeuse de proton ;
- pile à combustible alcaline, AFC, Alkaline Fuel Cell : une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium est utilisée comme électrolyte ;
- pile à combustible à acide phosphorique, PAFC, Phosphoric Acid Fuel Cell : dans ce cas, l'électrolyte est une solution d'acide phosphorique ;
- pile à combustible à carbonate fondu, MCFC, Molten Carbonate Fuel Cell : un carbonate alcalin fondu contenu dans une matrice oxyde jouant le rôle d'électrolyte ;
- pile à combustible à oxyde électrolyte solide, SOFC, Solid Oxide Fuel Cell : l'électrolyte est une céramique solide conductrice anionique, famille de cette présente étude ;
- pile à combustible à oxyde électrolyte solide, PCFC, Protonic Ceramic Fuel Cell : dans ce cas l'électrolyte est une céramique solide conductrice protonique.

Tous ces types de piles sont basés sur le même principe de fonctionnement mais diffèrent d'un point de vue des matériaux constitutifs, des porteurs de charges et des températures de fonctionnement. Un résumé de ces différents types de piles est donné dans le tableau I.1, selon la nature de l'électrolyte, incluant quelques applications caractéristiques.

Les piles à combustible fonctionnant à basse température, en-dessous de 250 °C, possèdent des conditions d'utilisation et de fonctionnement moins contraignantes. En effet, cette faible température permet de diminuer fortement la corrosion sèche, l'utilisation de système de chauffage plus simple et permet également d'avoir des temps de démarrage relativement courts. C'est pour cela que ces systèmes connaissent un succès particulier pour les applications mobiles. Les problèmes majeurs rencontrés ont été la perméabilité des électrolytes aux molécules de combustible, et l'utilisation d'une quantité importante de métaux précieux comme catalyseur. Les piles à combustible fonctionnant à haute température, au-dessus de 500 °C, sont plutôt destinées aux applications stationnaires ou aux véhicules lourds (ex : camions, trains, applications militaires). De nombreuses études de miniaturisation des SOFCs (ou micro-SOFCs) sont entreprises pour permettre de les intégrer dans des

systèmes de plus petite taille [Evans 2009] [La O' 2007]. L'avantage principal des SOFCs par rapport aux MCFCs réside dans l'utilisation d'un électrolyte solide, évitant ainsi les fuites et les problèmes de corrosion liquide.

Type de Pile	Electrolyte	Porteur	Température (°C)	Combustible	Rendement (%)	Applications
Pile à combustible à électrolyte polymère (PEMFC)	Membrane Polymère	H <sup>+</sup>	50 - 220	H <sub>2</sub> pur ou réformé Méthanol	40 - 60	Véhicules, Mobile et Stationnaire
Pile à combustible alcaline (AFC)	KOH	OH <sup>-</sup>	25 - 70 100 - 250	H <sub>2</sub> pur	60 - 70	Navettes et Vaisseaux spatiaux
Pile à combustible à acide phosphorique (PAFC)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sup>+</sup>	150 - 200	H <sub>2</sub> pur ou réformé	55	Stationnaire
Pile à combustible à sels fondus (MCFC)	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> dans LiAlO <sub>2</sub>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	500 - 650	H <sub>2</sub> pur ou réformé	55	Stationnaire et Véhicule lourd
<b>Pile à combustible à oxyde solide (SOFC)</b>	<b>(Zr,Y)O<sub>2-δ</sub></b>	<b>O<sup>2-</sup></b>	<b>550 - 1000</b>	<b>H<sub>2</sub> pur ou réformé</b>	<b>60 - 80</b>	<b>Stationnaire et Véhicule lourd</b>
Pile à combustible à électrolyte solide (PCFC)	Ba(Ce,Y)O <sub>3-δ</sub>	H <sup>+</sup>	400 - 600	H <sub>2</sub> pur ou réformé		Stationnaire et Véhicule lourd

Tableau I.1 : Différents types de piles à combustible.

---

La durée de vie des piles à combustible dépend étroitement de leurs conditions d'utilisation :

- fonctionnement continu pour les applications stationnaires ;
- fonctionnement avec des cycles marche / arrêt fréquents pour les applications embarquées.

Les objectifs de durée de vie diffèrent aussi selon l'application visée :

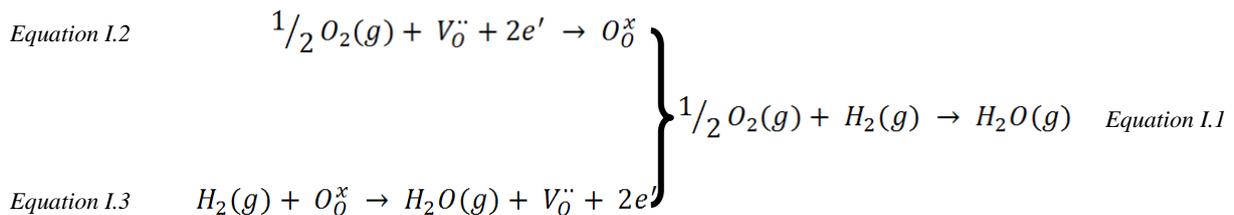
- quelques milliers d'heures pour les véhicules mobiles (1 000 h correspondant à 100 000 km à 100 km.h<sup>-1</sup>) ;
- un minimum de 40 000 h pour les applications stationnaires (4 à 5 ans).

A l'exception des piles à combustible alcalines dont le développement est désormais en déclin, les piles à basse température sont à un stade commercial. Pour les piles à haute température, des démonstrateurs sont actuellement fabriqués par différents industriels et sont à un stade de développement pré-commercial, mais demeurent pour l'instant encore chers.

### III. Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC)

#### III.1. Fonctionnement

La pile à combustible à oxyde solide est un générateur électrochimique permettant la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique, et fonctionnant à haute température, entre 550 et 1000 °C. Cette température est nécessaire à l'activation énergétique des processus de transport de charge et catalytique requis pour que les matériaux utilisés atteignent les valeurs souhaitées. La pile à combustible est constituée d'un assemblage de monocellules montées en série et/ou en parallèle en utilisant des plaques bipolaires, suivant la puissance envisagée du système final. Cet assemblage est appelé « stack ». La figure I.3 représente le schéma d'une monocellule de SOFC, elle est formée de trois composants céramiques : deux électrodes, une cathode et une anode, séparées par un électrolyte. La conversion de l'énergie des réactions chimiques en énergie électrique se fait de façon continue par la circulation ininterrompue d'un gaz combustible (hydrogène pur ou réformé) dans le compartiment anodique et d'un gaz comburant (oxygène de l'air) dans le compartiment cathodique. L'étanchéité entre ces deux compartiments est assurée par l'électrolyte solide. Celui-ci doit être un bon conducteur par les ions oxygène et doit être également isolant électronique. Les ions oxygène sont formés par réduction de l'oxygène de l'air côté cathodique (équation I.2). Puis ils traversent l'électrolyte solide via les lacunes d'oxygène dans le réseau cristallin et rejoignent l'anode où l'hydrogène est oxydé (équation I.3) pour former de l'eau avec libération d'électrons. Ces derniers sont collectés à l'anode et alimentent un circuit électrique extérieur et participent ensuite à la réduction de l'oxygène de l'air à la cathode. En conclusion, la réaction globale engendre la production d'énergie électrique et thermique ainsi que la formation de vapeur d'eau, à partir de l'oxygène de l'air et d'hydrogène gazeux (équation I.1).



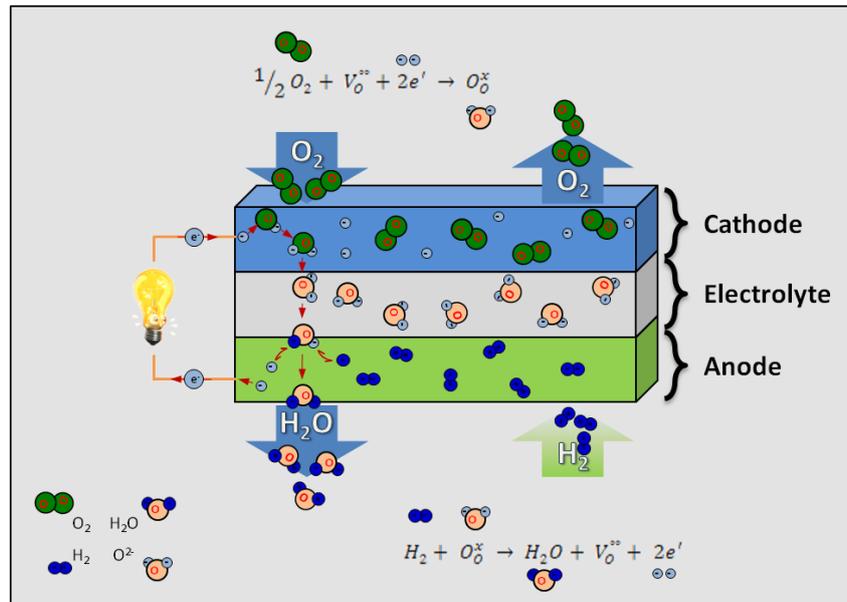


Figure I.3 : Représentation schématique du fonctionnement d'une SOFC.

La pile à combustible peut être considérée comme un système permettant la production d'électricité de façon non polluante car dans cette configuration, elle ne produit que de l'eau. Ce bilan environnemental dépendra bien évidemment du mode d'obtention de l'hydrogène pur. D'autres configurations, permettant l'utilisation de méthane, d'alcool ou d'hydrocarbures, entraînent également un dégagement de monoxyde de carbone. Néanmoins, ces systèmes possèdent un bilan positif au niveau environnemental par rapport à d'autres systèmes utilisant des hydrocarbures comme les moteurs à combustion actuels. En outre, la chaleur produite pendant le fonctionnement peut être utilisée pour la cogénération par combinaison avec une turbine à gaz, augmentant ainsi le rendement du système (80 %).

Les performances de la pile à combustible sont liées au potentiel de Nernst selon la relation suivante :

$$E_{th} = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \right) \quad \text{Equation I.4}$$

où  $E_{th}$  est le potentiel thermodynamique à l'équilibre,

$E^0$  est le potentiel standard,

R est la constante de Boltzmann,

T est la température,  
 2 est le nombre d'électrons échangés lors des réactions,  
 et F est la constante de Faraday.

Selon la pression des gaz dans les deux compartiments et la température, la force électromotrice d'une cellule élémentaire à l'abandon (OCV pour Open Circuit Voltage) est de 1 à 1,2 V. Le potentiel aux bornes de la pile ( $E_{cellule}$ ) en fonctionnement est inférieur au potentiel théorique à cause des pertes irréversibles, sous l'effet de la polarisation. Le potentiel de cellule en est ainsi modifié :

$$E_{cellule} = E_{th} - |\eta_{cathode}| - \eta_{anode} - IR \quad \text{Equation I.5}$$

avec  $R = R_{electrolyte} + R_{contact}$

avec  $\eta_{cathode}$  ( $< 0$ ) la surtension cathodique,  
 $\eta_{anode}$  ( $> 0$ ) la surtension anodique,  
 $I \cdot R_{electrolyte}$  chute ohmique due à l'électrolyte et aux contacts.

Il apparaît donc deux types de contributions qui conduisent à la diminution des performances de la pile. La première provient des surtensions aux électrodes ( $\eta_{anode}$  et  $\eta_{cathode}$ ). Cet effet est augmenté par une diminution de la température. Ces surtensions sont liées aux cinétiques de réactions qui sont activées thermiquement. La surtension qui contribue le plus aux pertes est la surtension cathodique, à cause de la cinétique des réactions électrochimiques mise en jeu. Pour limiter ces surtensions, il est nécessaire d'améliorer les interfaces électrodes / électrolytes et/ou par l'élaboration d'électrodes possédant une plus grande surface active pour les réactions électrochimiques. La seconde contribution est attribuée à la résistance au déplacement des ions au sein de l'électrolyte, appelée chute ohmique de l'électrolyte. Cet effet est également augmenté par une diminution de la température. Son expression est la suivante :

$$R_{electrolyte} = \frac{l}{\sigma S} \quad \text{Equation I.6}$$

avec  $\sigma$  est la conductivité ionique de l'électrolyte ( $S \cdot cm^{-1}$ ),  
 l l'épaisseur (cm),  
 et S la surface ( $cm^2$ ).

---

Les températures typiques de fonctionnement des SOFCs se situent entre 800 et 1000 °C. Ces températures élevées nécessitent l'emploi de matériaux onéreux ainsi que l'utilisation de technologies complexes de mise en forme. De plus, cela induit des contraintes thermomécaniques élevées au sein de la monocellule pouvant entraîner la décohésion des éléments et ainsi une détérioration importante des performances. Une telle température génère également des problèmes de stabilité chimique entre les composants du système. Par exemple, des phases isolantes de type pyrochlore ( $\text{SrZrO}_3$  et  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ) [Badwal 2001] peuvent se former au niveau de l'interface cathode ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  LSM) / électrolyte (YSZ). Cette température élevée de fonctionnement peut conduire aussi à l'apparition de dégradations induites par une modification de la microstructure des éléments (électrolyte : agglomération de précipités, électrodes : diminution de la porosité).

La solution privilégiée est la diminution de la température de fonctionnement aux alentours de 700 °C. Ces piles à combustible fonctionnant à une température abaissée sont appelées Intermediate Temperature - Solid Oxide Fuel Cell (IT-SOFC). Cette température permet :

- l'utilisation d'un choix plus large de matériaux, comme des interconnecteurs tels que les aciers inoxydables ;
- de diminuer les contraintes thermomécaniques, suite à une réduction de la différence de coefficient d'expansion thermique ;
- d'augmenter la durée de vie de la monocellule par une plus faible réactivité entre les composants.

En revanche, cet abaissement de température de fonctionnement conduit à une augmentation des surtensions aux électrodes ainsi que de la chute ohmique au sein de l'électrolyte. Pour limiter ces surtensions, il est nécessaire d'améliorer les interfaces électrodes / électrolytes ou d'élaborer des électrodes possédant une plus grande surface active vis-à-vis des réactions électrochimiques. Des solutions sont envisagées pour diminuer cette chute ohmique soit par la réduction de l'épaisseur de la couche électrolytique (dépôt de couche mince) [Huijsmans 1998] [Badwal 1996] [Singhal 2002] [Ivers-Tiffée 2001] [Steele 2000] [Minh 1993] et/ou par la synthèse de nouveaux matériaux stables sous atmosphère oxydante et réductrice et possédant une conductivité ionique supérieure à celle des matériaux actuels à 700 °C [Huijsmans 1998] [Singhal 2002] [Ivers-Tiffée 2001] [Cassir 2001] [Steele 2000].

### III.2. Les différentes configurations

Il existe plusieurs types de configurations pour les SOFCs qui peuvent être classées principalement en quatre catégories : la configuration tubulaire, planaire, monolithique et monochambre.

#### III.2.1. Configuration tubulaire

La configuration tubulaire présente la technologie la plus avancée de nos jours. Les cellules, développées par Siemens-Westinghouse, sont des tubes de l'ordre de 22 mm de diamètre et de 150 cm de long. La monocellule est composée d'un substrat cylindrique poreux sur lequel la cathode est déposée. L'électrolyte est ensuite déposé sur l'ensemble de la cathode à l'exception d'une bande présente sur la totalité de la longueur du tube. L'électrolyte est recouvert par le matériau d'anode. Le matériau d'interconnexion est déposé sur la bande restante puis il est recouvert de nickel. Le flux d'oxygène est injecté à l'intérieur du tube et le combustible circule à l'extérieur de celui-ci. Les tubes sont ensuite reliés en série à l'aide d'un feutre de nickel (figure I.4).

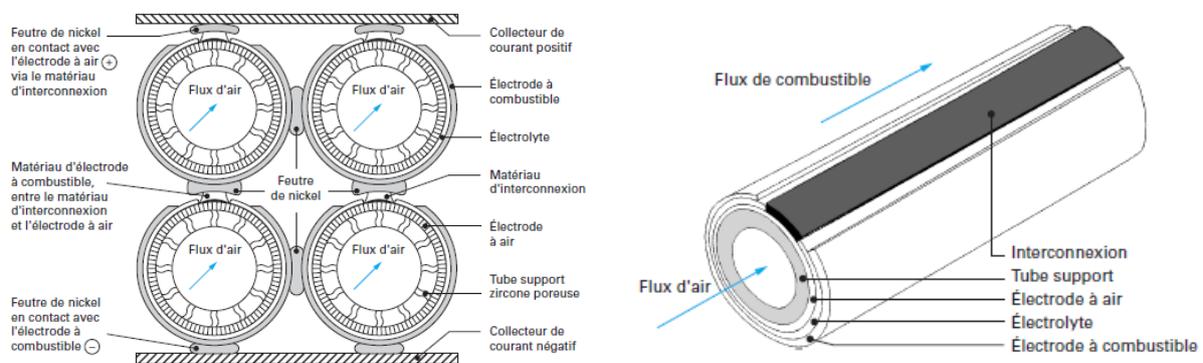


Figure I.4 : Assemblage et cellule élémentaire tubulaire avec tube support en zircone stabilisée (Siemens-Westinghouse)

[Novel-Cattin 2000].

L'intérêt de cette configuration réside dans la facilité d'assurer une bonne étanchéité entre les différents compartiments d'électrodes. Cette configuration permet également d'assurer une bonne tenue mécanique du système et elle ne nécessite pas de scellement. Pour limiter l'apparition d'un gradient thermique le long du tube et assurer une densité de courant uniforme (pression partielle de gaz uniforme), l'introduction d'un fort débit de gaz est

nécessaire. L'utilisation de cette suralimentation en gaz conduit à la diminution du rendement due à une faible consommation de gaz et nécessite donc le recyclage des gaz en sortie. Dans la configuration tubulaire, le faible rapport surface active / volume ( $\sim 1 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$ ) entraîne une faible densité de puissance, d'environ  $0,3 \text{ W} \cdot \text{cm}^2$  [Singhal 2002] qui est nettement inférieure à celle obtenue dans les configurations planaires, d'environ  $2 \text{ W} \cdot \text{cm}^2$  [Singhal 2002]. De plus, cette géométrie nécessite l'utilisation de techniques de dépôt relativement onéreuses.

### III.2.2. Configuration planaire

La configuration planaire est une configuration plus récente, qui a été développée pour remédier aux défauts évoqués précédemment. Chaque élément composant une monocellule est de forme plate et de faible épaisseur. La différenciation des différents types de géométrie se fait par l'élément assurant le support mécanique (figure I.5). Ces évolutions de géométrie sont associées à la diminution de la température de fonctionnement. Cette température pour les systèmes à électrolyte support est de l'ordre de  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . La configuration à électrode support (anode ou cathode) permettrait l'utilisation de température de fonctionnement vers  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , ceci est engendré par l'utilisation d'un électrolyte mince. La configuration à interconnecteur support permet une meilleure résistance au cycle thermique, aux contraintes mécaniques, liée à la ductibilité du substrat métallique et permet également une diminution des coûts du système.

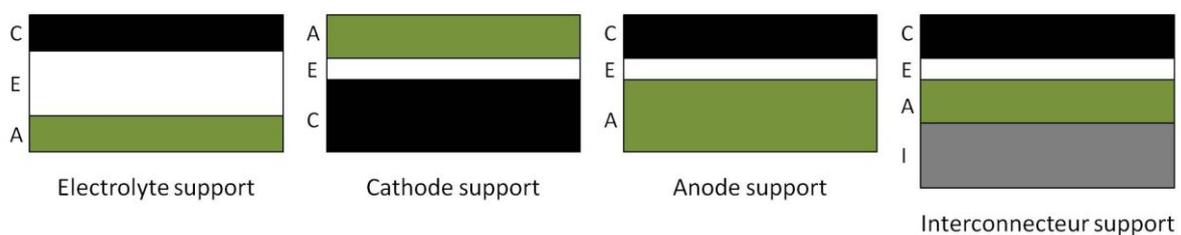


Figure I.5 : Différentes agencement de cellules planaires.

Il existe également deux types de configurations liées au sens de circulation des gaz. Dans la configuration crossflow, les flux gazeux des deux compartiments anodique et cathodique, forment un angle droit. Dans la configuration coflow, les flux sont parallèles (figure I.6).

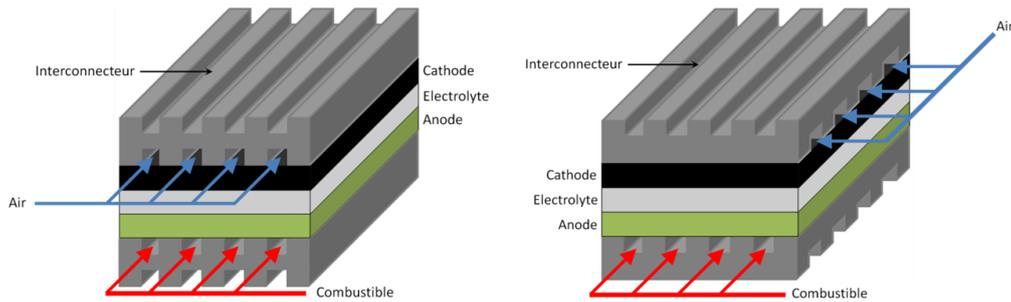


Figure I.6 : Cellule élémentaire planaire en configuration coflow (a) et crossflow (b).

La configuration planaire permet, contrairement à la configuration tubulaire, l'obtention de fortes densités de puissance due à la limitation des pertes résistives. Cette configuration permet l'utilisation de techniques d'élaborations moins onéreuses. Les limitations liées à l'utilisation de la configuration planaire résident dans les contraintes thermiques engendrées par la différence des coefficients de dilatation des éléments. Ces contraintes entraînent la limitation de la hauteur des stacks (empilement de monocellules). De plus, il est complexe d'assurer une bonne étanchéité aux gaz. Il est nécessaire d'utiliser des produits de scellement pour réaliser l'assemblage des cellules élémentaires. Le groupe Hexis Ltd [Hexis 2012] a trouvé une solution intéressante, en se servant des plaques d'interconnexion comme joint d'étanchéité. Il s'agit d'une configuration planaire avec une mise en forme circulaire des éléments (figure I.7). Le combustible arrive par le centre de la monocellule et l'air provient de l'extérieur.

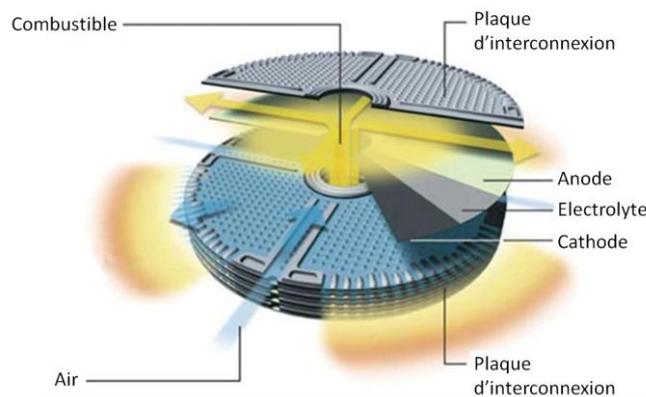


Figure I.7 : Assemblage de cellules dans la configuration planaire Hexis [Hexis 2012].

### III.2.3. Configuration monolithique

La configuration monolithique est formée d'une partie plane et d'une partie ondulée. Dans le cas crossflow (figure I.8), la partie ondulée forme les canaux de gaz oxydant et combustible composée de matériaux de cathode et d'anode respectivement. La partie plane permet la séparation des canaux, elle est composée alternativement d'un empilement de séquence cathode / électrolyte / anode puis la séquence anode / interconnecteur / cathode. Dans le cas coflow, la partie ondulée est composée d'un empilement anode / électrolyte / cathode et la partie plane d'un empilement anode / interconnecteur / cathode. Les cellules ont une épaisseur d'environ 100  $\mu\text{m}$  et la distance entre les cellules est de 1 à 2 mm.

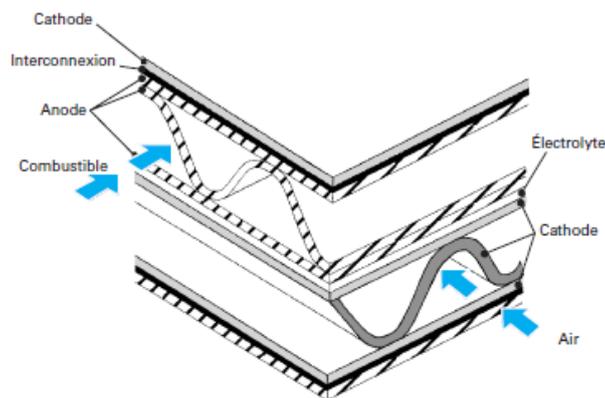


Figure I.8 : Assemblage de cellules dans la configuration monolithique avec flux croisé [Novel-Cattin 2000].

La géométrie monolithique présente de faibles dimensions, une grande surface active ainsi qu'une forte densité de courant conduisant à l'obtention de fortes densités de puissance (rapport surface active / volume  $\sim 10 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$ ). La mise en forme ondulée permet également de s'affranchir des éléments porteurs inactifs, conduisant à la diminution importante de la masse du système et de son encombrement. La configuration monolithique peut être envisagée dans le domaine spatial ou celui des énergies mobiles. Elle nécessite néanmoins l'utilisation de techniques onéreuses et complexes de mise en forme.

### III.2.4. Configuration mono-chambre

La configuration mono-chambre (ou chambre unique), SCFC (Single Chamber Fuel Cell), comme son nom le laisse deviner, est une configuration fonctionnant directement sous mélange combustible / air. Cela permet, contrairement aux autres configurations, de s'affranchir de la séparation entre le compartiment anodique et cathodique, donc des problèmes de scellement. L'hydrogène ne pourra pas être utilisé comme combustible dans cette configuration, son domaine d'explosivité étant particulièrement large de 4,0 à 75 % dans l'air [INRS 2012] [Air liquide 2012]. Les combustibles utilisables sont donc les hydrocarbures ( $C_nH_{2n+2}$ , ...) et les alcools ( $C_nH_{2n+1}OH$ , ...).

Il existe deux géométries possibles pour les piles mono-chambres, la géométrie planaire et coplanaire (figure I.9). Dans la géométrie planaire, il existe deux variantes dues à l'acheminement du mélange gazeux. La première consiste à envoyer le mélange gazeux tout d'abord à la cathode où a lieu la réduction de l'oxygène puis le mélange passe à l'anode, pour l'oxydation du combustible. La seconde variante, consiste à envoyer le mélange gazeux simultanément aux différentes électrodes. Enfin, dans la géométrie coplanaire, les électrodes sont déposées du même côté de l'électrolyte. La migration des ions oxygène au sein de l'électrolyte est dans ce cas une migration de surface.

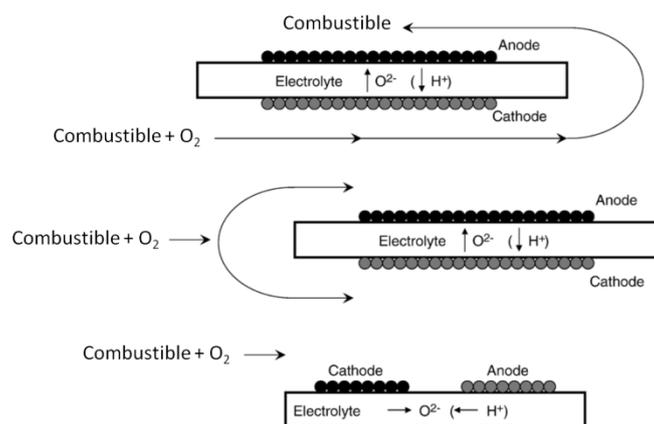


Figure I.9 : Différentes géométries de cellules SOFC mono-chambres [Yano 2007].

L'absence de séparation entre le compartiment anodique et cathodique permet de simplifier les systèmes et ainsi le coût de fabrication. En configuration « double chambre », l'électrolyte doit être dense et présenter une bonne tenue mécanique, pour assurer une bonne

---

étanchéité et faire face aux gradients de température et de pression qui peuvent apparaître entre les chambres. Ces limitations ne sont plus impératives dans la configuration monochambre. L'électrolyte pourra donc être poreux rendant possible l'utilisation de techniques plus simples et donc de diminuer les coûts. Les piles monochambres offrent des perspectives de miniaturisation plus larges que les piles double chambres. Cependant, les électrodes doivent présenter en plus d'une activité importante pour leur réaction respective, une différence de sélectivité élevée pour l'oxygène et le combustible. Un manque de sélectivité de l'une des électrodes (par exemple oxydation du combustible sur le matériau de cathode) entraînera une diminution du potentiel mixte pour la réaction d'électrode et donc une diminution de la force électromotrice du système. Il faudra également éviter la réaction chimique directe du combustible avec l'oxydant en phase gazeuse ou sur la surface des électrodes, qui conduit à une perte de rendement. Les matériaux d'électrodes doivent être stables dans cette atmosphère à la fois réductrice et oxydante, le matériau de cathode devant être également stable en milieu réducteur et le matériau d'anode en milieu oxydant.

### III.3. Les différents composants

#### *III.3.1. L'interconnecteur*

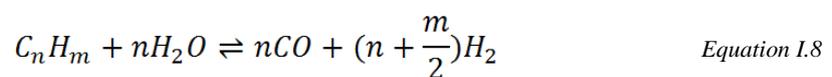
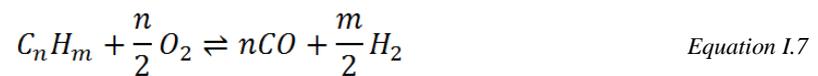
Le rôle de l'interconnecteur est multiple. Il doit réaliser la connexion électrique entre l'anode et la cathode des différentes cellules empilées. Il permet également la séparation des différents gaz au sein de l'empilement, mais aussi d'assurer une distribution homogène des gaz et de la température. Deux différentes classes de matériaux sont envisageables, les céramiques et les métaux, qui présentent une conductivité électrique élevée à haute température. Aujourd'hui, c'est l'interconnecteur de type métallique (acier à base de chrome) qui est le plus utilisé. En effet, ce type de matériau présente de nombreux avantages par rapport aux céramiques. Il possède un coût réduit, une mise en œuvre plus simple (facilement usinable) et possède surtout une meilleure conductivité thermique et électrique qu'une céramique [Yang 2003] [Quadackers 2003] [Fergus 2005]. Cependant, l'utilisation de chrome entraîne un empoisonnement des électrodes (vaporisation des oxydes de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) [Hilpert 1996] [Gindorf 2005], conduisant à une diminution importante des performances [Badwal 1997] [Matsuzaki 2000]. Pour éviter cela, la solution envisagée est le dépôt d'une couche barrière de diffusion sur l'interconnecteur [Stanislawski 2007] [Yang 2006].

### III.3.2. Les électrodes

Les électrodes sont le siège des réactions électrochimiques que sont la réduction de l'oxygène (équation I.2) à la cathode et l'oxydation du combustible (équation I.3) à l'anode. Les électrodes doivent présenter une conductivité électronique élevée ( $> 100 \text{ S.cm}^{-1}$ ), une bonne stabilité chimique sous atmosphère réductrice (anode) ou oxydante (cathode). Elles doivent présenter une forte activité catalytique vis-à-vis de la réaction mise en jeu, ainsi qu'un coefficient d'expansion thermique (CET) compatible avec les autres éléments de la pile. En effet, les réactions électrochimiques ont lieu où le gaz (le combustible ou l'oxygène), l'électrolyte et les électrons se rencontrent, appelé point triple (TPB pour Triple Phase Boundary). Pour augmenter cette densité de TPB, les matériaux d'électrodes doivent présenter une microstructure poreuse, afin de permettre une bonne diffusion des gaz.

#### III.3.2.1. L'anode

Le composite CERamique-METal (CERMET) de nickel et de zircone yttrée (Ni-YSZ avec  $\text{YSZ} = (\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08}$ ) est le matériau anodique, introduit depuis 1960 [Spacil 1970], qui est encore le plus utilisé actuellement dans les SOFCs. En effet, le nickel est l'un des matériaux non nobles qui présente la meilleure activité catalytique vis-à-vis de l'oxydation du combustible (oxydation partielle, équation I.7, et vaporeformage, équation I.8) [Setoguchi 1992]. Il possède également une bonne stabilité en milieu réducteur.



La présence de YSZ permet d'éviter l'agglomération des particules de Ni et apporte une compatibilité chimique et thermomécanique (CET  $12,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  entre 30 et 1000 °C) [Tietz 1999] avec l'électrolyte YSZ (CET de 10 à  $11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  entre 30 et 1000 °C) [Tietz 1999]. Elle permet également d'augmenter la densité des TPB par introduction d'une conductivité ionique. Le CERMET doit comporter 40 % en volume de Ni pour assurer une percolation du réseau métallique et une porosité d'environ 30 % en volume permettant une bonne diffusion

du combustible (augmentation de la surface active). Cependant, le CERMET Ni-YSZ est un très bon catalyseur vis-à-vis de la formation de carbone à partir d'hydrocarbures :



Ce dépôt de carbone recouvre les sites réactionnels du matériau d'anode qui deviennent inactifs. Ceci entraîne une chute importante des performances et la durée de vie de la pile est limitée à quelques heures. J.-M. Klein *et al.* [Klein 2009] ont développé une architecture de cellules originales et innovantes. En effet, ils ont montré que l'ajout d'une couche de catalyseur (Ir-CGO) sur le CERMET permet d'éviter ce dépôt de carbone [Klein 2007]. L'ajout de cette couche conduit au découplage des réactions électrocatalytiques, la formation de  $H_2$  au niveau de la couche catalytique, et électrochimique, la formation de  $H_2O$  au niveau de la couche anodique. Ils utilisent également le système de reformage interne progressif (RIP). Ce système permet la délocalisation de la réaction de vaporeformage sur toute la surface de la monocellule, ce qui permet d'atténuer les contraintes thermomécaniques.

### III.3.2.2. La cathode

Pour une température de fonctionnement de l'ordre de 1000 °C, les oxydes métalliques de type  $LaMnO_3$  de structure pérovskite  $ABO_3$  (figure I.10), présentent les meilleures caractéristiques. La structure pérovskite est représentée par un empilement d'octaèdres réguliers d'ions oxygène aux centres desquels se trouvent les cations B, les cations A occupant les centres des cavités situées entre les octaèdres. Un dopage au strontium sur les sites du lanthane,  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  (LSM généralement  $0,2 \leq x \leq 0,3$ ), permet d'améliorer les propriétés de conduction, [Hammouche 1989] [Singhal 2000]. Le dopage des sites A de LSM par  $Sr^{2+}$  entraîne une augmentation du taux de  $Mn^{4+}$ , donc de la conductivité électronique [Ishihara 1995]. La stabilité chimique, la compatibilité thermomécanique avec les autres constituants ( $CET 10-12 \times 10^{-6} K^{-1}$  entre 30 et 1000 °C) [Minh 1995] [Sakaki 1999], et la bonne conduction électronique ont permis de faire de LSM le choix optimum. La surtension cathodique due à la diminution de la température de fonctionnement (IT-SOFC) peut être réduite par l'utilisation d'un conducteur mixte, ionique et électronique (MIEC) ou d'un composite

cathode / électrolyte, sous air, comme matériau de cathode. L'utilisation d'un MIEC par rapport à un conducteur majoritairement électronique, comme LSM, permet à la réaction d'avoir lieu sur toute la surface en contact avec la phase gaz (figure I.11). L'ajout d'une conductivité ionique au matériau de cathode permet de délocaliser la surface active de la réaction d'électrode sur toute la surface de la cathode en contact avec la phase gazeuse.

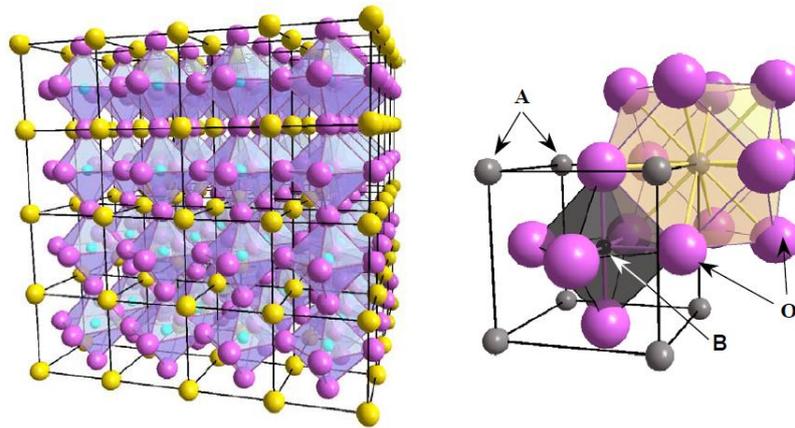


Figure I.10 : Représentation de la structure pérovskite idéale  $ABO_3$ .

Les matériaux de type  $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$  (LSC) ont montré de meilleures conductivités électronique et ionique à faible température ( $T = 550\text{ °C}$ ) [Adler 1997] ainsi qu'une meilleure activité catalytique due aux lacunes d'oxygène introduites par le dopage des sites A par  $Sr^{2+}$  (SrO) [Tai 1995] [Tai 1995-2]. La différence des coefficients d'expansion thermique (CET  $20-26 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$  entre  $30$  et  $1000\text{ °C}$ ) [Petric 2000] [Ullmann 2000] reste cependant trop importante et entraîne de fortes contraintes mécaniques à l'interface avec l'électrolyte. Le dopage du site B par du fer permet une diminution du CET [Tai 1995], donnant lieu à des matériaux de type  $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$  (LSCF). Cependant, ce dopage conduit à une diminution de la conduction électronique. La quantité du dopant introduit est donc un compromis entre la compatibilité thermique et la conductivité de la cathode. Une conductivité totale à  $600\text{ °C}$  de  $300$  à  $450\text{ S.cm}^{-1}$  [Tai 1995-2] [Kostogloudis 1999], une conductivité ionique de  $10^{-2}\text{ S.cm}^{-1}$  à  $800\text{ °C}$  [Teraoka 1988] ainsi qu'un CET de  $17-18 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$  entre  $30$  et  $1000\text{ °C}$  [Tai 1995-2] [Ullmann 2000] ont été obtenus pour un dopage de Sr de  $40\%$  mol. en site A et de  $80\%$  mol. de Fe en site B, soit la composition suivante  $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$ .

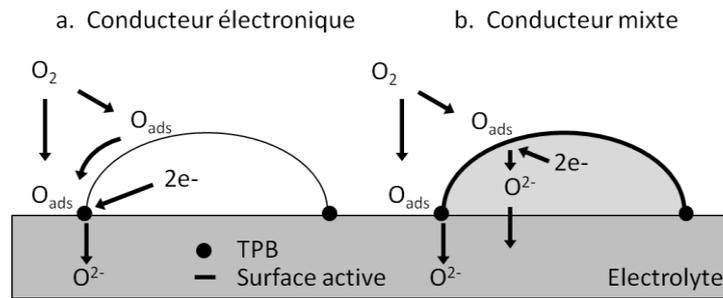


Figure 1.11 : Zone de réaction cathodique pour un conducteur majoritairement électronique (a) et un MIEC (b).

D'autres matériaux de cathode de type  $A_2MO_{4+\delta}$ , possédant une sur-stœchiométrie en oxygène, suscitent actuellement un engouement grandissant tel que  $Nd_2NiO_{4+\delta}$ ,  $Pr_2NiO_{4+\delta}$ ,  $La_2NiO_{4+\delta}$  [Mauvy 2003] [Kharton 2001] [Kilner 2002], pour leurs propriétés remarquables de transport et de mobilité de l'oxygène. Par exemple, le coefficient de diffusion de l'oxygène,  $D^*$ , de  $6,5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , pour  $Nd_{1,95}NiO_{4+\delta}$  est plus important que celui de  $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$ , de  $0,2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , à  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  [Brisse 2006]. En effet, le réseau d'ions oxygène dans la structure  $A_2MO_{4+\delta}$  est un réseau interstitiel, facilitant l'intercalation et la désintercalation de l'ion oxygène, contrairement à la structure pérovskite dans laquelle la mobilité des ions oxygène est assurée par un mécanisme lacunaire. Le coefficient d'expansion thermique de cette famille de matériau ( $CET 10\text{-}15 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  entre  $30$  et  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [Daroukh 2003] [Boehm 2005] est plus faible que celui de la famille des pérovskites. Néanmoins, ces matériaux possèdent une conductivité majoritairement électronique et inférieure à celle des pérovskites, de  $100\text{-}150 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  et  $1000 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  à  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectivement.

### III.3.3. L'électrolyte

L'électrolyte d'une SOFC est une membrane étanche au gaz, où le transport est assuré par les ions oxyde de la cathode vers l'anode. L'électrolyte doit être donc le plus dense possible pour assurer cette étanchéité. Il doit également permettre la migration des ions oxydes nécessaires aux réactions chimiques dans un domaine vaste de température et de pression partielle d'oxygène, entre  $1$  et  $10^{-18} \text{ atm}$  à la cathode et à l'anode respectivement. Sa conductivité électronique doit être négligeable dans ce domaine de pression partielle. L'électrolyte doit conserver ses propriétés de stabilité chimique vis-à-vis des deux

atmosphères et des matériaux d'électrode. Enfin, il doit posséder de bonnes propriétés thermiques et mécaniques pour résister aux chocs, aux cycles de température et au fluage.

### III.3.3.1. La zircone dopée

La zircone  $ZrO_2$  possède trois formes allotropiques. Une structure monoclinique de groupe d'espace  $P2_1/C$ , stable de l'ambiante jusqu'à  $1170\text{ }^\circ\text{C}$  [Teufer 1962] [Malek 1997], à partir de laquelle apparaît la structure quadratique, de groupe d'espace  $P4_2/nmc$ . La transformation de la phase monoclinique vers la phase quadratique est de type martensitique se traduisant par une variation de volume d'environ 5 % [Minh 1993] [Badwal 1992]. Au-dessus de  $2370\text{ }^\circ\text{C}$  et jusqu'à la température de fusion ( $2680\text{ }^\circ\text{C}$ ), la structure stable de la zircone est une structure cubique de groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ , de type fluorine. Cette transition allotropique n'entraîne pas de variation de volume. La structure de type fluorine est constituée d'un réseau cubique à faces centrées dont les cations sont en sites cubiques, et les anions en sites tétraédriques (figure I.12).

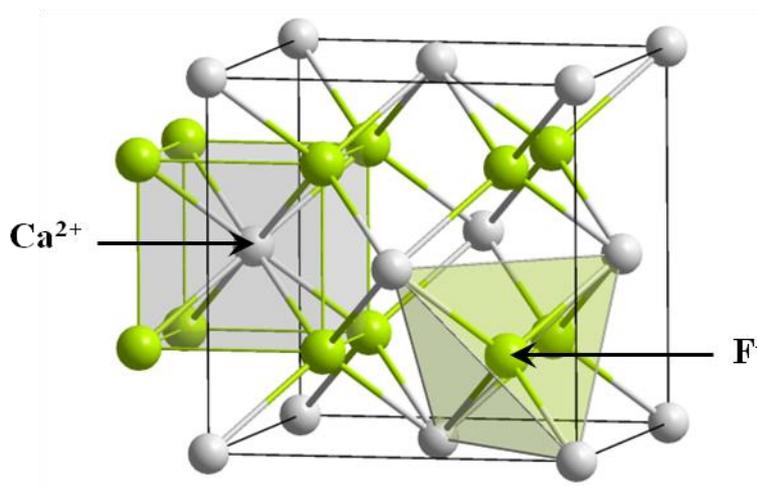
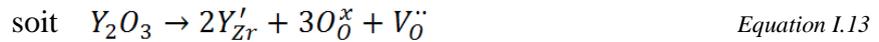
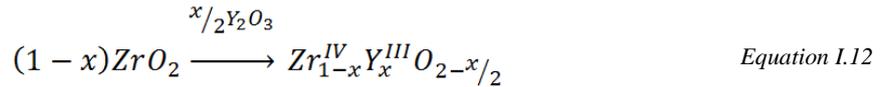


Figure I.12 : Représentation de la structure fluorine  $CaF_2$ .

La zircone n'étant pas un très bon conducteur ionique pour l'application visée, il est donc nécessaire d'effectuer un dopage par un cation aliovalent, type  $R^{3+}$ . Cette substitution de l'ion  $Zr^{4+}$  par un ion  $R^{3+}$ , par exemple, va être responsable de la création de lacunes d'oxygène,  $V_O^\bullet$ . Les lacunes d'oxygène sont à l'origine de la conduction ionique pour ce type de matériau.



Ce dopage permet également la stabilisation des structures haute température cubique ou quadratique, en fonction du taux de substitution, à température ordinaire. Cela permet également d'éviter la transformation martensitique lors de la transition monoclinique-quadratique (1170 °C) qui peut être à l'origine de fissures, suite à la variation de volume. Le rayon de l'ion dopant  $R^{3+}$  doit être le plus proche possible de celui de l'ion hôte  $Zr^{4+}$  ( $r_{Zr^{4+}} = 0,84 \text{ \AA}$  [Shannon 1976]) pour éviter les fortes contraintes mécaniques qui réduisent la mobilité des lacunes d'oxygène [Stafford 1989] [Badwal 1992].

Actuellement, le matériau d'électrolyte typique est la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium. En effet, le dopant le plus utilisé est l'yttrium ( $r_{Y^{3+}} = 1,02 \text{ \AA}$  [Shannon 1976]) tandis qu'un dopage au scandium ( $r_{Sc^{3+}} = 0,87 \text{ \AA}$  [Shannon 1976]) permet l'obtention de matériau possédant une meilleure conductivité ionique [Ivers-Tiffée 2001] [Badwal 2001] [Skinner 2003] [Ischii 1995] [Ischii 1992]. A 800 °C, la conductivité ionique de 8-10 %mol.  $Sc_2O_3-ZrO_2$  est de  $0,12 \text{ S.cm}^{-1}$  alors qu'elle est de  $0,052 \text{ S.cm}^{-1}$  pour 8-8,5 %mol.  $Y_2O_3-ZrO_2$  (YSZ) [Badwal 2001]. La substitution au scandium est peu utilisée pour des raisons de coût et également à cause de la présence d'une transition de phase à 650 °C (rhomboédrique-quadratique). Un maximum de conductivité ionique est atteint pour une quantité de dopant d'environ 8 %mol. en yttrine (figure I.13), stabilisant également la phase cubique.

Un matériau est considéré comme un conducteur ionique pur lorsque son nombre de transport  $t_i$  est supérieur ou égal à 0,99. Le nombre de transport ionique se définit comme suit :

$$t_i = \frac{\sigma_{ionique}}{\sigma_{totale}} \quad \text{Equation I.14}$$

Le nombre de transport ionique de YSZ est très proche de 1, entre 500 et 1000 °C, pour une pression partielle d'oxygène allant de 0,1 atm (atmosphère oxydante) à  $10^{-18}$  atm (atmosphère réductrice). La zircone stabilisée à 8 %mol. d'oxyde d'yttrium est donc un conducteur ionique pur dans ce domaine de pression, compatible avec une utilisation pour

SOFC. Elle est également utilisée pour sa bonne stabilité chimique dans un large domaine de température et, sous atmosphères réductrice et oxydante [Ivers-Tiffée 2001].

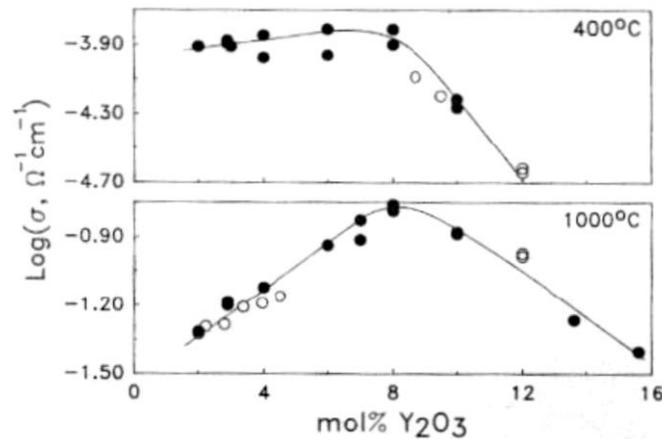


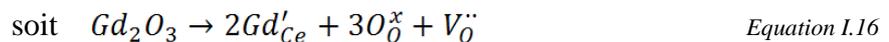
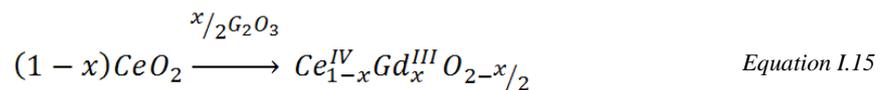
Figure I.13 : Evolution de la conductivité ionique en fonction du taux de  $Y_2O_3$   
(○) monocristal (●) polycristal [Badwal 1992].

La zircone stabilisée à 8 %mol. d'oxyde d'yttrium répond à toutes les conditions requises pour son emploi comme électrolyte dans une SOFC : c'est un électrolyte conducteur ionique pur, stable chimiquement dans les conditions de fonctionnement typique d'une SOFC, dans une grande gamme de  $P(O_2)$ . YSZ possède également une bonne tenue mécanique [Morales 2010] et un coefficient d'expansion thermique (CET de  $10$  à  $11 \times 10^{-6} K^{-1}$  entre  $30$  et  $1000$  °C) [Tietz 1999] [Hayashi 2005] compatible avec les autres éléments composant le cœur de pile.

Cependant, la zircone stabilisée a l'inconvénient de réagir chimiquement à haute température avec les matériaux de cathode, comme par exemple avec  $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$  (LSM),  $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$  (LSC),  $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$  (LSCF),  $La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}Mn_yO_{3-\delta}$  (LSCM),  $LaNi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$  (LNF),  $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$  (LSF),  $Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$  (BSCF), cathodes les plus couramment utilisées. Cette réactivité conduit à la formation à l'interface de deux phases isolantes,  $SrZrO_3$  et  $La_2Zr_2O_7$ , respectivement de type pérovskite et pyrochlore [Roosmalen 1992] [Tu 1999] [Kostogloudis 2000] [Badwal 2001] [Duan 2006] [Montenegro 2010]. La formation de cette réactivité interfaciale est au détriment des performances de la pile en fonctionnement, car la conductivité des deux phases ainsi formées est nettement inférieure à celle de l'électrolyte [Brugnoni 1995] [Chioldelli 1994] [Lee 1996] [Speakman 2004] [Mitterdorfer 1998].

### III.3.3.2. La cérine dopée

La cérine présente la structure type fluorine sans ajout de dopant contrairement à la zircone [Morgensen 2000] [Yahiro 1988]. Néanmoins, la cérine non dopée présente une faible conductivité ionique. Parmi tous les cations substituants, la conduction ionique est maximale pour le samarium et pour le gadolinium (figure I.14). Cependant, la substitution au gadolinium est le meilleur candidat, en raison du coût important et de la faible disponibilité du samarium, pour remplacer YSZ comme électrolyte pour les IT-SOFC. Un taux de dopage de 10 % mol. (CGO10) offre un plus grand domaine de conduction ionique que pour un dopage de 20 % mol. (CGO20) [Cassir 2001] [Steele 2000-2]. A 700 °C, la pression  $P_\theta$  où la conductivité ionique est égale à la conductivité électronique ( $\sigma_{ion} = \sigma_n$ ) est comprise entre 1 et  $2 \times 10^{-20}$  atm pour CGO10 alors qu'elle est de seulement de  $10^{-19}$  atm pour CGO20. Ceci est lié au fait que la conductivité électronique de CGO20 est plus importante que celle de CGO10 pour des températures inférieures à 1000 °C. Par exemple, à 500 °C et pour  $P(O_2) = 10^{-30}$  atm, la conductivité électronique ( $\sigma_n$ ) de CGO20 est de  $0,0332 \text{ S.cm}^{-1}$  alors que celle de CGO10 est trois fois inférieure, à  $0,0104 \text{ S.cm}^{-1}$  [Steele 2000-2]. Le nombre de transport ionique des solutions solides à base de cérine sous air est très proche de 1. Comme pour la zircone stabilisée, la substitution d'une partie des cations tétravalents par des aliovalents mène à la formation de lacunes d'oxygène  $V_O^{\bullet\bullet}$  entraînant une mobilité des ions  $O^{2-}$  :



La conductivité ionique de la cérine dopée à 10 % en gadolinium ( $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$ ) est supérieure à celle de YSZ, de  $2 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  pour CGO et de  $8 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  pour YSZ à 650 °C [Skinner 2003] [Steele 2000-2] [Pérez-Coll 2007] [Han 2007].

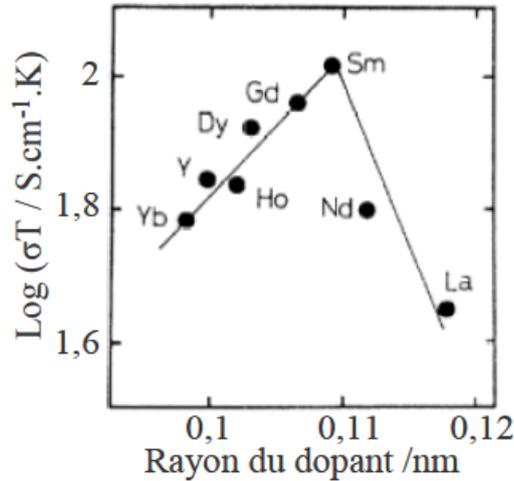
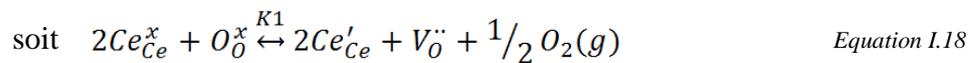
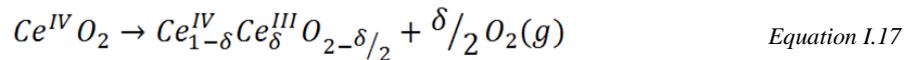


Figure 1.14 : Evolution de la conductivité de la cériine en fonction du type de dopant [Morgensen 2000].

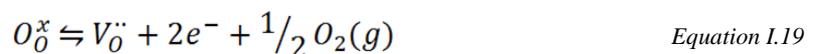
Cependant, le cérium tétravalent est connu pour son instabilité [Ivers-Tiffée 2001] [Inaba 1996] [Steele 2000-2] [Badwal 1999]. Il se réduit facilement en cérium trivalent en milieu réducteur. Dans des conditions réductrices, la cériine devient non-stœchiométrique :



La valence mixte  $Ce^{IV}/Ce^{III}$  entraîne une mobilité et donc une conductivité électronique de type n par un mécanisme de petits polarons (ou saut d'électron), modèle des électrons localisés. Pour expliquer ce mécanisme, considérons un réseau périodique de cations et d'anions. L'introduction d'un porteur de charge (électron ou trou) sur un site (cation ou anion) conduit à des modifications locales des positions d'équilibre des ions. Les déplacements ioniques conduisent à un abaissement de l'énergie de l'électron qui se trouve alors dans un puits de potentiel. L'électron "piégé" et la polarisation qui l'accompagne constituent une entité appelée polaron. La taille du polaron dépend de l'interaction électron-environnement. On parle de petit polaron lorsque cette interaction est forte, la distorsion autour du porteur de charge est donc limitée aux atomes voisins. Le déplacement du polaron peut se faire par saut de site en site, par agitation thermique à température suffisamment élevée. Dans le cas d'un cristal, cet échange peut aussi bien s'effectuer entre les orbitales atomiques d'atomes (situés en position normale ou interstitielle), qu'entre des orbitales moléculaire localisées formées par plusieurs atomes. En description "chimique", cela correspond à une "oxydo-réduction interne" entre deux atomes identiques, généralement des

atomes métalliques échangeant un électron de valence, non mobilisé dans les liaisons avec les autres constituants de la phase.

Les solutions solides au samarium présentent le domaine électrolytique le plus large en fonction de la pression partielle d'oxygène, et sont donc très intéressantes pour des applications comme électrolyte. Le nombre de transport par trous semble très faible ( $< 0,01$ ). La conductivité polaronique semble donc essentiellement liée à la réaction de réduction de la cérine :



La concentration en électrons, et donc la conductivité électronique, est directement reliée à la pression partielle d'oxygène, selon l'équation suivante :

$$K = [V_0^{\cdot\cdot}] \times [e']^2 \times P_{O_2}^{1/2} = \exp\left(\frac{-\Delta_R G^0}{RT}\right) \quad \text{Equation I.20}$$

Par exemple, J.C.C. Abrantes *et al.* [Abrantes 2003] ont étudié la conductivité électronique de la cérine substituée au samarium en fonction de la pression partielle d'oxygène par la méthode de Hebb-Wagner avec électrode bloquante ionique. A une température de 800 °C, celle-ci est de 0,37 S.cm<sup>-1</sup> pour  $P(O_2) = 10^{-16}$  atm et de 0,58 S.cm<sup>-1</sup> pour  $P(O_2) = 10^{-18}$  atm. Ces résultats sont inférieurs à ceux déterminés pour la cérine substituée au gadolinium. La cérine gadolinée possède donc une conductivité mixte, ionique et électronique, en milieu réducteur à température intermédiaire. Cette augmentation de la conductivité électronique est responsable de la diminution du nombre de transport ionique [Huijsmans 1998] [Ivers-Tiffée 2001] [Steele 2000] [Steele 2000-2]. De plus, sous atmosphère réductrice la cérine subit une forte expansion volumique [Mogensen 1994], conduisant à une forte augmentation des contraintes thermomécaniques.

Les propriétés mécaniques de la cérine dopée, telles que le module de Young (E), la dureté (H) et la ténacité ( $K_{IC}$ ), diminuent avec l'augmentation de la quantité de dopant. Les valeurs obtenues pour CGO sont également nettement inférieures à celles de YSZ [Morales 2010]. Le coefficient d'expansion thermique de la cérine augmente avec la quantité de dopant. Pour la cérine dopée à 10 mol% de gadolinium, ce coefficient d'expansion est compris entre 11 et 13 x 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> entre 30 et 1000 °C [Hayashi 2000].

Contrairement à la zircone stabilisée, la cérine dopée au gadolinium est stable chimiquement vis-à-vis des matériaux d'électrodes typiques, LSM, LSC, LSF, LSCF, LNF, ... [Ralph 2001] [Ralph 2003] [Qiu 2003] [Waller 1996] [Dusastre 1999]. Cependant, M. Izuki *et al.* [Izuki 2010] ont montré que le lanthane et le strontium peuvent diffuser dans CGO et ont calculé les coefficients de diffusion à l'aide de la spectroscopie de masse d'ions secondaires. Le coefficient de diffusion intra-granulaire ( $D_g$ ) pour le lanthane La est de  $6 \times 10^{-20} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  contre  $3 \times 10^{-20} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour le strontium Sr à 1100 °C. Pour La à 1000 °C, la valeur de  $D_g$  est réduite à  $10^{-21} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

### III.3.3.3. Les oxydes de bismuth, les BiMeVOx

Les BiMeVOx sont une famille de matériaux dérivés de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  où Me représente un métal de transition. Ces matériaux présentent une conductivité ionique élevée nettement supérieure à celles de YSZ et de CGO [Skinner 2003]. Comme pour CGO, sous faible pression partielle d'oxygène, la réduction du vanadium ( $\text{V}^{\text{V}} / \text{V}^{\text{IV}}$ ) entraîne une conduction électronique aux températures typiques d'utilisation [Pirovano 2003] [Pirovano 2003-2]. Cette famille de matériaux possède un coefficient d'expansion thermique important (CET de 15 à  $18 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  entre 30 et 1000 °C) ainsi qu'une cinétique de dégradation élevée en milieu réducteur [Yaremchenko 1998] [Yaremchenko 2000] [Guillodo 2002].

### III.3.3.4. Les molybdates de lanthane, les LaMOx

La famille des molybdates de lanthane ou LaMOx sont des composés issus de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  identifiés comme étant d'excellents conducteurs ioniques à l'oxygène [Lacorre 2000].  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  présente une transition de phase aux alentours de 580 °C (monoclinique ( $\alpha$ )  $\rightarrow$  cubique ( $\beta$ )). Ce composé possède une conductivité ionique élevée pour sa structure haute température ( $\beta$ ) [Lacorre 2000-2]. Une conduction électronique apparaît sous faible pression partielle d'oxygène, due à l'instabilité du  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  [Georges 2004] [Marreo-Lopez 2004]. Ce phénomène peut être réduit, ainsi que la stabilisation de la forme haute température ( $\beta$ ) à température ambiante en substituant le site du lanthane par le néodyme Nd, le gadolinium Gd, ou le chrome Cr. La stabilisation est obtenue en substituant également le site du molybdène par le tungstène W [Goutenoire 2001] [Georges 2004]. Cependant, comme pour les BiMeVOx, les

---

LaMOx possèdent une forte dégradabilité en milieu réducteur ainsi qu'un CET allant de 15 à  $20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  entre 30 et 900 °C [Marozau 2005].

### III.3.3.5. Les apatites

Les composés à structure apatite ont pour formule générale  $A_{10-x}(BO_4)_6O_{2\pm\delta}$  où A est un cation d'élément de terre-rare, un alcalino-terreux ou un métal de transition et B du silicium ou du germanium. Ces matériaux possèdent une structure hexagonale, qui est constituée de polyèdres ( $BO_4$ ) formant de larges tunnels à l'intérieur desquels les ions oxydes sont mobiles [Panteix 2008] [Vincent 2007] [Sansom 2004] [Higuchi 2004]. Les silicates de lanthane ( $La_{10-x}(Ba/Sr/Ca)_x(SiO_4)_6O_{3-x/2}$ ) possèdent des propriétés de conduction supérieures à celles de YSZ, avec des conductivités proches ou supérieures à  $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  à 700 °C [Panteix 2008] [Vincent 2007] [Higuchi 2004]. L'inconvénient majeur de cette famille de composés réside dans leur température de synthèse élevée ( $> 1500 \text{ °C}$ ).

En conclusion, bien que YSZ ne possède pas la meilleure conductivité ionique, elle reste néanmoins le matériau d'électrolyte le plus utilisé. En effet, elle est le seul matériau d'électrolyte comportant toutes les propriétés nécessaires à un matériau d'électrolyte (conduction ionique pure, stabilité sous différentes atmosphères, température, et propriétés mécaniques). Cependant, YSZ présente l'inconvénient de réagir chimiquement avec les principaux matériaux de cathode (LSM, LSC, LSCF, LNF, nickelates, ...).

## IV. Couche barrière

La solution envisagée, pour éviter la réactivité entre la cathode et l'électrolyte (YSZ), est l'intercalation d'une couche de protection, dite couche barrière, entre ces deux matériaux. Ce matériau protecteur doit bien évidemment posséder, comme l'électrolyte, une conduction ionique pure (sous atmosphère oxydante), une stabilité chimique et une compatibilité thermomécanique vis-à-vis des matériaux de cathode et d'électrolyte. Différents types de matériaux souvent basés sur la cériine dopée sont envisagés comme YDC ( $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-\delta}$ ), CGO ( $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ ), SDC ( $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$ ), ..., le plus étudié étant la cériine dopée au gadolinium. C'est ce dernier matériau, la cériine dopée à 10 % en moles de gadolinium (CGO  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ ) qui a été choisi pour cette étude, à la vue de ses propriétés de conduction et de sa non-réactivité avec les principaux matériaux de cathode.

Deux configurations utilisant une double couche CGO/YSZ, comme système électrolytique, sont envisageables. La première (figure I.15-a) est l'utilisation de YSZ comme électrolyte et l'intercalation d'une fine couche de CGO entre YSZ et la cathode [Jordan 2008] [Nguyen 2004] [Kobayashi 2002] [Mai 2006], pour éviter la réactivité entre ces matériaux. La seconde (figure I.15-b) est l'utilisation de CGO comme électrolyte et l'intercalation d'une fine couche de YSZ entre CGO et l'anode, pour éviter la réduction du  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  du côté anodique [Badwal 1996] [Cassir 2001] [Minh 1993] [Eguchi 1992].

La première configuration a été choisie car CGO possède de moins bonnes propriétés mécaniques par rapport à celles de YSZ [Morales 2010], ce qui peut entraîner la fissuration prématurée de la cellule. C. Brahim *et al.* [Brahim 2006] ont montré également que la conductivité de la double couche CGO/YSZ est fortement liée à celle de YSZ et au rapport entre les deux épaisseurs, bien que la couche de YSZ soit nettement plus mince que celle de CGO. En effet une double couche CGO/YSZ ayant un rapport d'épaisseur de 15 entre CGO et YSZ ( $e_{\text{CGO}} = 6 \mu\text{m}$ ,  $e_{\text{YSZ}} = 0,4 \mu\text{m}$ ) possède une conductivité inférieure à une double couche ayant un rapport de 10 ( $e_{\text{CGO}} = 4 \mu\text{m}$ ,  $e_{\text{YSZ}} = 0,4 \mu\text{m}$ ). Cependant, une double couche ayant un rapport de 4 ( $e_{\text{CGO}} = 4 \mu\text{m}$ ,  $e_{\text{YSZ}} = 0,9 \mu\text{m}$ ) possède une conductivité très proche de celle ayant un rapport de 15.

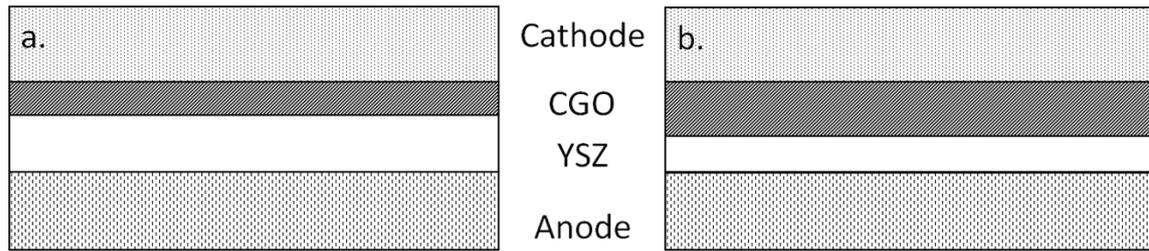


Figure I.15 : Configurations possibles pour l'utilisation d'une double couche CGO/YSZ.

Dans la littérature, on constate l'utilisation d'une couche barrière de CGO de microstructure poreuse ou dense et à épaisseur variable. S. Uhlenbruck *et al.* [Uhlenbruck 2009] ont montré que la microstructure a un effet sur l'efficacité de cette couche de CGO dans le système LSCF/CGO/YSZ (figure I.16). Après le dépôt et le recuit de la cathode de LSCF, à 1100 °C pendant 3 h, on note la présence de la phase isolante  $\text{SrZrO}_3$  au niveau de l'interface CGO/YSZ, pour le système avec une couche poreuse de CGO de 4  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, déposée par sérigraphie et recuit à 1300 °C. L'utilisation d'une couche dense de 0,4  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, élaborée par dépôt physique en phase vapeur assisté par bombardement électronique à 800 °C, permet d'éviter la formation de cette phase lors de l'élaboration du système.

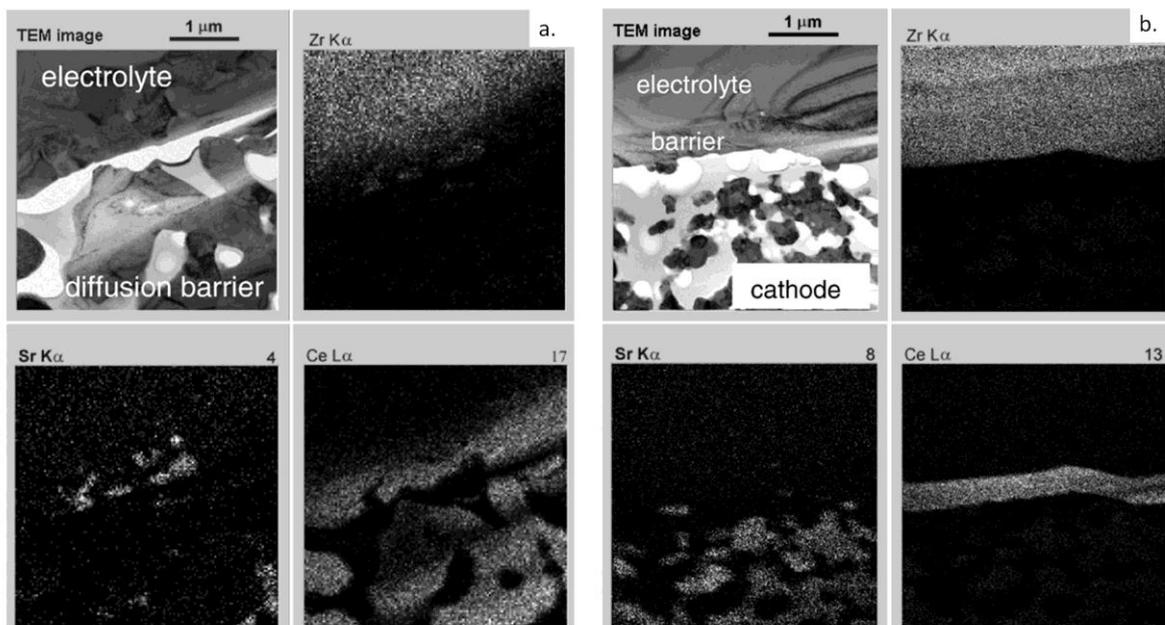


Figure I.16 : Cartographie X (Zr, Sr, Ce) pour deux systèmes LSCF/CGO/YSZ après élaboration ( $T_{\text{cathode}} = 1100$  °C), pour une couche de CGO poreuse de 4  $\mu\text{m}$  (a) et pour une couche dense de 0,4  $\mu\text{m}$  (b) [Uhlenbruck 2009].

N. Jordan *et al.* [Jordan 2008] ont montré que la microstructure de la couche de CGO a également un effet sur les propriétés électriques dans le système LSCF/CGO/YSZ/Ni-YSZ (figure I.17). A un potentiel donné, l'utilisation d'une couche de CGO dense, de  $0,5 \mu\text{m}$  d'épaisseur préparée par pulvérisation cathodique magnétron à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , permet d'obtenir une densité de courant plus importante qu'avec l'utilisation d'une couche poreuse, de  $5 \mu\text{m}$  d'épaisseur élaborée par sérigraphie et recuit à  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ .

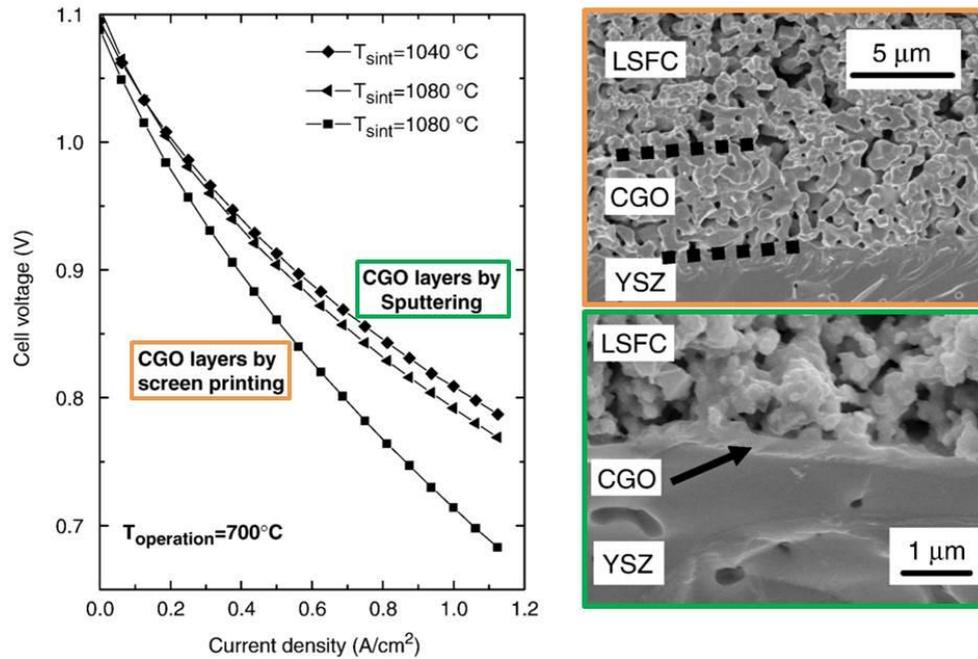


Figure I.17 : Courbe intensité - potentiel pour deux monocellules LSCF/CGO/YSZ/Ni-YSZ, pour une couche de CGO poreuse (haut à droite) et pour une couche dense (bas à droite) [Jordan 2008].

En conclusion, l'utilisation d'une couche dense par rapport à une couche poreuse permet de diminuer les surtensions du système ainsi que de limiter la formation des phases isolantes lors de l'élaboration des différents systèmes. La configuration choisie, dans le cadre de ce travail, est donc l'intercalation d'une couche dense de CGO ( $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ ), à épaisseur contrôlée, entre la cathode LSCF ( $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ ) et l'électrolyte YSZ ( $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08}$ ) (figure I.18).

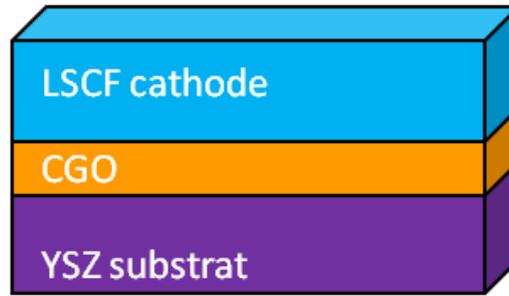


Figure I.18 : Configuration retenue pour cette étude.

Cependant, cette configuration n'est pas exempte de tout défaut. En effet, il existe une réactivité entre CGO et YSZ. La réactivité entre ces deux composés apparaît à partir de 1300 °C, conduisant à la formation d'une solution solide totale,  $(YSZ)_{1-x}(CGO)_x$  [Mitsuyasu 1997] [Tsoga 2000] [Mitsuyasu 1998] [Sammes 1997] [Sammes 1999]. Cette solution solide résulte de la diffusion des éléments de CGO (Ce et Gd) au sein de la structure de YSZ [Mitsuyasu 1997]. Cette réactivité peut conduire également à la formation de porosité de Kirkendall [Horita 1997] [Tsoga 2000] [Mitsuyasu 1998], résultant d'une différence de coefficient de diffusion entre Ce, Gd vers YSZ et de Zr, Y vers CGO. A. Tsoga *et al.* [Tsoga 2000-2] ont montré que quelle que soit la composition de cette solution solide, sa conductivité est inférieure à celle des deux composés purs. La conductivité minimale est obtenue pour une composition de 50 % en moles de CGO dans YSZ,  $(YSZ)_{0,5}(CGO)_{0,5}$  (figure I.19).

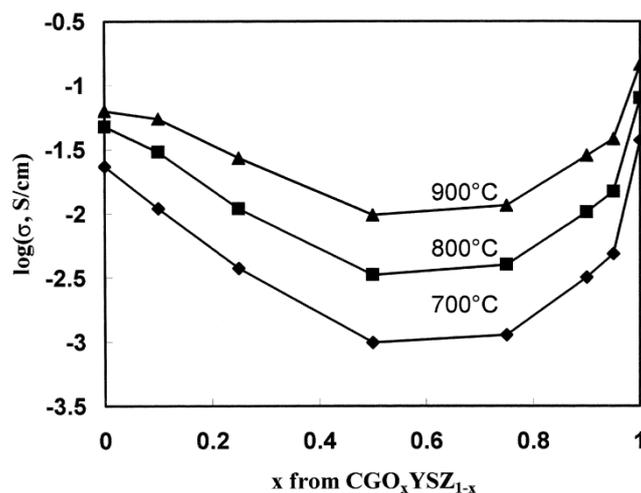


Figure I.19 : Conductivité totale en fonction de la composition de la solution solide  $(YSZ)_{1-x}(CGO)_x$  sous air à 700, 800 et 900 °C [Tsoga 2000-2].

Pour éviter toute réactivité aux interfaces durant le dépôt des différentes couches de CGO et de LSCF, il est essentiel d'utiliser des techniques de dépôt à basse température ( $< 1000$  °C). Deux techniques complémentaires ont été utilisées : l'atomisation électrostatique (ESD pour Electrostatic Spray Deposition) et la pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive (PVD). La technique ESD, mise en œuvre au laboratoire, a été utilisée, dans l'étude de la réactivité CGO/YSZ (Chapitre IV), pour la réalisation des couches denses et minces de CGO ( $< 100$  nm). Cette technique a été également utilisée pour la réalisation des couches cathodiques poreuses de LSCF ( $< 5$   $\mu\text{m}$ ), (Chapitre V). La méthode de dépôt PVD (collaboration avec le LERMPS de l'Université de Technologie Belfort-Montbéliard) a permis l'obtention de couches de CGO de différentes épaisseurs, de 100 nm à 2  $\mu\text{m}$ , pour l'étude de l'influence de l'épaisseur de la couche protectrice sur les propriétés électriques de la demi-cellule (Chapitre V).

---

## Références

- [Abrantes 2003] J.C.C. Abrantes, D. Pérez-Coll, P. Nunez, J.R. Frade, *Electrochimica Acta*, **48** (2003), 2761-2766.
- [Adler 1997] S.B. Adler, J.A. Lane, B.C.H. Steele, *Journal of the Electrochemical Society*, **144** (1997), 1884-1890.
- [Air liquide 2012] Air liquide, Hydrogène Encyclopédie des gaz,  
<http://encyclopedia.airliquide.com/encyclopedia.asp?GasID=36&LanguageID=2&CountryID=19>  
Dernière consultation le 24/07/2012
- [Badwal 1992] S.P.S. Badwal, *Solid State Ionics*, **52** (1992), 23-32.
- [Badwal 1996] S.P.S. Badwal, K. Foger, *Ceramics International*, **22** (1996), 257-265.
- [Badwal 1997] S.P.S. Badwal, R. Deller, K. Foger, Y. Ramprakash, J.P. Zhang, *Solid State Ionics*, **99** (1997), 297-310.
- [Badwal 1999] S.P.S. Badwal, F.T. Ciacchi, J. Drennan, *Solid State Ionics*, **121** (1999), 253-262.
- [Badwal 2001] S.P.S. Badwal, *Solid State Ionics*, **143** (2001), 39-46.
- [Boehm 2005] E. Boehm, J.-M. Bassat, P. Dordor, F. Mauvy, J.-C. Grenier, Ph. Stevens, *Solid State Ionics*, **176** (2005), 2717-2725.
- [Brahim 2006] C. Brahim, A. Ringuedé, E. Gourba, M. Cassir, A. Billard, P. Briois, *Journal of Power Sources*, **156** (2006), 45-49.
- [Brisse 2006] A. Brisse, Caractérisation électrochimique de matériaux céramiques à microstructure contrôlée pour Piles à Combustible SOFC fonctionnant à température réduite, Thèse, Université Joseph Fourier, Grenoble, (2006).
- [Brugnoni 1995] C. Brugnoni, U. Ducati, M. Scagliotti, *Solid State Ionics*, **76** (1995), 177-182.
- [Cassir 2001] M. Cassir, E. Gourba, *Annale de Chimie Science des Matériaux*, **26** (2001), 49-58.
- [Chiodelli 1994] G. Chiodelli, M. Scagliotti, *Solid State Ionics*, **73** (1994), 265-271.
- [Duan 2006] Z. Duan, M. Yang, A. Yan, Z. Hou, Y. Dong, Y. Chong, M. Cheng, W. Yang, *Journal of Power Sources*, **160** (2006), 57-64.

[Daroukh 2003] M. Al Daroukh, V.V. Vashook, H. Ullmann, F. Tietz, I. Arual Raj, *Solid State Ionics*, **158** (2003), 141-150.

[Dusastre 1999] V. Dusastre, J.A. Kilner, *Solid State Ionics*, **126** (1999), 163-174.

[Eguchi 1992] K. Eguchi, T. Setoguchi, T. Inoue, H. Arai, *Solid State Ionics*, **52** (1992), 165-172.

[EU Research 2010] News Alerts on EU Research 02 08 2010 Fuel Cells and Hydrogen public-private partnership devotes €180 million to research and demonstration

<http://ec.europa.eu/research/index.cfm?pg=newsalert&lg=en&year=2010&na=na-020810-fch>

Dernière consultation le 15/03/2012

[Evans 2009] A. Evans, A. Bieberle-Hutter, J.L.M. Rupp, L.J. Gauckler, *Journal of Power Sources*, **194** (2009), 119-129.

[Fergus 2005] J.W. Fergus, *Materials Science and Engineering*, **A 397** (2005), 271-283.

[Georges 2004] S. Georges, F. Goutenoire, O. Bohnke, M.C. Steil, S.J. Skinner, H.D. Wielhöfer, P. Lacorre, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, **7** (2004), 51-57.

[Gindorf 2005] C. Gindorf, L. Singheiser, K. Hilpert, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **66** (2005), 384-387.

[Goutenoire 2001] F. Goutenoire, O. Isnard, E. Suard, O. Bohnke, Y. Lalignant, R. Retoux, P. Lacorre, *Journal of Materials Chemistry*, **11** (2001), 119-124.

[Grove 1842] W.R. Grove, *Philosophical Magazine*, **21** (1842), 417-420.

[Guillodo 2002] M. Guillodo, J. Fouletier, L. Dessemond, P. Del Gallo, *Electrochimica Acta*, **47** (2002), 2809-2815.

[Han 2007] M. Han, X. Tang, H. Yin, S. Peng, *Journal of Power Sources*, **165** (2007), 757-763.

[Hammouche 1989] A. Hammouche, E. Siebert, A. Hammou, *Materials Research Bulletin*, **24** (1989), 367-380.

[Hayashi 2000] H. Hayashi, M. Kanoh, C.J. Quan, H. Inaba, S. Wang, M. Dokiya, H. Tagawa, *Solid State Ionics*, **132** (2000), 227-233.

[Hayashi 2005] H. Hayashi, T. Saitou, N. Maruyama, H. Inaba, K. Kawamura, M. Mori, *Solid State Ionics*, **176** (2005), 613-619.

[Heraeus 1899] W.C. Heraeus, *Zeitschrift für Elektrochemie*, **6** (1899), 41-43.

---

[Hexis 2012] Hexis Ltd, <http://www.hexis.com>

Dernière consultation le 24/07/2012

[Higuchi 2004] M. Higuchi, Y. Masubuchi, S. Nakayama, S. Kikkawa, K. Kodaira, *Solid State Ionics*, **174** (2004), 73-80.

[Hilpert 1996] K. Hilpert, D. Das, M. Miller, D.H. Peck, R. Weiss, *Journal of the Electrochemical Society*, **143** (1996), 3642-3647.

[Horita 1997] T. Horita, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, T. Kawada, J. Van Herle, K. Sasaki, *Journal of Electroceramics*, **1** (1997), 155-164.

[Huijsmans 1998] J.P.P. Huijsmans, F.P.F. van Berkel, G.M. Christie, *Journal of Power Sources*, **71** (1998), 107-110.

[Inaba 1996] H. Inaba, H. Tagawa, *Solid State Ionics*, **83** (1996), 1-16.

[INRS 2012] Institut national de recherche et de sécurité, Hydrogène, base de données Caratex, <http://www.inrs.fr/accueil/produits/bdd/caratex.html>

Dernière consultation le 24/07/2012

[Ischii 1992] T. Ischii, T. Iwata, Y. Tajima, *Solid State Ionics*, **57** (1992), 153-157.

[Ischii 1995] T. Ischii, *Solid State Ionics*, **78** (1995), 333-338.

[Ishihara 1995] T. Ishihara, T. Kudo, H. Matsuda, Y. Takita, *Journal of the Electrochemical Society*, **142** (1995), 1519-1524.

[Ivers-Tiffée 2001] E. Ivers-Tiffée, A. Wéber, D. Herbristrit, *Journal of the European Ceramic Society*, **21** (2001), 1805-1811.

[Izuki 2010] M. Izuki, M.E. Brito, K. Yamaji, H. Kishimoto, D.-H. Cho, T. Shimonosono, T. Horita, H. Yokokawa, *Journal of Power Sources*, **196** (2011), 7232-7236.

[Jordan 2008] N. Jordan, W. Assenmacher, S. Uhlenbruck, V.A.C. Haanappel, H.P. Buchkremer, D. Stöver, W. Mader, *Solid State Ionics*, **179** (2008), 919-923.

[Kharton 2001] V.V. Kharton, A.P. Viskup, A.V. Kovalevsky, E.N. Naumovich, F.M.B. Marques, *Solid State Ionics*, **143** (2001), 337-353.

[Kilner 2002] J.A. Kilner, C.K.M. Shaw, *Solid State Ionics*, **154-155** (2002), 523-527.

[Klein 2007] J.-M. Klein, Y. Bultel, S. Georges, M. Pons, *Chemical Engineering Science*, **62** (2007), 1636-1649.

[Klein 2009] J.-M. Klein, M. Hénault, C. Roux, Y. Bultel, S. Georges, *Journal of Power Sources*, **193** (2009), 331-337.

- 
- [Kobayashi 2002] K. Kobayashi, I. Takahashi, M. Shiono, M. Dokiya, *Solid State Ionics*, **152-153** (2002), 591-596.
- [Kostogloudis 1999] G.C. Kostogloudis, C. Ftikos, *Solid State Ionics*, **126** (1999), 143-151.
- [Kostogloudis 2000] G.C. Kostogloudis, G. Tsiniarakis, C. Ftikos, *Solid State Ionics*, **135** (2000), 529-535.
- [La O' 2007] G.J. La O', H.J. In, E. Crumlin, G. Barbastathis, Y. Shao-Horn, *International Journal of Energy Research*, **31** (2007), 548-575.
- [Lacorre 2000] P. Lacorre, F. Goutenoire, O. Bohnke, R. Retoux, Y. Laligant, *Nature*, **404** (2000), 856-858.
- [Lacorre 2000-2] P. Lacorre, *Solid State Sciences*, **2** (2000), 755-758.
- [Lee 1996] H.Y. Lee, S.M. Oh, *Solid State Ionics*, **90** (1996), 133-140.
- [Mai 2006] A. Mai, V.A.C. Haanappel, F. Tietz, D. Stöver, *Solid State Ionics*, **177** (2006), 2103-2107.
- [Malek 1997] J. Malek, L. Benes, T. Mitsushashi, *Powder Diffraction*, **12** (1997), 96-98.
- [Marozau 2005] I.P. Marozau, A.L. Shaula, V.V. Kharton, N.P. Vyshatko, A.P. Viskup, J.R. Frade, F.M.B. Marques, *Materials Research Bulletin*, **40** (2005), 361-371.
- [Marreo-Lopez 2004] D. Marreo-Lopez, J.C. Ruiz-Morales, D. Pérez-Coll, P. Nunez, J.C.C. Abrantes, J.R. Frade, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **8** (2004), 638-643.
- [Matsuzaki 2000] Y. Matsuzaki, I. Yasuda, *Solid State Ionics*, **132** (2000), 271-278.
- [Mauvy 2003] F. Mauvy, J.-M. Bassat, E. Boehm, J.-P. Manaud, P. Dordor, J.-C. Grenier, *Solid State ionics*, **158** (2003), 17-28.
- [Minh 1993] N.Q. Minh, *Journal of American Ceramic Society*, **76** (1993), 563-588.
- [Minh 1995] N.Q. Minh, T. Takahashi, *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*, (1995), 117-146.
- [Mitsuyasu 1997] H. Mitsuyasu, Y. Nonaka, K. Eguchi, H. Arai, *Journal of Solid State Chemistry*, **129** (1997), 74-81.
- [Mitsuyasu 1998] H. Mitsuyasu, Y. Nonaka, K. Eguchi, *Solid State Ionics*, **113-115** (1998), 279-284.
- [Mitterdorfer 1998] A. Mitterdorfer, L.J. Gauckler, *Solid State Ionics*, **111** (1998), 185-218.
- [Mogensen 1994] M. Mogensen, T. Lindegaard, U.R. Hansen, G. Mogensen, *Journal of the Electrochemical Society*, **141** (1944), 2122-2128.

---

[Montenegro 2010] A. Montenegro Hernández, L. Mogni, A. Caneiro, *International Journal of Hydrogen Energy*, **35** (2010), 6031-6036.

[Morales 2010] M. Morales, J.J. Roa, X.G. Capdevila, M. Segarra, S. Pinõl, *Acta Materialia*, **58** (2010), 2504-2509.

[Morgensen 2000] M. Morgensen, N.M. Sammes, G.A. Tompsett, *Solid State Ionics*, **129** (2000), 63-94.

[Nernst 1899] W. Nernst, US Patent 685 730, déposé le 24 Août 1899.

[Nguyen 2004] T.L. Nguyen, K. Kobayashi, T. Honda, Y. Iimura, K. Kato, A. Neghisi, K. Nozaki, F. Tappero, K. Sasaki, H. Shirahama, K. Ota, M. Dokiya, T. Kato, *Solid State Ionics*, **174** (2004), 163-174.

[Novel-Cattin 2000] F. Novel-Cattin, P. Stevens, C. Lamy, A. Hammou, M. Cassir, *Techniques de l'ingénieur*, **d3340** (2000).

[Panteix 2008] P.J. Panteix, I. Julien, P. Abélard, D. Bernache-Assollant, *Journal of the European Ceramic Society*, **28** (2008), 821-828.

[Pérez-Coll 2007] D. Pérez-Coll, P. Nunez, J.R. Frade, J.C.C. Abrantes, *Electrochimica Acta*, **48** (2003), 1551-1557.

[Petric 2000] A. Petric, P. Huang, F. Tietz, *Solid State Ionics*, **135** (2000), 719-725.

[Preis 2002] W. Preis, E. Bucher, W. Sitte, *Journal of Power Sources*, **106** (2002), 116-121.

[Pirovano 2003] C. Pirovano, R.N. Vannier, E. Capoen, G. Nowogrocki, J.C. Boivin, G. Mairesse, M. Anne, E. Doorghee, P. Strobel, *Solid State Ionics*, **159** (2003), 167-179.

[Pirovano 2003-2] C. Pirovano, R.N. Vannier, G. Nowogrocki, J.C. Boivin, G. Mairesse, *Solid State Ionics*, **159** (2003), 181-191.

[Qiu 2003] L. Qiu, T. Ichikawa, A. Hirano, N. Imanishi, Y. Takeda, *Solid State Ionics*, **158** (2003), 55-65.

[Quadackers 2003] W.J. Quadackers, J. Piron-Abellan, V. Shemet, L. Singheiser, *Materials at High Temperatures*, **20** (2003), 115-127.

[Ralph 2001] J.M. Ralph, A.C. Schoeler, M. Krumpelt, *Journal of Material Science*, **36** (2001), 1161-1172.

[Ralph 2003] J.M. Ralph, C. Rossignol, R. Kumar, *Journal of the Electrochemical Society*, **150** (2003), A1518-A1522.

- 
- [Roosmalen 1992] J.A.M. van Roosmalen, E.H.P. Cordfunke, *Solid State Ionics*, **52** (1992), 303-312.
- [Sakaki 1999] Y. Sakaki, Y. Takeda, A. Kato, N. Imanishi, O. Yamamoto, M. Hattori, M. Iio, Y. Esaki, *Solid State Ionics*, **118** (1999) 187-194.
- [Sansom 2004] J.E.H. Sansom, A. Najib, P.R. Slater, *Solid State Ionics*, **175** (2004), 353-355.
- [Sammes 1997] N.M. Sammes, Z. Cai, *Solid State Ionics*, **100** (1997), 39-44.
- [Sammes 1999] N.M. Sammes, G.A. Tompsett, Z. Cai, *Solid State Ionics*, **121** (1999), 121-125.
- [Schönbein 1839] C.F. Schönbein, *Philosophical Magazine*, **14** (1839), 43-45.
- [Setoguchi 1992] T. Setoguchi, K. Okamoto, K. Eguchi, H. Arai, *Journal of Electrochemical Society*, **139** (1992), 2875-2880.
- [Shannon 1976] R.D. Shannon, *Acta Crystallographica*, **A32** (1976), 751-767.
- [Singhal 2000] S.C. Singhal, *Solid State Ionics*, **135** (2000), 305-313.
- [Singhal 2002] S.C. Singhal, *Solid State Ionics*, **152-153** (2002), 405-410.
- [Skinner 2003] S.T. Skinner, J.A. Kilner, *Materials Today*, (2003 mars), 30-37.
- [Spacil 1970] H.S. Spacil, US Patent 3 558 (1970) 360.
- [Speakman 2004] S.A. Speakman, R.D. Carneim, E.A. Payzant, T.R. Armstrong, *Journal of Materials Engineering and Performance*, **13** (2004), 303-308.
- [Stafford 1989] R.J. Stafford, S.J. Rothman, J.L. Routbort, *Solid State Ionics*, **37** (1989), 67-72.
- [Stanislawski 2007] M. Stanislawski, E. Wessel, K. Hilpert, T. Markus, L. Singheiser, *Journal of the Electrochemical Society*, **154** (2007), A295-A306.
- [Steele 2000] B.C.H. Steele, *Solid State Ionics*, **134** (2000), 3-20.
- [Steele 2000-2] B.C.H. Steele, *Solid State Ionics*, **129** (2000), 95-110.
- [Tai 1995] L.W. Tai, M.N. Nasrallah, H.U. Anderson, D.M. Sparlin, S.R. Sehlin, *Solid State Ionics*, **76** (1995), 259-271.
- [Tai 1995-2] L.W. Tai, M.N. Nasrallah, H.U. Anderson, D.M. Sparlin, S.R. Sehlin, *Solid State Ionics*, **76** (1995), 273-283.
- [Teraoka 1988] Y. Teraoka, H.M. Zhang, K. Okamoto, N. Yamazoe, *Materials Research Bulletin*, **23** (1988), 51-58.

- 
- [Teufer 1962] G. Teufer, *Acta Crystallographica*, **15** (1962), 1187-1188.
- [Tietz 1999] F. Tietz, *Ionics*, **5** (1999), 129-139.
- [Tsoga 2000] A. Tsoga, A. Gupta, A. Naoumidis, P. Nikolopoulos, *Acta Materialia*, **48** (2000), 4709-4714.
- [Tsoga 2000-2] A. Tsoga, A. Naoumidis, D. Stöver, *Solid State Ionics*, **135** (2000), 403-409.
- [Tu 1999] H.Y. Tu, Y. Takeda, N. Imanishi, O. Yamamoto, *Solid State Ionics*, **117** (1999), 277-281.
- [Uhlenbruck 2009] S. Uhlenbruck, T. Moskalewicz, N. Jordan, H.-J. Penkalla, H.P. Buchkremer, *Solid State Ionics*, **180** (2009), 418-423.
- [Ullmann 2000] H. Ullmann, N. Trofimenko, F. Tietz, D. Stöver, A. Ahmad-Khanlou, *Solid State Ionics*, **138** (2000), 79-90.
- [Vincent 2007] A. Vincent, S. Beudet Savignat, F. Gervais, *Journal of the European Ceramic Society*, **27** (2007), 1187-1192.
- [Waller 1996] D. Waller, J.A. Lane, J.A. Kilner, B.C.H. Steele, *Solid State Ionics*, **86-88** (1996), 767-772.
- [Yahiro 1988] H. Yahiro, Y. Eguchi, K. Eguchi, H. Arai, *Journal of Applied Electrochemistry*, **18** (1988), 527-531.
- [Yang 2003] Z. Yang, K.S. Weil, D.M. Paxton, J.W. Stevenson, *Journal of the Electrochemical Society*, **150** (2003), A1188-A1201.
- [Yang 2006] Z. Yang, G.-G. Xia, G.D. Maupin, J.W. Stevenson, *Surface & Coatings Technology*, **201** (2006), 4476-4483.
- [Yano 2007] M. Yano, A. Tomita, M. Sano, T. Hibino, *Solid State Ionics*, **177** (2007), 3351-3359.
- [Yaremchenko 1998] A.A. Yaremchenko, V.V. Kharton, E.N. Naumovich, A.A. Tonoyan, V.V. Sarnokhval, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **2** (1998), 308-314.
- [Yaremchenko 2000] A.A. Yaremchenko, V.V. Kharton, E.N. Naumovich, F.M.B. Marques, *Journal of Electroceramics*, **4** (2000), 233-242.



**Chapitre II**  
**Techniques et méthodes**  
**expérimentales**



## Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des techniques de mise en œuvre pour l'élaboration et la caractérisation des films minces, l'atomisation électrostatique et la pulvérisation cathodique en condition réactive. L'atomisation électrostatique est une technique faisant partie de la famille des sprays pyrolysés. C'est une technique permettant le dépôt de films d'épaisseurs et de microstructures contrôlées à partir d'une solution de précurseurs et sous air. La pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive permet la synthèse de composés métalliques ou céramiques à partir de cibles métalliques. L'ajout du gaz réactif ( $O_2$ ) peut perturber les conditions de dépôt en faisant apparaître des instabilités.

En dehors des techniques de caractérisations classiques (diffraction des rayons X, MEB, Raman) utilisées pour l'analyse des films, une attention particulière sera portée à la présentation de la spectroscopie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS) et la spectroscopie d'impédance complexe (SIC).

## I. Techniques de préparation des échantillons

### I.1. Préparation des substrats

Les substrats cylindriques de YSZ, de 19 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur, ont été obtenus par frittage de poudre (TZ-8Y, 8 % mol.  $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08}$ , Tosoh Corporation). Un pressage uniaxial est exercé dans un premier temps pour donner la forme de la pastille, de l'ordre de 50 MPa. Les pastilles ainsi formées sont insérées dans une presse isostatique à bain d'huile fonctionnant à température ambiante (Alsthom). Le pressage isostatique permet d'éviter les contraintes mécaniques dues au pressage uniaxial (perpendiculaire à l'axe de pressage). La pression de travail est de l'ordre de 250 MPa. Les pastilles subissent ensuite un frittage à haute température, à 1450 °C pendant 2 h, sous air, avec des vitesses de chauffage et de refroidissement de 3 °C.min<sup>-1</sup>. La densité relative des pastilles ainsi obtenues est d'environ 98 % de la densité théorique. Les pastilles ont été ensuite rectifiées pour obtenir des faces parallèles, et leur surface a été systématiquement polie pour garantir un état de surface lisse et uniforme.

### I.2. Préparation des solutions solides $(\text{YSZ})_{1-x}(\text{CGO})_x$

Les différentes solutions solides  $(\text{YSZ})_{1-x}(\text{CGO})_x$  ( $x = 0 ; 0,01 ; 0,02 ; 0,05 ; 0,10 ; 0,15$  et 1) ont été réalisées par voie solide. Les mélanges de poudres commerciales de YSZ (Tosoh Corporation) et de CGO ( $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}$  Oxide, Praxair) ont subi un traitement thermique à 1500 °C pendant 10 h sous air. Les poudres ont été ensuite broyées manuellement à l'aide d'un mortier en agate.

### I.3. Dépôt de couche mince

#### *I.3.1. L'atomisation électrostatique (ESD)*

Parmi les techniques permettant l'élaboration de couches minces d'un matériau à partir d'une solution de précurseurs, les techniques de sprays pyrolysés présentent de

nombreux avantages comme la facilité de mise en œuvre et leur faible coût d'exploitation. L'atomisation électrostatique (ESD pour Electrostatic Spray Deposition) est une technique physico-chimique permettant le dépôt de films d'épaisseurs et de microstructures contrôlées. Dans cette partie, nous décrivons le principe ainsi que les paramètres expérimentaux de cette technique.

L'atomisation électrostatique (figure II.1) consiste à atomiser, par application d'une haute tension (quelques kV), une solution de précurseurs en direction d'un substrat chauffé. La solution contenue dans une seringue, est injectée à travers une fine aiguille de façon continue, avec un débit contrôlé grâce à un débitmètre. Une haute tension positive (quelques kV) est appliquée entre l'aiguille et le porte-substrat. Sous l'effet de ce champ électrique, il se forme un aérosol au bout de l'aiguille en direction du substrat, selon les lois de l'électrohydrodynamique. Plusieurs phénomènes physico-chimiques se succèdent ensuite après l'atomisation de la solution de précurseurs, tels que le transport, l'étalement, le séchage et la décomposition des gouttelettes sur le substrat chauffé. Le substrat est chauffé grâce à une plaque chauffante dont la température est régulée (phénomène résistif).

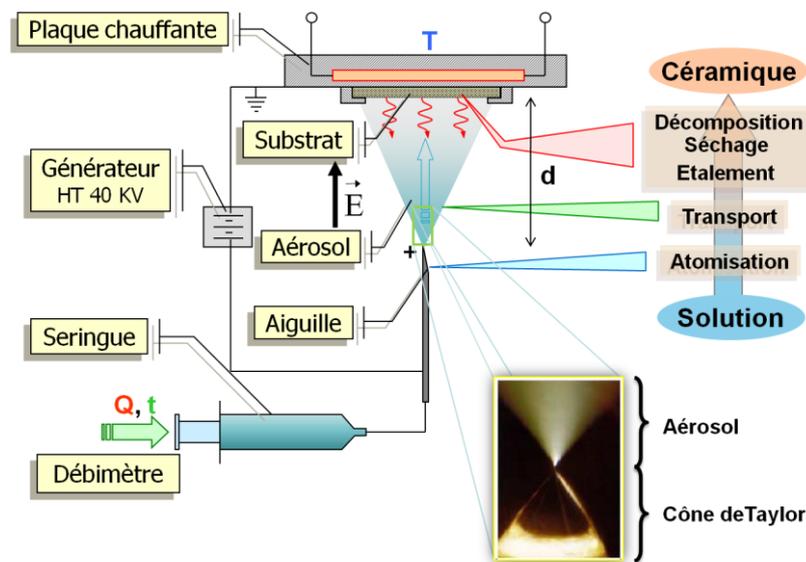


Figure II.1 : Schéma du dispositif expérimental.

La première étape du procédé est donc l'atomisation de la solution de précurseurs. Différents modes d'atomisations électrostatiques peuvent avoir lieu en fonction des propriétés de la solution de précurseurs (viscosité  $\eta$ , conductivité  $\sigma$ , tension de surface  $\gamma$ , ...), du débit du liquide et du champ électrique appliqué. Ces modes aux caractéristiques multiples, ont été

décrits de façon détaillée [Cloupeau 1990] [Grace 1994]. Il existe entre autres le mode en goutte à goutte, le mode fuselé et le mode en jet conique (figure II.2).

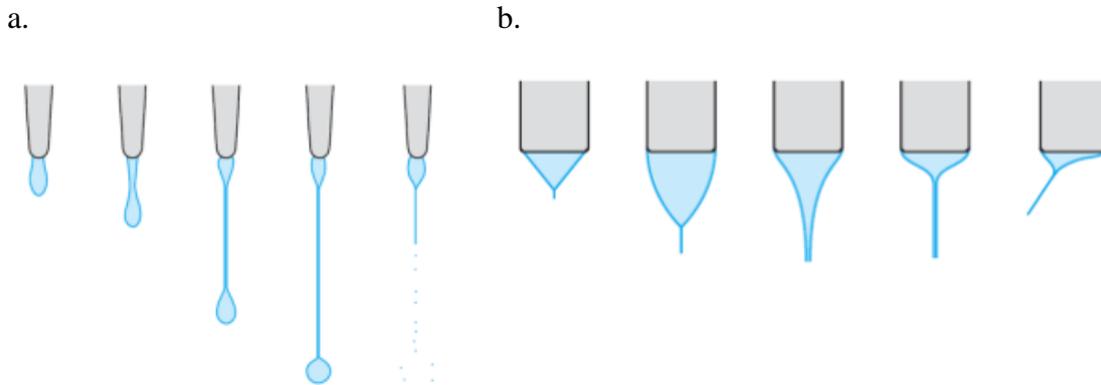


Figure II.2 : Atomisation électrostatique en mode goutte à goutte (a) et en mode jet conique (b).

Le mode le plus approprié au dépôt de couches minces est le mode jet conique. Il permet d'assurer la formation d'un jet continu et de gouttelettes homogènes en taille. Le principe de ce mode repose sur deux processus physiques (figure II.3) : l'un lié à des forces électro-hydrodynamiques avec formation d'un cône et d'un jet de liquide, l'autre lié à des forces essentiellement hydrodynamiques à l'origine de la fragmentation du jet de liquide en gouttelettes.

En effet, lorsqu'une solution est contrainte de passer à travers une fine aiguille métallique reliée à un générateur de haute tension, un champ électrostatique est généré agissant sur les ions de la solution. Sous l'effet de la composante normale du champ électrique, les charges positives et négatives vont se séparer au sein du liquide. Les charges de même polarité que la tension appliquée à l'aiguille migrent vers la surface de la goutte. La charge de surface provoque une pression électrostatique vers l'extérieur de la solution, cette force s'oppose alors aux forces hydrodynamiques liées au liquide (tension superficielle, ...). Ceci entraîne des instabilités de surfaces et une distorsion du liquide qui va conduire à la formation d'un cône à l'extrémité de l'aiguille, appelé cône de Taylor. Sous l'action de la composante tangentielle du champ électrique, les charges électriques à la surface du liquide s'accroissent vers la pointe du cône, induisant la formation d'un jet de liquide d'un diamètre de quelques  $\mu\text{m}$ .

Ensuite, une instabilité, essentiellement hydrodynamique, se propage le long du jet de liquide provoquant la fragmentation mécanique de celui-ci en gouttelettes microniques. Les répulsions électrostatiques entre les gouttelettes chargées créent une extension radiale de l'aérosol (figure II.3).

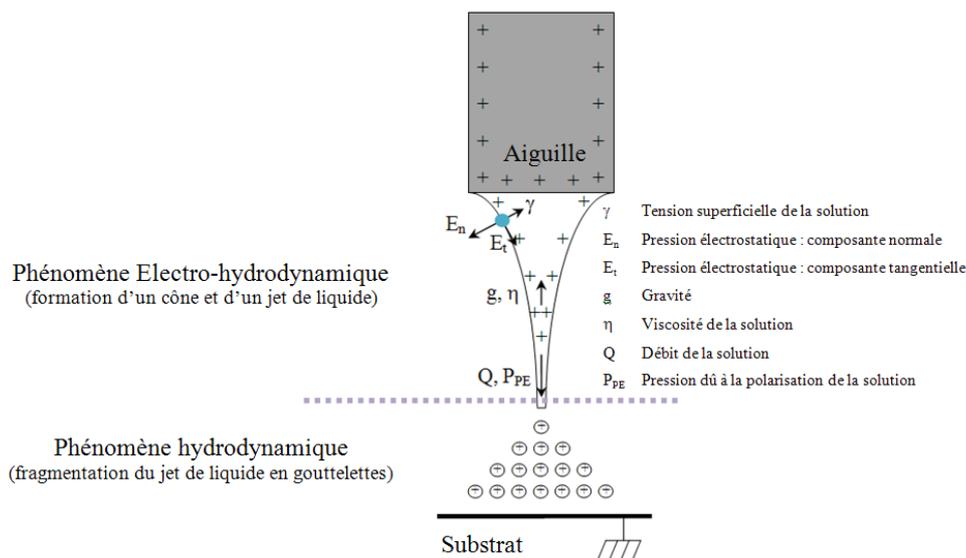


Figure II.3 : Principe de l'atomisation électrostatique en mode jet conique, polarité positive.

La technique ESD permet d'obtenir des films avec une variété importante d'épaisseurs et de microstructures. La microstructure du film déposé est principalement liée à la taille des gouttelettes, formées lors de l'atomisation, qui impactent la surface du substrat. Selon le dispositif, le diamètre  $d_g$  des gouttelettes peuvent varier de 10 nm à 100  $\mu\text{m}$  [Chen 1996]. La plupart des morphologies des couches peut être obtenue dans les conditions où les gouttelettes sont encore liquides au moment de l'impact. Dans ces conditions, les gouttelettes sèchent et se solidifient dans n'importe quelles situations représentées sur la figure II.4, avec des microstructures allant de la formation d'un dépôt dense à réticulé. Le cas particulier de la réticulation apparaît quand l'étalement et le séchage ont lieu simultanément (figure II.4-e-f). L'obtention de couches denses nécessite une quantité adéquate de liquide au sein des gouttelettes pour éviter la fissuration du dépôt, due aux contraintes apparaissant lors du séchage. Des morphologies poreuses sont obtenues lorsque le solvant s'évapore totalement durant le vol. Cette évaporation complète du solvant entraîne la formation de particules solides. Le fait que la surface de ces particules soit chargée entraîne leur fixation électrostatique en certains points du substrat présentant des courbures importantes, cet effet

est qualifié d'attraction préférentielle. Des microstructures originales peuvent être obtenues dues à l'attraction préférentielle, comme des structures ramifiées ressemblant à une microstructure type « corail » [Marinha 2009].

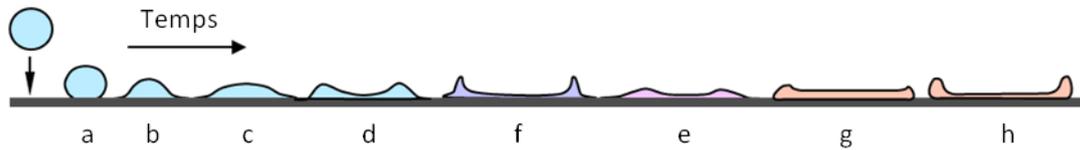


Figure II.4 : Etallement d'une gouttelette sur une surface lisse et dense [Neagu 2005].

De nombreuses études ont permis de relier le diamètre des gouttelettes formées au sommet du cône, aux propriétés physico-chimiques de la solution, ainsi qu'aux paramètres du procédé [Delamora 1994] [Gañan-Calvo 1997] [Wilhelm 2003]. La relation la plus consensuelle est probablement celle proposée par Gañan-Calvo [Gañan-Calvo 1997] :

$$d_g \propto \left( \frac{\rho \varepsilon_0 Q^3}{\gamma \sigma} \right)^{1/6} \quad \text{Equation II.1}$$

D'après Gañan-Calvo, le diamètre des gouttelettes  $d_g$  formées est proportionnel à la masse volumique  $\rho$  de la solution, à la permittivité du vide  $\varepsilon_0$  et au débit  $Q$  de la solution. Le diamètre est inversement proportionnel à la tension superficielle de la solution  $\gamma$ , et à sa conductivité  $\sigma$ . La taille des gouttelettes impactant le substrat peut être modifiée en jouant également sur le taux d'évaporation du solvant lors du transport des gouttelettes au sein de l'aérosol. Cela peut être réalisé en modifiant la température d'ébullition des solvants et certains paramètres du dépôt, comme la température du substrat et la distance aiguille-substrat. L'effet de la taille des gouttelettes au sein de l'aérosol sur la microstructure du dépôt est donné sur la figure II.5. En effet, l'augmentation de la température du substrat conduit à l'augmentation du gradient de température à la surface du substrat, entraînant la diminution de la taille des gouttelettes impactant le substrat. La modification de la distance aiguille-substrat entraîne une évolution du temps de parcours des gouttelettes permettant un contrôle du taux d'évaporation du solvant.

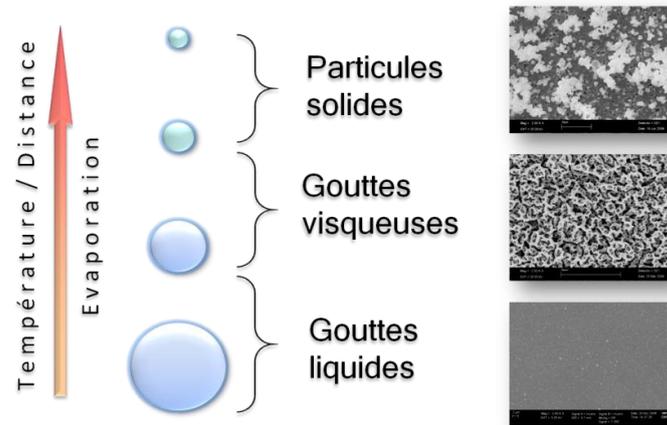


Figure II.5 : Effet de la taille des gouttelettes sur la microstructure du film.

### I.3.2. La pulvérisation cathodique magnétron en atmosphère réactive (PVD)

L'élaboration d'un revêtement par pulvérisation cathodique se déroule en trois étapes : la création d'une vapeur par extraction d'atomes à partir d'une source solide (cible), son transfert vers le substrat au sein de l'atmosphère raréfiée et, la condensation de cette vapeur au niveau du substrat qui autorise la germination et la croissance du film (figure II.6).

L'application d'une différence de potentiel au sein d'une atmosphère raréfiée conduit à la création d'un plasma froid composé d'électrons, d'ions, de photons et d'atomes dans un état fondamental ou excité. Sous l'action du champ électrique, les espèces positives du plasma ( $\text{Ar}^+$ ) sont accélérées et attirées par la cathode (cible). L'impact des ions  $\text{Ar}^+$  sur la cible provoque sa pulvérisation sous la forme d'un nuage d'atomes, possédant une énergie plus ou moins importante ( $\sim 5 \text{ eV}$ ), qui se dirige à la surface du substrat pour former le film. Cette énergie favorise la diffusion superficielle des espèces au niveau de la surface du substrat lors de la condensation de la vapeur à l'origine de la formation de la couche. Les propriétés du dépôt sont en relation directe avec le mode opératoire utilisé (pression de travail, matériau de la cible, paramètres de la décharge, ...).

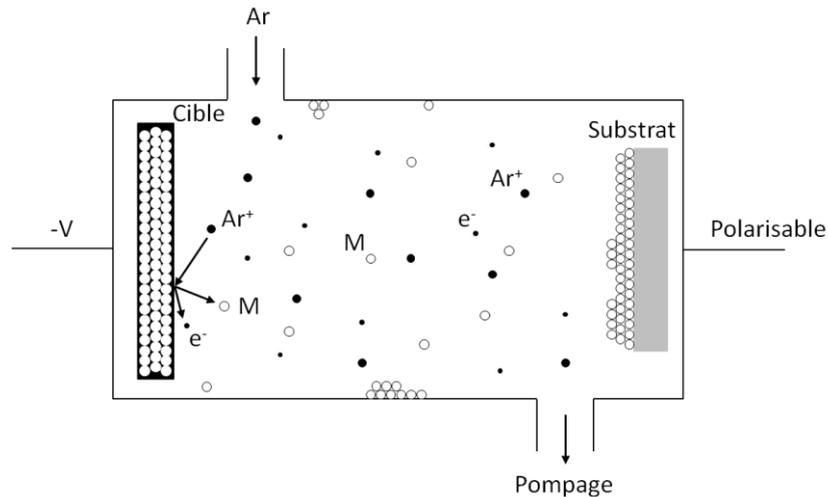


Figure II.6 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique.

Aujourd'hui, toutes les sources de pulvérisation cathodique sont équipées d'un dispositif magnétron (figure II.7). Deux aimants concentriques de polarité inverse sont placés à l'arrière de la cathode. Les aimants génèrent ainsi un champ magnétique ( $B$ ) parallèle à la surface de la cible et perpendiculaire au champ électrique ( $E$ ). Une pièce polaire ferme le circuit magnétique d'un côté, alors que la cible amagnétique, pour permettre l'effet magnétron, laisse les lignes de champ se refermer au sein de la phase gazeuse. Les électrons secondaires émis par la cathode sont piégés par les lignes de champ et s'enroulent autour de celles-ci. Par conséquent leur possibilité de rencontrer un atome d'argon dans le cadre d'une interaction ionisante est accrue. Cela permet aussi d'augmenter la vitesse de dépôt dans la gamme de  $10 \mu\text{m.h}^{-1}$ , par rapport à  $0,1 \mu\text{m.h}^{-1}$  sans effet magnétron, et de diminuer la pression de travail aux alentours de  $0,1 \text{ Pa}$ , favorisant de ce fait la synthèse de revêtements denses [Billard 2005].

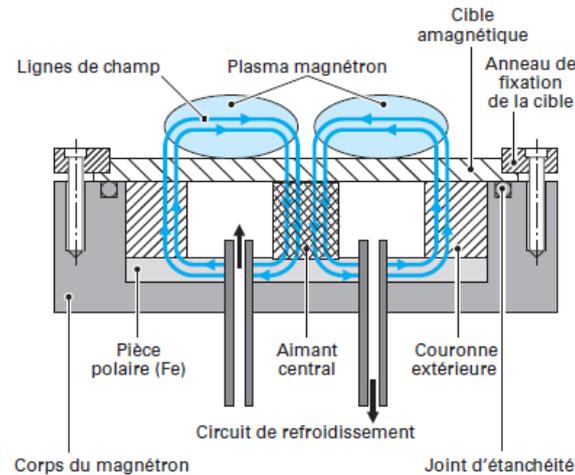


Figure II.7 : Schéma de principe du dispositif magnétron [Billard 2005].

L'utilisation d'un système de refroidissement au niveau de la cible est nécessaire à cause de son échauffement important engendré par le dispositif magnétron. Ce dernier provoque également une usure hétérogène de la cible. En effet le plasma est généré au niveau de l'entrefer des aimants.

La synthèse de revêtements céramiques, oxydes, carbures, nitrures peut s'opérer suivant deux méthodes : la pulvérisation d'une cible du composé céramique en question ou la pulvérisation d'une cible métallique avec apport de l'élément non-métallique par voie gazeuse [Westwood 1989]. La première méthode présente de nombreux inconvénients. Entre autres, la pulvérisation d'une cible céramique, par exemple un oxyde, se traduit généralement par la synthèse d'un revêtement légèrement sous-stœchiométrique, nécessitant l'introduction d'une fraction de gaz chimiquement actif ( $O_2$ ) pour rétablir la stœchiométrie du revêtement. La seconde solution est donc privilégiée. Cependant, l'ajout d'un gaz réactif modifie les paramètres électriques de la décharge engendrée par l'interaction du gaz réactif avec les différentes surfaces au sein du réacteur (parois, cible et substrat). Deux types d'instabilité de la décharge peuvent apparaître : soit de nature électrique, soit à cause du régime de pulvérisation [Baránková 1995] [Billard 1996]. Ces instabilités sont provoquées par la modification de la nature de la surface de la cible et par la participation des espèces réactives à sa pulvérisation.

De nombreux moyens sont mis en œuvre pour réduire, voire éliminer ces phénomènes d'instabilités. Les principales méthodes permettant la réduction des instabilités électriques sont les suivantes :

- prévenir l'apparition de surfaces isolantes exposées au flux d'ions  $\text{Ar}^+$  en protégeant les surfaces contaminées par des caches adaptés ;
- appliquer un courant pulsé à moyenne fréquence permettant le déchargement (neutralisation) de la surface de la cible sans création d'arcs [Billard 1996].

Les principales méthodes de réduction des instabilités du régime de pulvérisation sont les suivantes :

- diluer l'atmosphère réactive en augmentant la vitesse de pompage [Safi 2000] ;
- augmenter la température de la cible pour permettre la diffusion en volume, ce qui provoque une contamination moins importante de sa surface [Billard 1999] ;
- augmenter le courant de la cible.

## II. Techniques de caractérisations physico-chimiques

### II.1. Microscopie électronique à balayage

Un microscope électronique à balayage (MEB) fournit des informations sous forme d'images lumineuses (micrographies), résultant de l'interaction entre un faisceau d'électrons et un volume microscopique de l'échantillon étudié. Ce faisceau d'électrons est envoyé sur l'échantillon à l'aide d'une colonne sous vide secondaire, composée de lentilles électromagnétiques dont le rôle est de focaliser le faisceau sur l'échantillon. Les interactions entre les électrons du faisceau et les atomes de l'échantillon provoquent l'ionisation de ces atomes. Des électrons, appelés électrons secondaires, sont éjectés de l'échantillon. Ces électrons secondaires possèdent une faible énergie cinétique. Afin qu'ils puissent ressortir de l'échantillon et être détectés, ils doivent être émis près de l'extrême surface de l'échantillon. La quantité d'électrons émise est liée à la topographie de la surface de l'échantillon et aussi à sa composition. En effet, plus le numéro atomique  $Z$  des atomes est important, plus ils émettront d'électrons secondaires. En faisant balayer la surface de l'échantillon par le faisceau d'électrons, on reconstitue une image de cette surface pixel par pixel dont la valeur de gris correspond à l'intensité collectée par le détecteur d'électrons secondaires.

Le microscope électronique à balayage utilisé est un appareil ZEISS Ultra 55, équipé d'un canon à émission de champ (FEG Field Emission Gun) à cathode Schottky, fonctionnant sous une tension d'accélération de 0,02 à 30 kV. Le MEB-FEG est également équipé de deux détecteurs d'électrons secondaires, un détecteur latéral (Everhart-Thorney) et un détecteur dans la colonne (In-Lens). Le détecteur dans la colonne permet l'amélioration du rendement de détection et de la résolution latérale par rapport au détecteur latéral, mais diminue la perception du relief.

## II.2. Sonde ionique focalisée

### *II.2.1. Principe*

La technique de sonde ionique focalisée (FIB pour Focus Ion Beam) est une technique destructive. C'est une méthode utilisée comme un outil de micro-fabrication, pour modifier ou pour usiner la matière à l'échelle micrométrique ou nanométrique. Elle permet également la préparation d'échantillons pour la microscopie électronique à transmission, par l'extraction de lame mince. Le principe de fonctionnement d'une colonne FIB est proche de celui d'une colonne à électrons. Les lentilles de la colonne utilisent un champ électrostatique pour focaliser les ions et non un champ magnétique. Les FIB travaillent généralement avec des ions gallium ( $\text{Ga}^+$ ) d'énergie comprise entre 1,5 et 30 keV. La taille de la sonde ionique est de l'ordre de 20 nm. Le faisceau d'ions permet d'une part, d'usiner l'échantillon et d'autre part, de faire une image, soit électronique, soit ionique pour contrôler l'usinage.

L'appareil utilisé est un microscope à double colonne (dual beam) ZEISS Cross Beam NVision 40. Il est équipé d'un canon à émission de champ (FEG) et d'une colonne à faisceau d'ions focalisés à ions gallium. Il possède une source d'évaporation métallique (platine, tungstène, ...) permettant le dépôt d'un film protecteur de la surface à usiner. Le MEB-FIB est également muni d'un micromanipulateur interne pour permettre l'extraction des lames minces.

### *II.2.2. Préparation de lame mince*

Après avoir sélectionné la zone d'intérêt dans le FIB, il est impératif de déposer sur sa surface un film de protection métallique (platine, tungstène, ...) ou un film de carbone, d'environ un micron d'épaisseur pour protéger la surface du matériau pendant l'amincissement (figure II.8-a). L'usinage ionique est réalisé d'abord avec un faisceau d'ions de 20 à 30 kV en incidence normale par rapport à la surface de l'échantillon (figure II.8-b-c). Deux tranchées sont creusées déterminant les faces extérieures de part et d'autre de la zone d'intérêt. La largeur et la profondeur de ces tranchées sont généralement d'une dizaine de micromètres. La lame située au centre des tranchées est ensuite amincie à faible tension pour atteindre une épaisseur d'environ 100 nm. La lame mince est ensuite soudée à un

micromanipulateur (figure II.8-d), puis extraite de l'échantillon (figure II.8-e). La lame mince est finalement soudée à un porte échantillon en cuivre (figure II.8-f), pour pouvoir être transportée et observée dans un autre appareil.

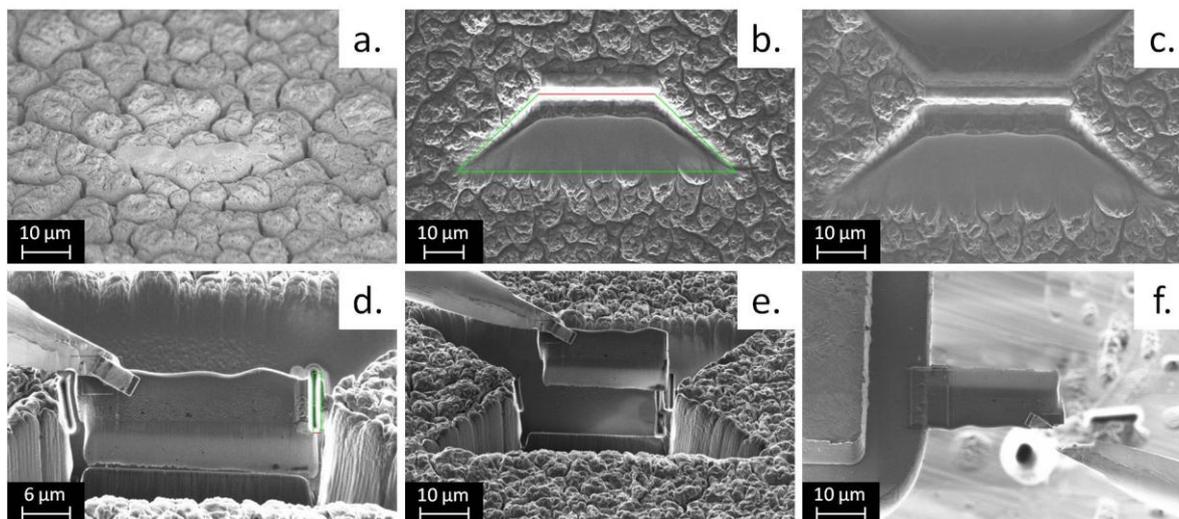


Figure II.8 : Processus d'extraction d'une lame mince par FIB.

## II.3. Spectroscopie de masse d'ions secondaires (ToF-SIMS)

### II.3.1. Principe

La spectroscopie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS pour Time of Flight - Secondary Ion Mass Spectroscopy) est une technique d'analyse physico-chimique de l'extrême surface ( $15 \text{ \AA}$ ). Elle est basée sur la détection de particules chargées (ions secondaires) éjectés lors du bombardement de l'échantillon par un faisceau d'ions incidents (ions primaires). Basé sur un mode statique d'émission ionique secondaire, le ToF-SIMS met en œuvre une dose totale d'ions primaires inférieure à  $10^{12}$  ions par  $\text{cm}^2$ , soit moins d'un ion primaire pour 1000 atomes de la surface. Le ToF-SIMS est en conséquence une méthode d'ionisation douce qui permet l'analyse moléculaire de surface. Le ToF-SIMS est une technique d'imagerie, les images étant générées par les ions secondaires émis. La résolution latérale maximale est de l'ordre de 100 nm. Cette technique d'analyse est destructive sur une zone de quelques centaines de  $\mu\text{m}^2$ .

Une source pulsée d'ions primaires mono ou multi-atomiques ( $\text{Ga}^+$ ,  $\text{Bi}_n^+$ ,  $\text{Au}^+$ ,  $\text{C}_{60}^+$ , ...) possédant une énergie de quelques keV bombarde la surface de l'échantillon (figure II.9). Cela conduit à la production de particules de différentes natures : des photons, des électrons secondaires, des particules neutres (atomes et molécules), des ions secondaires positifs et négatifs caractéristiques de l'échantillon, qui sont émis principalement à partir de la première monocouche en surface de l'échantillon. Ces derniers sont focalisés et accélérés, au niveau de l'extracteur, avec une même énergie cinétique dans le tube d'analyse. Comme l'énergie cinétique des ions est fixée par la tension d'extraction, le temps qu'il faut pour traverser l'analyseur est proportionnel à la racine carrée du ratio masse / charge ( $m/z$ ). Le faisceau d'analyse produit des pulses de l'ordre de la nanoseconde, ce qui permet de chronométrer le temps de vol des ions et donc de déterminer leur masse, les plus rapides étant les plus légers. Les spectres de masse obtenus représentent l'intensité des ions secondaires en fonction de leur masse. L'utilisation d'un analyseur à temps de vol permet d'obtenir une très bonne résolution en masse ( $M/\Delta M > 10\,000$  à la masse 28).

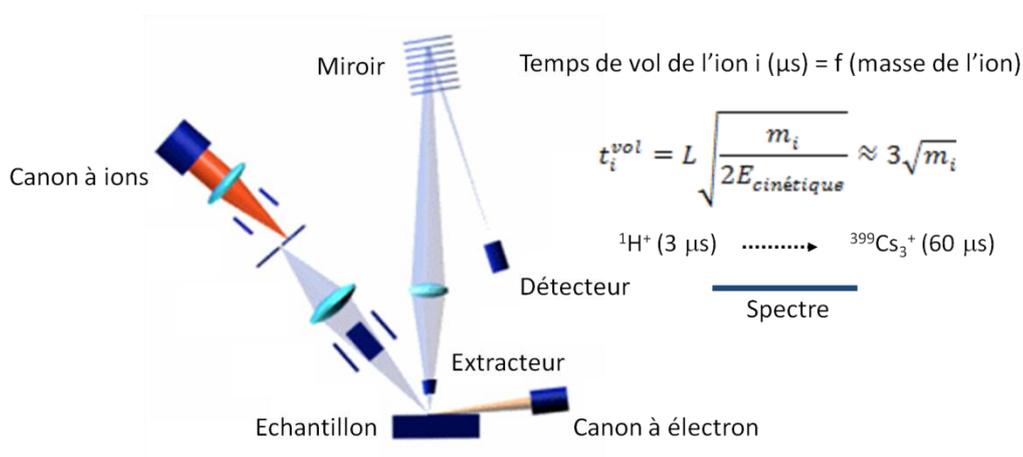


Figure II.9 : Schéma de principe du ToF-SIMS.

### II.3.2. Analyseur à temps de vol

Un analyseur à temps de vol (ToF), est constitué d'un tube de vol, où il ne règne aucun champ, qu'il soit électrique ou magnétique. La séparation des ions est effectuée par une séparation selon leur temps de vol dans le tube. Les ions doivent être introduits dans ce tube par paquet et non de façon continue. Les ions issus de l'échantillon sont tout d'abord accélérés par un champ électrique, issu des grilles d'accélération. On leur transmet donc à

tous la même énergie cinétique ( $E_c = \frac{1}{2}mv^2$ ). Mais ces ions n'ont donc pas tous la même vitesse, car celle-ci dépend de leur rapport  $m/z$ . Les ions de masses différentes sont collectés à des temps différents par le détecteur. Les ions légers sont détectés en premier alors que les ions plus lourds seront détectés après un certain temps par le détecteur, car les ions légers possèdent une vitesse plus importante du fait de leur rapport  $m/z$  plus faible. Pour chaque groupe de même rapport  $m/z$  un signal est enregistré sous la forme d'une fonction temps / intensité.

La résolution de cet analyseur dépend du temps de vol des ions (de la longueur du tube). Plus ce temps est important, meilleure est la séparation. La résolution dépend aussi fortement de la résolution temporelle du détecteur. Mais cette résolution est limitée car deux ions de  $m/z$  identique, donc de vitesse identique, peuvent atteindre le détecteur à des temps différents. Ceci peut avoir trois origines :

- la durée d'impulsion de formation des ions : la différence du temps d'introduction des ions dans le ToF a une influence sur la largeur du pic (figure II.10-a). Ce phénomène peut être atténué en utilisant des impulsions très courtes ou en augmentant la longueur du tube ;
- la distribution spatiale initiale : les ions peuvent ne pas tous subir la même accélération selon l'endroit où ils se trouvent dans la zone d'accélération, donc ne pas avoir la même vitesse (figure II.10-b) ;
- la distribution initiale en énergie : lors de leur formation les ions acquièrent une énergie cinétique, dont leur direction est aléatoire, qui s'ajoute à celle transmise par la tension d'accélération, ce qui crée un élargissement du pic (figure II.10-c).

Les effets de distribution spatiale et de distribution en énergie peuvent être corrigés par divers systèmes : extraction en deux étapes, extraction retardée, réflecteur électrostatique, injection orthogonale, ... Le ToF-SIMS utilisé est équipé d'un réflecteur électrostatique.

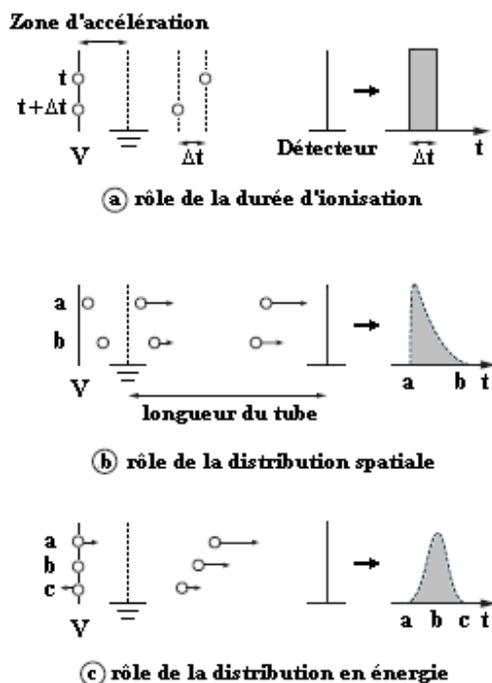


Figure II.10 : Effets limitant la résolution d'un TOF [Laude 2006].

Un réflectron est un miroir électrostatique constitué d'un ensemble d'électrodes annulaires, où règne un champ électrique de direction opposée à celle du champ accélérateur, donc au mouvement des ions. Les ions vont ainsi avoir une trajectoire différente, opposée à celle avant pénétration. Pour un même  $m/z$ , les ions ayant une vitesse plus importante pénétreront plus profondément dans le réflectron. Ils parcourent donc plus de chemin que les autres ions plus lents. En réglant le champ, il est possible donc de focaliser sur un même plan tous les ions de  $m/z$  identique mais ayant eu au départ une distribution de vitesses différentes. Une représentation du principe de fonctionnement d'un réflectron est donnée sur la figure II.11. Ce système permet d'améliorer fortement la résolution. Il permet également d'augmenter la distance de vol des ions sans pour autant augmenter la taille du spectromètre. Des dispositifs à plusieurs étages existent. Cela permet d'augmenter le temps de vol et ainsi d'améliorer la résolution, tout en diminuant la taille de l'appareil.

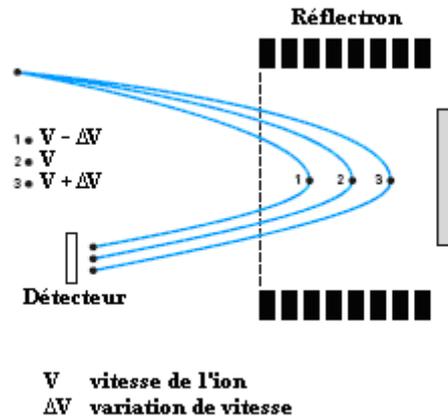


Figure II.11 : Principe d'un réflectron [Laude 2006].

Grâce à un dispositif de balayage du faisceau d'ions primaires, on peut obtenir une cartographie des différents éléments et espèces moléculaires présents à la surface, avec une résolution submicronique. Pour déterminer la composition en profondeur d'un échantillon, un deuxième faisceau d'ions ( $\text{Cs}^+$ ) permet d'abraser progressivement la surface de l'échantillon (figure II.12). L'analyse des ions ainsi éjectés permet de suivre la composition en fonction de la profondeur avec une résolution en profondeur nanométrique.

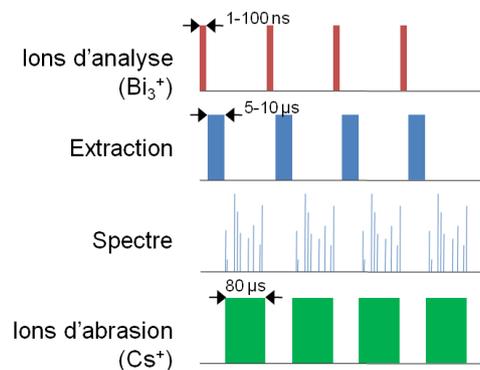


Figure II.12 : Schéma de principe d'un profil de concentration.

Les mesures ToF-SIMS ont été réalisées en mode profil en profondeur suivant les conditions suivantes :

- canon d'analyse :  $\text{Bi}_3^+$ , 25 keV, 1 pA en courant pulsé, surface d'analyse  $90 \times 90 \mu\text{m}^2$  ;
- canon d'abrasion :  $\text{Cs}^+$ , 2 keV, surface d'abrasion  $300 \times 300 \mu\text{m}^2$  ;
- spectromètre : mode positif ;
- pression :  $4.10^{-9}$  mbar.

Tous les profils ont été acquis en mode non-entrelacé, la durée d'abrasion est fixée à 3 s et un faisceau d'électrons est envoyé à la surface de l'échantillon pour compenser la charge pendant 750 ms.

## II.4. Diffraction des rayons X (DRX)

### II.4.1. Principe

La diffraction des rayons X est une technique qui permet de déterminer la nature des phases cristallines constitutives du matériau étudié, leurs paramètres de maille cristallographiques, la taille des cristallites et les contraintes exercées dans le matériau. C'est une méthode d'analyse de volume, de quelques micromètres de profondeur. L'appareil utilisé est un diffractomètre PANalytical MPDPro (Philips), équipé d'un générateur, d'un tube à anticathode de cuivre ( $\lambda K\alpha_1 = 1,540598 \text{ \AA}$  et  $\lambda K\alpha_2 = 1,544426 \text{ \AA}$ ), d'un goniomètre, d'un détecteur linéaire et d'un monochromateur arrière. La tension d'accélération et l'intensité sur l'anticathode ont été fixées respectivement à 40 kV et à 30 mA. Les diffractogrammes ont été réalisés sous deux modes, en incidence normale et en incidence rasante. Les diffractogrammes en réflexion ont été enregistrés entre 20 et 120° en  $2\theta$ , avec un pas de 0,017°, un temps d'acquisition de 75 s répété 5 fois. Les diffractogrammes en incidence rasante ont été enregistrés entre 25 et 85° en  $2\theta$ , avec un angle d'incidence de 0,65°, un pas de 0,06° et avec un temps d'acquisition de 13 s. Ces paramètres ont été choisis afin d'optimiser le rapport signal sur bruit. Les diffractogrammes des rayons X réalisés sur les couches de CGO déposées par pulvérisation cathodique sur YSZ, ont été enregistrés entre 20 et 80° en  $2\theta$  avec un pas de 0,019° avec un temps d'acquisition total de 10 min. Dans ce cas, l'appareil utilisé est un diffractomètre Bruker D8 focus (Bruker), équipé d'un détecteur linéaire LynxEye et d'un tube à anticathode au cobalt ( $\lambda K\alpha_{1+\alpha_2} = 1,7902 \text{ \AA}$ ).

Les rayons X sont émis par un métal bombardé par des électrons accélérés, sous une forte différence de potentiel (40 kV). Ces électrons sont obtenus en chauffant électriquement un filament de tungstène. Ils frappent une cible métallique en cuivre, l'anticathode, refroidie à l'eau. L'anticathode émet les rayons X caractéristiques du métal la constituant qui vont irradier l'échantillon. Ce faisceau de rayons X provoque la vibration des électrons et des atomes de l'échantillon. Ces atomes vont se comporter comme des réémetteurs de

rayonnement X dans toutes les directions de l'espace. Si les atomes sont ordonnés, cas des cristaux, alors ces rayonnements diffusés interfèrent de façon constructive dans certaines directions, destructive dans d'autres : c'est le phénomène de diffraction.

Les directions des interférences constructives peuvent être déterminées par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin(\theta) \quad \text{Equation II.2}$$

avec  $d_{hkl}$  = distance entre deux plans réticulaires (hkl)

$\theta$  = demi-angle de déviation

n = ordre de diffraction (nombre entier)

$\lambda$  = longueur d'onde du rayonnement X incident

Ceci signifie qu'un faisceau de rayons X incident ne sera réfléchi par une famille de plans (hkl), que s'il rencontre ces plans sous l'angle de Bragg. Ces angles de déviation sont caractéristiques de l'organisation des atomes dans la maille cristalline.

#### *II.4.2. Affinement structural*

Les paramètres de maille des divers mélanges de poudres étudiés dans le chapitre III ont été déterminés par l'affinement des diagrammes de diffraction des rayons X, en utilisant la méthode de Rietveld à l'aide du programme FullProf [Rodriguez 2010]. La méthode de Rietveld consiste à ajuster un profil calculé au diffractogramme expérimental, à partir d'une hypothèse structurale correcte. Le profil calculé tient compte à la fois de la position, de l'intensité et du profil des raies. Cette méthode repose sur une minimisation par la méthode des moindres carrés de la différence entre les intensités observées et calculées, affectées de leur poids statistique.

---

## II.5. Spectroscopie Raman

Le spectromètre utilisé est un spectromètre Renishaw RM 1000. Il est composé de quatre éléments principaux : une source excitatrice (laser), un système optique (microscope), un système de dispersion et de détection et un système informatique.

La spectroscopie Raman est une spectroscopie vibrationnelle qui permet de déterminer la nature du matériau et ses propriétés structurales grâce aux fréquences de vibration de son réseau. C'est une méthode non destructive. Afin d'expliquer le principe de la spectroscopie Raman, il faut représenter le cristal comme un ensemble d'oscillateurs harmoniques. L'interaction d'une onde électromagnétique (lumière incidente) avec le cristal induit une oscillation forcée de ses oscillateurs et la création de dipôles électriques. Dans des cristaux non polaires, ces dipôles sont créés à partir de la déformation du cortège électronique, c'est la polarisabilité électronique. L'apparition des dipôles est due à l'oscillation du cortège électronique et des atomes du cristal, c'est une polarisabilité électronique et ionique. L'ensemble de ces dipôles crée le rayonnement diffusé.

Si le rayonnement diffusé possède la même longueur d'onde que l'onde incidente, la diffusion est alors dite de Rayleigh. Une proportion très faible du rayonnement diffusé est décalée par rapport à la longueur d'onde incidente. C'est la diffusion Raman, du nom du physicien indien qui l'a découverte (prix Nobel de Physique en 1930). On distingue deux types de diffusion Raman, la diffusion Stokes pour laquelle les photons diffusés sont décalés vers les longueurs d'onde élevées (de plus faible énergie) par rapport à celle de l'onde incidente et la diffusion anti-Stokes pour laquelle les photons diffusés sont décalés vers les longueurs d'onde plus petites (de plus haute énergie) que celles de l'onde incidente. La figure II.13 illustre les trois cas de diffusion lors de l'interaction de la lumière avec un cristal.

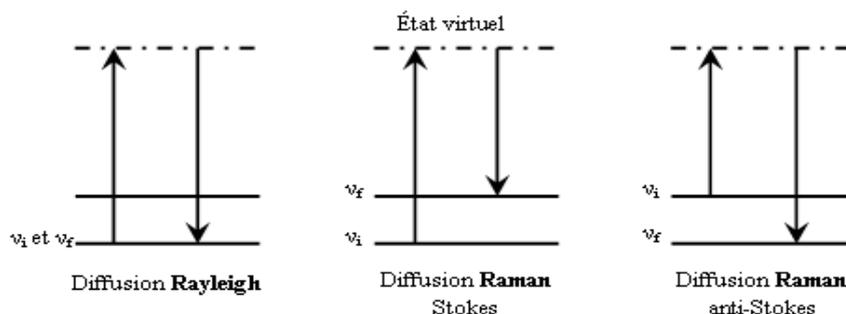


Figure II.13 : Représentation schématique de la diffusion de la lumière dans un cristal excité par une onde électromagnétique.

Par spectroscopie Raman, on étudie généralement la diffusion Stokes du cristal ; la diffusion anti-Stokes donne un spectre d'allure similaire mais d'intensité plus faible puisque la probabilité de trouver un électron dans un état initial ( $\nu_i$ ) d'énergie supérieure à celle de l'état final ( $\nu_f$ ) est très faible à température ambiante (distribution de Boltzmann).

Enfin, tous les modes de vibrations du cristal ne sont pas actifs en Raman. Il existe des règles de sélection qui définissent les configurations expérimentales dans lesquelles les ondes incidentes et diffusées ont des orientations particulières permettant l'observation des modes de vibration de diffusion Raman. Seules les configurations entraînant une modification de la polarisabilité du cristal donnent naissance à des modes observables en Raman.

Les observations réalisées par microscopie électronique et les analyses effectuées par diffraction des rayons X ont été réalisées au Consortium des Moyens Technologiques Communs (CMTC) de Grenoble INP. Les analyses par spectroscopie Raman ont été effectuées au sein de l'équipe Couches Minces et Spectroscopie des Surfaces et des Interfaces Electrochimiques (CMESSIE) du LEPMI. Les analyses ToF-SIMS ont été réalisées au CEA-LETI de Grenoble.

## II.6. Spectroscopie d'impédance Complexe (SIC)

[LEPMI 2010] [Déportes *et al.* 1994] [Hammou *et al.* 2011]

### II.6.1. Principe et représentation

Cette méthode, couramment utilisée en électrochimie des liquides, fut appliquée pour la première fois aux électrolytes solides par J.E. Bauerle [Bauerle 1969]. La spectroscopie d'impédance complexe mesure la réponse d'un système électrochimique à une perturbation alternative de fréquence variable (de pulsation  $\omega_i = 2\pi f_i$ ) et de faible amplitude autour d'un point de fonctionnement stationnaire. Il existe deux modes de perturbation, le mode galvanostatique et le mode potentiostatique. En mode galvanostatique, la perturbation appliquée est une perturbation en courant. Un courant d'entrée  $I(t)$ , sinusoïdal et de faible amplitude est alors appliqué au système étudié. Le signal de sortie est une tension  $V(t)$  alternative, qui peut être déphasée par rapport au signal d'entrée. L'amplitude du courant est fonction de l'impédance complexe ( $Z$ ) du système selon :

$$Z(\omega) = \frac{\bar{V}(t)}{\bar{I}(t)} = \frac{V_0 \exp(j(\omega t + \phi))}{I_0 \exp(j\omega t)} = |Z| \exp(j\phi) \quad \text{Equation II.3}$$

$$Z(\omega) = \text{Re}[Z(\omega)] + j \text{Im}[Z(\omega)] = Z' + jZ''$$

avec :

$Z(\omega)$  impédance complexe

$Z'$  partie réelle de l'impédance appelée résistance

$Z''$  partie imaginaire de l'impédance appelée réactance

$\Phi$  déphasage, différence de phase entre l'intensité et la tension

En mode potentiostatique, la perturbation appliquée est une perturbation en tension. Une tension d'entrée  $V(t)$ , sinusoïdale et de faible amplitude (entre 10 et 100 mV) est alors appliquée au système étudié. Le signal de sortie est un courant  $I(t)$  alternatif, qui peut être déphasé par rapport au signal d'entrée. L'amplitude du courant est fonction de l'admittance complexe ( $Y$ ) du système selon :

$$Y(\omega) = \frac{1}{Z(\omega)} = \frac{\bar{I}(t)}{\bar{V}(t)} = \frac{I_0 \exp(j(\omega t + \phi))}{V_0 \exp(j\omega t)} = |Y| \exp(-j\phi) \quad \text{Equation II.4}$$

$$Y(\omega) = \text{Re}[Y(\omega)] + j\text{Im}[Y(\omega)] = Y' + jY''$$

avec :

$Y(\omega)$  admittance complexe

$Y'$  partie réelle de l'admittance appelée conductance

$Y''$  partie imaginaire de l'admittance appelée susceptance

La notation complexe appliquée aux trois dipôles de base permet d'exprimer leur impédance complexe en calculant le rapport  $\frac{\bar{V}(t)}{\bar{I}(t)}$ .

Pour une résistance :

$$Z_R(\omega) = R \quad \text{Equation II.5}$$

Pour une capacité :

$$Z_C(\omega) = \frac{\bar{V}(t)}{\bar{I}(t)} = \frac{1}{jC\omega} = \frac{1}{C\omega} \exp(-j\frac{\pi}{2}) \quad \text{Equation II.6}$$

Pour une inductance :

$$Z_L(\omega) = \frac{\bar{V}(t)}{\bar{I}(t)} = jL\omega = L\omega \exp(j\frac{\pi}{2}) \quad \text{Equation II.7}$$

La résistance ne possède donc qu'une composante réelle, la capacitance et l'inductance n'ont qu'une composante imaginaire.

En appliquant les lois d'association pour ces trois éléments,  $Z_{tot}(\omega) = \sum_k Z_k(\omega)$  en série et  $\frac{1}{Z_{tot}(\omega)} = \sum_k \frac{1}{Z_k(\omega)}$  en parallèle, on obtient directement l'expression de l'impédance complexe de n'importe quel circuit électrique.

### II.6.2. Représentation graphique de l'impédance complexe

Pour chaque pulsation  $\omega_i$  (ou fréquence  $f_i$ ) du signal, on mesure l'impédance du système. Un diagramme d'impédance complexe est donc un ensemble de mesures d'impédance réalisées pour différentes pulsations, dans des conditions expérimentales stationnaires. Les électrochimistes présentent l'opposé de la partie imaginaire  $Z'' = -Im[Z(\omega)]$  en fonction de la partie réelle  $Z' = Re[Z(\omega)]$  de l'impédance complexe. Le diagramme obtenu est appelé diagramme de Nyquist. Un exemple est donné pour un circuit R//C parallèle en figure II.14.

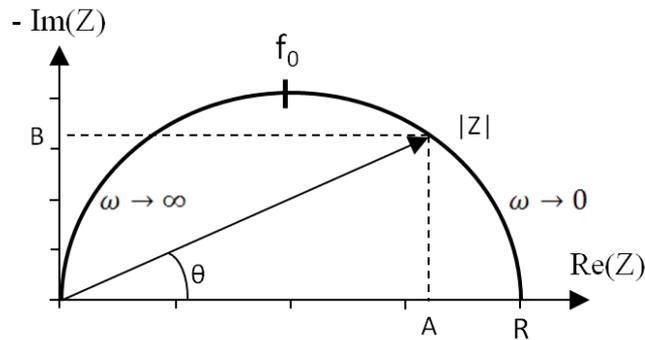


Figure II.14 : Représentation de Nyquist d'un circuit R//C.

L'impédance de circuit R//C se présente sous forme d'un demi-cercle centré sur l'axe des réels. Les valeurs remarquables sur ce spectre sont :

- la résistance du système correspondant à l'intersection du cercle avec l'axe des réels :

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} [Re\{Z(\omega)\}] = 0 \quad \text{et} \quad \lim_{\omega \rightarrow 0} [Re\{Z(\omega)\}] = R$$

- le module  $|Z|$  de l'impédance complexe est le vecteur reliant l'origine à tout point du cercle, c'est le module :

$$|Z| = \sqrt{A^2 + B^2} \quad \text{avec} \quad A = |Z|\cos(\theta) \quad \text{et} \quad B = |Z|\sin(\theta)$$

- l'argument du complexe correspondant à l'angle  $\theta$  entre ce vecteur et l'axe des réels :

$$\theta = \arctan\left(\frac{B}{A}\right)$$

- la fréquence de relaxation  $f_0$  étant la fréquence au maximum de la partie imaginaire de l'impédance, qui est caractéristique du circuit :

$$f_0 = \frac{1}{2\pi RC}$$

Ainsi, à partir du diagramme de Nyquist, on peut déterminer la résistance  $R$ , la fréquence de relaxation  $f_0$  au sommet du demi-cercle, et en déduire la capacité  $C$  du circuit.

La représentation de Nyquist ne donne pas la fréquence en chaque point du diagramme. Il est souvent pratique d'utiliser d'autres représentations complémentaires, appelées représentations de Bode. Les différentes représentations de Nyquist et de Bode, sont données dans la figure II.15 dans le cas de deux circuits  $R//C$  en série.

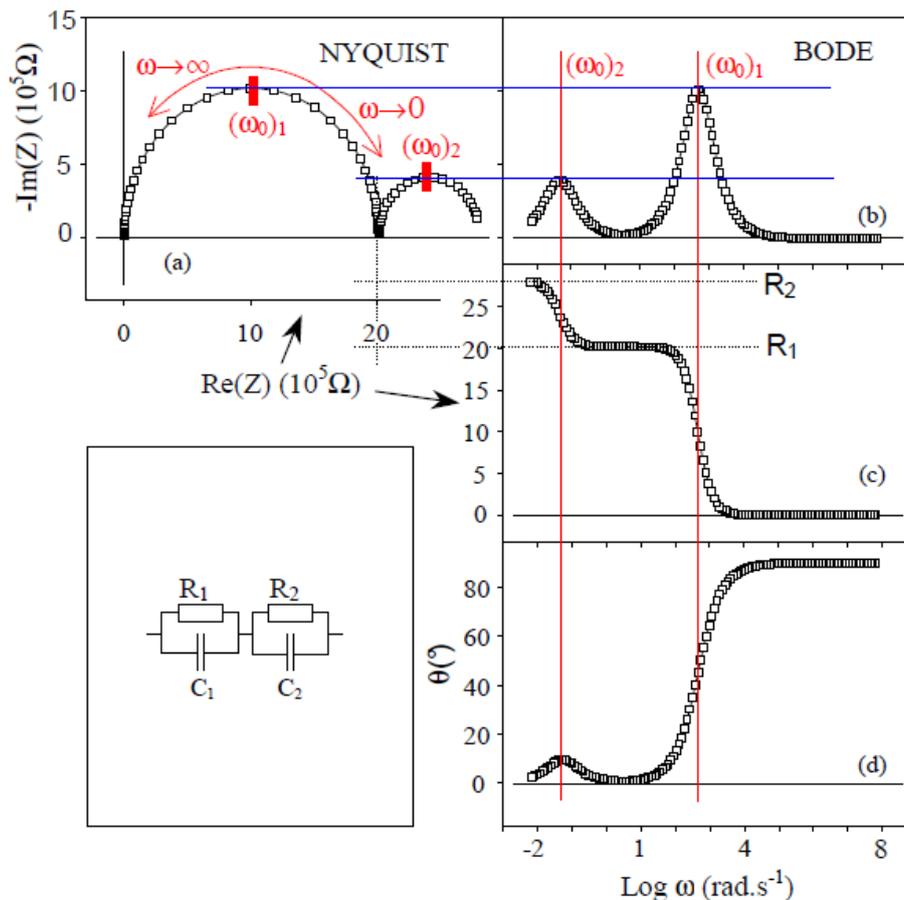


Figure II.15 : Représentation dans les plans de Nyquist (a) et de Bode (b-d) de l'impédance d'un circuit  $(R_1//C_1) - (R_2//C_2)$

[Hammou et al. 2011].

### II.6.3. Dipôle CPE

Pour rendre compte des données expérimentales et notamment du fait que les arcs de cercle du plan de Nyquist ne sont jamais parfaitement centrés sur l'axe des réels, un autre dipôle a été introduit. L'élément CPE (pour Constant Phase Element) est un dipôle à deux

paramètres : une pseudo-capacité A (exprimé en  $F.s^{1-p}$ ) et un exposant p. Son comportement électrique ne peut pas être reproduit par combinaison des éléments de base R, C et L. Il produit une impédance complexe ayant un angle de phase  $\beta$  (angle de dépression) constant dans le plan complexe et, il remplace la capacité classique C. L'impédance de l'élément CPE est donnée par :

$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{C(j\omega)^p} \quad \text{Equation II.8}$$

L'exposant p détermine l'angle de phase  $\beta$  (rad) :  $\beta = (1 - p)\frac{\pi}{2}$  avec  $0 \leq p \leq 1$ . L'élément CPE comporte donc une composante réelle, c'est-à-dire résistive, que ne présente pas la capacité classique, comme le montre la relation suivante :

$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{A(j\omega)^p} = \left[ \frac{A\omega^p \cos\left(\frac{p\pi}{2}\right)}{\left(A\omega^p \cos\left(\frac{p\pi}{2}\right)\right)^2 + \left(A\omega^p \sin\left(\frac{p\pi}{2}\right)\right)^2} \right] - j \left[ \frac{A\omega^p \sin\left(\frac{p\pi}{2}\right)}{\left(A\omega^p \cos\left(\frac{p\pi}{2}\right)\right)^2 + \left(A\omega^p \sin\left(\frac{p\pi}{2}\right)\right)^2} \right] \quad \text{Equation II.9}$$

$$Z_{CPE}(\omega) \neq \frac{1}{jC\omega}$$

En fonction des valeurs de p, l'élément CPE se comporte comme les dipôles purs :

- $p = 1$ ,  $Z(\omega) = 1/jA\omega$  capacité pure
- $p = 0$ ,  $Z(\omega) = 1/A$  résistance pure avec  $R = 1/A$

Pour  $0 \leq p \leq 1$  l'élément CPE confère une composante réelle à la capacité pure traduisant une distribution des temps de relaxation des dipôles. La fréquence de relaxation  $f_0$  est donnée par :

$$f_0 = \frac{1}{2\pi(RA)^{1/p}} \quad \text{Equation II.10}$$

La figure II.16 présente la représentation dans le plan de Nyquist d'un circuit (R//CPE) pour différentes valeurs du paramètre p, se traduisant par différents angles de dépression. On constate que plus la valeur du paramètre p diminue plus l'axe du demi-cercle s'éloigne de l'axe des réels. L'élément CPE a donc une incidence physique importante puisque la valeur de la fréquence de relaxation varie avec la valeur du paramètre p. L'élément CPE a été introduit pour traduire qu'expérimentalement, les cellules électrochimiques possèdent une

certaine hétérogénéité ne permettant pas la modélisation de celles-ci par une association d'éléments purs. L'élément CPE est donc devenu indispensable pour la modélisation des données expérimentales.

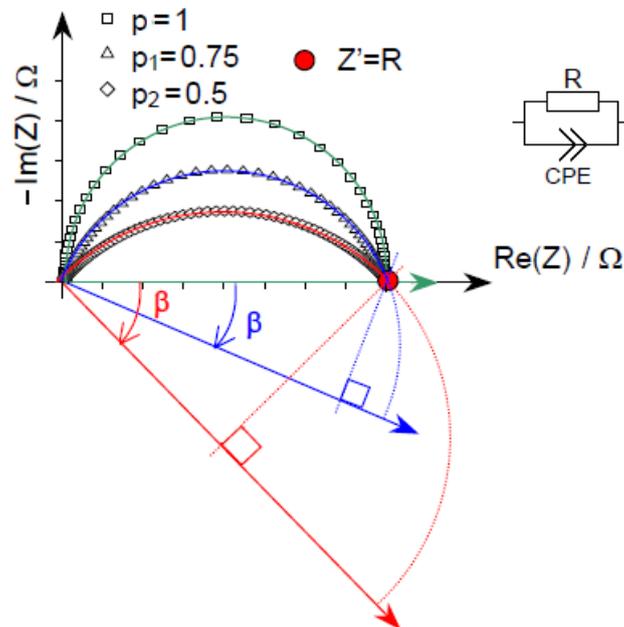


Figure II.16 : Représentation de Nyquist de l'impédance d'un circuit (R//CPE) en fonction du paramètre  $p$  [Hammou et al. 2011].

#### II.6.4. Signification physique des spectres d'impédance complexe

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. A ce phénomène s'ajoute le déplacement des espèces ioniques mobiles dans les chemins de conduction sous l'effet du champ électrique. Dans un matériau conducteur ionique en régime alternatif, dans le domaine des fréquences de mesure, de  $10^{-2}$  à  $10^7$  Hz, on assiste à la polarisation des espèces ioniques mobiles. Quand la fréquence du courant alternatif varie, il peut se produire un décalage temporel entre la réorientation des dipôles sous l'effet du champ, et le basculement de celui-ci. Ce déphasage est à l'origine de l'absorption d'une partie de l'énergie du champ électrique. Une quantité maximale d'énergie absorbée est répartie autour de la fréquence de relaxation qui est caractéristique du phénomène de polarisation mis en jeu. La polarisation ionique traduit les effets capacitifs (absorption de l'énergie), et les effets résistifs, mouvements des espèces (dissipation de l'énergie par effet Joule). Les effets résistifs

sont liés aux interactions électrostatiques entre les espèces mobiles et leur environnement. La spectroscopie d'impédance complexe permet de séparer plusieurs contributions en raison de leurs propriétés diélectriques différentes, sous forme de plusieurs relaxations plus ou moins distinctes, lesquelles sont indiscernables en courant continu.

Dans les céramiques, on observe généralement trois domaines, comme le montre la figure II.17. A haute fréquence apparaissent les phénomènes associés aux grains (propriété intrinsèque du matériau). A fréquence intermédiaire on observe les phénomènes associés à la présence d'éléments bloquants la conduction (pores, joints de grains, interface, fissures, phase secondaire, ...). Les phénomènes associés à la réaction d'électrode ont lieu à basse fréquence (adsorption et dissociation des espèces gazeuses, réaction des espèces adsorbés au niveau des électrodes, transfert de charge, diffusion ionique).

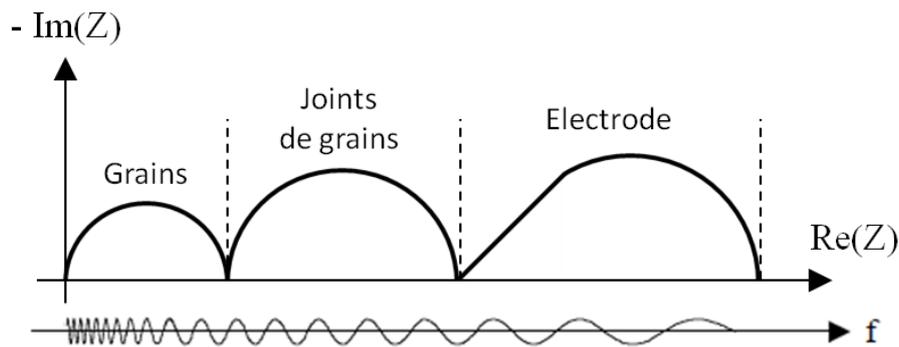


Figure II.17 : Allure caractéristique d'un spectre d'impédance obtenu pour une céramique.

L'identification des trois contributions observées a été déterminée en faisant varier différents paramètres expérimentaux comme, par exemple :

- le facteur géométrique de l'échantillon ;
- la composition de l'échantillon : nature et concentration de l'oxyde dopant ;
- la microstructure du matériau étudié : taille des grains, nature et répartition des phases susceptibles de précipiter aux joints de grains, mono ou polycristal ;
- la pression partielle de l'oxygène ;
- la nature et la texture du matériau d'électrode : métal, semi-conducteur ;
- la densité de courant.

---

## Références

- [Baránková 1995] H. Baránková, S. Berg, C. Nender, P. Carlsson, *Thin Solid Films*, **260** (1995), 181-186.
- [Bauerle 1969] J.E. Bauerle, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **30** (1969), 2657-2670.
- [Billard 1996] A. Billard, C. Frantz, *Surface and Coatings Technology*, **86-87** (1996), 722-727.
- [Billard 1999] A. Billard, D. Mercs, F. Perry, C. Frantz, *Surface and Coatings Technology*, **116-119** (1999), 721-726.
- [Billard 2005] A. Billard, F. Perry, *Techniques de l'ingénieur*, **m1654** (2005).
- [Chen 1996] C.H. Chen, E.M. Kelder, M.J.G. Jak, J. Schoonman, *Solid State Ionics*, **86** (1996), 1301-1306.
- [Cloupeau 1990] M. Cloupeau, B. Prunet-Foch, *Journal of Electrostatics*, **25** (1990), 165-190.
- [Grace 1994] J.M. Grace, J.C.M. Marijnnissen, *Journal of Aerosol Science*, **25** (1994), 1005-1019.
- [Delamora 1994] J.F. Delamora, I.G. Loscertales, *Journal of Fluid Mechanics*, **260** (1994), 155-184.
- [Déportes et al. 1994] C. Déportes, M. Duclot, P. Fabry, J. Fouletier, A. Hammou, M. Kleitz, E. Siebert, J.L. Souquet, « Electrochimie des Solides », Collection Grenoble Sciences, (1994) ISBN 2-7061-0585-1.
- [Gañan-Calvo 1997] A.M. Gañan-Calvo, J. Davila, A. Barrero, *Journal of Aerosol Science*, **28** (1997), 249-275.
- [Hammou et al. 2011] A. Hammou, S. Georges, « Electrochimie des solides : exercices corrigés avec rappels de cours », Collection Grenoble Sciences, (2011) ISBN 978-2-7598-0658-4.
- [Laude 2006] J.-P. Laude, P. Chapon, *Technique de l'Ingénieur*, **p2715** (2006).
- [LEPMI 2010] LEPMI, Ecole d'automne « Electrochimie des Céramiques », (Novembre 2010) Saint Martin d'Hères.

[Marinha 2009] D. Marinha, C. Rossignol, E. Djurado, *Journal of Solid State Chemistry*, **182** (2009), 1742-1748.

[Neagu 2005] R. Neagu, D. Perednis, A. Princivalle, Elisabeth Djurado, *Chemistry of Materials*, **17** (2005), 902-910.

[Rodriguez 2010] J. Rodriguez-Carvajal, FULLPROF version July 2010, ILL (unpublished).

[Safi 2000] I. Safi, *Surface and Coatings Technology*, **127** (2000), 203-218.

[Westwood 1989] W.D. Westwood, *Physics of Thin Solid Films*, **14** (1989), 1.

[Wilhelm 2003] O. Wilhelm, L. Madler, S.E. Pratsinis, *Journal of Aerosol Science*, **34** (2003) 815-836.

# **Chapitre III**

## **Couche barrière de CGO**



---

## Introduction

Ce troisième chapitre porte sur l'élaboration de couche de CGO, par atomisation électrostatique (ESD) et par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive (PVD). L'objectif de cette étude est de réaliser des couches minces et denses de CGO de différentes épaisseurs, afin d'évaluer l'influence de l'épaisseur de la couche barrière sur les propriétés électriques et la durabilité de la demi-pile  $O_2/LSCF/CGO/YSZ$ . Les microstructures des différentes couches doivent être semblables et homogènes pour s'affranchir de cet effet sur les propriétés électriques.

Dans la littérature, plusieurs groupes ont montré la faisabilité d'un dépôt d'une couche mince de CGO. La microstructure de cette couche barrière est dépendante de la technique utilisée. Des couches poreuses peuvent être obtenues par électrophorèse [Kobayashi 2002], par la méthode sol-gel [Nguyen 2004], par des méthodes de dépôt physique en phase vapeur [Uhlenbruck 2007], par sérigraphie [Uchida 1999] [Simner 2003] [Mai 2006], .... Cependant, une microstructure poreuse ne permet pas à la couche de jouer complètement son rôle de barrière de diffusion. H.-G. Jung *et al.* [Jung 2008] ont montré que malgré la présence d'une couche poreuse de CGO déposée par sérigraphie, la présence de strontium à l'interface CGO/YSZ a été détectée pour différents matériaux de cathodes, conduisant à la dégradation des performances électriques. Des couches denses peuvent être obtenues par frittage réactif [Liou 2009], par des méthodes de dépôt physique en phase vapeur [Uhlenbruck 2007] [Jordan 2008], mais nécessitent la plupart du temps, des traitements thermiques à haute température, supérieure à 1100 °C. Cette température trop élevée entraîne la réactivité entre CGO et YSZ, par la formation d'une solution solide, et par conséquent la disparition de cette couche barrière et la diminution de la conductivité ionique.

Pour éviter la réactivité entre YSZ et CGO, deux techniques d'élaboration basse température de couches denses et ne nécessitant pas de traitement thermique à haute température, ont été utilisées : l'atomisation électrostatique et la pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive.

## I. Elaboration de couches minces par ESD

La technique ESD permet d'obtenir des couches à microstructure variée et à épaisseur contrôlée. Cette technique mise en place dans l'équipe IES au LEPMI, possède de nombreux avantages :

- un large choix de précurseurs ;
- une faible température de dépôt et de recuit ;
- un dépôt effectué sous air ;
- un dispositif simple et peu coûteux ;
- un bon contrôle de la stœchiométrie et de la microstructure ;
- une bonne reproductibilité.

Cependant, une étude systématique est nécessaire pour appréhender l'ensemble des processus de formation des dépôts. Ceci est dû au nombre important de paramètres contrôlables, non indépendants les uns des autres, rendant complexe l'obtention du type de film souhaité.

### I.1. Rappel sur les différentes microstructures

Nous avons vu dans le chapitre II que la microstructure du film déposé est principalement liée à la taille des gouttelettes, et plus particulièrement à la quantité de solvant contenue dans celles-ci. En effet, ceci influence l'impact et l'étalement des gouttelettes à la surface du substrat. L'obtention d'une couche dense se présente, dans le cas idéal, lorsque l'équilibre entre le solvant arrivant à la surface du substrat et celui qui s'en évapore est atteint. Les gouttelettes contiennent suffisamment de solvant permettant lors de l'étalement un comblement des irrégularités du dépôt en cours. Le film se forme alors suivant le cycle d'étalement / évaporation / précipitation, et devient après séchage parfaitement dense et homogène (figure III.1). Il faut noter qu'une quantité trop importante de liquide au sein des gouttelettes va conduire à la fissuration du dépôt lors de son séchage, à cause de fortes contraintes thermomécaniques.

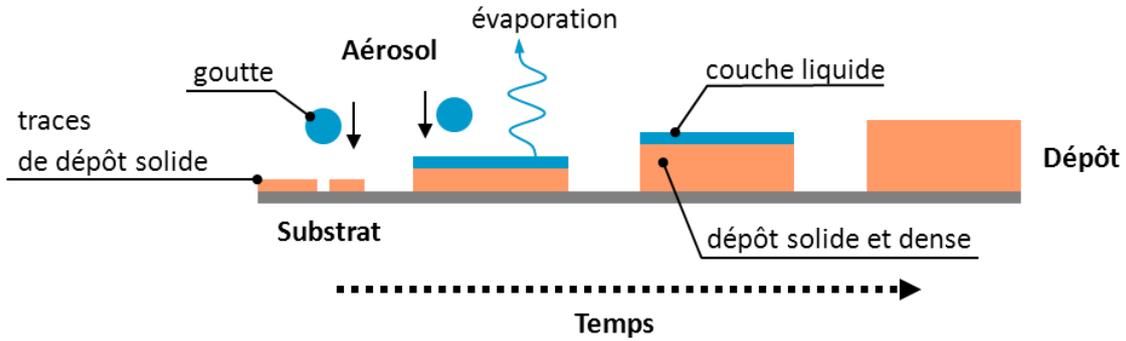


Figure III.1 : Représentation du processus d'obtention d'une couche dense.

Une couche poreuse est obtenue dans les conditions où la quantité de solvant, contenue dans les gouttelettes, arrivant n'est pas suffisante. Les gouttelettes sèchent lors de leur transport limitant leur étalement, ce qui entraîne la formation de particules sèches qui vont se déposer les unes sur les autres, par attraction préférentielle (figure III.2).

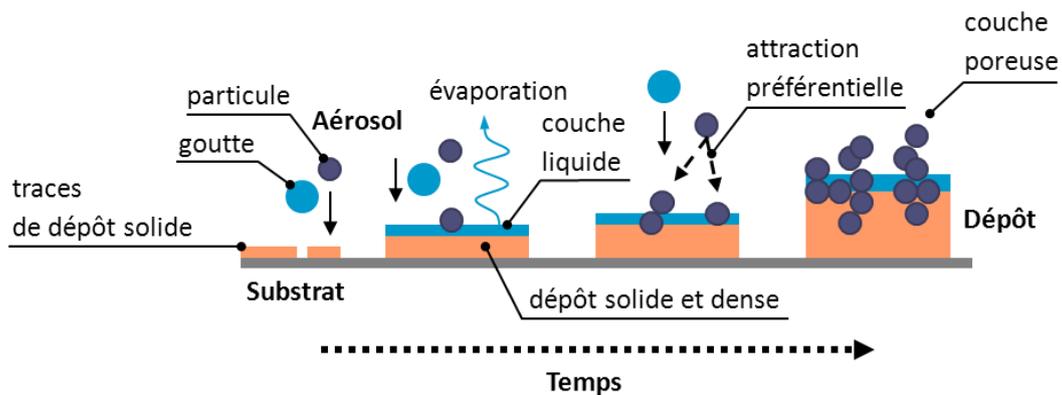


Figure III.2 : Représentation du processus d'obtention d'une couche poreuse.

Les paramètres pouvant modifier la taille des gouttelettes et la quantité de solvant, sont les paramètres physico-chimiques de la solution de précurseurs (conductivité, tension superficielle, ...) et les paramètres expérimentaux (débit de la solution, distance aiguille-substrat, température du substrat, ...), selon la relation de Gañan-Calvo (équation II.2).

## I.2. Effet des paramètres physico-chimiques de la solution de précurseurs

### I.2.1. Les précurseurs

Les précurseurs utilisés pour le dépôt des couches de CGO sont le nitrate de cérium ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Prolabo rectapur, 99,5 %) et le nitrate de gadolinium ( $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich Chemical Company Inc, 99,9 %). Ces sels sont mélangés dans des proportions adéquates pour obtenir la composition désirée ( $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ ). La nature des sels précurseurs va conditionner la température du substrat qui doit être suffisamment élevée pour permettre leur décomposition. Les analyses thermogravimétrique et thermique différentielle indiquent que le nitrate de cérium se décompose totalement vers 280 °C (figure III.3), la température du substrat doit donc être supérieure à cette valeur.

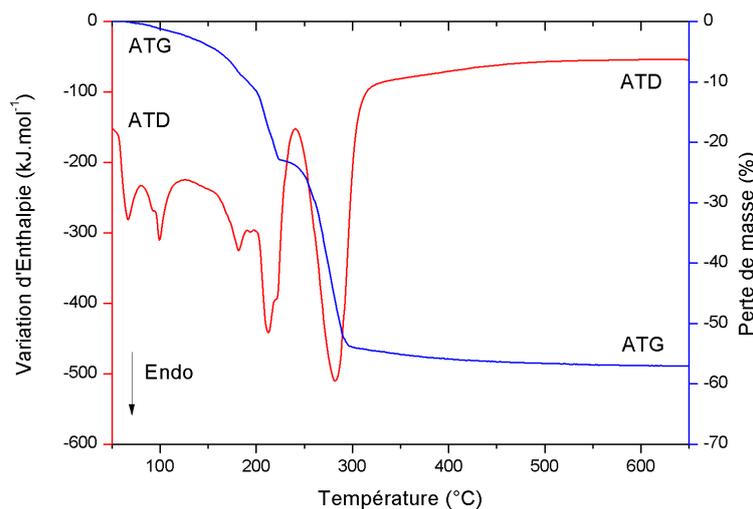


Figure III.3 : Analyses thermogravimétrique et thermique différentielle (ATG ATD) du nitrate de cérium.

### I.2.2. Les solvants

Les solvants utilisés doivent présenter une tension superficielle relativement faible ( $< 55 \text{ mN.m}^{-1}$ ), pour qu'un aérosol puisse se former sous l'effet du champ électrique. Les solvants organiques utilisés sont le 2-(2-Butoxyethoxy)ethanol, plus connu sous le nom de butyl carbitol ( $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2\text{OH}$ , Acros Organics,  $> 99\%$ ) et l'éthanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , Prolabo, 99,9 %). Leurs propriétés physico-chimiques, données dans le tableau III.1, sont différentes et

permettent d'obtenir des films de microstructures variées. Les précurseurs doivent bien évidemment être solubles dans le solvant ou le mélange de solvants choisis.

Solvant	Conductivité $\sigma$ (S.cm <sup>-1</sup> )	Tension superficielle $\gamma$ (mN.m <sup>-1</sup> )	Viscosité $\eta$ (mPa.s <sup>-1</sup> )	Masse volumique $\rho$ (g.cm <sup>3</sup> )	Température d'ébullition $T_b$ (°C)
Ethanol (EtOH)	60 x 10 <sup>-6</sup>	22 (20 °C)	1,20	0,789	79
Butyl Carbitol (BC)	0,2 x 10 <sup>-6</sup>	30 (25 °C)	4,76	0,955	230

Tableau III.1 : Propriétés physico-chimiques des solvants utilisés.

### 1.2.3. Les solutions de précurseurs

La solution de précurseurs doit satisfaire à plusieurs conditions essentielles pour l'atomisation électrostatique :

- elle ne doit pas présenter de suspensions ou de particules non dissoutes qui risqueraient de s'accumuler au bout de l'aiguille ;
- sa tension superficielle doit être suffisamment faible ( $\gamma > F_e$ ) pour permettre la formation d'un aérosol stable lors de l'application de la tension. L'utilisation de l'éthanol et du butyl carbitol permet l'obtention d'une telle tension superficielle [Camelot 1999].

A. Lintanf *et al.* [Lintanf 2007] et C. Rossignol *et al.* [Rossignol 2011] ont montré qu'une faible concentration en sels permet d'améliorer l'étalement des gouttelettes rendant la surface des films plus lisse. Dans ce travail, les concentrations en sels des solutions de précurseurs ont été fixées à  $5 \times 10^{-3}$  et  $10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>. Les propriétés des différentes solutions utilisées ainsi que le diamètre des gouttelettes après atomisation sont données dans le tableau III.2. Le diamètre des gouttelettes est calculé et mentionné à titre d'indication suivant l'équation donnée par Gañan-Calvo [Gañan-Calvo 1997] :

$$d_g = 2,9 \times \left( \frac{\rho \varepsilon_0 Q^3}{\pi^4 \gamma \sigma} \right)^{1/6} \quad \text{Equation III.1}$$

avec  $\rho$  la densité de la solution de précurseurs,  
 $\epsilon_0$  la permittivité du vide ( $8,85 \times 10^{-12}$  en  $\text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{A}^2 \cdot \text{s}^4$ ),  
 $Q$  le débit,  
 $\gamma$  la tension superficielle,  
 $\sigma$  la conductivité électrique.

Solution	Concentration en sels ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	Solvants (%vol.)	Conductivité ( $\mu\text{S.cm}^{-1}$ )	Diamètre des gouttelettes ( $\mu\text{m}$ )*
A	0,005	100 BC	0,71	6,3
B	0,01	100 BC	1,06	5,9
C	0,01	90 BC / 10 EtOH	1,99	5,4
D	0,01	80 BC / 20 EtOH	3,51	4,9

\* Pour un débit  $Q$  de  $0,5 \text{ mL.h}^{-1}$

Tableau III.2 : Composition et conductivité des différentes solutions de précurseurs et du diamètre des gouttelettes correspondant.

La conductivité des solutions de précurseurs a été mesurée à l'aide d'un conductimètre Tacussel CDRV 62 et d'une cellule conductimétrique constituée de deux électrodes de platine (XE100 Radiometer analytical).

### I.3. Effet des paramètres du procédé

Les précédents travaux effectués par T. Nguyen [Nguyen 2001], R. Neagu [Neagu 2005], A. Princiville [Princiville 2004] et D. Marinha [Marinha 2009], ont mis en évidence l'effet des paramètres du procédé, tels que le débit  $Q$  de la solution de précurseurs, la distance aiguille-substrat  $d$  et la température  $T$  du substrat sur la microstructure de la couche déposée et de la corrélation qu'il existe entre ces paramètres (figure III.4). Chacun des paramètres a un effet sur l'équilibre entre la quantité de solution qui arrive et l'évaporation du solvant à la surface du substrat. Une augmentation de la température du substrat ou/et de la distance aiguille-substrat aura le même effet qu'une diminution du débit de la solution de précurseurs. La

conséquence commune de ces évolutions des paramètres ESD est une réduction de la taille des gouttelettes.

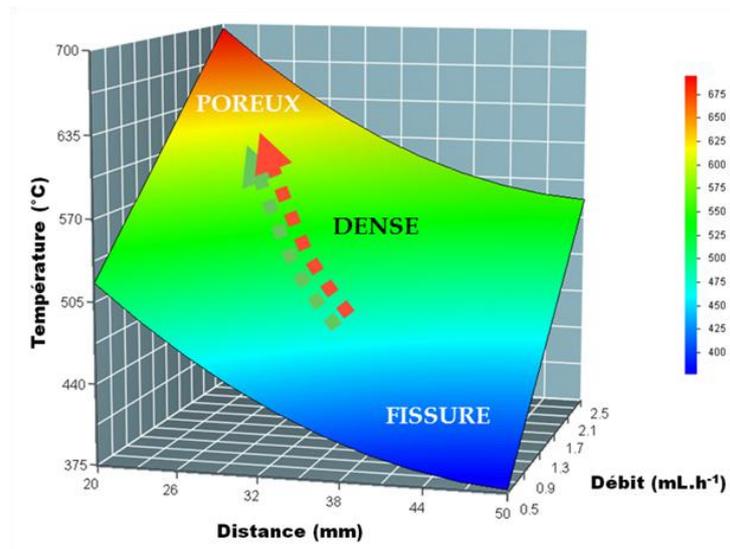


Figure III.4 : Représentation de la corrélation entre les paramètres ESD [Neagu 2006].

### 1.3.1. Le débit de la solution de précurseurs

Le débit  $Q$  de la solution de précurseurs va permettre de contrôler le flux d'aérosol et la taille des gouttelettes, lors de leur atomisation au niveau de l'aiguille. Ce débit est contrôlé à l'aide d'un pousse seringue (KD Scientific, modèle KDS-100), pouvant varier de  $0,04$  à  $125 \text{ mL.h}^{-1}$  suivant les seringues (Becton, Dickinson, 5 et 10 mL). Comme nous l'avons vu précédemment, le diamètre des gouttelettes est proportionnel au débit de la solution selon la relation de Gañan-Calvo [Gañan-Calvo 1997] (équation III.1). Plus le débit de la solution sera élevé, plus la quantité de solvant, à concentration égale, sera importante au sein des gouttelettes, permettant un meilleur étalement de celles-ci.

### 1.3.2. La distance aiguille-substrat

La distance  $d$  correspond à la distance entre l'extrémité de l'aiguille et la surface du substrat chauffé. Le taux de solvant au sein des gouttelettes impactant le substrat peut être également contrôlé par la distance aiguille-substrat. La plus grande distance correspond à la

plus petite quantité de solvant contenue dans les gouttelettes impactant le substrat. En effet, le libre parcours des gouttelettes est d'autant plus grand que cette distance est importante, permettant au solvant de s'évaporer davantage. Le dispositif permet de travailler avec des distances comprises entre 10 et 50 mm.

### *I.3.3. La température du substrat*

La température du substrat permet également d'ajuster la quantité de solvant, afin d'atteindre le bon équilibre entre quantité de solvant qui arrive et celui qui s'évapore. Une température trop basse ne permet pas l'évaporation suffisante du solvant. Cet excès de solvant conduira à la fissuration du film lors du séchage à cause des fortes contraintes thermomécaniques. Une température trop élevée conduit à l'impact de particules sèches à la surface, entraînant la formation d'un film poreux par attraction préférentielle. Cette température correspond à celle de la surface du substrat obtenue après calibration sans la présence de l'aérosol. Le montage permet de travailler à des températures de substrat allant jusqu'à 500 °C.

## I.4. Résultats et discussion

### *I.4.1. Couche mince de 85 nm*

Une étude préalable a permis l'obtention d'une couche mince et dense de CGO par ESD de 85 nm d'épaisseur. Les paramètres de dépôt sont donnés dans le tableau III.3 et ont été optimisés par C. Rossignol *et al.* [Rossignol 2011].

Solution	Débit (mL.h <sup>-1</sup> )	Distance (mm)	Temps (h)	Température (°C)	Morphologie
A	0,5	45	1	300	Dense

*Tableau III.3 : Paramètres de dépôt et morphologie des couches élaborées à partir de la solution A.*

La figure III.5 présente une micrographie MEB de la surface et d'une section transversale de la couche de CGO déposée par ESD à 300 °C, après un traitement thermique à 800 °C sous air pendant 2 h. On constate que la couche présente une microstructure dense, homogène et sans fissure, d'une épaisseur d'environ 85 nm. La couche est caractérisée également par une bonne adhérence sur le substrat. Une forme ondulatoire est observée sur la section transversale.

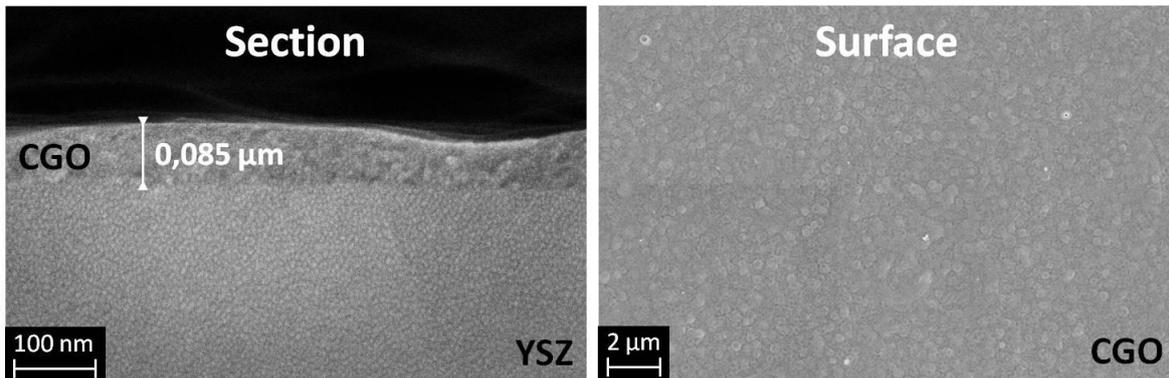


Figure III.5 : Micrographies MEB représentant la surface et d'une section transversale d'un film de CGO déposé par ESD sur un substrat de YSZ pendant 1 h à partir de la solution A avec un débit de  $0,5 \text{ mL.h}^{-1}$  et à une température de 300 °C.

Cet effet est lié au processus d'étalement et de séchage des gouttelettes à la surface du substrat. Les étapes de variation de la morphologie des gouttelettes lors de leur impact et de leur étalement sur une surface plane ont été reportées dans différentes études [Liu 1995] [Qiao 1996] [Bernardin 1997] [Pasandideh-Fard 1998] [Aziz 2000]. La forme des gouttelettes est représentée en fonction de la vitesse d'impact, de leur température, des propriétés du liquide (viscosité, tension superficielle, mouillabilité, ...) et de la taille des gouttelettes.

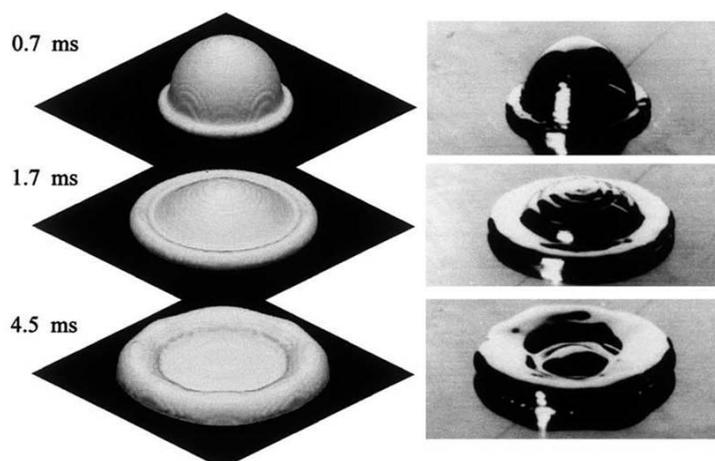


Figure III.6 : Evolution de l'étalement d'une gouttelette sur un substrat [Pasandideh-Fard 2002].

Par exemple, M. Pasandideh-Fard *et al.* [Pasandideh-Fard 1998] ont montré que lorsqu'une gouttelette peut s'étaler, son dépôt présente une épaisseur plus importante au bord qu'au centre. Au contraire, si l'évaporation du solvant se produit avant la fin du processus d'étalement, le centre est plus épais que le bord. Cet effet est représenté sur la figure III.6.

La figure III.7 présente les diffractogrammes des rayons X pour une couche brute de dépôt et après un traitement thermique de 800 °C pendant 2 h sous air. On ne remarque pas la présence de phase secondaire pouvant être issue d'une mauvaise décomposition des précurseurs ou d'impuretés. Le traitement thermique à 800 °C pendant 2 h sous air est nécessaire pour la cristallisation de la phase de CGO, selon la symétrie cubique (ICDD 04-012-3418).

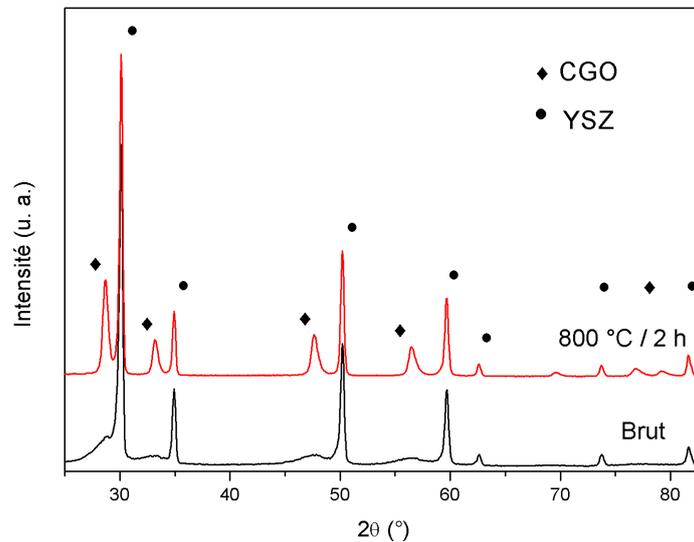


Figure III.7 : Diffractogrammes des rayons X en incidence rasante d'un film de CGO déposé par ESD sur un substrat de YSZ, brut de dépôt et après un traitement thermique à 800 °C pendant 2 h sous air.

#### I.4.2. Effet de la concentration

Pour augmenter l'épaisseur du dépôt tout en gardant la même microstructure, la concentration en sels a tout d'abord été doublée de  $5 \times 10^{-3}$  à  $10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>, et le temps de dépôt a été quadruplé passant de 1 à 4 h. L'augmentation de la concentration en sels conduit à l'augmentation de la conductivité et par conséquent, à une légère diminution de la taille des gouttelettes (cf. tableau III.2).

La figure III.8 présente l'évolution de la microstructure des films déposés pendant 4 h avec la solution B et un débit de  $0,5 \text{ mL.h}^{-1}$ , à différentes températures de 300 à 350 °C, après un traitement thermique à 800 °C pendant 2 h sous air. A 300 °C, le film présente une microstructure dense et de nombreuses fissures. Par rapport à la couche de 85 nm, l'augmentation du temps de dépôt de 1 à 4 h entraîne une accumulation plus importante de liquide à la surface. La quantité de solvant arrivant à la surface devient trop importante par rapport à la quantité de solvant qui s'évapore. Ce déséquilibre conduit à la formation de contraintes lors du séchage du film qui sont à l'origine de la fissuration. En augmentant la température du substrat de 300 à 325 °C, l'évaporation du solvant au sein des gouttelettes est plus rapide et permet de diminuer la fissuration du dépôt. Cependant, le film présente encore de petites fissures à la base des irrégularités de surface. Le film déposé à 330 °C ne présente plus de fissure mais révèle une forte concentration en agglomérats. Cet effet est amplifié pour un film déposé à 350 °C et on note également la croissance des agglomérats. Le meilleur film obtenu dans ces conditions est celui déposé à 330 °C, les paramètres sont représentés dans le tableau III.4.

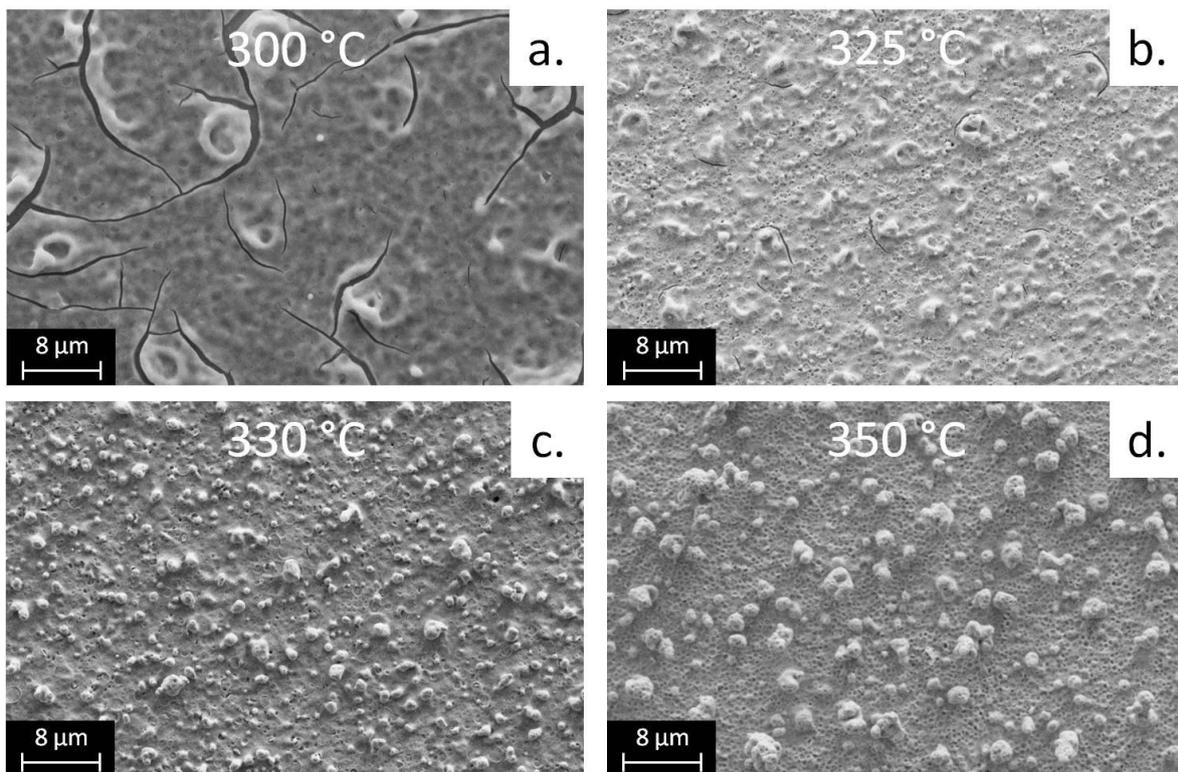


Figure III.8 : Micrographies MEB de films de CGO déposés par ESD sur un substrat de YSZ pendant 4 h à partir de la solution B avec un débit de  $0,5 \text{ mL.h}^{-1}$  pour différentes températures : 300 °C (a) 325 °C (b) 330 °C (c) 350 °C (d).

Solution	Débit (mL.h <sup>-1</sup> )	Distance (mm)	Temps (h)	Température (°C)	Morphologie
<b>B</b>	<b>0,5</b>	<b>45</b>	<b>4</b>	300	Fissurée
				325	Fissurée
				<b>330</b>	<b>Dense</b>
				350	Dense

Tableau III.4 : Paramètres de dépôt et morphologie des couches élaborées à partir de la solution B.

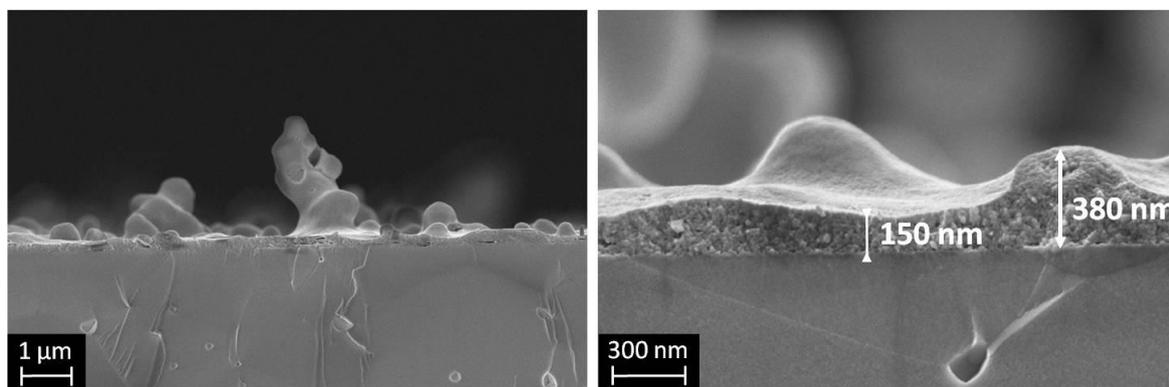


Figure III.9 : Micrographies MEB représentant deux sections transversales d'un film de CGO déposé par ESD pendant 4 h à partir de la solution B avec un débit de 0,5 mL.h<sup>-1</sup> à 330 °C.

La figure III.9 présente une micrographie MEB de la surface et deux sections transversales de la couche de CGO déposée par ESD, après un traitement thermique à 800 °C sous air pendant 2 h. On constate que la couche présente une microstructure dense, sans fissure et d'une épaisseur variant de 150 à 380 nm. Les nombreux agglomérats peuvent atteindre une épaisseur de plusieurs micromètres. La qualité de cette couche n'est pas satisfaisante, la surface étant hétérogène et présentant un nombre trop important d'irrégularités.

#### 1.4.3. Effet de l'ajout d'éthanol

L'éthanol est caractérisé par une plus faible tension superficielle  $\gamma$  (23 mN.m<sup>-1</sup>), par rapport au butyl carbitol (30 mN.m<sup>-1</sup>) et par une plus faible viscosité (4 fois plus faible). L'ajout d'éthanol à la solution de précurseurs va augmenter sa mouillabilité et diminuer sa viscosité, facilitant l'étalement des gouttelettes à la surface du substrat. La solution de

précurseurs C contient 10 % en volume d'éthanol et 90 % en volume en butyl carbitol. La solution de précurseurs D contient quant à elle un rapport en butyl carbitol sur éthanol de 80/20 %vol. L'ajout d'éthanol dans la solution conduit à la diminution de la taille des gouttelettes induit par l'augmentation de la conductivité de la solution (tableau III.2). Il sera donc nécessaire d'étudier des dépôts réalisés à des températures inférieures à celle optimisée pour la solution avec seulement du butyl carbitol qui est de 330 °C. En effet, pour une température donnée, plus la solution de précurseurs contient de l'éthanol, plus cette solution est volatile et donc la quantité de solvant au sein des gouttelettes impactant le substrat sera plus faible.

#### I.4.3.1. Ajout de 10% (vol.) d'éthanol

La figure III.10 présente l'évolution de la microstructure des films déposés à partir de la solution C pendant 4 h avec un débit de 0,5 mL.h<sup>-1</sup>, pour différentes températures de 300 à 350 °C. Les couches obtenues ont ensuite subi un traitement thermique à 800 °C pendant 2 h sous air. On constate que les films déposés à 300 et 310 °C sont fissurés, contrairement au film déposé à 325 °C. Le meilleur film obtenu dans ces conditions est donc celui déposé à 325 °C. Les paramètres sont représentés dans le tableau III.5.

Solution	Débit (mL.h <sup>-1</sup> )	Distance (mm)	Temps (h)	Température (°C)	Morphologie
<b>C</b>	<b>0,5</b>	<b>45</b>	<b>4</b>	300	Fissurée
				310	Fissurée
				<b>325</b>	<b>Dense</b>

Tableau III.5 : Paramètres de dépôt et morphologie des couches élaborées à partir de la solution C.

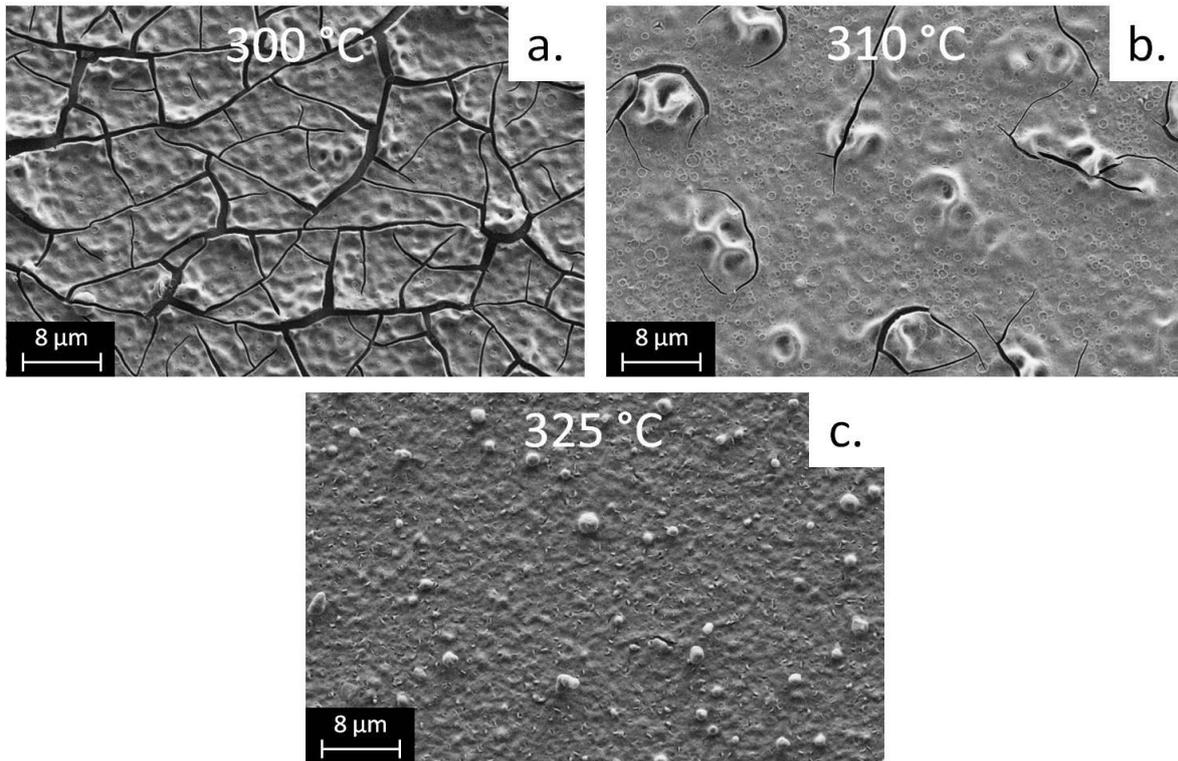


Figure III.10 : Micrographies MEB de films de CGO déposés par ESD sur un substrat de YSZ pendant 4 h à partir de la solution C avec un débit de  $0,5 \text{ mL.h}^{-1}$  pour différentes températures : 300 °C (a) 310 °C (b) 325 °C (c).

La figure III.11 présente une micrographie MEB de la surface et une section transversale de la couche de CGO déposée par ESD, après un traitement thermique à 800 °C sous air pendant 2 h. On constate que la couche présente une microstructure dense, sans fissure. L'ajout d'éthanol a permis de diminuer le nombre d'agglomérats et leur épaisseur, de 3 à 1 μm. La qualité de cette nouvelle couche n'est toujours pas satisfaisante, la surface restant hétérogène et présentant un nombre trop important d'irrégularités.

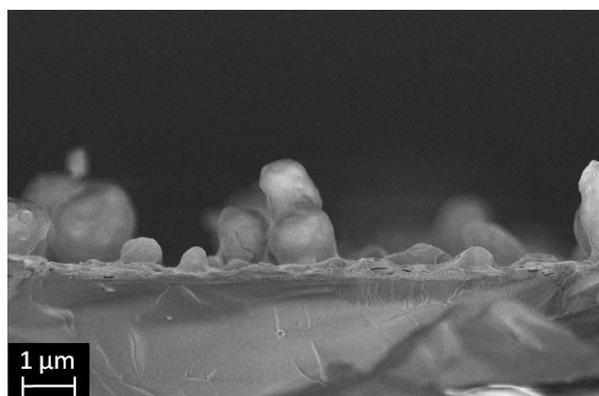


Figure III.11 : Micrographie MEB représentant une section transversale d'un film de CGO déposé par ESD pendant 4 h à partir de la solution C avec un débit de  $0,5 \text{ mL.h}^{-1}$  à 325 °C.

## I.4.3.2. Ajout de 20% (vol.) d'éthanol

La figure III.12 présente l'évolution de la microstructure des films déposés pendant 4 h pour la solution D avec un débit de  $0,5 \text{ mL.h}^{-1}$ , à 300 et 325 °C, après un traitement thermique à 800 °C pendant 2 h sous air. On constate que les films déposés à 300 et 325 °C sont tous les deux fissurés. La solution envisagée pour éviter la formation de fissures lors du séchage du film est d'augmenter la température de dépôt. Néanmoins, un dépôt réalisé à plus haute température entraînera une augmentation de la concentration en agglomérats. Le meilleur film obtenu dans ces conditions est donc celui déposé à 325 °C. Les paramètres des dépôts sont représentés dans le tableau III.6.

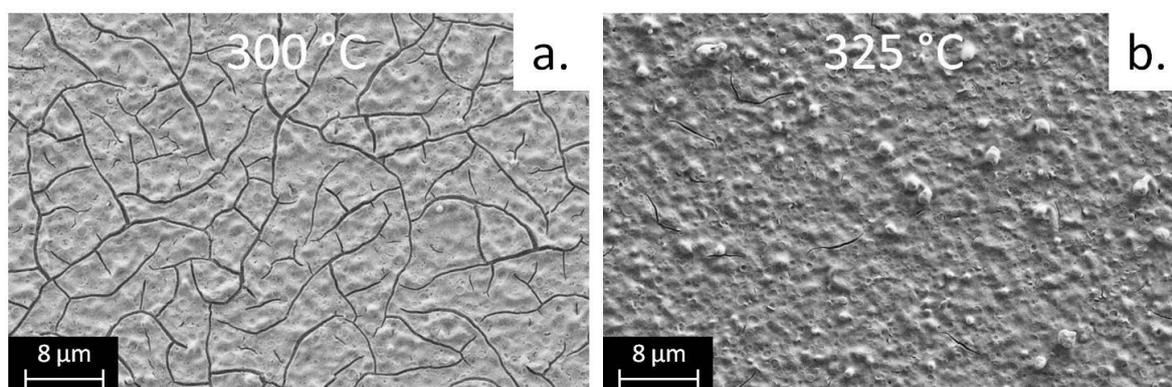


Figure III.12 : Micrographies MEB de films de CGO déposés par ESD pendant 4 h à partir de la solution D avec un débit de  $0,5 \text{ mL.h}^{-1}$  pour différentes températures : 300 °C (a) 325 °C (b).

Solution	Débit ( $\text{mL.h}^{-1}$ )	Distance (mm)	Temps (h)	Température (°C)	Morphologie
D	0,5	45	4	300	Fissurée
				325	Fissurée

Tableau III.6 : Paramètres de dépôt et morphologie des couches élaborées à partir de la solution D

On constate que les couches obtenues révèlent une morphologie dense mais avec la présence d'agglomérats à la surface. Au départ, les gouttelettes contiennent une quantité adéquate de liquide conduisant à l'obtention d'une couche dense sans fissure. Après un certain temps, une évolution d'un des paramètres du procédé entraîne une modification de l'aérosol, qui est alors constitué d'un mélange de gouttelettes sèches et liquides. Par attraction préférentielle, les gouttelettes sèches conduisent à la formation de ces agglomérats. Les

gouttelettes liquides participent à la croissance de la couche dense. Le paramètre qui mène à cette évolution doit être une instabilité du champ électrique, appliqué au niveau de l'aiguille, résultant de la formation d'un gradient de taille de gouttelettes.

#### I.4.3.3. Discussion de l'influence de l'ajout d'éthanol

L'ajout de 10 % en volume d'éthanol, par rapport à la solution pure en butyl carbitol, permet d'améliorer la qualité de surface des dépôts (figure III.13). Par exemple, pour les dépôts réalisés à 325 °C avec les solutions C et D, la concentration en agglomérats est diminuée et la surface est plus lisse. Cependant, l'ajout de 20 % en volume d'éthanol ne permet pas de diminuer la concentration en agglomérats par rapport à la solution C et engendre des fissures.

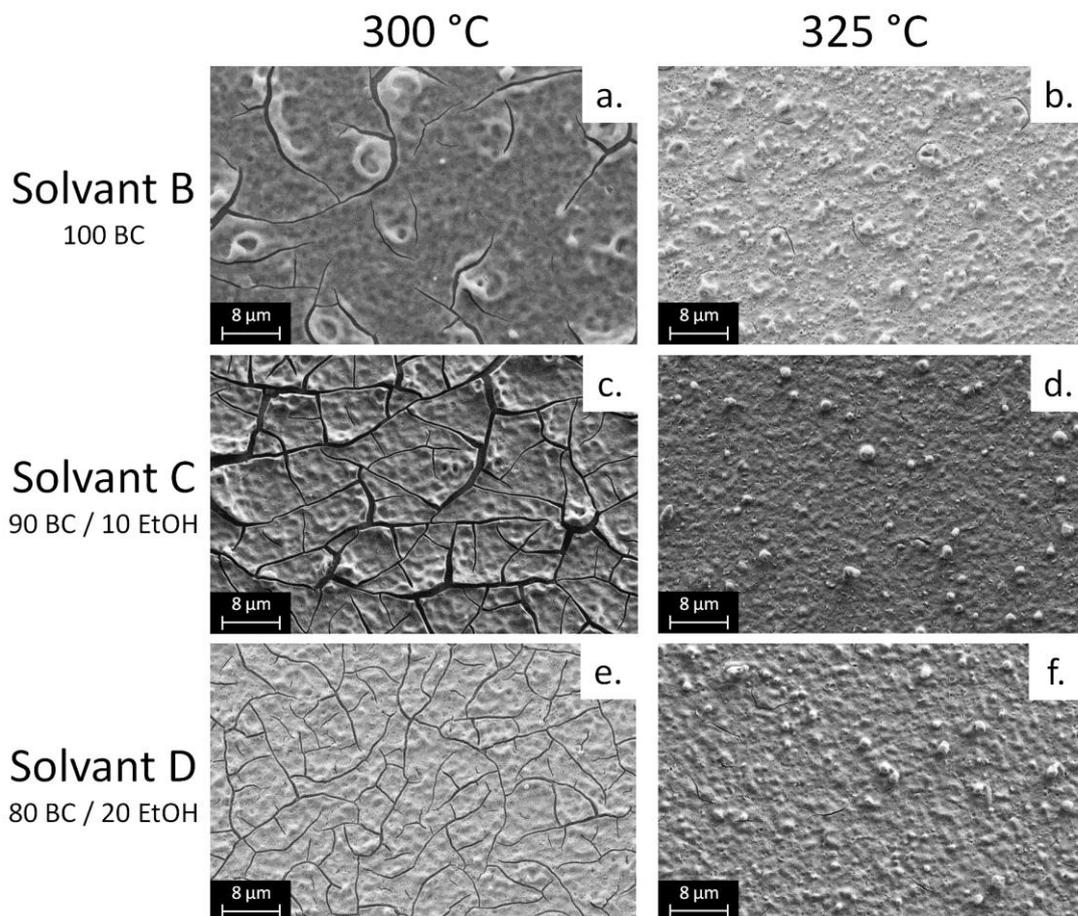


Figure III.13 : Micrographies MEB de films de CGO déposés par ESD sur un substrat de YSZ pendant 4 h avec un débit de  $0,5 \text{ mL.h}^{-1}$  à partir de la solution B (a, b), la solution C (c, d), et la solution D (e, f) pour différentes températures : 300 °C (a, c, e) 325 °C (b, d, f).

---

En conclusion, aucune couche dense et lisse d'une épaisseur supérieure à 100 nm n'a pu être réalisée. En effet, les différentes couches denses, pas toutes représentées dans ce chapitre, présentent des agglomérats ayant des épaisseurs importantes les rendant non conformes. Une autre technique a été envisagée pour la réalisation de couches de CGO de différentes épaisseurs mais de microstructure comparable, c'est la pulvérisation cathodique en condition réactive. Une collaboration avec le laboratoire LERMPS de l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard et plus particulièrement avec Pascal Briois a donc été mise en place.

## II. Elaboration de couches minces par PVD

E. Gourba *et al.* [Gourba 2004] et P. Briois *et al.* [Briois 2007] ont montré que la pulvérisation cathodique magnétron (PVD) permet également l'obtention de couches minces, ne nécessitant pas un traitement thermique à trop haute température.

### II.1. Montage et procédure expérimentale

Le dispositif expérimental est composé d'une chambre de pulvérisation cathodique (Alcatel SCM 650) de 100 litres, équipée de trois cibles de 200 mm de diamètre et d'un porte-substrat rotatif de 620 mm de diamètre. La distance entre les cibles et le porte-substrat est de 110 mm. Les cibles utilisées sont un alliage  $Ce_{0,9}Gd_{0,1}$ , ayant la même stœchiométrie que les films souhaités. En effet, P. Briois [Briois 2005] a montré que l'utilisation de cet alliage permet d'obtenir un film de CGO possédant le même rapport cationique que la cible, quel que soit les conditions de dépôt utilisées. Le courant de décharge est fixé à 2,5 A à l'aide d'un générateur à courant continu pulsé. Les débits d'argon et de dioxygène sont contrôlés par des débitmètres MKS et la pression est mesurée à l'aide d'une jauge MKS Baratron.

Le processus de dépôt est suivi par la mise en place d'un contrôle par boucle fermée PEM (Plasma Emission Monitoring) (figure III.14), à l'aide de la spectroscopie d'émission optique (SEO) [Perry 1997]. Cette technique est basée sur la mesure de l'intensité optique de la raie d'émission 418,66 nm du cérium ( $I_{Ce}$ ) mesurée près de la cible. Le signal est envoyé par l'intermédiaire d'une fibre optique à un spectromètre (Roper scientifique SpectraPro 500i), équipé d'un tube photomultiplicateur (Hamamatsu R 636). L'information est transférée et contrôlée par ordinateur, à l'aide d'un programme développé sous Labview<sup>®</sup>, permettant l'ajustement du débit de dioxygène de manière à maintenir constante l'intensité du signal d'émission optique ( $I_{Ce}$ ).

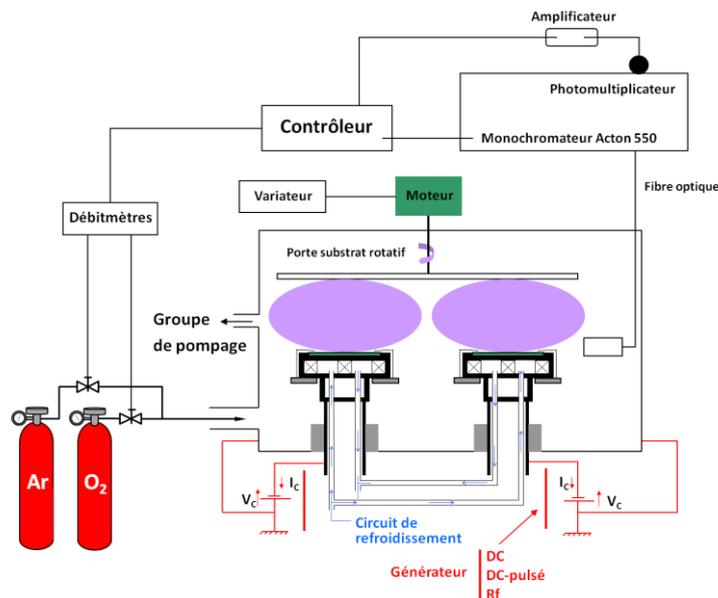
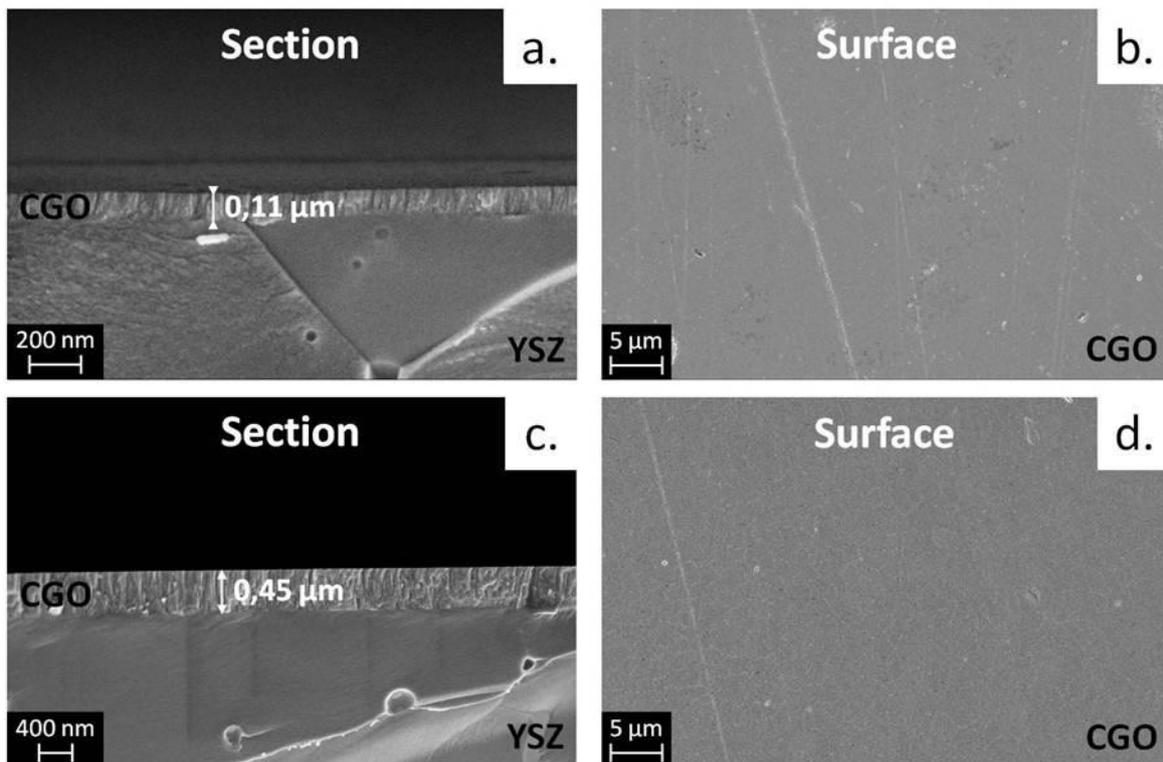


Figure III.14 : Schéma du principe du contrôle par boucle fermée PEM.

En mode courant continu (DC), l'intensité du signal d'émission optique d'une raie du métal pulvérisé sous Ar pur est proportionnelle au carré du courant de décharge [Sanchette 1997]. En fixant le courant de décharge d'une cible métallique, son état physico-chimique est généralement une fonction monotone et proportionnelle au signal optique mesuré par SEO [Billard 1997]. Dans cette étude, la consigne de PEM ( $I_{C_e}$ ) fut variée de 40 à 70 % du signal obtenu dans une atmosphère d'argon pur. Tous les dépôts ont été réalisés dans le domaine instable de pulvérisation, c'est-à-dire où la consigne de PEM ne peut pas être maintenue constante sans l'aide de ce système de contrôle en boucle fermée. Le contrôle en boucle fermée permet d'obtenir des vitesses de dépôt élevées de l'ordre de  $1 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ , de  $0,2 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$  sans contrôle [Billard 1993]. Ces conditions de dépôt permettent également d'assurer l'oxydation complète des couches obtenues. En effet, une consigne plus élevée de PEM entraîne une pulvérisation plus importante des cibles métalliques, mais également la diminution de la pression partielle de dioxygène au sein du réacteur conduisant à la diminution du taux d'oxydation du dépôt. Cependant, un traitement thermique à  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 2 h sous air a été systématiquement effectué pour s'assurer de l'oxydation complète des différentes couches de CGO.

## II.2. Résultats et discussion

La figure III.15 présente les surfaces et les sections transversales des différentes couches de CGO déposées par pulvérisation cathodique. Les épaisseurs varient de 0,11 à 2  $\mu\text{m}$  en passant par 0,45 et 1,1  $\mu\text{m}$ . On constate que quelle que soit l'épaisseur, les couches présentent une morphologie plutôt dense et homogène mais avec la présence de fissures. La microstructure des différents films est fine. On note la présence de « rayures » qui indique que la technique de pulvérisation permet d'obtenir des dépôts qui suivent parfaitement la topologie de surface du substrat. En effet, les rayures présentes ne sont pas des rayures dues à une absence de film mais sont des rayures issues du substrat après polissage. Comme ces différentes couches de CGO possèdent une microstructure semblable, elles seront utilisées comme couche barrière afin d'étudier l'influence de l'épaisseur de cette couche sur les propriétés électriques de la demi-pile  $\text{O}_2/\text{LSCF}/\text{CGO}/\text{YSZ}$ .



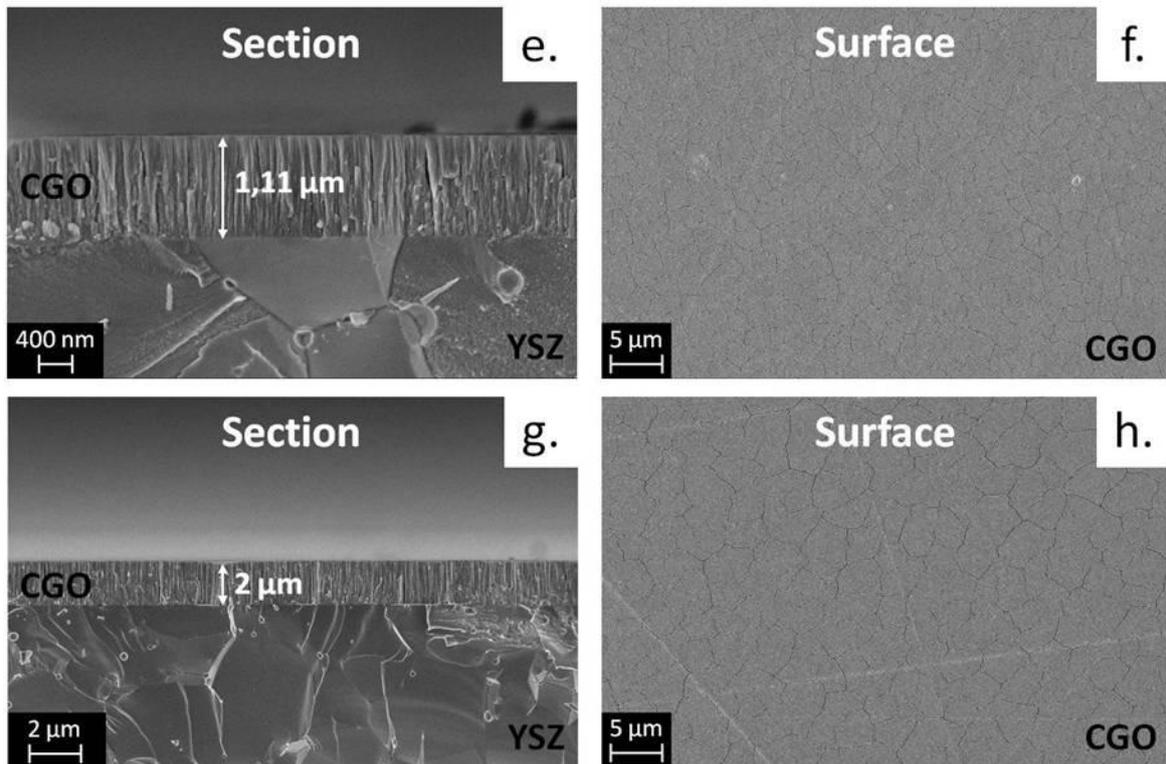


Figure III.15 : Micrographies MEB représentant les surfaces et les sections transversales de films de CGO déposés par DC Magnétron Sputtering sur substrat de YSZ pour différentes épaisseurs : 0,11 (a,b) ; 0,45 (c,d) ; 1,11 (e,f) et 2 µm (g,h).

La figure III.16 présente les diagrammes de rayons X (source au Co) obtenus pour une couche de 2 µm d'épaisseur de CGO sur YSZ brute de dépôt et après un traitement thermique à 500 °C pendant 2 h sous air. La couche de CGO présente une taille de grains fine, caractérisée par la largeur à mi-hauteur des pics de CGO [Briois 2006]. Après le traitement thermique, on ne constate pas d'évolution significative de la largeur à mi-hauteur. On note un déplacement des raies de diffraction de CGO vers les angles  $2\theta$  plus grands, qui peut être attribué à une relaxation des contraintes au sein de la couche. L'énergie des ions impactant la surface du substrat conditionne la morphologie et les contraintes internes du film. Une couche dense est souvent associée à des contraintes internes de compression alors qu'une couche colonnaire est soumise à des contraintes internes de tension [Sanchette 1997] [Windischmann 1992]. Les contraintes internes de compression sont liées au bombardement du film par des ions de forte énergie. Cette énergie est proportionnelle au rapport  $M_T/M_G$  (avec  $M_T$  la masse molaire moyenne des atomes métalliques de la cible et  $M_G$  la masse molaire des atomes de la phase gaz). Dans notre cas ce rapport est élevé,  $> 3,5$ .

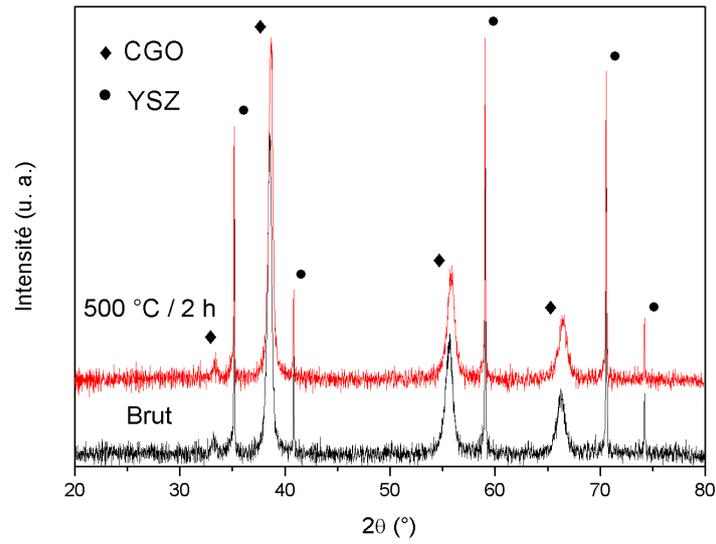


Figure III.16 : Diffractogrammes des rayons X ( $\lambda\text{Co}$ ) d'un film de CGO de  $2\ \mu\text{m}$  déposé par DC Magnetron Sputtering sur un substrat de YSZ, brut de dépôt et après un traitement thermique à  $500\ \text{°C}$  pendant 2 h sous air.

---

## Conclusion

Des films de cérine dopée à l'oxyde de gadolinium ( $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{2-\delta}$ ) ont été synthétisés par atomisation électrostatique, à partir d'une solution de précurseurs de nitrate de cérium et de nitrate de gadolinium dissous dans du butyl carbitol. La technique ESD a permis l'obtention de films denses et minces. La température de cristallisation des couches a été fixée à 800 °C. L'ajout d'éthanol dans la solution a permis d'améliorer la qualité de surface des dépôts et la diminution de la concentration en agglomérats. Cependant, les couches élaborées présentent à la surface du dépôt des agglomérats de plusieurs micromètres d'épaisseur, les rendant non utilisables pour l'étude sur l'influence de l'épaisseur de la couche barrière. Mais pour l'étude de la réactivité interfaciale CGO/YSZ, la couche de CGO de 85 nm déposée par ESD a été retenue. Cette couche est dense, mince, homogène et présente une surface lisse.

Une collaboration avec le laboratoire LERMPS a permis d'obtenir des couches de 0,11 ; 0,45 ; 1,1 et 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Ces films de CGO ont été synthétisés par PVD, à partir d'une cible métallique de même composition en éléments métalliques que celle de la couche déposée. Les films présentent une morphologie plutôt dense et homogène, mais on note la présence de fissures. La température de cristallisation des couches obtenues a été fixée à 500 °C.

Quelle que soit la technique de dépôt utilisée, les couches de CGO cristallisent dans la structure cubique, typique de la cérine. Les couches barrières de CGO retenues pour l'étude sur le vieillissement du système LSCF/CGO/YSZ sont celles synthétisées par PVD. Même si ces couches présentent des fissures, elles possèdent des microstructures proches les unes des autres, permettant de considérer uniquement l'effet de l'épaisseur sur les propriétés électriques dans le système LSCF/CGO/YSZ.

## Références

- [Aziz 2000] S.D. Aziz, S. Chandra, *International Journal Heat and Mass Transfer*, **43** (2000), 2841-2857.
- [Bernardin 1997] J.D. Bernardin, C. J. Stebbins, I. Mudawar, *International Journal Heat and Mass Transfer*, **40** (1997), 247-267.
- [Billard 1993] A. Billard, C. Frantz, *Surface and Coatings Technology*, **59** (1993), 41-47.
- [Billard 1997] A. Billard, F. Perry, C. Frantz, *Surface and Coatings Technology*, **94-95** (1997), 345-351.
- [Briois 2005] P. Briois, Synthèse par pulvérisation cathodique et caractérisation d'électrolytes solides en couches minces pour piles à combustible à oxydes solides (SOFC) fonctionnant à température intermédiaire, Thèse, Lorraine INP, (2005).
- [Briois 2006] P. Briois, A. Billard, *Surface and Coatings Technology*, **201** (2006), 1328-1334.
- [Briois 2007] P. Briois, F. Lapostolle, V. Demange, E. Djurado, A. Billard, *Surface and Coatings Technology*, **201** (2007), 6012-6018.
- [Camelot 1999] D. Camelot, The bipolar coagulation process for powder production, Thèse, Delft University of Technology, (1999).
- [Gañan-Calvo 1997] A. M. Gañan-Calvo, J. Dávila, A. Barrero, *Journal of Aerosol Science*, **28** (1997), 249-275.
- [Gourba 2004] E. Gourba, P. Briois, A. Ringuede, M. Cassir, A. Billard, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **8** (2004), 633-637.
- [Jordan 2008] N. Jordan, W. Assenmacher, S. Uhlenbruck, V.A.C. Haanappel, H.P. Buchkremer, D. Stöver, W. Mader, *Solid State Ionics*, **179** (2008), 919-923.
- [Jung 2008] H.-G. Jung, Y.-K. Sun, H.Y. Jung, J.S. Park, H.-R. Kim, G.-H. Kim, H.-W. Lee, J.-H. Lee, *Solid State Ionics*, **179** (2008), 1535-1539.
- [Kobayashi 2002] K. Kobayashi, I. Takahashi, M. Shiono, M. Dokiya, *Solid State Ionics*, **152-153** (2002), 591-596.
- [Lintanf 2007] A. Lintanf, A. Mantoux, E. Blanquet, E. Djurado, *Solid Thin Films*, **3** (2007), 5708-5714.

- 
- [Liou 2009] Y.-C. Liou, D.-Z. Wu, J.-H. Siao, W.-C. Tsai, *Ceramics International*, **35** (2009), 2973-2977.
- [Liu 1995] W. Liu, G.X. Wang, E.F. Matthys, *International Journal Heat and Mass Transfer*, **38** (1995), 1387-1395.
- [Mai 2006] A. Mai, V.A.C. Haanappel, F. Tietz, D. Stöver, *Solid State Ionics*, **177** (2006), 2103-2107.
- [Marinha 2009] D. Marinha, C. Rossignol, E. Djurado, *Journal of Solid State Chemistry*, **182** (2009), 1742-1748.
- [Neagu 2005] R. Neagu, D. Perednis, A. Princivalle, E. Djurado, *Chemistry of Materials*, **17** (2005), 1220-1227.
- [Neagu 2006] R. Neagu, D. Perednis, A. Princivalle, E. Djurado, *Solid State Ionics*, **177** (2006), 1451-1460.
- [Nguyen 2001] T. Nguyen, E. Djurado, *Solid State Ionics*, **138** (2001), 191-197.
- [Nguyen 2004] T.L. Nguyen, K. Kobayashi, T. Honda, Y. Iimura, K. Kato, A. Neghisi, K. Nozaki, F. Tappero, K. Sasaki, H. Shirahama, K. Ota, M. Dokiya, T. Kato, *Solid State Ionics*, **174** (2004), 163-174.
- [Pasandideh-Fard 1998] M. Pasandideh-Fard, R. Bholá, S. Chandra, J. Mostaghimi, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **41** (1998), 2929-2945.
- [Pasandideh-Fard 2002] M. Pasandideh-Fard, S. Chandra, J. Mostaghimi, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **45** (2002), 2229-2242.
- [Perry 1997] F. Perry, A. Billard, C. Frantz, *Surface and Coatings Technology*, **94-95** (1997), 681-685.
- [Princivalle 2004] A. Princivalle, D. Perednis, R. Neagu, E. Djurado, *Chemistry of Materials*, **16** (2004), 3733-3739.
- [Qiao 1996] Y.M. Qiao, S. Chandra, *International Journal Heat and Mass Transfer*, **39** (1996), 1379-1393.
- [Rossignol 2011] C. Rossignol, B. Roman, G. David Benetti, E. Djurado, *New Journal of Chemistry*, **35** (2011), 716-723.
- [Sanchette 1997] F. Sanchette, T. Czerwiec, A. Billard, C. Frantz, *Surface and Coatings Technology*, **96** (1997), 184-190.
- [Simner 2003] S.P. Simner, J.F. Bonnett, N.L. Canfield, K.D. Meinhardt, J.P. Shelton, V.L. Sprenkle, J.W. Stevenson, *Journal of Power Sources*, **113** (2003), 1-10.

[Uchida 1999] H. Uchida, S.-I. Arisaka, M. Watanabe, *Electrochemical and Solid State Letters*, **2** (1999), 428-430.

[Uhlenbruck 2007] S. Uhlenbruck, N. Jordan, D. Sebold, H.P. Buchkremer, V.A.C. Haanappel, D. Stöver, *Thin Solid Films*, **515** (2007), 4053-4060.

[Windischmann 1992] H. Windischmann, *Critical Reviews in Solid State Materials Sciences*, **17** (1992), 547-596.

**Chapitre IV**  
**Etude de l'interface**  
**CGO/YSZ**



## Introduction

Ce quatrième chapitre est consacré à l'étude de l'interface CGO/YSZ. La technique de dépôt utilisée pour la réalisation de cette couche de CGO est l'atomisation électrostatique. La première partie présente l'étude de la réactivité interfaciale entre une couche barrière mince et dense de CGO et un substrat de YSZ. Cette étude a été réalisée par spectroscopie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS), par spectroscopie Raman et par diffraction des rayons X (DRX). La seconde partie est consacrée à l'étude de l'influence sur les propriétés électriques, par spectroscopie d'impédance complexe (SIC), de la couche de CGO sur l'assemblage CGO/YSZ. L'effet de la réactivité entre CGO et YSZ sera également abordé.

## I. Influence de la température sur la réactivité CGO/YSZ

### I.1. Préparation d'une couche mince de CGO par ESD

Dans un premier temps, une couche dense et mince de CGO, a été déposée sur un substrat de YSZ par ESD (cf. chapitre III). La solution de précurseurs utilisée est constituée d'un mélange de sels de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et de  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , dans le bon rapport stœchiométrique pour obtenir la composition désirée ( $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ ). Ces sels sont dissous ensuite dans du butyl carbitol. La concentration de la solution de précurseurs est de  $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$ . Concernant les paramètres de l'ESD, la distance entre l'aiguille et le substrat a été fixée à 45 mm, le débit de la solution à  $0,5 \text{ mL.h}^{-1}$ , la température du substrat à  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  et le temps de dépôt à 1 h. Une tension de 6 kV a été appliquée de façon à générer le spray en mode jet conique. Ces différents paramètres ont été optimisés par C. Rossignol *et al.* [Rossignol 2011].

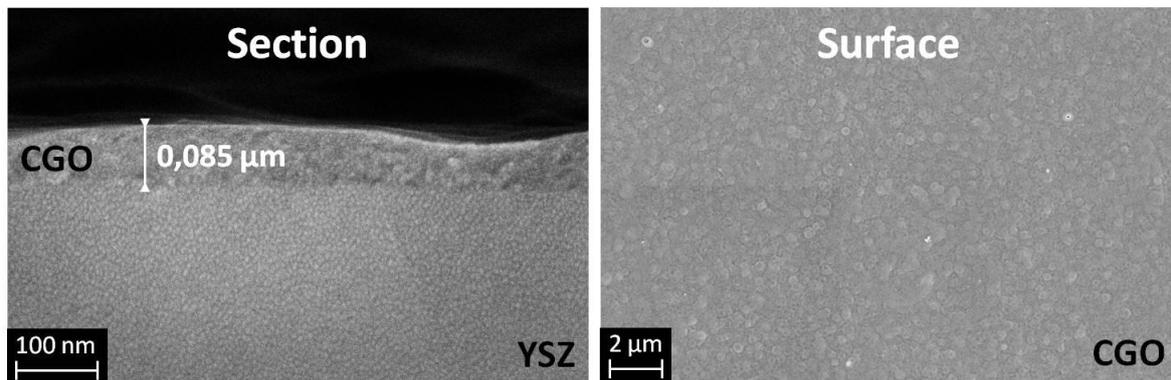


Figure IV.1 : Micrographies MEB représentant la surface et une section transversale de la couche de CGO déposée par ESD après un traitement thermique à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  sous air pendant 2 h.

La figure IV.1 présente une micrographie MEB de la surface et d'une section transversale de la couche de CGO déposée par ESD, après un traitement thermique à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  sous air pendant 2 h. La couche présente une microstructure dense, homogène et sans fissure, d'une épaisseur d'environ 85 nm. Ce film de symétrie cubique présente également une bonne adhérence sur le substrat avec une taille de grains de 5 nm en moyenne, déterminée par la formule de Scherrer [Rossignol 2011] suite à un affinement Rietveld des profils de raies.

Les couches de CGO obtenues par ESD ont subi différents traitements thermiques sous air à 800, 1100 et 1300 °C pendant 2 h et à 1500 °C pendant 10 h. Ces températures ont été choisies pour forcer la réaction entre CGO et YSZ. Le traitement thermique à 800 °C pendant 2 h sous air correspond à la température de recuit de la couche barrière de CGO [Rossignol 2011].

## I.2. Caractérisation par diffraction des rayons X

La figure IV.2 présente les diffractogrammes des rayons X, enregistrés en incidence rasante, des assemblages CGO/YSZ ayant subi différents traitements thermiques. Les diagrammes des échantillons 800 °C / 2 h et 1100 °C / 2 h montrent la présence de deux phases cristallines, correspondant aux structures cubiques de CGO et de YSZ (ICDD 04-012-3418 et 00-030-1468). Après un traitement thermique à 1300 °C pendant 2 h, les raies de diffraction de la phase CGO se sont déplacées vers celles de YSZ. Sur le diffractogramme de l'échantillon 1500 °C / 10 h, on ne note plus que la présence des raies liées à la phase YSZ légèrement déplacées vers les angles  $2\theta$  plus petits. Ces phénomènes sont caractéristiques de la formation d'une solution solide entre YSZ et CGO,  $(YSZ)_{1-x}(CGO)_x$ , avec une diffusion des éléments de CGO au sein de la structure de YSZ.

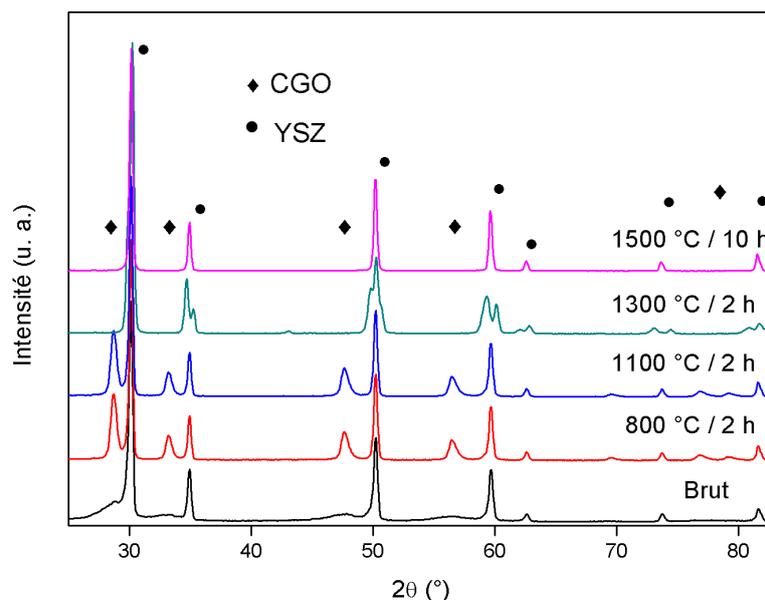


Figure IV.2 : Diffractogrammes des rayons X en incidence rasante ( $0,65^\circ$ ) de l'assemblage CGO/YSZ pour différents traitements thermiques.

### I.3. Caractérisation par ToF-SIMS

Afin d'avoir une information en profondeur de l'évolution de la réactivité CGO/YSZ, des mesures par ToF-SIMS ont été réalisées au CEA-LETI. La figure IV.3 présente les profils en profondeur réalisés par ToF-SIMS sur l'assemblage CGO/YSZ pour différents traitements thermiques. Pour une meilleure lisibilité, l'évolution des éléments minoritaires (en concentration) des différentes couches, Y et Gd, n'est pas représentée. Cependant, cette évolution possède les mêmes variations que les éléments majoritaires correspondants, Zr (ion  $Zr^+$ ) et Ce (ion  $Ce^+$ ). Les profils sont donnés en fonction de la profondeur, après mesure de celle du cratère formé à l'aide d'un profilomètre optique (Tencor Alphastep 200).

Le profil pour l'échantillon 800 °C / 2 h, montre que la surface est totalement recouverte par la couche de CGO (figure IV.3-a). L'interface entre la couche de CGO et le substrat de YSZ est atteinte après une profondeur de 50 nm. Aucune réaction, entre CGO et YSZ, n'a donc été détectée après un traitement thermique à 800 °C pendant 2 h sous air. On remarque que la pente des profils n'est pas abrupte, à cause de la rugosité de surface de la couche de CGO. Ceci entraîne un mélange des couches suivant l'axe z durant l'analyse, et peut entraîner une erreur sur la détermination de la position de l'interface. Après un traitement thermique à 1100 °C pendant 2 h sous air, une quantité faible de Zr et de Y est présente à la surface de CGO (figure IV.3-b). La diffusion de ces éléments doit avoir lieu aux joints de grains de la couche de CGO.

Sur le profil de l'échantillon 1300 °C / 2 h, on constate la formation de la solution solide  $(YSZ)_{1-x}(CGO)_x$  (figure IV.3-c). La composition chimique de cette solution solide est hétérogène. Elle varie en fonction de la profondeur sondée. Cette composition est riche en Ce et Gd en surface, mais s'appauvrit avec la profondeur pour atteindre un plateau vers 200 nm. Après un traitement thermique à 1500 °C pendant 10 h sous air, la composition de la solution solide formée est constante avec la profondeur (figure IV.3-d). Sa composition, similaire à celle obtenue à 1300 °C / 2 h à 200 nm de profondeur, possède une très faible quantité de Ce et Gd. Cette solution solide a été détectée sur au moins 6  $\mu m$  en profondeur. L'expérience a été arrêtée après 8 h de mesure.

Les résultats obtenus par ToF-SIMS sont en accord avec les résultats obtenus par diffraction des rayons X en incidence rasante (figure IV.2). Ces mesures ont permis de

montrer que pour l'échantillon 1300 °C / 2 h, une solution solide est formée et que la composition varie avec la profondeur.

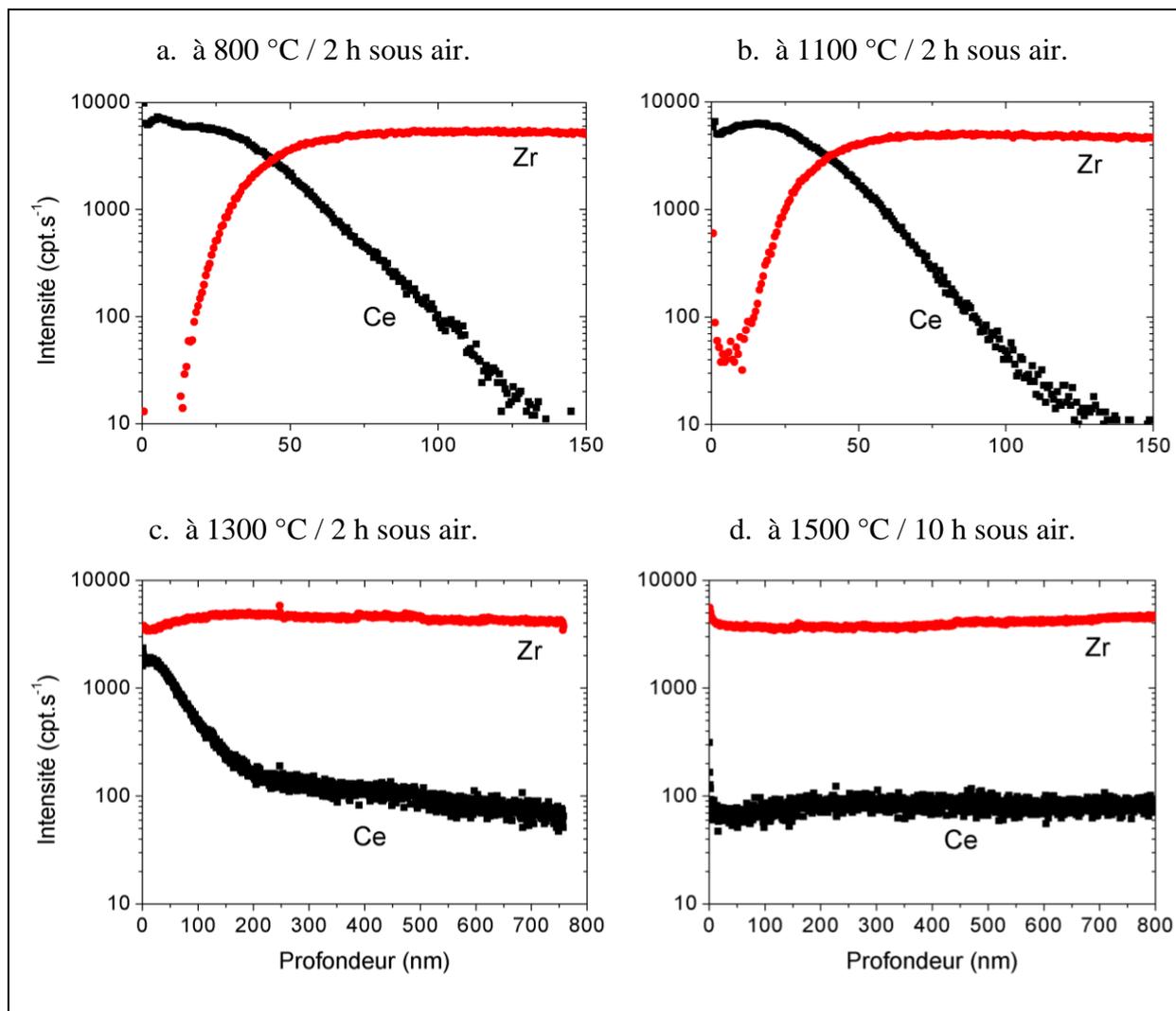


Figure IV.3 : Profils en profondeur réalisés par ToF-SIMS sur l'assemblage CGO/YSZ pour différents traitements thermiques.

Les mesures par DRX et ToF-SIMS montrent la formation d'une solution solide (YSZ)<sub>1-x</sub>(CGO)<sub>x</sub> pour des températures supérieures à 1100 °C. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par H. Mitsuyasu *et al.* [Mitsuyasu 1997], N.M. Sammes *et al.* [Sammes 1999] et A. Tsoga *et al.* [Tsoga 2000]. Après un traitement thermique à 1500 °C pendant 10 h sous air, la composition de cette solution solide est homogène et présente une faible quantité en Ce et Gd. Les rapports cationiques de la solution solide (YSZ)<sub>1-x</sub>(CGO)<sub>x</sub>, n'a pas pu être déterminée par microsonde de Castaing. En effet, cette détermination est rendue difficile par la faible quantité de Ce et Gd et par le recouvrement existant entre les pics de ces deux éléments.

## II. Solution solide (YSZ)<sub>1-x</sub>(CGO)<sub>x</sub>

### II.1. Caractérisation par diffraction des rayons X

Afin de quantifier la composition  $x$  en moles de CGO dans la solution solide formée (YSZ)<sub>1-x</sub>(CGO)<sub>x</sub>, une courbe d'étalonnage de l'évolution du paramètre de maille de la solution solide en fonction de sa composition, a été tracée suivant la loi de Vegard. N. Sakia *et al.* [Sakai 2001] ont montré qu'au dessus de 1200 °C, la formation de la solution solide est totale entre CeO<sub>2</sub> et YSZ sur tout le domaine de composition. La loi de Vegard est caractérisée par une évolution linéaire du paramètre de maille de la solution solide en fonction de la composition, allant de celui d'un composé pur à l'autre, suivant l'équation :

$$a_{(C_{1-x}D_x)} = x \cdot a_{(C)} + (1 - x) \cdot a_{(D)} \quad \text{Equation IV.1}$$

avec C et D deux éléments arbitraires,

$a_{(C)}$ ,  $a_{(D)}$  et  $a_{(C_{1-x}D_x)}$  les paramètres de maille de C, D et de la solution solide C<sub>1-x</sub>D<sub>x</sub>.

Pour effectuer cette étude quantitative, plusieurs mélanges de poudres ont été réalisés (YSZ)<sub>1-x</sub>(CGO)<sub>x</sub> avec  $x$  égal à 0 ; 0,01 ; 0,02 ; 0,05 ; 0,10 ; 0,15 et 1. Ces différentes solutions solides ont été préparées par réaction à l'état solide suivie d'un recuit à 1500 °C pendant 10 h sous air afin d'assurer une bonne homogénéisation des compositions. La figure IV.4 présente les diffractogrammes des rayons X des différentes solutions solides réalisées. Les différents mélanges présentent uniquement une phase cristalline correspondant à YSZ. Plus la quantité de CGO dans la solution solide augmente plus le décalage est important vers les angles  $2\theta$  plus faibles. Ceci est révélateur d'une augmentation du paramètre de maille, en accord avec la loi de Vegard, dû à la substitution du Zr<sup>4+</sup> par du Ce<sup>4+</sup> de rayon ionique supérieur (0,97 Å pour Ce<sup>4+</sup> et 0,84 Å pour Zr<sup>4+</sup> en coordinence 8 [Shannon 1976]). Le paramètre de maille des différentes compositions de solutions solides (YSZ)<sub>1-x</sub>(CGO)<sub>x</sub> avec  $0 \leq x \leq 1$  a été déterminé par affinement Rietveld à l'aide du logiciel FullProf [Rodriguez 2010], et est donné dans le tableau IV.1.

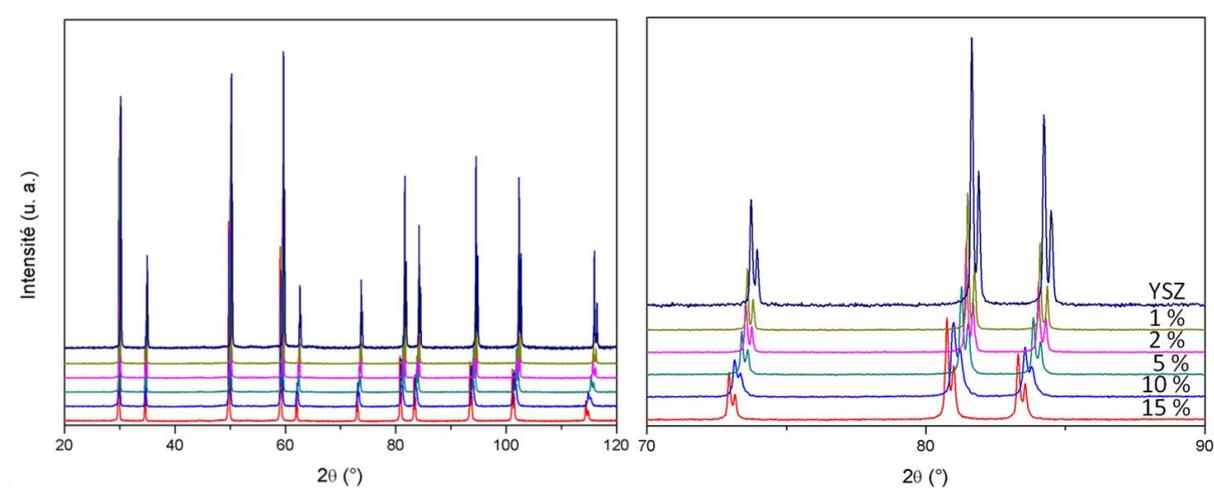


Figure IV.4 : Diffractogrammes des rayons X des différentes compositions de solutions solides  $(YSZ)_{1-x}(CGO)_x$ ,  $0 \leq x \leq 0,15$ .

$(YSZ)_{1-x}(CGO)_x$	Paramètre de maille	Paramètres de fiabilité		
	a (Å)	$R_w$	$R_{wp}$	$R_{exp}$
x = 0	5,14004(6)	1.21	1.56	1.26
x = 0,01	5,14321(4)	3.23	6.02	1.81
x = 0,02	5,14568(4)	3.16	5.71	1.80
x = 0,05	5,15442(4)	2.73	4.40	1.83
x = 0,10	5,16953(6)	2.95	4.47	1.93
x = 0,15	5,18283(4)	2.42	3.63	2.02
x = 1	5,41918(3)	3.87	5.01	2.41

Tableau IV.1 : Paramètre de maille, a, des différentes solutions solides  $(YSZ)_{1-x}(CGO)_x$ ,  $0 \leq x \leq 1$ .

La figure IV.5 présente un exemple d'affinement Rietveld obtenu à l'aide du logiciel FullProf pour la solution solide  $(YSZ)_{0,95}(CGO)_{0,05}$ . La différence majeure entre le diffractogramme expérimental obtenu et celui calculé est liée à une différence d'intensité des raies. Par contre la forme et surtout la position des raies sont très bien respectées. Cette différence est peut être liée à un problème d'homogénéité des poudres ou bien à une orientation préférentielle des cristallites.

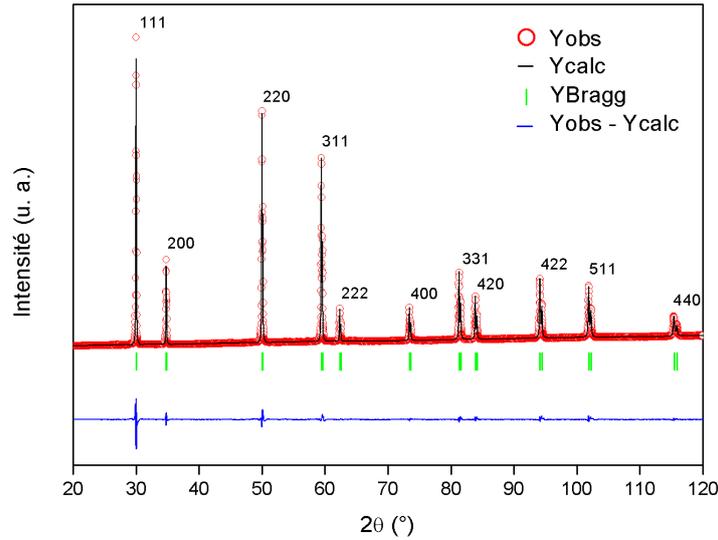


Figure IV.5 : Exemple d'affinement Rietveld obtenu pour la solution solide  $(YSZ)_{0,95}(CGO)_{0,05}$ .

## II.2. Caractérisation par spectroscopie Raman

La valeur du paramètre de maille des phases de YSZ varie donc en fonction de la composition de la solution solide. Cependant, la diffraction des rayons X ne permet pas de s'assurer que les composés formés correspondent bien à la formation des différentes solutions solides. Les matériaux formés peuvent entraîner une déstabilisation de la structure cubique, et donc la variation du paramètre de maille observée peut être liée à un changement de structure cristalline. La spectroscopie Raman est une technique bien adaptée à la détermination de la structure cristalline de YSZ. Selon la structure monoclinique, quadratique ou cubique de YSZ, les spectres Raman associés sont tous différents (figure IV.6).

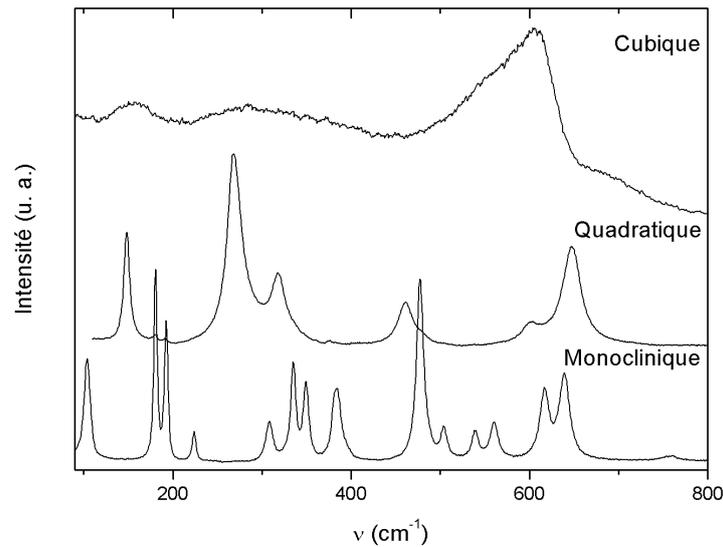


Figure IV.6 : Spectres Raman des différentes formes allotropiques de YSZ.

La figure IV.7 présente les spectres Raman des différentes compositions de la solution solide  $(YSZ)_{1-x}(CGO)_x$  avec  $0 \leq x \leq 0,15$ . Les différentes solutions solides possèdent la même structure cristalline cubique de YSZ caractérisée par un mode de vibration large aux environs de  $600 \text{ cm}^{-1}$ , correspondant à un réseau cubique distordu. La signature spectrale à  $600 \text{ cm}^{-1}$  est décalée vers les plus faibles fréquences au fur et à mesure que le taux de CGO augmente. Ce décalage peut être interprété par l'augmentation de la longueur de la liaison ionique entre l'oxygène et le cation, lié à la présence de plus grandes longueurs des liaisons Ce-O. Pour une liaison ionique, la distance interatomique est égale, en première approximation, à la somme des rayons ioniques. On peut donc conclure, que la variation du paramètre de maille est bien liée à la variation de composition de la solution solide formée et non à un changement de structure cristalline.

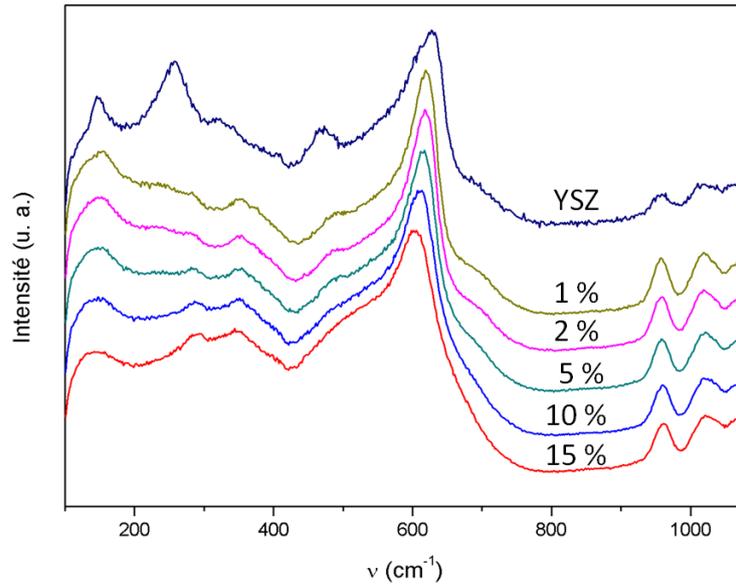


Figure IV.7 : Spectres Raman des différentes compositions de solutions solides  $(YSZ)_{1-x}(CGO)_x$ ,  $0 \leq x \leq 0,15$ .

### II.3. Détermination de la composition de la solution solide

La figure IV.8 présente la variation du paramètre de maille en fonction de la composition de la solution solide  $(YSZ)_{1-x}(CGO)_x$ . Les différentes valeurs du paramètre de maille sont en accord avec la loi de Vegard dans le domaine complet de solution solide. En effet, la variation du paramètre de maille peut être affinée à l'aide d'une régression linéaire d'équation  $y = 0,28x + 5,1406$ , avec un coefficient de détermination de  $R^2 = 0,99996$ .

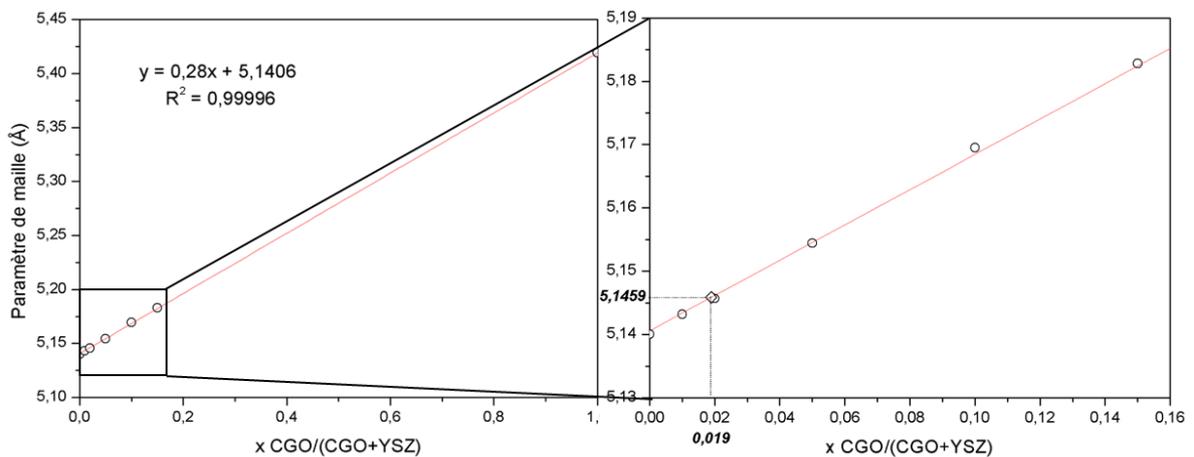


Figure IV.8 : Paramètre de maille en fonction de la composition de la solution solide  $(YSZ)_{1-x}(CGO)_x$ ,  $0 \leq x \leq 1$ .

Les caractérisations par DRX des différentes solutions solides ont été effectuées sur poudre en réflexion. Le diffractogramme de la solution solide obtenue après un traitement thermique à 1500 °C pendant 10 h de l'assemblage CGO/YSZ, a été mesuré en incidence rasante. La mesure par incidence rasante entraîne un décalage de la valeur du paramètre de maille, pour un même matériau, par rapport à une mesure en réflexion. L'indice de réfraction d'un milieu pour un rayonnement X ( $n = 1 - \delta + i\beta$ ) est inférieur à l'unité (par exemple pour la zirconite  $\delta = 1,654 \times 10^{-5}$  pour une anticathode au cuivre [CXRO 2012]). Cette différence d'indice entraîne une réfraction du rayon incident et induit donc un décalage entre l'angle de diffraction mesuré et l'angle réel de diffraction. Une représentation est donnée sur la figure IV.9. Cet effet est important lorsque l'angle d'incidence est proche de l'angle critique de réfraction (l'angle incident  $\omega = 0,65^\circ$ ), et il est négligeable pour une mesure en réflexion. La rugosité de surface de l'échantillon conduit à la diminution de la différence entre l'angle réel et l'angle mesuré.

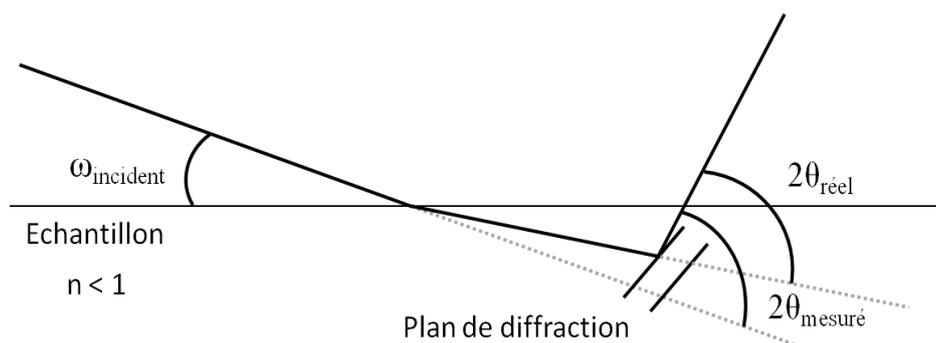


Figure IV.9 : Représentation de l'effet de l'indice de réfraction sur la valeur de l'angle de réfraction.

Il est donc nécessaire de rectifier la valeur obtenue pour l'échantillon 1500 °C / 10 h, pour pouvoir la comparer à celles obtenues pour les différentes solutions solides. Cette différence a été déterminée en comparant la valeur de paramètre de maille entre une poudre de YSZ pure enregistrée en réflexion et une pastille enregistrée en incidence rasante. Il faut noter que cette rectification peut prendre en compte en plus de l'effet de réfraction, la différence de contrainte interne. Le paramètre de maille de l'échantillon 1500 °C / 10 h est de 5,14590(2) Å. A l'aide de l'équation déterminée lors de la régression linéaire ( $y = 0,28x + 5,1406$ ), la composition de cette solution solide due à la réactivité à haute température a donc été trouvée égale à  $(YSZ)_{0,98}(CGO)_{0,02}$  (figure IV.8).

En conclusion, des mesures par DRX et ToF-SIMS, ont été réalisées sur les divers assemblages CGO/YSZ pour différents traitements thermiques. Cette étude a montré la formation d'une solution solide à partir de 1300 °C pendant 2 h sous air. Après un traitement thermique à 1500 °C pendant 10 h sous air, la composition de cette solution solide formée s'est révélée homogène présentant une faible quantité en Ce et Gd. La spectroscopie Raman a permis de confirmer la présence d'une phase unique cubique avec une signature spectrale vers les plus faibles fréquences lorsque le taux de CGO augmente. La composition de l'échantillon 1500 °C / 10 h a été déterminée à l'aide d'une courbe d'étalonnage à partir de la loi de Vegard. La composition de cette solution solide a été trouvée égale à  $(YSZ)_{0,98}(CGO)_{0,02}$ .

### III. Etude des propriétés électriques

Ce paragraphe traite de l'étude du comportement électrique des différents assemblages CGO/YSZ, après un traitement thermique à 800 et à 1100 °C pendant 2 h et à 1500 °C pendant 10 h sous air. Il a pour objectif d'étudier l'influence sur les propriétés électriques de l'introduction d'une couche barrière de CGO mais également de la formation de la solution solide  $(YSZ)_{1-x}(CGO)_x$ . En effet, A. Tsoga *et al.* [Tsoga 1999] ont montré que la conductivité de la solution solide  $(YSZ)_{1-x}(CGO)_x$  dépend de sa composition. Cette conductivité décroît quant  $x$  augmente pour atteindre un minimum pour  $x = 0,5$  (% mol.) et augmente ensuite jusqu'à rejoindre celle de CGO. Cette faible conductivité est attribuée à une diminution de la mobilité ionique [Stafford 1989] [Badwal 1992]. En effet, H. Naito *et al.* [Naito 2000] ont montré par échange isotopique  $^{18}O/^{16}O$  à l'aide de la technique SIMS que le coefficient de diffusion de l'oxygène isotopique ( $D^*$ ) suit la même évolution que celle de la conductivité (figure IV.10). La diminution de la mobilité ionique peut s'expliquer par la différence de rayons ioniques entre les éléments de YSZ et de CGO ( $r_{Zr^{4+}} = 0,084$  nm et  $r_{Ce^{4+}} = 0,097$  nm [Shannon 1976]) qui entraîne une forte déformation du cristal.

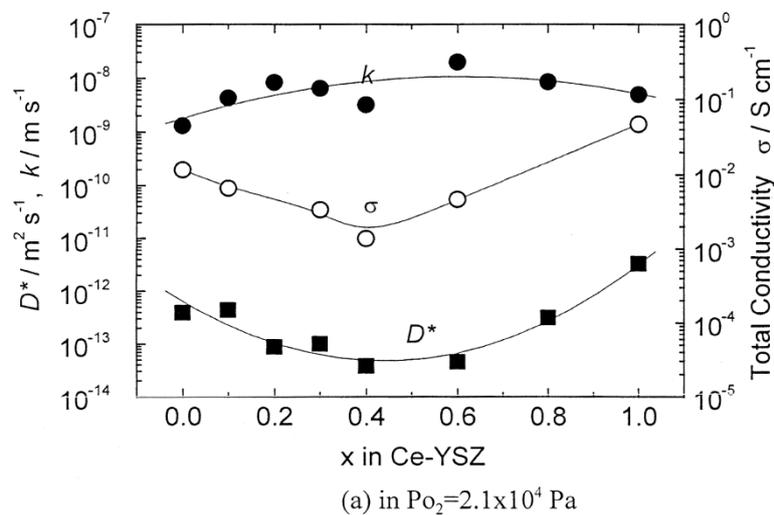


Figure IV.10 : Evolution des paramètres  $k$ ,  $D^*$  et  $\sigma$  à 800 °C en fonction de la composition de Ce dans  $[(ZrO_2)_{1-x}(CeO_2)_x]_{0,9}(Y_2O_3)_{0,1}$  [Naito 2000].

### III.1. Montage et procédure expérimentale

Les diagrammes d'impédance complexe ont été enregistrés en utilisant une configuration à 2 électrodes (figure IV.11), de 250 à 700 °C sous air à l'abandon ( $I_{DC} = 0$  A). Les deux électrodes de platine sont réalisées au pinceau à partir d'une laque de platine (Metalor, N° 6982) et déposées symétriquement de chaque côté des assemblages. La configuration symétrique a été choisie car l'utilisation d'une configuration non-symétrique peut engendrer des erreurs sur les mesures d'impédance de l'électrolyte et des électrodes [Nagata 1994] [Jiang 2001] [Hsieh 1996] [Hsieh 1997] [Kato 2000]. La laque de platine a été recuite à 800 °C pendant 1 h sous air, afin d'éliminer le liant organique contenu dans la laque. Des grilles de platine ont été utilisées comme collecteurs de courant pour chaque électrode. Une charge a été appliquée afin d'assurer un bon contact entre les électrodes et les collecteurs de courant. Les électrodes sont connectées au circuit électrique externe grâce à des fils de platine (Ögussa,  $\varnothing_{ext} = 0,2$  mm). Une stabilisation thermique a été respectée entre chaque mesure, de manière à ce que les données soient reproductibles. Les mesures d'impédance ont été enregistrées à l'aide de l'analyseur Hewlett Packard 4192A, dans une gamme de fréquences allant de 5 Hz à 13 MHz. L'amplitude du signal alternatif de mesure a été fixée à 50 mV. Plusieurs amplitudes ont été appliquées pour s'assurer de la linéarité de la réponse électrique, c'est-à-dire que la réponse électrique est indépendante de l'amplitude du signal alternatif. Afin de pouvoir comparer les propriétés électriques de géométries différentes (facteur géométrique), les résultats ont dû être normalisés. Les diagrammes d'impédance expérimentaux ont été analysés à l'aide du logiciel ZView<sup>®</sup> (Scribner Associates), en choisissant un circuit électrique. Les chiffres indiqués sur les diagrammes d'impédance indiquent le logarithme décimal de la fréquence du signal alternatif de mesure.

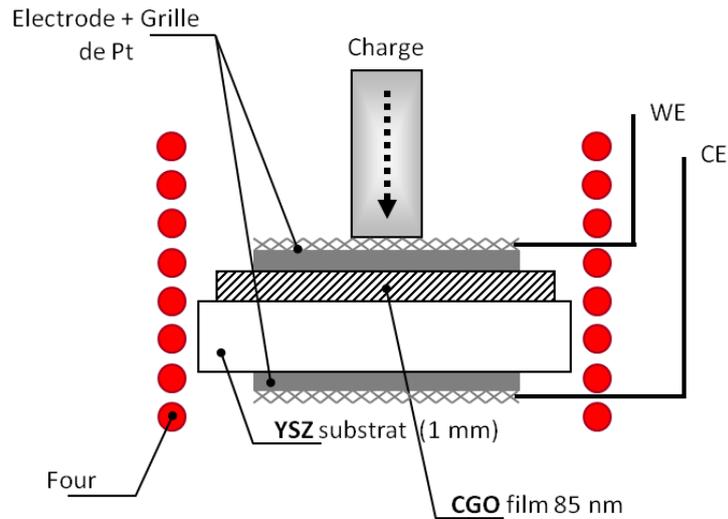


Figure IV.11 : Schéma de la cellule de mesure en configuration symétrique à 2 électrodes.

### III.2. Résultats et discussion

La figure IV.12 présente les diagrammes d'impédance d'une pastille massive de YSZ enregistrés dans ces conditions pour différentes températures de 250 à 700 °C. Cette pastille servira de référence pour les différentes études. Les diagrammes d'impédance comportent un aspect simple et typique de la conductivité ionique des céramiques. Quand la température augmente, les différentes contributions à plus haute fréquence disparaissent progressivement ne laissant visible qu'un effet inductif et la polarisation d'électrode à haute température.

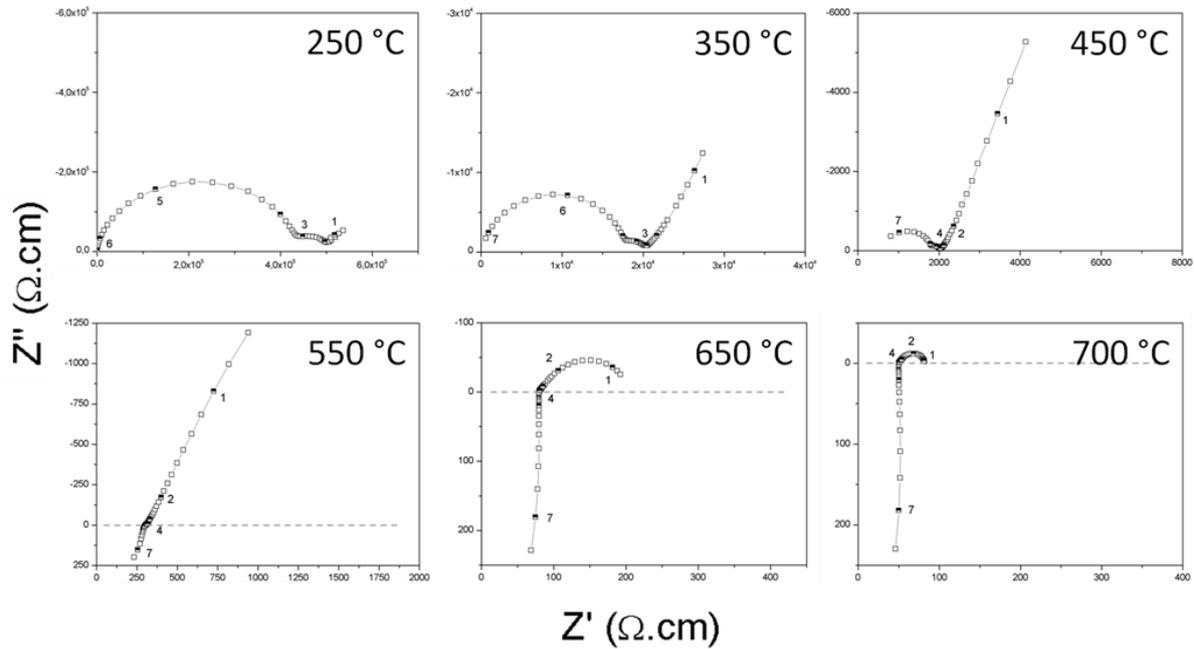


Figure IV.12 : Diagrammes d'impédance complexe d'une pastille de YSZ pour différentes températures.

Un exemple de diagramme d'impédance enregistré à 350 °C sous air à  $I_{DC} = 0$  A et le circuit électrique utilisé pour leur affinement, sont représentés sur la figure IV.13. On constate la présence de deux contributions, à haute et à moyenne fréquences, au sein de l'électrolyte et une, à basse fréquence, liée à la polarisation de l'électrode. Le circuit électrique est constitué d'une inductance et d'une résistance en série, notée  $R_s$ , permettant de modéliser la contribution du montage (four, fils, ...). Il est ensuite composé de deux circuits ( $R_G//CPE_G$  et  $R_{JG}//CPE_{JG}$ ) permettant la modélisation des deux contributions électrolytiques. La contribution des électrodes est modélisée par un élément de Warburg ( $W_{elec}$ ). Cet élément permet de représenter les phénomènes diffusifs. C'est un circuit  $R//CPE$  pour lequel  $p = 0,5$ .

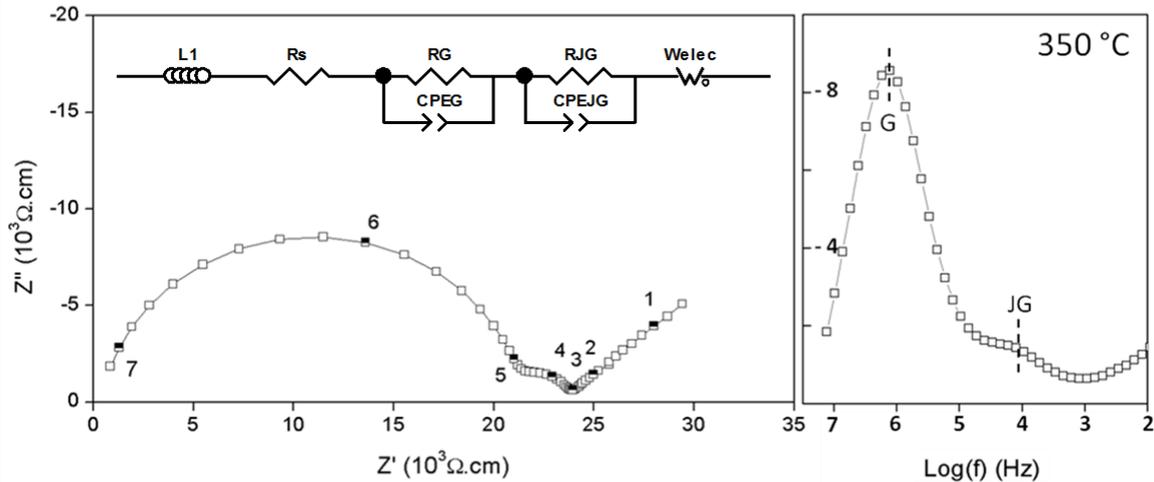


Figure IV.13 : Exemple de diagramme d'impédance enregistré à  $350^\circ C$  sous air à  $I_{DC} = 0 A$  et du circuit électrique utilisé  
*G = grains et JG = joints de grains.*

Les paramètres affinés à l'aide du circuit électrique pour les différents assemblages CGO/YSZ sont donnés dans le tableau IV.2. La modélisation de la relaxation haute fréquence conduit à une capacité (C) de l'ordre de  $10^{-11} - 10^{-12}$  F, et à une fréquence de relaxation ( $f_0$ ) de l'ordre de  $10^6$  Hz. Ces paramètres correspondent à un mécanisme de polarisation intra-granulaire, caractéristique du transport ionique intrinsèque dans le matériau. La modélisation de la contribution à moyenne fréquence conduit à des capacités (C) de l'ordre de  $10^{-7} - 10^{-8}$  F, et à une fréquence de relaxation ( $f_0$ ) de l'ordre de  $10^3 - 10^4$  Hz. Cela correspond à un processus de polarisation inter-granulaire. Le déplacement des porteurs de charge subit un phénomène de blocage, que l'on attribue aux joints de grains au sein du matériau. Les deux événements à haute et à moyenne fréquence conduisent à deux phénomènes de relaxation possédant un faible décentrage par rapport à l'axe des réels ( $\beta < 14^\circ$ ). Le décentrage observé pour les deux contributions est la signature d'une faible hétérogénéité, dans le matériau, des espèces responsables des réponses électriques.

On remarque que les valeurs des capacités et des fréquences de relaxation sont très proches pour une contribution donnée. Ce résultat indique qu'il est non seulement possible d'identifier un processus à l'aide de sa fréquence de relaxation, mais également à l'aide de la capacité associée. Pour la référence YSZ et l'échantillon CGO/YSZ recuit à  $800^\circ C / 2 h$ , les résistances des grains et des joints de grains sont équivalentes. L'ajout d'une couche de CGO (85 nm) sur le substrat de YSZ (1 mm) n'a pas d'effet visible sur les propriétés électriques de chaque contribution. Pour l'échantillon  $1500^\circ C / 10 h$ , correspondant à la formation de la

solution solide, la résistance des grains augmente alors que celle des joints de grains diminue. La diminution de cette dernière résistance peut être liée à la diminution du nombre de joints de grains engendrée par une croissance des grains à cette température. La variation de la résistance des grains est en accord avec la formation de la solution solide. En effet, la formation de cette solution solide entraîne une diminution de la mobilité ionique intrinsèque du matériau [Tsoga 1999] [Naito 2000].

Echantillon		R ( $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ )	$\sigma$ ( $10^{-5} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	$f_0$ (Hz)	C (F)	p	$\beta$ ( $^\circ$ )
YSZ	G	17,96	5,57	$1,28 \times 10^6$	$2,95 \times 10^{-11}$	0,86	12,6
	JG	2,62	38,1	$9,01 \times 10^3$	$2,87 \times 10^{-8}$	0,85	13,5
CGO/YSZ 800 °C / 2 h	G	17,23	5,80	$1,44 \times 10^6$	$3,86 \times 10^{-11}$	0,87	11,7
	JG	2,68	37,4	$1,07 \times 10^4$	$3,32 \times 10^{-8}$	0,89	9,9
CGO/YSZ 1100 °C / 2 h	G	19,09	5,24	$1,30 \times 10^6$	$2,72 \times 10^{-11}$	0,87	11,7
	JG	2,96	33,8	$9,34 \times 10^3$	$2,44 \times 10^{-8}$	0,86	12,6
CGO/YSZ 1500 °C / 10 h	G	22,10	4,52	$1,33 \times 10^6$	$3,08 \times 10^{-11}$	0,86	12,6
	JG	1,25	80,0	$5,86 \times 10^3$	$1,24 \times 10^{-7}$	0,98	1,8

Tableau IV.2 : Comparaison entre les paramètres électriques des différents assemblages CGO/YSZ à 350 °C sous air à  $I_{DC} = 0 \text{ A}$  - G = grains ; JG = joints de grains.

La figure IV.14 présente l'évolution thermique de la résistance de l'électrolyte pour différents assemblages CGO/YSZ. On constate que l'évolution thermique de cette résistance est identique pour chaque assemblage. A haute température, on remarque plus facilement que la résistance de l'électrolyte pour l'échantillon 1500 °C / 10 h est légèrement supérieure à celle de l'assemblage CGO/YSZ et de la référence YSZ ( $\Delta R_{\text{total}} < 5 \Omega \cdot \text{cm}$  à 700 °C). Cette variation est une indication de l'effet de la formation de la solution solide  $(\text{YSZ})_{1-x}(\text{CGO})_x$  sur les propriétés électriques de l'assemblage CGO/YSZ, mais elle n'est pas assez importante pour être significative.

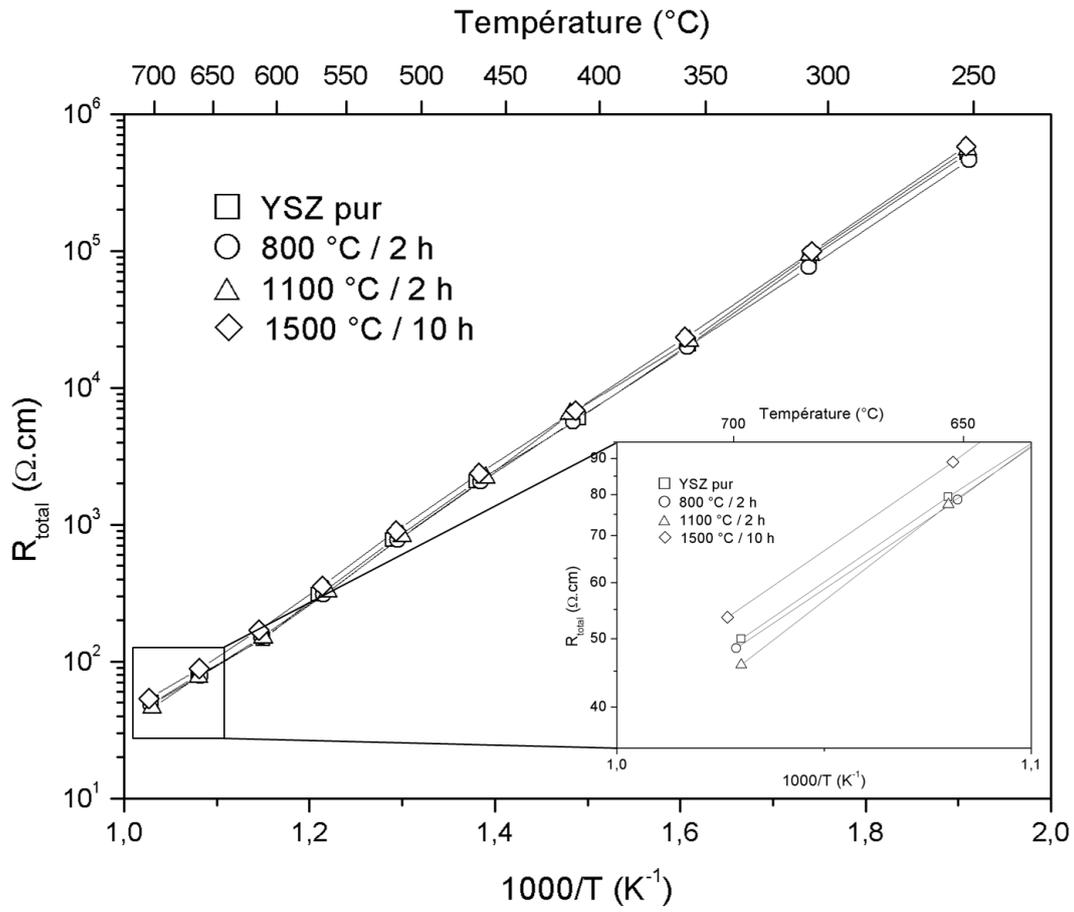


Figure IV.14 : Evolution thermique de la résistance de l'électrolyte pour différents assemblages CGO/YSZ sous air à  $I_{DC} = 0$  A.

La figure IV.15 présente le diagramme d'Arrhenius de la conductivité de l'électrolyte pour différents assemblages CGO/YSZ. Les énergies d'activation ( $E_a$ ) de l'assemblage CGO/YSZ (recuit à 800 °C pendant 2 h sous air) et de la solution solide CGO-YSZ (recuit à 1500 °C pendant 10 h sous air) sont comprises entre 0,89 et 0,91 eV correspondant à l'énergie d'activation de l'électrolyte YSZ [Badwal 1992]. Ces valeurs sont supérieures à celle obtenue pour l'électrolyte CGO, qui est de 0,71 eV [Rupp 2006]. Cette énergie d'activation nous indique que le phénomène de conduction de la solution solide formée après 1500 °C pendant 10 h reste celui de YSZ.

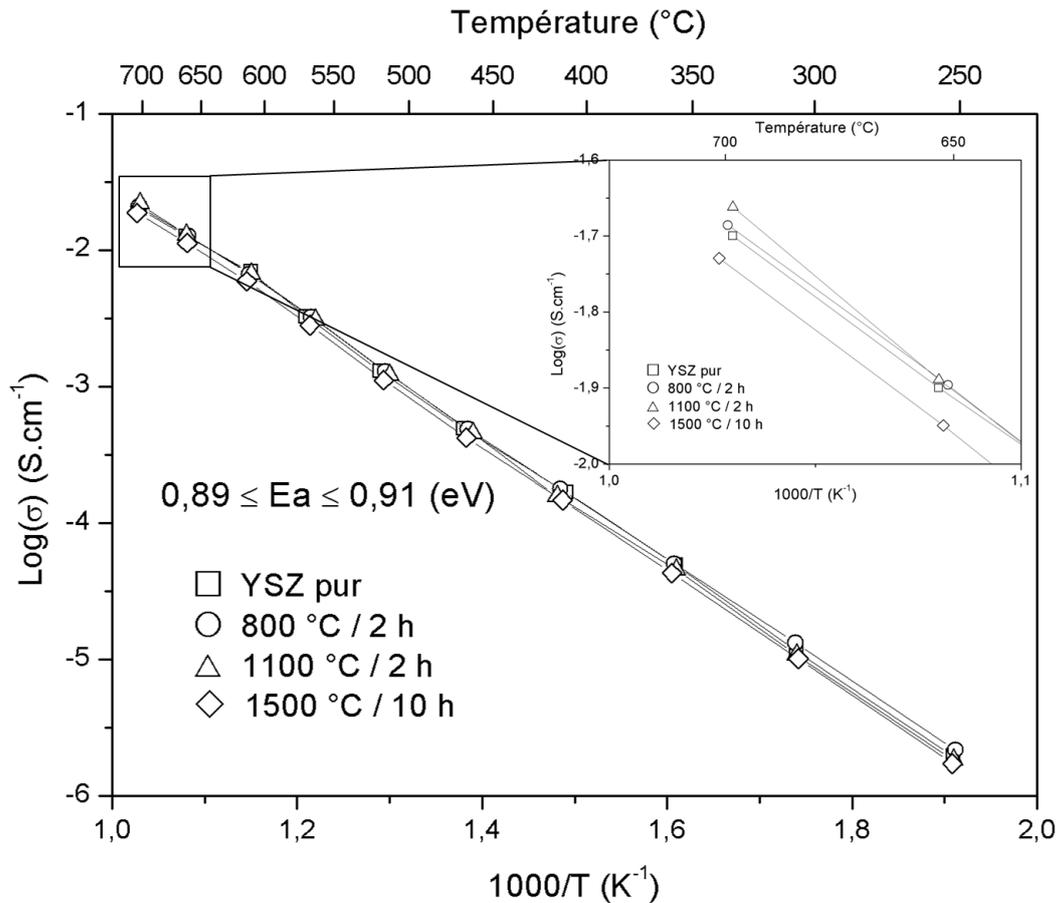


Figure IV.15 : Diagramme d'Arrhenius de la conductivité électrolytique pour différents assemblages CGO/YSZ sous air à  $I_{DC} = 0$  A.

En conclusion, aucune différence significative sur les propriétés électriques n'a été observée sous air entre la référence YSZ, l'assemblage CGO/YSZ et la solution solide. Dans cette configuration symétrique, la contribution de la couche barrière de CGO n'a pas pu être séparée de la réponse de YSZ, de l'assemblage CGO/YSZ. Ceci est probablement dû à la différence d'épaisseur entre la couche de CGO et celle du substrat de YSZ, respectivement de 85 nm et de 1 mm. En effet, la résistance mesurée à 700  $^{\circ}\text{C}$  pour une pastille de YSZ pur de 1 mm d'épaisseur et celle calculée pour l'assemblage CGO/YSZ (85 nm/1 mm) sont de l'ordre de 50,25  $\Omega\cdot\text{cm}$ . Cette différence de résistance ( $\Delta R_{\text{total}} < 10^{-2}$   $\Omega\cdot\text{cm}$ ) est donc trop faible pour être détectée par spectroscopie d'impédance complexe, dans cette configuration.

## Conclusion

Une couche barrière de CGO sur un substrat de YSZ, dense, homogène, continu et adhérent, d'une épaisseur de 85 nm, a été élaborée par ESD après un traitement thermique à seulement 800 °C pendant 2 h sous air. A cette température de recuit aucune réactivité entre la couche barrière et le substrat n'est observée. La technique d'atomisation électrostatique est, dans ce cas, tout à fait adaptée à l'obtention d'une couche barrière dense mince et homogène et n'entraînant pas la détérioration de celle-ci lors de son recuit, permise par l'utilisation d'une faible température de cristallisation ( $\leq 800$  °C).

Cette étude a aussi montré la formation d'une solution solide  $(YSZ)_{1-x}(CGO)_x$  à partir de 1300 °C sous air, par ToF-SIMS et par DRX. Après un recuit à 1500 °C pendant 10 h sous air, cette solution solide est homogène de composition  $(YSZ)_{0,98}(CGO)_{0,02}$ . Cette composition a pu être quantifiée par la réalisation d'une courbe d'étalonnage à l'aide de la loi de Vegard.

Les mesures par spectroscopie d'impédance complexe, ne montrent aucune influence significative de l'introduction de la couche barrière de CGO sur l'assemblage CGO/YSZ par rapport à un substrat de YSZ seul. La formation de la solution solide entre CGO et YSZ n'entraîne pas de diminution de la conductivité de l'assemblage, due à la faible quantité en Ce et Gd. Dans la configuration symétrique utilisée, la contribution de la couche barrière de CGO n'a pas pu être séparée de la réponse de YSZ, de l'assemblage CGO/YSZ. Ceci est probablement dû à la différence d'épaisseur entre la couche de CGO et celle du substrat de YSZ, qui est respectivement de 85 nm et de 1 mm.

## Références

- [Badwal 1992] S.P.S. Badwal, *Solid State Ionics*, **52** (1992), 23-32.
- [CXRO 2012] the Center for X-Ray Optics (CXRO), X-Ray Database, [http://henke.lbl.gov/optical\\_constants/](http://henke.lbl.gov/optical_constants/)  
Dernière consultation le 25/07/2012
- [Hsieh 1996] G. Hsieh, S.J. Ford, T.O. Mason, L.R. Pederson, *Solid State Ionics*, **91** (1996), 191-201.
- [Hsieh 1997] G. Hsieh, T.O. Mason, E.J. Garboczi, L.R. Pederson, *Solid State Ionics*, **96** (1997), 153-172.
- [Jiang 2001] Y. Jiang, A.V. Virkar, F. Zhao, *Journal of the Electrochemical Society*, **148** (2001), A1091-A1099.
- [Kato 2000] T. Kato, A. Momma, Y. Kaga, S. Nagata, Y. Kasuga, M. Kitase, *Solid State Ionics*, **132** (2000), 287-295.
- [Mitsuyasu 1997] H. Mitsuyasu, Y. Nonaka, K. Eguchi, H. Arai, *Journal of Solid State Chemistry*, **129** (1997), 74-81.
- [Nagata 1994] M. Nagata, Y. Itoh, H. Iwahara, *Solid State Ionics*, **67** (1994), 215-224.
- [Naito 2000] H. Naito, N Sakai, T. Otake, H. Yugami, H. Yokokawa, *Solid State Ionics*, **135** (2000), 669-673.
- [Rodriguez 2010] J. Rodriguez-Carvajal, FULLPROF version July 2010, ILL (unpublished).
- [Rossignol 2011] C. Rossignol, B. Roman, G. David Benetti, E. Djurado, *New Journal of Chemistry*, **35** (2011), 716-723.
- [Rupp 2006] J.L.M. Rupp, L.J. Gauckler, *Solid State Ionics*, **177** (2006), 2513-2518.
- [Sakai 2001] N. Sakai, T. Hashimoto, T. Katsube, K. Yamaji, H. Negishi, T. Horita, H. Yokokawa, Y.P. Xiong, M. Nakagawa, Y. Takahashi, *Solid State Ionics*, **143** (2001), 151-160.
- [Sammes 1999] N.M. Sammes, G.A. Tompsett, Zhihong Cai, *Solid State Ionics*, **121** (1999), 121-125.
- [Shannon 1976] R.D. Shannon, *Acta Crystallographica*, **A32** (1976), 751-767.

[Tsoga 1999] A. Tsoga, A. Naoumidis, W. Jungen, D. Stöver, *Journal of the European Ceramic Society*, **19** (1999), 907-912.

[Tsoga 2000] A. Tsoga, A. Gupta, P. Nikolopoulos, *Acta materialia*, **48** (2000), 4709-4714.



# **Chapitre V**

## **Etude du vieillissement du système LSCF/CGO/YSZ**



---

## Introduction

Ce cinquième chapitre porte sur l'étude du vieillissement jusqu'à 530 h de différents systèmes LSCF/CGO/YSZ en fonction de l'épaisseur de la couche barrière de CGO (0 ; 0,11 ; 0,45 ; 1,1 et 2  $\mu\text{m}$ ). La première partie est consacrée à la réalisation d'une couche cathodique poreuse de LSCF par atomisation électrostatique (ESD). La seconde partie porte sur l'étude des propriétés électriques des différents systèmes LSCF/CGO/YSZ, par spectroscopie d'impédance complexe. L'influence de cette couche sera discutée en étudiant la résistance série et plus particulièrement la résistance de polarisation.

Dans la littérature, plusieurs groupes ont montré l'intérêt de l'introduction d'une couche barrière de CGO entre LSCF et YSZ [Yang 2008] [Martínez-Amesti 2008] [Peña-Martínez 2010]. Cette couche permet de diminuer la résistance du système en améliorant l'interface électrolyte / électrode et en limitant la formation des phases isolantes. Néanmoins, ces différentes études ne montrent pas si l'épaisseur de cette couche influence les propriétés électriques du système. Par exemple, M. Yang *et al.* [Yang 2008] ont montré que l'introduction de CGO, dans le système BSCF/CGO/YSZ (BSCF  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ), permet de diminuer la résistance de polarisation de l'électrode BSCF, sans changer la nature des processus électrochimiques, et que la résistance minimale est obtenue pour une couche de 0,15  $\mu\text{m}$ .

## I. Préparation du système LSCF/CGO/YSZ

### I.1. Couche barrière de CGO par PVD

Pour rappel, les micrographies MEB des différentes couches de CGO déposées sur un substrat de YSZ par pulvérisation cathodique en condition réactive sont données sur la figure V.1. Quelle que soit l'épaisseur, les couches présentent une morphologie plutôt dense et homogène mais avec la présence de fissures. La température de recuit des couches considérées est de 500 °C pendant 2 h sous air.

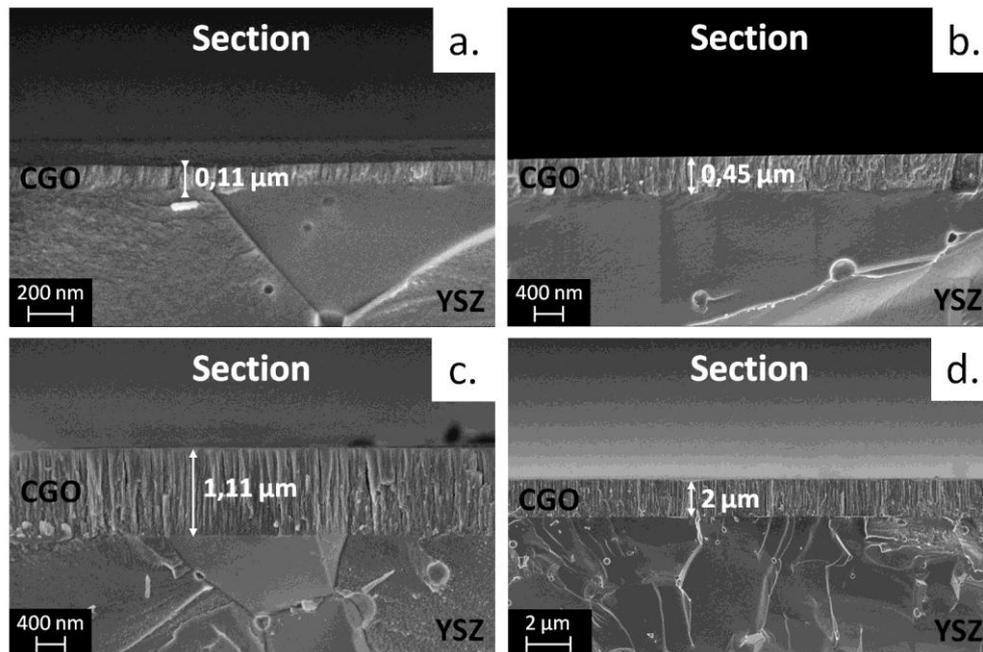


Figure V.1 : Micrographies MEB représentant les sections transversales de films de CGO déposés par PVD sur un substrat de YSZ pour différentes épaisseurs : 0,11 (a) ; 0,45 (b) ; 1,11 (c) et 2 µm (d).

### I.2. Couche cathodique de LSCF par ESD

Une couche poreuse et mince de LSCF, a été déposée sur un substrat de YSZ ou sur la double couche CGO/YSZ par ESD. La solution de précurseurs utilisée est constituée d'un mélange de sels de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Prolabo, 99,99 %),  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Strem Chemicals, 99 %),  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich, 99,999 %) et  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich, 99,99 %) dans le bon rapport stœchiométrique pour obtenir la composition désirée

( $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ ). Ces sels sont dissous ensuite dans du butyl carbitol ( $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2\text{OH}$ , Acros Organics, > 99 %) et de l'éthanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , Prolabo, 99,9 %) dans un rapport volumique de 2:1. La concentration de la solution de précurseurs est de  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ . Concernant les paramètres de l'ESD, la distance entre l'aiguille et le substrat a été fixée à 15 mm, le débit de la solution à  $1,6 \text{ mL.h}^{-1}$ , la température du substrat à  $330 \text{ }^\circ\text{C}$ , et le temps de dépôt à 1 h. Une tension de 6 kV a été appliquée de façon à générer le spray en mode jet conique. Ces différents paramètres ont été optimisés et sont issus des paramètres déterminés par D. Marinha *et al.* [Marinha 2009].

La figure V.2 présente des micrographies MEB de la surface et de deux sections transversales de la couche de LSCF déposée par ESD, après un traitement thermique à  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  sous air pendant 2 h. La couche présente une morphologie poreuse et homogène avec une microstructure colonnaire, d'une épaisseur d'environ  $4 \mu\text{m}$ . Cette microstructure colonnaire est caractérisée par une mésoporosité au sein des colonnes et d'une macroporosité entre les colonnes (figure V.2-c). Ceci doit permettre une bonne diffusion des gaz au sein de la cathode favorisant le transport de matière en phase gazeuse au sein de l'électrode. On note également la présence d'une couche intermédiaire continue à l'interface avec le substrat de YSZ, engendrant un contact intime entre les deux matériaux et qui devrait faciliter le transfert ionique à cette interface. Ce film présente également une bonne adhérence sur le substrat.

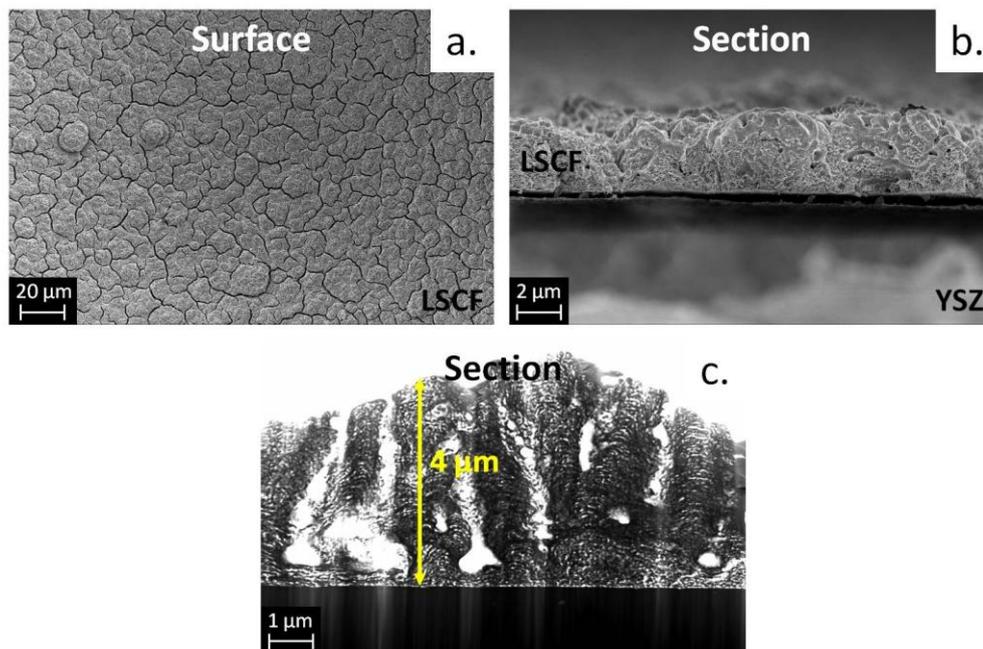


Figure V.2 : Micrographies MEB représentant la surface et deux sections transversales de la couche de LSCF déposée par ESD après un traitement thermique à  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  sous air pendant 2 h.

La figure V.3 présente les diffractogrammes des rayons X de couches de LSCF déposées sur un substrat de CGO sans recuit ultérieur et ayant subi différents traitements thermiques à 500, 700 et 900 °C pendant 2 h sous air [Marinha 2009]. Les diagrammes de la couche brute et recuite à 500 °C pendant 2 h montrent la présence d'une seule phase cristalline, correspondant à la structure cubique du substrat de CGO (ICDD 04-012-3418). La couche de LSCF reste donc encore amorphe jusqu'à 500 °C. Après un traitement à 700 °C et 900 °C pendant 2 h sous air, on note la présence de deux phases cristallines, correspondant à la structure cubique du substrat de CGO et à la structure pérovskite caractéristique de LSCF (ICDD 04-014-8294). Les diagrammes ne présentent pas de phase secondaire provenant de résidu des différents sels utilisés. La température de traitement thermique retenue est celle à 900 °C pendant 2 h sous air.

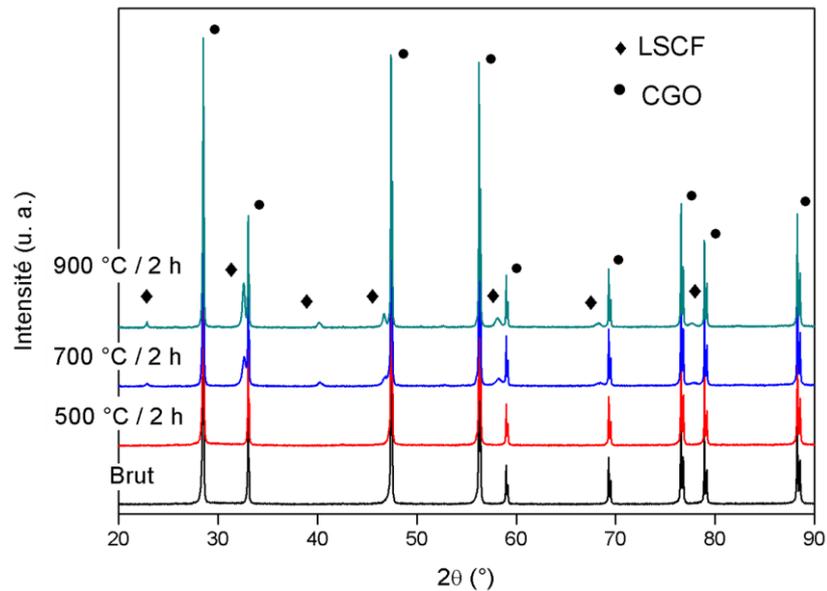


Figure V.3 : Diffractogrammes des rayons X d'une couche de LSCF déposée sur un substrat de CGO par ESD pour différents traitements thermiques.

## II. Etude des propriétés électriques

### II.1. Montage et procédure expérimentale

Pour les différents systèmes LSCF/CGO/YSZ, les diagrammes d'impédance complexe ont été enregistrés en utilisant une configuration à 3 électrodes (figure V.4-a). L'étude du vieillissement a été réalisée à l'isotherme à 700 °C sous air à l'abandon ( $I_{DC} = 0$  A). L'électrode de travail (WE pour Working Electrode) est donc l'électrode de LSCF. La contre-électrode (CE pour Counter Electrode) est une électrode de platine réalisée au pinceau à partir d'une laque de platine (Metalor, N° 6982) déposée symétriquement par rapport à l'électrode de LSCF, de l'autre côté de YSZ. La surface des deux électrodes est de l'ordre de grandeur de 0,5 cm<sup>2</sup>. L'électrode de référence (REF) est peinte sur la tranche du substrat de YSZ. La laque de platine a été recuite à 800 °C pendant 1 h sous air, afin d'éliminer le liant organique contenu dans la laque. Des grilles de platine (Heraeus, mesh 3600) ont été utilisées comme collecteurs de courant pour chaque électrode. Une charge a été appliquée afin d'assurer un bon contact entre les électrodes et les collecteurs de courant. Les électrodes sont connectées au circuit électrique externe grâce à des fils de platine (Ögussa,  $\varnothing_{ext} = 0,2$  mm). Pour l'électrode de référence, un fil de platine est fixé tout autour de la tranche du substrat de YSZ.

Pour les différents systèmes CGO/YSZ, les diagrammes d'impédance complexe ont été enregistrés en utilisant une configuration à 2 électrodes (figure V.4-b), de 250 à 700 °C sous air à  $I_{DC} = 0$  A. Les électrodes WE et CE sont dans ce cas des électrodes de platine.

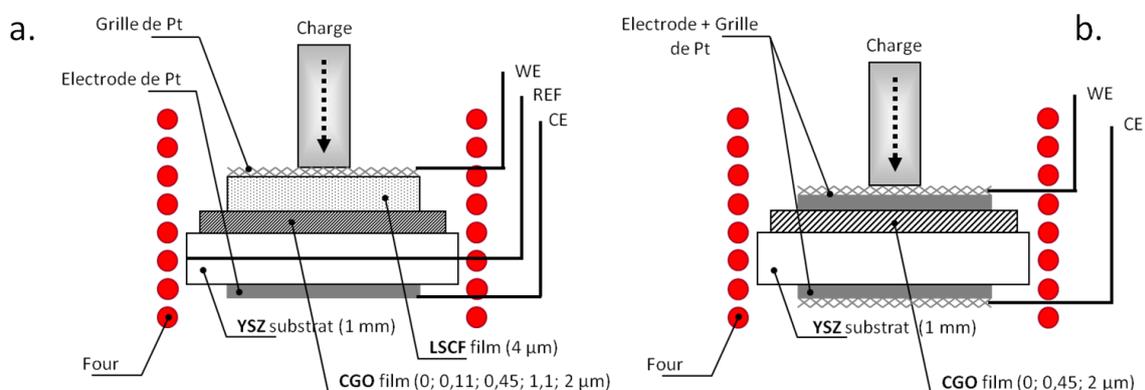


Figure V.4 : Schéma des cellules de mesure en configuration symétrique à 3 électrodes pour LSCF/CGO/YSZ (a) et à 2 électrodes pour CGO/YSZ (b).

La configuration symétrique a été choisie car l'utilisation d'une configuration non-symétrique peut engendrer des erreurs sur les mesures d'impédance de l'électrolyte et des électrodes [Nagata 1994] [Jiang 2001] [Hsieh 1996] [Hsieh 1997] [Kato 2000]. T. Kato *et al.* [Kato 2000] ont montré que pour une configuration à 3 électrodes symétrique, le potentiel est distribué de façon symétrique au sein de l'électrolyte. Le potentiel de la REF est égal à celui du centre de l'électrolyte, indépendamment de la fréquence de mesure. Dans le cas dissymétrique, la surface des équipotentielles traverse l'électrode de référence, cet effet augmentant avec la fréquence appliquée. La résistance de l'électrolyte diminue donc quand la fréquence de mesure augmente. G. Hsieh *et al.* [Hsieh 1996] [Hsieh 1996-2] [Hsieh 1997] ont également montré que la position de la REF influence la fiabilité des mesures d'impédance. Les surtensions peuvent être mesurées de façon précise seulement lorsque la REF est loin des autres électrodes [Hsieh 1996-2] et que les électrodes de WE et CE sont déposées symétriquement [Hsieh 1997]. J. Deseure [Deseure 2003] a montré que pour réaliser des mesures d'impédance complexes des matériaux d'électrodes, il faut choisir une configuration parfaitement symétrique entre l'électrode de travail et la contre électrode. Dans la configuration utilisée, l'épaisseur de l'électrolyte doit être comprise entre 1 et 2 mm. Dans ces conditions, l'erreur sur la résistance de polarisation est inférieure à 10 % entre 600 et 800 °C. La figure V.5 présente les configurations de cellule pour les mesures à 3 électrodes permettant d'obtenir des mesures d'impédance complexe précises.

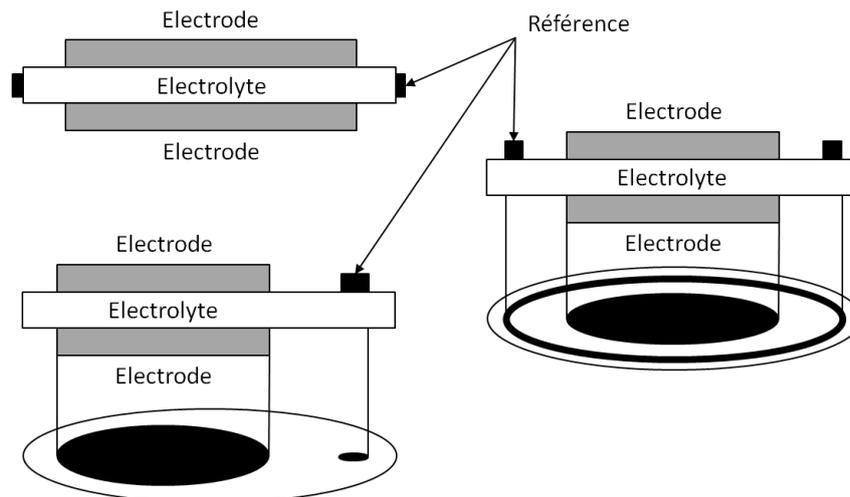


Figure V.5 : Schéma représentant les configurations permettant les mesures des surtensions d'électrode.

Les mesures à 3 électrodes ont été utilisées pour déterminer la résistance de polarisation ( $R_{pol}$ ) de l'électrode de LSCF. Ces mesures ont été enregistrées à l'aide de l'analyseur Solartron 1280B, dans une gamme de fréquences allant de  $10^{-2}$  Hz à  $2 \times 10^4$  MHz. L'amplitude du signal alternatif de la tension a été fixée à 10 mV. Les mesures à 2 électrodes ont été utilisées pour déterminer la résistance série ( $R_s$ ) du système pour les différents systèmes LSCF/CGO/YSZ et CGO/YSZ. Ces mesures ont été enregistrées à l'aide de l'analyseur Hewlett Packard 4192A, dans une gamme de fréquences allant de 5 Hz à 13 MHz. L'amplitude du signal alternatif de mesure a été fixée à 50 mV. Plusieurs amplitudes ont été appliquées pour s'assurer de la linéarité de la réponse électrique, c'est-à-dire que la réponse électrique est indépendante de l'amplitude du signal alternatif. Les diagrammes d'impédance expérimentaux ont été analysés à l'aide du logiciel ZView® (Scribner Associates), en choisissant un circuit électrique. Les chiffres indiqués sur les diagrammes d'impédance indiquent le logarithme décimal de la fréquence du signal alternatif de mesure.

La référence est composée également d'un fil de platine placé sur la tranche de la pastille de YSZ. Il est nécessaire de vérifier que la référence ne rentre pas en contact avec l'une ou l'autre des électrodes. En effet, ceci entraînerait un court-circuit et conduirait à l'obtention de valeurs erronées. Pour vérifier cela, la somme de l'impédance, pour une même température, de l'électrode de LSCF et de l'électrode de platine (3 électrodes), doit correspondre à l'impédance enregistrée entre les deux électrodes (2 électrodes). Cette vérification a été réalisée à chaque mise en place d'un nouvel échantillon avant la réalisation des études (figure V.6).

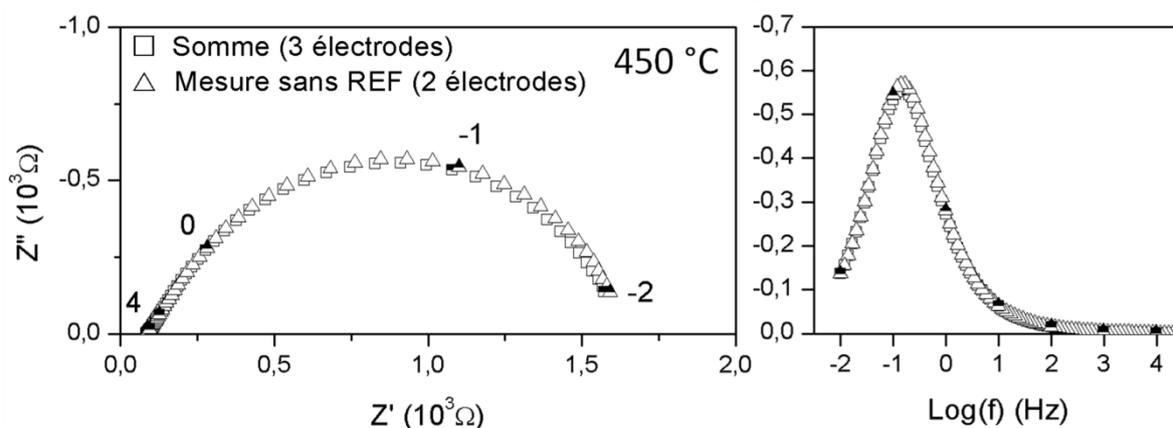


Figure V.6 : Diagramme d'impédance vérifiant le bon positionnement de la référence enregistré à 450 °C sous air à  $I_{DC} = 0$  A.

La valeur de la résistance série mesurée à l'aide de cette configuration à 3 électrodes correspond au volume de YSZ compris entre WE et REF, et dépend du positionnement de la REF. Lorsque l'électrode de référence se trouve exactement au milieu de la pastille de YSZ, la résistance série doit correspondre à la moitié de celle mesurée en utilisant la configuration à 2 électrodes. Cependant, lors de la mise en place du fil de platine, il est difficile de positionner le fil de façon reproductible sur la tranche de YSZ. Cela peut entraîner une fluctuation de cette valeur rendant difficile une comparaison entre les différents échantillons. Pour s'affranchir de cet effet, la résistance série des systèmes LSCF/CGO/YSZ sera par la suite mesurée en utilisant une configuration à 2 électrodes. Dans ce cas, la résistance série représente la contribution du volume total de l'électrolyte.

## II.2. Etude du vieillissement

L'étude du vieillissement a été réalisée sur 5 systèmes, 4 systèmes LSCF/CGO/YSZ, avec une couche de CGO de 0,11 0,45 1,1 et 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, et un système sans couche barrière de CGO (LSCF/YSZ). Les échantillons sont notés par la suite LSCF/YSZ pour le système sans couche barrière et CGO\_0,11 $\mu\text{m}$ , CGO\_0,45 $\mu\text{m}$ , CGO\_1,1 $\mu\text{m}$  et CGO\_2 $\mu\text{m}$ , pour les systèmes avec une couche de CGO de 0,11 0,45 1,1 et 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, respectivement. Un exemple de l'évolution temporelle de la réponse électrique pour le système LSCF/YSZ enregistrée à 700 °C sous air à  $I_{\text{DC}} = 0 \text{ A}$ , est donné sur la figure V.7. La résistance série ( $R_s$ ) représente la contribution du volume de l'électrolyte, et des contacts additionnels, tels que les contacts entre les électrodes et les collecteurs de courant. La résistance de polarisation ( $R_{\text{pol}}$ ) correspond, à la réponse électrique de la cathode de LSCF. Dans le plan de Nyquist, la résistance série correspond à la différence entre l'intersection à haute fréquence du diagramme d'impédance avec l'axe des réels et l'origine. La valeur de la résistance de polarisation correspond à la différence entre l'intersection à haute et basse fréquences du diagramme d'impédance avec l'axe des réels.

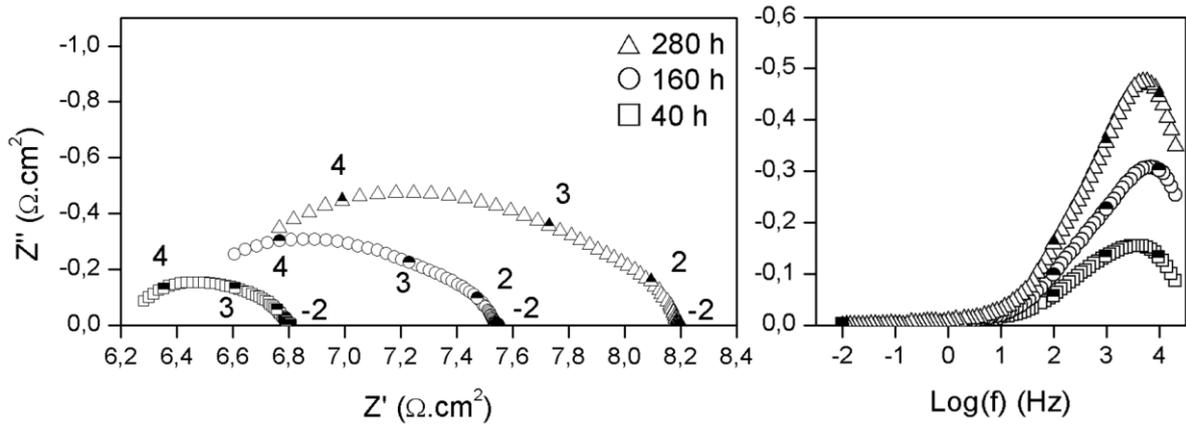


Figure V.7 : Evolution des diagrammes d'impédance pour LSCF/YSZ enregistres après 40, 160 et 280 h à 700 °C sous air à  $I_{DC} = 0 A$ .

On constate une augmentation des résistances série et de polarisation au cours du temps, alors que la fréquence de relaxation reste constante. Ceci nous indique que lors du vieillissement, les phénomènes caractéristiques de la réponse électrique n'évoluent pas mais que leur partie résistive augmente. La figure V.8 présente l'évolution temporelle des résistances série et de polarisation pour chaque système à 700 °C pour un vieillissement d'environ 530 h à  $I_{DC} = 0 A$ . Pour le système LSCF/YSZ, le vieillissement s'arrête après 280 h suite à de nombreux problèmes électriques.

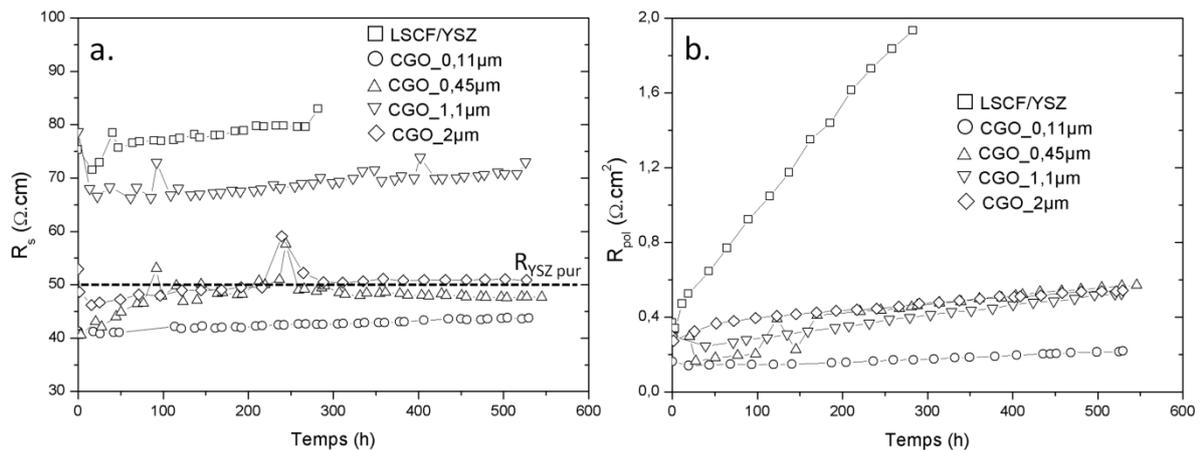


Figure V.8 : Evolution temporelle de la résistance série ( $R_s$ ) (a) et de polarisation ( $R_{pol}$ ) (b) pour chaque système enregistré à 700 °C sous air à  $I_{DC} = 0 A$ .

### II.2.1. Résistance série, $R_s$

A l'instant  $t = 0$ , on constate que l'introduction de la couche barrière de CGO permet de diminuer la valeur de  $R_s$ , elle passe de 72 à environ 40  $\Omega \cdot \text{cm}$ . La plus faible valeur de  $R_s$ , de 40  $\Omega \cdot \text{cm}$ , est obtenue pour les échantillons avec une couche de CGO de 0,11 et 0,45  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Cet effet pourrait être lié à une amélioration du collectage du courant ionique entre l'électrode et l'électrolyte, induit par une meilleure conductivité ionique de CGO par rapport à YSZ. Pour l'échantillon avec une couche de CGO de 1,1  $\mu\text{m}$ , la valeur de  $R_s$  est proche de celle de YSZ, de 66  $\Omega \cdot \text{cm}$ . Cette valeur n'est pas due à l'épaisseur de la couche mais certainement à un problème de contact entre l'échantillon et les grilles de platine. En effet, à basse température la résistance de l'électrolyte avec une couche de 1,1  $\mu\text{m}$  est nettement plus importante que celle des autres échantillons avec ou sans couche barrière. La résistance de l'électrolyte à basse température pour LSCF/YSZ est comparable aux trois autres systèmes avec une couche de CGO (0,11 0,45 et 2  $\mu\text{m}$ ).

Au cours du vieillissement, on remarque que quel que soit le système LSCF/CGO/YSZ, la variation relative de  $R_s$  reste faible et est inférieure à 23 % après 280 h. Cette faible variation relative de  $R_s$  nous indique que le contact entre les échantillons et les grilles de platine se dégrade très peu dans le temps. La variation relative de  $R_s$  est plus faible avec la présence de la couche de CGO. Pour le système LSCF/YSZ, cette variation relative est de 16 %, après 280 h, alors qu'elle est inférieure de 10 % pour les systèmes avec une couche de CGO. Cependant, pour l'échantillon avec une couche de 0,45  $\mu\text{m}$  la variation relative est de 23 %.

### II.2.2. Résistance de polarisation, $R_{pol}$

A l'instant  $t = 0$ , l'introduction de la couche barrière de CGO permet de diminuer la valeur de  $R_{pol}$ , elle passe de 0,4 à environ 0,3  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ . La valeur minimale, de 0,1  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ , est obtenue pour l'échantillon avec une couche de 0,11  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

Au cours du vieillissement, on constate que quel que soit le système,  $R_{pol}$  est plus affectée que  $R_s$ . L'évolution de  $R_{pol}$  est plus importante pour le système LSCF/YSZ que pour les autres. Pour LSCF/YSZ, la variation relative de  $R_{pol}$  est d'environ 375 % après 280 h,

variant de 0,4 à 1,9  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ , en accord avec la littérature [Yokokawa 2008]. L'introduction de la couche barrière de CGO permet de diminuer la variation relative de  $R_{\text{pol}}$ . Après 280 h, la variation relative de  $R_{\text{pol}}$  est de 100 % et de 67 %, pour les échantillons avec une épaisseur de 0,11 et 0,45  $\mu\text{m}$ , respectivement, puis se stabilise à 33 % pour les échantillons avec une couche de 1,1 et 2  $\mu\text{m}$ . Ainsi, la dégradation de l'électrode LSCF diminue lorsque l'épaisseur de CGO augmente pour atteindre une valeur minimale de 33 % au-dessus de 1,1  $\mu\text{m}$ , contrairement à une variation relative de 375 % obtenue sans couche barrière.

Le tableau V.1 présente l'évolution temporelle de la valeur des résistances série ( $R_s$ ) et de polarisation ( $R_{\text{pol}}$ ), à travers la première et la dernière mesure enregistrées pendant 280 h, pour chaque système.

		LSCF/CGO/YSZ				
		LSCF/YSZ	CGO_0,11 $\mu\text{m}$	CGO_0,45 $\mu\text{m}$	CGO_1,1 $\mu\text{m}$	CGO_2 $\mu\text{m}$
$R_s$	Initial ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	72	40	40	66	46
	Final ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	83	42	49	70	50
	Variation (%)	16	5	23	5	9
$R_{\text{pol}}$	Initial ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	0,4	0,1	0,3	0,3	0,3
	Final ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	1,9	0,2	0,5	0,4	0,4
	Variation (%)	375	100	67	33	33

Tableau V.1 : Evolution des résistances série et de polarisation pour chaque système, après 280 h.

La dégradation des propriétés électriques de l'électrode de LSCF pourrait être liée à la réactivité entre LSCF et YSZ, conduisant à la formation de phases isolantes à l'interface,  $\text{SrZrO}_3$  et  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . L'évolution temporelle de  $R_{\text{pol}}$  est proportionnelle à la racine carrée du temps (figure V.9), montrant qu'un processus de diffusion est impliqué dans la dégradation observée. Cet effet reste nettement inférieur pour les échantillons avec une couche barrière de CGO. La formation des phases isolantes modifie les chemins de conduction à l'interface LSCF/YSZ, ce qui a pour effet d'augmenter la constriction des lignes de courant entraînant

une augmentation de la résistance série. Une altération de la distribution volumique des lignes de courant dans LSCF conduit également à un blocage des sites actifs de l'électrode, et donc à une augmentation de la résistance de polarisation [Brant 2006]. Cette dégradation est moins importante avec l'introduction de la couche barrière de CGO.

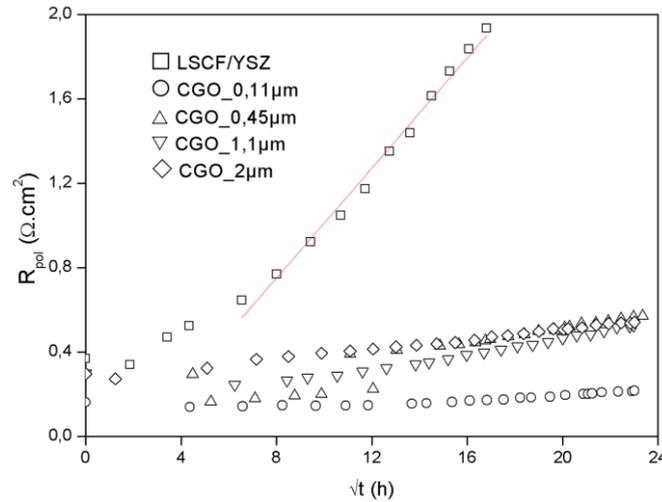


Figure V.9 : Evolution temporelle de la résistance de polarisation ( $R_{pol}$ ) pour chaque système en fonction de la racine carrée du temps.

### II.3. Etude détaillée de la résistance de polarisation

Dans un conducteur mixte (MIEC), la réduction de l'oxygène a lieu à la surface de l'électrode suivie du transport de l'ion oxyde dans le volume des grains [Prestat 2007] [Fleig 2006] [Peters 2008] [Adler 1996] [Adler 1996] [Adler 1996]. Dans la littérature, le mécanisme de réduction de l'oxygène au sein d'un conducteur mixte est encore débattu [Prestat 2007]. Cependant, quatre étapes élémentaires peuvent être attendues :

- diffusion de la phase gazeuse au sein de l'électrode poreuse ou de la couche de diffusion au-dessus de l'électrode, dans certain cas ;
- réduction de l'oxygène en ion oxyde,  $O^{2-}$  (réaction d'électrode) à l'interface électrode / gaz (adsorption et incorporation) ;
- diffusion de l'ion oxyde ainsi formé au sein de la cathode ;
- transfert de l'ion oxyde à l'interface électrode / électrolyte.

### II.3.1. Approche électrique

Tous les phénomènes sont décrits dans des gammes de fréquences spécifiques et il est possible d'identifier un processus à l'aide de sa fréquence de relaxation, mais également à l'aide de la capacité associée. Les diagrammes d'impédance pour une électrode LSCF sont généralement composés de deux ou trois contributions élémentaires, en fonction de la microstructure, de la composition et de la gamme de température [Ringuedé 2001] [Grunbaum 2006] [Marinha 2012]. L'approche électrique choisie ne prend pas en compte tous les phénomènes élémentaires, mais permet de rendre compte des résultats expérimentaux ainsi qu'une bonne reproductibilité des affinements. Le facteur de fiabilité  $\chi^2$  est compris entre  $10^{-5}$  et  $10^{-6}$ .

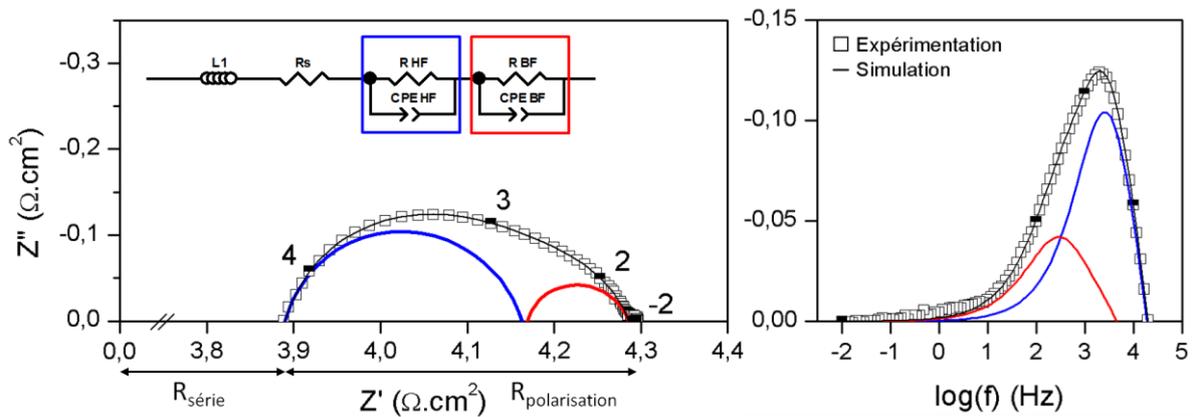


Figure V.10 : Exemple d'un diagramme d'impédance enregistré à 700 °C sous air à  $I_{DC} = 0$  A, du circuit électrique utilisé et de la signature des différentes contributions associées.

Dans cette étude, les diagrammes d'impédance ont été affinés à l'aide du circuit électrique donné sur la figure V.10. Ce circuit est composé d'une inductance, L1 et d'une résistance  $R_s$ , permettant de modéliser l'électrolyte et la contribution du montage. La réponse de l'électrode est modélisée par deux circuits (R//CPE) correspondant à deux phénomènes distincts, un à haute fréquence noté HF et un autre à basse fréquence noté BF (figure V.11).

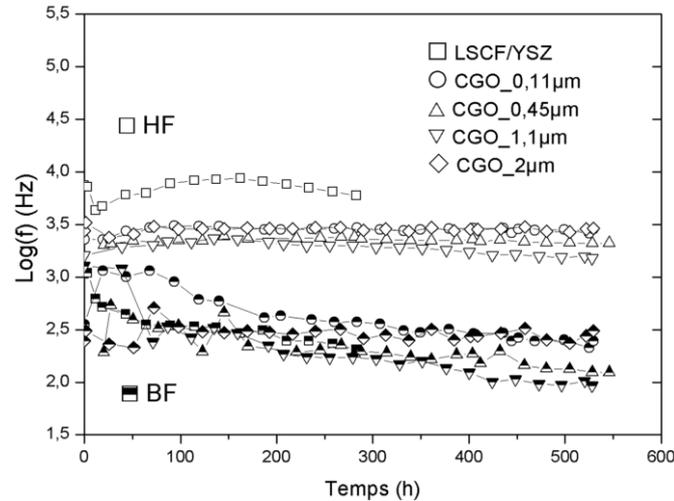


Figure V.11 : Evolution temporelle de la fréquence des deux contributions de la réponse de la cathode de LSCF des différents systèmes à 700 °C sous air.

### II.3.2. Phénomène haute fréquence HF

La figure V.12 présente l'évolution temporelle de la résistance haute fréquence,  $R_{HF}$ , et de la capacité associée,  $C_{HF}$ , pour chaque système à 700 °C, pour un vieillissement d'environ 530 h à  $I_{DC} = 0$  A. On constate que l'évolution de  $R_{HF}$  est plus importante pour le système LSCF/YSZ que pour les systèmes comprenant une couche barrière de CGO. Les évolutions temporelles de  $R_{HF}$  sont similaires à celle des résistances de polarisation. Pour le système LSCF/YSZ, la variation relative est de 1100 % après 280 h, passant de 0,15 à 1,8  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ . La capacité associée est plus faible que celle des autres systèmes sans couche de CGO. Après 280 h, la variation relative de  $R_{HF}$  est de 723 % et de 697 %, pour les échantillons avec une épaisseur de 0,11 et 0,45  $\mu\text{m}$ , respectivement, puis se stabilise aux alentours de 100 % pour les échantillons avec une couche de 1,1 et 2  $\mu\text{m}$ .

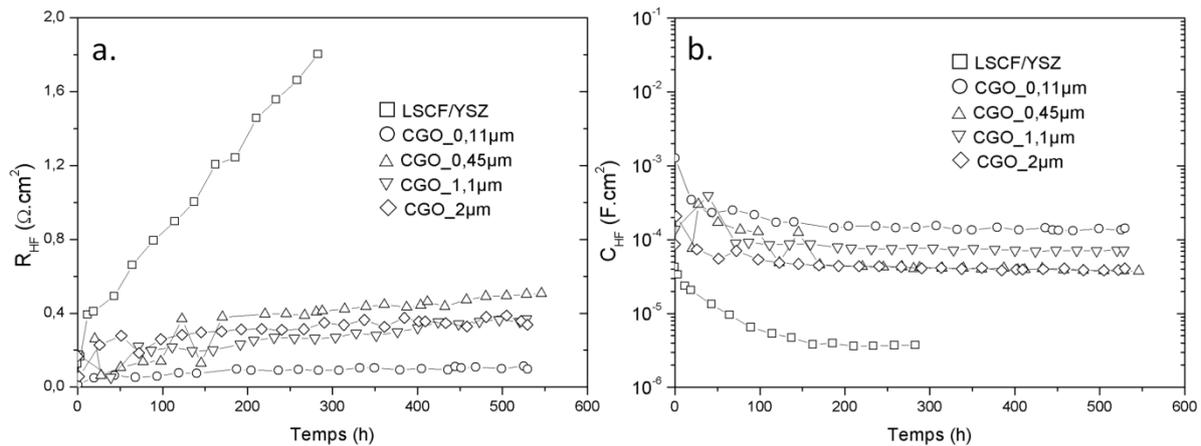


Figure V.12 : Evolution temporelle de la résistance haute fréquence (a) et de la capacité associée (b) à 700 °C sous air.

La capacité du phénomène haute fréquence est environ de  $10^{-4}$   $\text{F} \cdot \text{cm}^2$ . Cette valeur, en accord avec d'autres études [Baumann 2006] [Baumann 2007] [Marinha 2012], indique que le phénomène HF est caractéristique du transfert ionique à l'interface électrode / électrolyte [Murray 1998] [Jiang 2005] [Prestat 2007] [Liu 2008] [Xiong 2009]. L'évolution de  $R_{HF}$  est alors liée à une modification de l'interface électrolyte / électrode. Cette modification pourrait être due à la réactivité entre LSCF et YSZ. En effet, comme pour  $R_{pol}$ , l'évolution temporelle de la résistance haute fréquence est proportionnelle à la racine carrée du temps (figure V.13), montrant que la dégradation observée est liée à un processus de diffusion. L'évolution de  $R_{HF}$  est moins importante lors de l'introduction d'une couche barrière de CGO, indiquant donc la diminution de la dégradation de l'interface qui pourrait être liée à la diminution de cette réactivité.

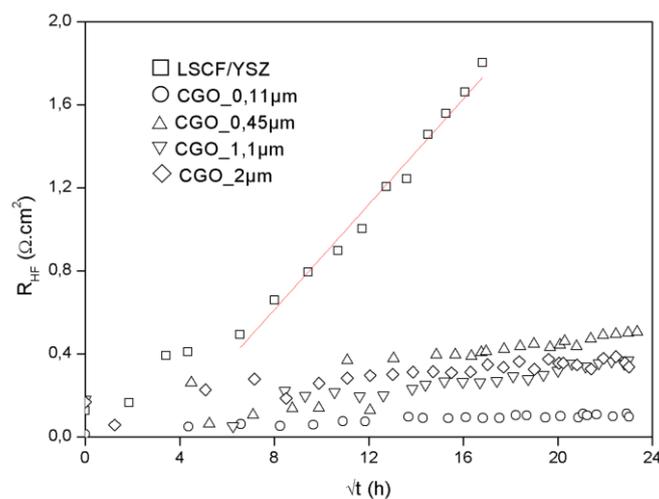


Figure V.13 : Evolution temporelle de la résistance haute fréquence pour chaque système en fonction de la racine carrée du temps.

### II.3.3. Phénomène basse fréquence BF

La figure V.14 présente l'évolution temporelle de la résistance basse fréquence,  $R_{BF}$ , et de la capacité associée,  $C_{BF}$ , pour chaque système à 700 °C, pour un vieillissement d'environ 530 h à  $I_{DC} = 0$  A. On constate que l'évolution de  $R_{BF}$ , quel que soit le système étudié, reste constante et faible, inférieure à  $0,2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . La capacité du phénomène basse fréquence est comprise entre  $10^{-2}$  et  $10^{-3} \text{ F} \cdot \text{cm}^2$ . La contribution basse fréquence pour la cathode LSCF implique l'échange d'oxygène à l'interface électrode / phase gazeuse [Ringuedé 2001] [Esquirol 2004] [Esquirol 2004-2] [Bouwmeester 2004] [Grunbaum 2006] [Bebelis 2007] [Baumann 2007] [Marinha 2012].

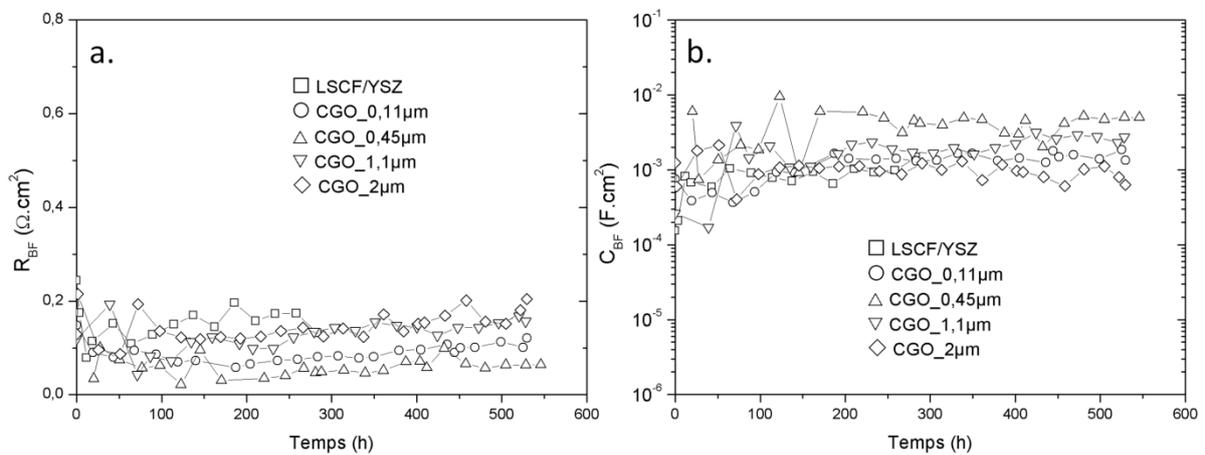


Figure V.14 : Evolution temporelle de la résistance basse fréquence (a) et de la capacité associée (b) à 700 °C sous air.

Le phénomène HF représente la contribution résistive la plus importante de l'impédance de l'électrode. La  $R_{HF}$  augmente et son évolution est similaire à celle de  $R_{pol}$ , alors que la  $R_{BF}$  reste constante. La dégradation de l'électrode de LSCF est alors principalement liée à la modification du transfert ionique de l'interface électrolyte / électrode et non à une modification en volume de l'électrode de LSCF. Cette modification interfaciale pourrait être liée à la réactivité entre LSCF et YSZ, conduisant à la formation de phases isolantes. Les phases isolantes ainsi formées doivent probablement inhiber le transfert des ions  $\text{O}^{2-}$  à l'interface, augmentant ainsi la résistance  $R_{HF}$  associée à ce transfert ionique. Une représentation de cet effet est donnée sur la figure V.15. La couche de CGO permettrait de diminuer cette dégradation par une limitation de la diffusion des ions responsables de cette réactivité ( $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{La}^{3+}$ ) vers l'interface avec YSZ.

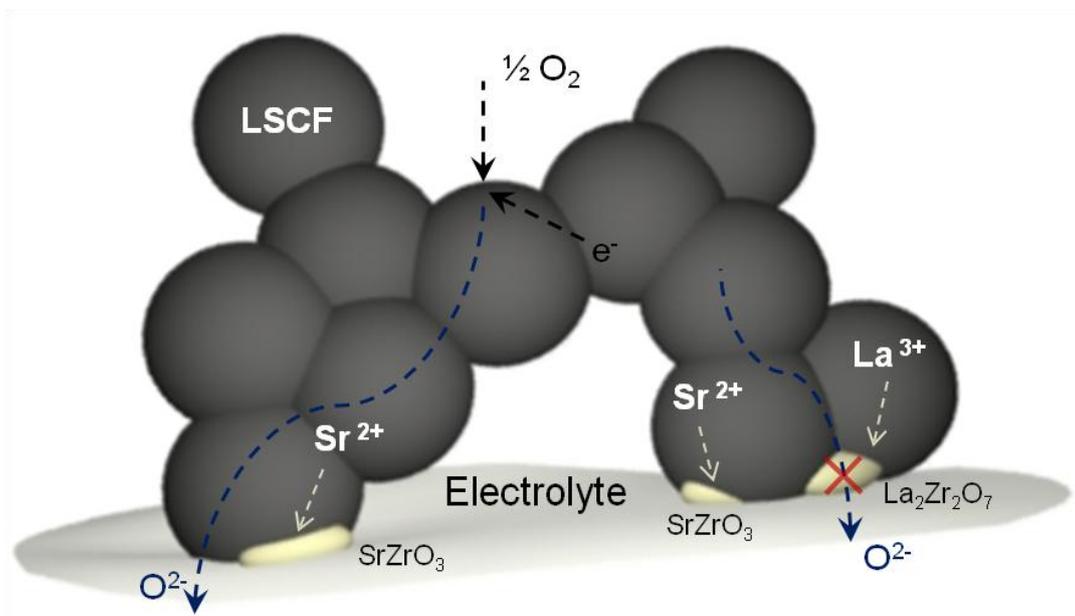


Figure V.15 : Représentation de l'effet de la modification de l'interface LSCF/YSZ.

#### II.4. Etude de l'interface CGO/YSZ

Pour les systèmes LSCF/CGO/YSZ, l'introduction de la couche de CGO permet de diminuer la valeur initiale de la résistance série. Une étude de l'évolution thermique de différents systèmes CGO/YSZ (YSZ, CGO\_0,45 $\mu$ m/YSZ et CGO\_2 $\mu$ m/YSZ) a été réalisée (figure V.16), pour vérifier si cet effet peut être attribué à l'assemblage CGO/YSZ. Dans ce cas, les électrodes (WE et CE) sont des électrodes de platine (figure V.4-b). L'évolution des valeurs de la résistance série des différents systèmes en fonction de l'électrode déposée est donnée dans le tableau V.2.

	Electrode/YSZ	Electrode/CGO_0,45 $\mu$ m/YSZ	Electrode/CGO_2 $\mu$ m/YSZ
Electrode de platine	41 ( $\Omega$ .cm)	40 ( $\Omega$ .cm)	46 ( $\Omega$ .cm)
Electrode de LSCF	72 ( $\Omega$ .cm)	40 ( $\Omega$ .cm)	46 ( $\Omega$ .cm)

Tableau V.2 : Valeurs de la résistance de l'électrolyte en fonction de l'électrode déposée à 700 °C.

On constate que l'évolution thermique de cette résistance est identique pour chaque assemblage. A haute température, on remarque plus facilement que la résistance série de l'électrolyte pour l'assemblage CGO\_0,45 $\mu$ m/YSZ est légèrement inférieure à celles de la référence YSZ et de l'assemblage CGO\_2 $\mu$ m/YSZ. Par contre, l'assemblage CGO\_2 $\mu$ m/YSZ présente une résistance série plus élevée que celle de l'assemblage CGO\_0,45 $\mu$ m/YSZ, qui est également observée pour le système LSCF/CGO/YSZ. On observe les mêmes variations quelle que soit la WE utilisée, platine ou LSCF, pour les échantillons comportant une couche de CGO. Cependant, la résistance de l'électrolyte YSZ, dont la valeur est comparable à celles obtenues avec la présence de la couche de CGO, est nettement inférieure pour le système avec une électrode de platine que celle avec une électrode de LSCF. On peut conclure que l'introduction de la couche barrière de CGO dans le système LSCF/CGO/YSZ, permet de diminuer la constriction des lignes de courant, et ainsi améliorer le collectage du courant ionique entre l'électrode LSCF et YSZ.

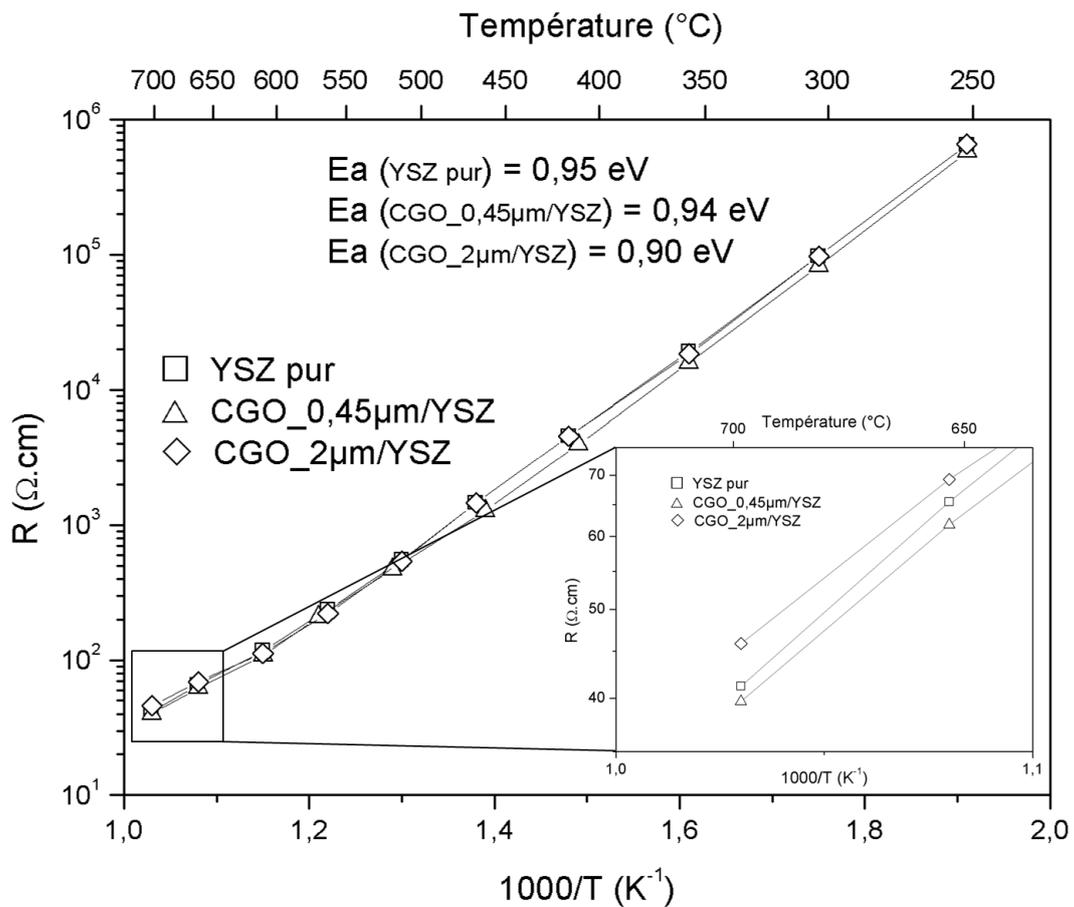


Figure V.16 : Evolution thermique de la résistance de l'électrolyte pour différents assemblages CGO/YSZ sous air à

$I_{DC} = 0$  A.

---

En conclusion, les diagrammes d'impédance complexe montrent que l'épaisseur de la couche barrière de CGO influence les propriétés électriques des différents systèmes. Tout d'abord, l'introduction de la couche de CGO permet d'améliorer le transfert ionique entre LSCF et YSZ. La valeur minimale de la résistance série ( $R_s$ ) est obtenue pour une couche de 0,11  $\mu\text{m}$  et 0,45  $\mu\text{m}$  d'épaisseur de CGO. La dégradation des propriétés électriques de l'électrode ( $R_{\text{pol}}$ ) de LSCF est due à une modification du transfert ionique à l'interface LSCF/YSZ. La couche de CGO permet de diminuer cette modification, la variation relative de cette résistance passant de 375 %, pour le système LSCF/YSZ, à 33 % pour le système avec une couche de CGO d'épaisseur supérieure à 1,1  $\mu\text{m}$ . On constate que plus l'épaisseur de cette couche augmente, plus la dégradation diminue.

### III. Caractérisations physico-chimiques

La substitution partielle de  $\text{La}^{3+}$  par  $\text{Sr}^{2+}$  conduit à la formation de Co et Fe tétravalent. La forme tétravalente est moins stable à haute température que la forme trivalente. Cela conduit à l'exsolution des atomes de Sr qui diffusent ensuite vers l'interface avec YSZ, et réagissent ensuite avec  $\text{ZrO}_2$  pour former  $\text{SrZrO}_3$ . Cette réactivité entraîne la déstabilisation du site A de la pérovskite (La) conduisant à la formation de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  et par la suite la décomposition totale de LSCF résultant de la formation de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  [Tu 1999] [Kostoglouidis 2000] [Sase 2005].

#### III.1. Etude par diffraction des rayons X

La figure V.17 présente les diffractogrammes des rayons X des différents systèmes LSCF/CGO/YSZ enregistrés après les mesures d'impédance réalisées à l'abandon. Il faut rappeler que pour le système LSCF/YSZ, le diffractogramme X a été enregistré après un vieillissement de 280 h, alors que les autres systèmes l'ont été après 530 h. Quel que soit le système, on ne note pas la présence de la phase cristalline  $\text{SrZrO}_3$  liée à la réactivité entre LSCF et YSZ. Pour indication, l'emplacement des raies de la phase  $\text{SrZrO}_3$  est représenté sur la figure V.17. Les mesures d'impédance complexe indiquent pour le système LSCF/YSZ, une importante dégradation de cette interface qui pourrait être due à la formation de cette phase isolante. La diffraction des rayons X n'est pas la méthode la plus adaptée pour sonder précisément la réactivité aux interfaces, dans la mesure d'un faible seuil de détection.

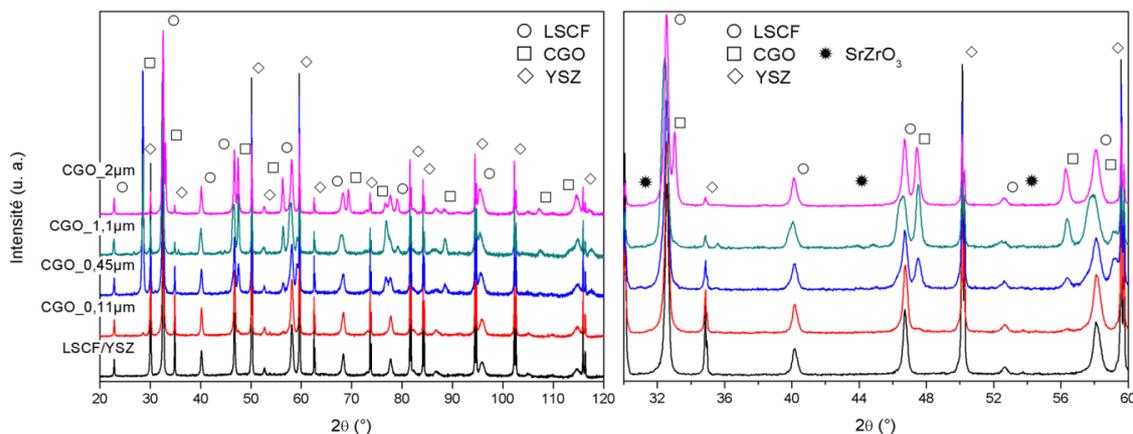


Figure V.17 : Diffractogrammes des rayons X des différents systèmes LSCF/CGO/YSZ après les mesures d'impédance.

### III.2. Etude par microanalyse X

L'analyse par spectroscopie en énergie dispersive des rayons X (EDS), réalisée sur une section transversale, est une technique permettant l'analyse de la réactivité aux interfaces. Néanmoins, la poire d'interaction reste trop importante pour réaliser une analyse fine des interfaces. La résolution latérale est nettement supérieure à la taille de sonde du MEB, c'est à dire du faisceau d'électrons impactant la surface. La résolution latérale est d'environ  $1\ \mu\text{m}$ . La poire d'interaction est le volume duquel provient l'information issue des rayons X au sein du matériau analysé (figure V.18). Pour diminuer cette poire d'interaction, il est nécessaire de réduire l'épaisseur de l'échantillon. Dans ce cas, la résolution latérale est liée à la taille de sonde, qui varie en fonction de la tension. La taille de sonde peut être comprise entre 10 et 30 nm à 20 kV. Des lames minces ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage équipé d'un canon à ions (MEB-FIB), permettant l'érosion de l'échantillon. Cette technique est couramment utilisée pour la réalisation d'échantillon pour la microscopie électronique à transmission. Les lames minces ont été prélevées au voisinage du centre de la couche cathodique de LSCF.

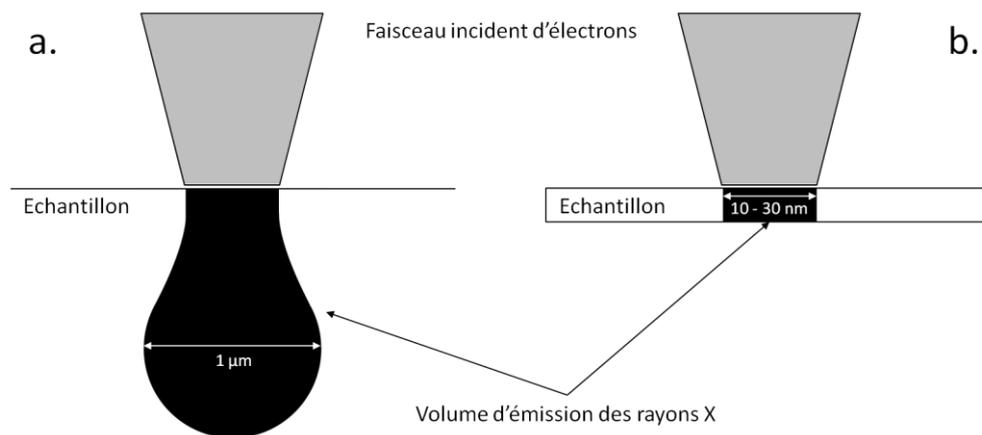


Figure V.18 : Représentation du volume d'émission des rayons X pour un matériau massif (a) et pour une lame mince (b).

### III.2.1. Système LSCF/YSZ

Le profil de concentration réalisé sur le système LSCF/YSZ après les mesures d'impédance (figure V.19), montre une augmentation de la concentration en Sr à l'interface avec YSZ par rapport au volume de la couche de LSCF. Cette ségrégation de Sr conduit à la formation d'une couche intermédiaire homogène et continue entre LSCF et YSZ, d'environ 100 nm d'épaisseur.

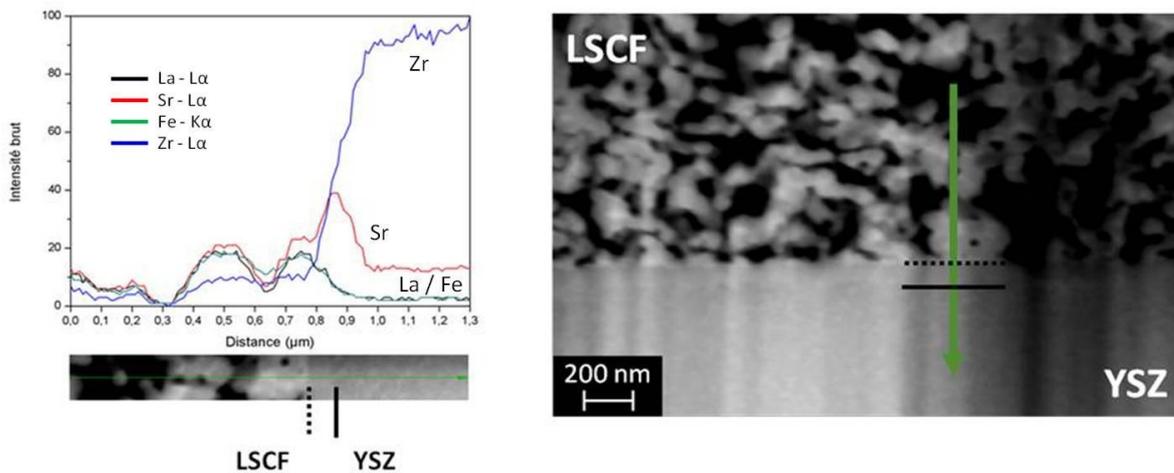


Figure V.19 : Profil de concentration réalisé par EDS sur une lame mince du système LSCF/YSZ après les mesures d'impédance complexe, 280 h à 700 °C.

La figure V.20 présente les pointés d'analyses EDS réalisés dans la couche cathodique de LSCF, dans cette couche intermédiaire et dans le substrat de YSZ. La présence du cuivre et de l'aluminium est liée à la grille support de la lame mince et au porte-échantillon, respectivement. La présence du platine est due à la couche de protection déposée lors de l'extraction de la lame mince. Dans la couche de LSCF, le rapport entre l'intensité du lanthane et du strontium (La/Sr) est de 0,6. Dans la couche intermédiaire, on note la présence des éléments constitutifs de LSCF et de YSZ. Le rapport entre La et Sr est quant à lui de 0,1 dans cette couche intermédiaire, indiquant une augmentation de la quantité de Sr par rapport à la couche de LSCF. Cette couche est donc constituée d'un mélange des deux matériaux avec une quantité plus importante de Sr.

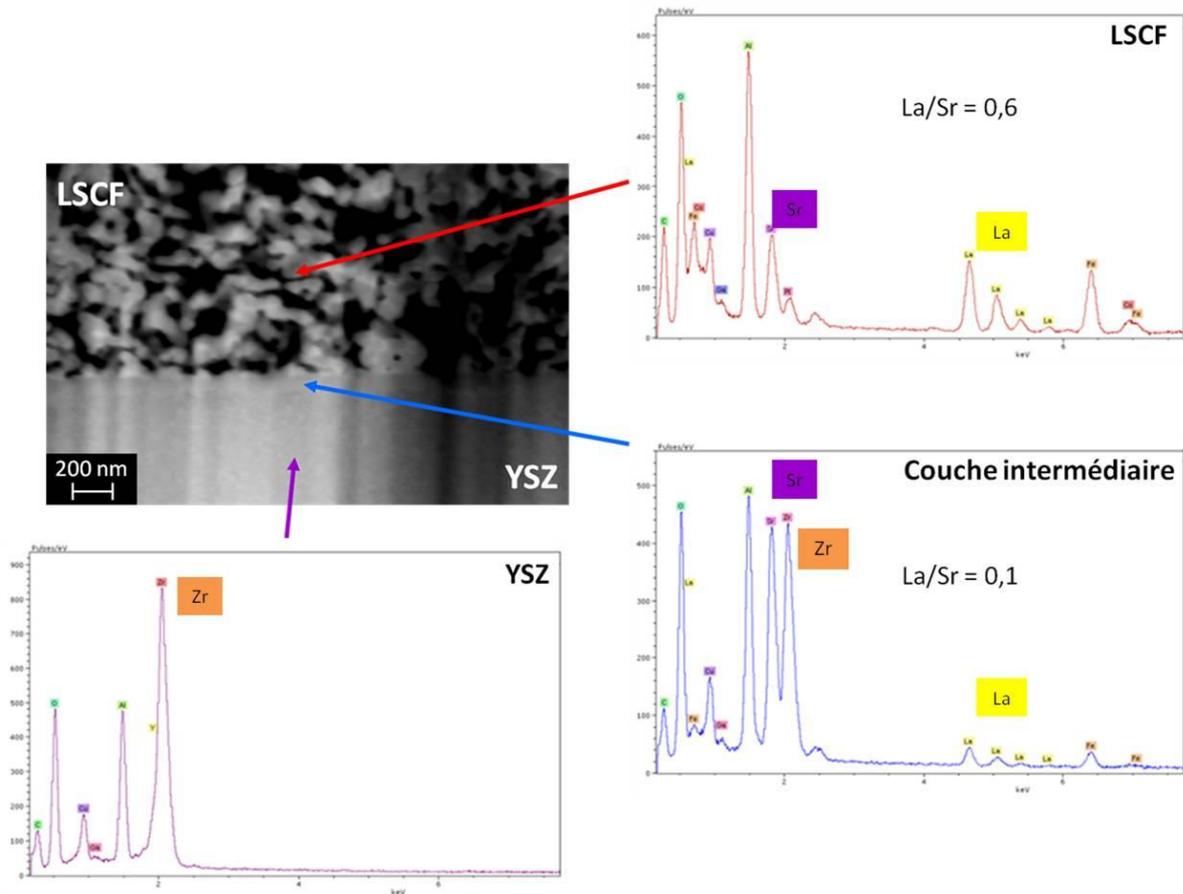


Figure V.20 : Pointé d'analyse EDS des différentes couches dans le système LSCF/YSZ après les mesures d'impédance complexe, 280 h à 700 °C.

### III.2.2. Système LSCF/CGO<sub>0,11</sub>μm/YSZ

Le profil de concentration réalisé sur le système LSCF/CGO<sub>0,11</sub>μm/YSZ après les mesures d'impédance (figure V.21), montre une succession bien définie des différentes couches. On ne note pas une évolution de l'intensité de La ou de Sr aux différentes interfaces, LSCF/CGO et CGO/YSZ. Ces éléments ne sont pas présents au sein de la couche de CGO. On remarque la présence de zones plus sombres au sein de la couche de CGO. Les différentes analyses ne montrent pas une différence de composition par rapport à la couche. Ces zones semblent être des porosités, qui pourraient être des porosités de Kirkendall [Tsoga 2000], caractéristiques de la réactivité entre CGO et YSZ. Cependant, l'augmentation de l'intensité de Ce au niveau de l'interface CGO/YSZ n'a pas pu être mise en évidence.

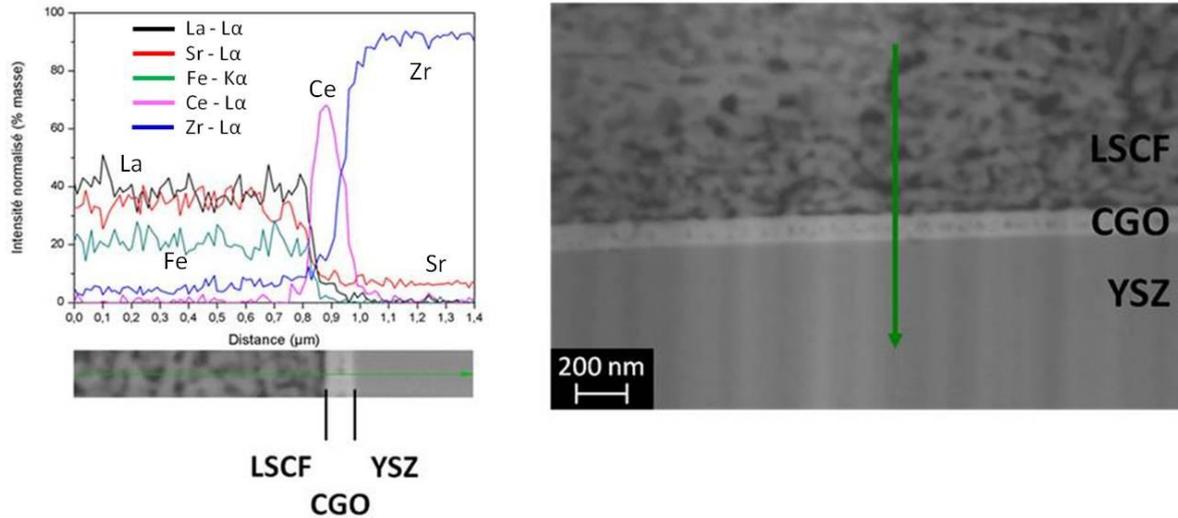


Figure V.21 : Profil de concentration réalisé par EDS sur une lame mince du système LSCF/CGO\_0,11µm/YSZ après les mesures d'impédance complexe, 530 h à 700 °C.

### III.2.3. Système LSCF/CGO\_1,1µm/YSZ

La figure V.22 présente le profil de concentration réalisé par EDS sur le système LSCF/CGO\_1,1µm/YSZ, après les mesures d'impédance. Comme pour le système LSCF/CGO\_0,11µm/YSZ, le profil n'indique pas une augmentation significative de l'intensité d'un des éléments constitutifs de la cathode au niveau de l'interface LSCF/CGO et surtout de l'interface CGO/YSZ. Les éléments de la cathode ne sont pas détectés au sein de la couche de CGO.

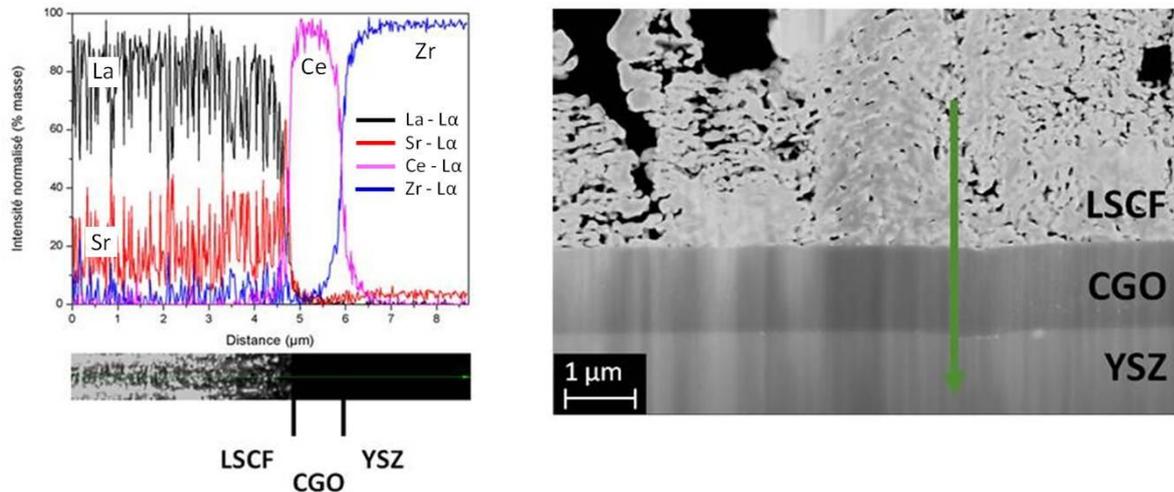


Figure V.22 : Profil de concentration réalisé par EDS sur une lame mince du système LSCF/CGO<sub>1,1</sub>μm/YSZ après les mesures d'impédance complexe, 530 h à 700 °C.

En conclusion, les analyses EDS sur l'échantillon LSCF/YSZ montrent une ségrégation du Sr au niveau de l'interface. Pour les deux autres systèmes LSCF/CGO<sub>0,11</sub>μm/YSZ et LSCF/CGO<sub>1,1</sub>μm/YSZ, aucune diffusion des éléments de la cathode n'est observée au niveau des interfaces LSCF/CGO et CGO/YSZ, ni au sein de la couche de CGO. Au sein de la couche de CGO de 0,11 μm, on constate la présence de zones sombres qui semblent être des porosités. Pour vérifier cela, des analyses par diffraction électronique au sein d'un microscope électronique à transmission doivent être réalisées.

---

## Conclusion

Une couche cathodique de LSCF, poreuse, homogène, et de structure colonnaire, d'une épaisseur de 4  $\mu\text{m}$ , a été élaborée par ESD, après un traitement thermique à 900 °C pendant 2 h sous air.

Les mesures par spectroscopie d'impédance complexe, réalisées en fonction de l'épaisseur de la couche barrière de CGO dans le système LSCF/CGO/YSZ, montrent que l'épaisseur influence les propriétés électriques des différents systèmes. La variation de la résistance série du système a montré que l'introduction de cette couche permet de diminuer la valeur initiale de cette résistance. Cet effet est dû à une amélioration du collectage du courant ionique entre LSCF et YSZ. La valeur minimale est obtenue pour une couche de CGO d'épaisseur inférieure à 0,45  $\mu\text{m}$ . L'évolution de la résistance de polarisation de l'électrode de LSCF est liée à une augmentation de la résistance de la contribution haute fréquence. Cette contribution est caractéristique du transfert ionique à l'interface électrolyte / électrode. La dégradation des propriétés électriques de l'électrode est provoquée par une modification de l'interface LSCF/YSZ. La couche de CGO permet de diminuer cette modification. On constate que plus l'épaisseur de cette couche augmente, plus la dégradation diminue, passant de 375 %, pour le système LSCF/YSZ, pour atteindre un minimum de 33 % pour une couche de CGO d'épaisseur supérieure à 1,1  $\mu\text{m}$ .

Les analyses par EDS ont été réalisées sur des lames minces pour diminuer la poire d'interaction et ainsi augmenter la résolution latérale. Les analyses réalisées sur le système LSCF/YSZ ont montré que la dégradation importante des propriétés électriques est due à la ségrégation de Sr au niveau de l'interface LSCF/YSZ. On ne constate plus cette ségrégation lorsque la couche barrière de CGO est introduite entre LSCF et YSZ. Aucune modification physico-chimique n'est observée aux interfaces LSCF/CGO et CGO/YSZ.

---

## Références

- [Adler 1996] S.B. Adler, J.A. Lane, B.C.H. Steele, *Journal of the Electrochemical Society*, **143** (1996), 3554-3564.
- [Adler 1997] S.B. Adler, J.A. Lane, B.C.H. Steele, *Journal of the Electrochemical Society*, **144** (1997), 1881-1884.
- [Adler 1998] S.B. Adler, *Solid State Ionics*, **111** (1998), 125-134.
- [Baumann 2006] F.S. Baumann, J. Fleig, H.U. Habermeier, J. Maier, *Solid State Ionics*, **177** (2006), 1071-1081.
- [Baumann 2007] F.S. Baumann, J. Fleig, G. Cristiani, B. Stuhlhofer, H.U. Habermeier, J. Maier, *Journal of the Electrochemical Society*, **154** (2007), B931-B941.
- [Bebelis 2007] S. Bebelis, N. Kotsionopoulos, A. Mai, F. Tietz, *Journal of Applied Electrochemistry*, **37** (2007), 15-20.
- [Bouwmeester 2004] H.J.M. Bouwmeester, H. Kruidhof, A.J. Burggraaf, *Solid State Ionics*, **72** (1994), 185-194.
- [Brant 2006] M.C. Brant, T. Matencio, L. Dessemond, R.Z. Domingues, *Solid State Ionics*, **177** (2006), 915-921.
- [Deseure 2003] J. Deseure, Modélisation de cathodes de piles à combustible à oxyde électrolyte solide (SOFC), Thèse, Grenoble INP, (2003).
- [Esquirol 2004] A. Esquirol, N.P. Brandon, J.A. Kilner, M. Mogensen, *Journal of the Electrochemical Society*, **151** (2004), A1847-A1855.
- [Esquirol 2004-2] A. Esquirol, J. Kilner, N. Brandon, *Solid State Ionics*, **175** (2004), 63-67.
- [Fleig 2006] J. Fleig, F.S. Baumann, V. Brichzin, H.R. Kim, J. Jamnik, G. Cristiani, H.U. Habermeier, J. Maier, *Fuel Cells*, **6** (2006), 284-292.
- [Grunbaum 2006] N. Grunbaum, L. Dessemond, J. Fouletier, F. Prado, A. Caneiro, *Solid State Ionics*, **177** (2006), 907-913.
- [Hsieh 1996] G. Hsieh, S.J. Ford, T.O. Mason, L.R. Pederson, *Solid State Ionics*, **91** (1996), 191-201.
- [Hsieh 1996-2] G. Hsieh, T.O. Mason, L.R. Pederson, *Solid State Ionics*, **91** (1996) 203-212.

- 
- [Hsieh 1997] G. Hsieh, T.O. Mason, E.J. Garboczi, L.R. Pederson, *Solid State Ionics*, **96** (1997), 153-172.
- [Jiang 2001] Y. Jiang, A.V. Virkar, F. Zhao, *Journal of the Electrochemical Society*, **148** (2001), A1091-A1099.
- [Jiang 2005] S.P. Jiang, W. Wang, Y.D. Zhen, *Journal of Power Sources*, **147** (2005), 1-7.
- [Kato 2000] T. Kato, A. Momma, Y. Kaga, S. Nagata, Y. Kasuga, M. Kitase, *Solid State Ionics*, **132** (2000) 287-295.
- [Kostogloudis 2000] G.C. Kostogloudis, G. Tsiniarakis, C. Ftikos, *Solid State Ionics*, **135** (2000), 529-535.
- [Liu 2008] S.M. Liu, J.P. Suo, J.Z. Xiao, *International Journal of Hydrogen Energy*, **33** (2008), 6322-6326.
- [Marinha 2009] D. Marinha, C. Rossignol, E. Djurado, *Journal of Solid State Chemistry*, **182** (2009), 1742-1748.
- [Marinha 2012] D. Marinha, L. Dessemond, E. Djurado, *Journal of Power Sources*, **197** (2012), 80-87.
- [Martínez-Amesti 2008] A. Martínez-Amesti, A. Larrañaga, L.M. Rodríguez-Martínez, A.T. Aguayo, J.L. Pizarro, M.L. Nó, A. Laresgoiti, M.I. Arriortua, *Journal of Power Sources*, **185** (2008), 401-410.
- [Murray 1998] E.P. Murray, T. Tsai, S.A. Barnett, *Solid State Ionics*, **110** (1998), 235-243.
- [Nagata 1994] M. Nagata, Y. Itoh, H. Iwahara, *Solid State Ionics*, **67** (1994), 215-224.
- [Peña-Martínez 2010] J. Peña-Martínez, D. Marrero-López, C. Sánchez-Bautista, A.J. Dos Santos-García, J.C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vazquez, P. Núñez, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, **49** (2010), 15-22.
- [Peters 2008] C. Peters, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Journal of the Electrochemical Society*, **155** (2008), B730-B737.
- [Prestat 2007] M. Prestat, A. Infortuna, S. Korrodi, S. Rey-Mermet, P. Mural, L.J. Gauckler, *Journal of Electroceramics*, **18** (2007), 111-120.
- [Ringuedé 2001] A. Ringuedé, J. Fouletier, *Solid State Ionics*, **139** (2001), 167-177.
- [Sase 2005] M. Sase, D. Ueno, K. Yashiro, A. Kaimai, T. Kawada, J. Mizusaki, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **66** (2005), 343-348.

---

[Tsoga 2000] A. Tsoga, A. Gupta, A. Naoumidis, P. Nikolopoulos, *Acta Materialia*, **48** (2000), 4709-4714.

[Tu 1999] H.Y. Tu, Y. Takeda, N. Imanishi, O. Yamamoto, *Solid State Ionics*, **117** (1999), 277-281.

[Xiong 2009] H. Xiong, B.K. Lai, A.C. Johnson, S. Ramanathan, *Journal of Power Sources*, **193** (2009), 589-592.

[Yang 2008] M. Yang, A. Yan, M. Zhang, Z. Hou, Y. Dong, M. Cheng, *Journal of Power Sources*, **175** (2008), 345-352.

[Yokokawa 2008] H. Yokokawa, H. Tu, B. Iwanschitz, A. Mai, *Journal of Power Sources*, **182** (2008), 400-412.



# **Conclusion générale**



L'objectif principal de cette thèse a été d'étudier le vieillissement d'un cœur de pile à combustible à oxyde solide. Ce travail a permis d'étudier l'influence de l'introduction d'une couche barrière entre la cathode et l'électrolyte sur les propriétés électriques ainsi que sur la stabilité temporelle de ce système. Les matériaux utilisés pour la réalisation du cœur de pile ont été :

- YSZ ((YSZ)<sub>0,92</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0,08</sub>) pour l'électrolyte ;
- LSCF (La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Co<sub>0,2</sub>Fe<sub>0,8</sub>O<sub>3-δ</sub>) pour le matériau de cathode ;
- CGO (Ce<sub>0,9</sub>Gd<sub>0,1</sub>O<sub>2-δ</sub>) pour la couche barrière entre l'électrolyte et la cathode.

Dans un premier temps, une étude préalable de la réactivité de l'interface CGO/YSZ a été réalisée d'un point de vue physico-chimique et électrochimique. L'objectif a été de déterminer l'effet de la réactivité entre CGO et YSZ sur les propriétés électriques de l'assemblage.

Les couches denses de CGO de 85 nm d'épaisseur ont été déposées avec succès par atomisation électrostatique. La température de cristallisation des couches obtenues a été fixée à 800 °C pendant 2 h sous air. La caractérisation physico-chimique des assemblages a été effectuée par diffraction des rayons X, par ToF-SIMS et par spectroscopie Raman. Cette étude a montré qu'au-dessous de 1100 °C pendant 2 h sous air, aucune réactivité n'a été détectée entre la couche de CGO et le substrat de YSZ. En revanche, la formation d'une solution solide (YSZ)<sub>1-x</sub>(CGO)<sub>x</sub> à partir de 1300 °C sous air, par diffusion des éléments constitutifs de CGO au sein du substrat de YSZ. Après un recuit à 1500 °C pendant 10 h sous air, cette solution solide est homogène et a été détectée sur une épaisseur d'au moins de 6 μm. Une analyse quantitative par diffraction des rayons X, à l'aide de la loi de Vegard, a permis de déterminer sa composition, étant de (YSZ)<sub>0,98</sub>(CGO)<sub>0,02</sub>.

Les propriétés électriques des différents assemblages CGO/YSZ ont été déterminées par spectroscopie d'impédance complexe, de 250 à 700 °C sous air à l'abandon. Les spectres d'impédance complexe ont été enregistrés en configuration à 2 électrodes. Les résultats ne montrent aucune influence significative lors de l'introduction de la couche barrière de CGO sur l'assemblage CGO/YSZ par rapport à un substrat de YSZ seul. La formation de la solution

---

solide entre CGO et YSZ n'entraîne pas de diminution de la conductivité de l'assemblage. Dans la configuration symétrique utilisée, la contribution de la couche barrière de CGO n'a pas pu être séparée de la réponse de YSZ, dans l'assemblage CGO/YSZ. Ceci est probablement dû à la grande différence d'épaisseur entre la couche de CGO et celle du substrat de YSZ, qui est respectivement de 85 nm et de 1 mm.

Afin d'éviter la dégradation de cette couche barrière de CGO lors de la fabrication des monocellules, les températures des processus de fabrication ne doivent donc pas dépasser 1100 °C sous air.

La technique utilisée pour la réalisation des différentes couches barrière de CGO a été la pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive, de 0,11 0,45 1,1 et 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Les films présentent une morphologie plutôt dense et homogène, mais on note la présence de fissures. La température de cristallisation des couches a été fixée à 500 °C pendant 2 h sous air. L'atomisation électrostatique a été utilisée pour le dépôt des couches cathodiques de LSCF. Les films cathodiques présentent une morphologie poreuse, homogène, et de structure colonnaire, d'une épaisseur de 4  $\mu\text{m}$ . Cette microstructure colonnaire est caractérisée par une nanoporosité au sein des colonnes et d'une microporosité entre les colonnes. Ceci doit permettre une bonne diffusion des gaz au sein de la cathode augmentant ainsi la surface active de l'électrode. La température de cristallisation des couches obtenues a été fixée à 900 °C pendant 2 h sous air.

Enfin, une étude du vieillissement a été entreprise sur différents systèmes LSCF/CGO/YSZ. Cette étude avait pour objectif de déterminer l'effet de l'épaisseur de la couche barrière sur les propriétés électriques et sur la stabilité dans le système LSCF/CGO/YSZ.

Les mesures par spectroscopie d'impédance complexe, ont été enregistrées en utilisant une configuration à 3 électrodes, à 700 °C sous air à l'abandon, pour déterminer la résistance de polarisation ( $R_{\text{pol}}$ ) de l'électrode de LSCF. Les mesures à 2 électrodes ont été utilisées pour déterminer la résistance série ( $R_s$ ) du système.

Les résultats ont montré que l'épaisseur est un facteur influençant les propriétés électriques des différents systèmes LSCF/CGO/YSZ. La variation de la résistance série du système a montré que l'introduction de cette couche permet de diminuer la valeur initiale de cette résistance. Cet effet doit être dû à une amélioration du transfert ionique entre LSCF et YSZ. La valeur minimale est obtenue pour une couche de 0,11  $\mu\text{m}$  et 0,45  $\mu\text{m}$  d'épaisseur de CGO.

Les diagrammes d'impédance pour l'électrode de LSCF ont été décomposés en deux contributions élémentaires distinctes, qui ont été identifiées en fonction de la fréquence du signal de mesure et de la capacité associée :

- un arc à haute fréquence (HF) a été attribué au transfert ionique de l'interface électrode / électrolyte ;
- un arc à basse fréquence (BF) a été attribué à la diffusion de l'oxygène dans le volume de l'électrode et à la réduction de l'oxygène à l'interface électrode / phase gazeuse.

La variation de la résistance de polarisation de l'électrode de LSCF a été observée comme étant liée à une augmentation de la résistance de la contribution haute fréquence. La dégradation des propriétés électriques de l'électrode est donc due à une modification de l'interface LSCF/YSZ. Cette modification pourrait être expliquée par la réactivité entre LSCF et YSZ qui conduit à la formation des phases isolantes  $\text{SrZrO}_3$  et  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . L'introduction de la couche barrière de CGO a permis de diminuer la dégradation de cette interface. En effet, la variation relative de la résistance de polarisation est passée de 375 %, pour le système LSCF/YSZ, à un minimum de 33 % lors de l'intercalation d'une couche de CGO d'épaisseur supérieure à 1,1  $\mu\text{m}$ , après 280 h. On constate également que plus l'épaisseur de cette couche barrière augmente, plus la dégradation diminue. Cependant, la résistance série du système augmente légèrement pour une épaisseur supérieure de 0,45  $\mu\text{m}$ .

Pour vérifier cette hypothèse, des analyses par microanalyses X ont été réalisées sur des lames minces afin de réduire la poire d'interaction et ainsi augmenter la résolution latérale. Les analyses réalisées sur le système LSCF/YSZ ont montré que la dégradation importante des propriétés électriques est due à la ségrégation de Sr au niveau de l'interface LSCF/YSZ. On ne constate plus cette ségrégation lorsque la couche barrière de CGO est introduite entre LSCF et YSZ. Aucune modification physico-chimique n'est observée à

l'interface LSCF/CGO, ni à l'interface CGO/YSZ. L'introduction de la couche de CGO permet donc de diminuer la dégradation des propriétés électriques de l'électrode de LSCF par le blocage de la diffusion des éléments constitutifs de ce matériau.

La principale perspective à cette thèse est de confirmer ou non l'effet bénéfique de la couche barrière de CGO en condition réelle de fonctionnement d'une pile à combustible. Dans un premier temps, par la réalisation des mesures d'impédance sous polarisation sous air et non plus à l'abandon et ensuite par l'intégration de cette couche dans une monocellule pour un test en pile complète. Une autre perspective est la réalisation d'une couche de CGO dense et surtout non fissurée pour confirmer l'effet bénéfique de cette couche pour une durée minimum de 2 000 h. Il serait intéressant d'étudier finement le mécanisme de diffusion du Sr et de l'effet de la couche barrière de CGO, par des techniques de fluorescence, à l'aide d'un rayonnement synchrotron (EXAFS, RelfEXAFS).



## Interfaces et durabilité d'un cœur de pile à combustible à oxyde solide fonctionnant à température intermédiaire

Une des solutions envisagée pour éviter la réactivité entre la cathode de LSCF et l'électrolyte de YSZ est l'intercalation d'une couche barrière de CGO. Une étude de la réactivité interfaciale par DRX et ToF-SIMS entre CGO, déposée par atomisation électrostatique, et YSZ a montré qu'un traitement thermique au-dessus de 1100 °C sous air induit une détérioration de la couche de CGO par la formation d'une solution solide. Le vieillissement du système LSCF/CGO/YSZ a été étudié en fonction de l'épaisseur de la couche de CGO de 0,11 à 2 µm, par spectroscopie d'impédance complexe, à 700 °C sous air à l'abandon. Les mesures ont montré que l'épaisseur de cette couche est un facteur influençant les propriétés électriques des différents systèmes. L'introduction d'une couche mince de CGO, déposée par pulvérisation cathodique, a conduit à une diminution de la résistance série du système ainsi qu'une diminution de la dégradation de l'électrode LSCF. La dégradation de l'électrode de LSCF est liée à la ségrégation du Sr au niveau de l'interface LSCF/YSZ.

### Mots-clés

Pile à combustible à oxyde solide ; SOFC ; LSCF ; CGO ; YSZ ; Couche barrière ; Vieillessement ; Réaction interfaciale ; Spectroscopie d'Impédance Complexe

---

## Interfaces and durability of a solid oxide fuel cell half-cell operating at intermediate temperature

One of the considered solutions to avoid the reactivity between LSCF cathode and YSZ electrolyte is the intercalation of a CGO buffer layer. A study of the interfacial reactivity by XRD and by ToF-SIMS between CGO, by ESD, and YSZ has shown that a heat treatment above 1100 °C in air leads to the chemical degradation of the CGO layer leads to the formation of a solid solution. An ageing investigation of LSCF/CGO/YSZ half-cell was performed for different CGO layer thicknesses coated by DC magnetron sputtering from 0.11 to 2 µm, by electrochemical impedance spectroscopy at 700 °C in air at OCV. EIS measurements have shown that the thickness of this coating has a strong effect on the electrical properties of these systems. The introduction of a thin CGO buffer layer has led to the decrease of the initial value of the series resistance and to the reduction of the LSCF electrode degradation. This degradation electrode is due to the diffusion of Sr at the LSCF/YSZ interface as shown by microanalyses X.

### Keywords

Solid Oxide Fuel Cell ; SOFC ; LSCF ; CGO ; YSZ ; Buffer layer ; Interfacial reaction ; Ageing ; Electrochemical Impedance Spectroscopy