



**HAL**  
open science

# Elaboration et test d'une pile à combustible IT-SOFC à support métallique poreux par l'intermédiaire de techniques de dépôt en voie sèche : projection thermique et pulvérisation cathodique magnétron

Jérémie Fondard

## ► To cite this version:

Jérémie Fondard. Elaboration et test d'une pile à combustible IT-SOFC à support métallique poreux par l'intermédiaire de techniques de dépôt en voie sèche : projection thermique et pulvérisation cathodique magnétron. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2015. Français. NNT : 2015BELF0254 . tel-01499590

**HAL Id: tel-01499590**

**<https://theses.hal.science/tel-01499590>**

Submitted on 31 Mar 2017

**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.

# SPIM

## Thèse de Doctorat



école doctorale sciences pour l'ingénieur et microtechniques  
UNIVERSITÉ DE TECHNOLOGIE BELFORT-MONTBÉLIARD

# **Elaboration et test d'une pile à combustible IT-SOFC à support métallique poreux par l'intermédiaire de techniques de dépôt en voie sèche : projection thermique et pulvérisation cathodique magnétron**

■ Jérémie FONDARD



Ecole Doctorale Sciences pour l'Ingénieur et Microtechniques (SPIM)  
Université de Technologie de Belfort-Montbéliard (UTBM)

## THESE

Présentée pour obtenir le grade de  
Docteur de l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard en Sciences pour l'Ingénieur  
Par

**Jérémie FONDARD**

Elaboration et test d'une pile à combustible IT-SOFC à support  
métallique poreux par l'intermédiaire de techniques de dépôt en voie  
sèche : projection thermique et pulvérisation cathodique magnétron

Soutenance le 16 janvier 2015 devant le jury composé de :

### **Rapporteurs :**

**François GITZHOFER**, Professeur, Université de Sherbrooke, Canada

**Gilles TAILLADES**, Professeur des Universités, Université de Montpellier II, France

### **Examineurs :**

**Elisabeth DJURADO**, Professeur des Universités, Institut National Polytechnique de Grenoble, France

**Fabrice MAUVY**, Professeur des Universités, Université de Bordeaux, France

**Julie MOUGIN**, Docteur, Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives, France

**Ghislaine BERTRAND**, Professeur des Universités, Institut National Polytechnique de Toulouse, France

**Pascal BRIOIS**, Maître de Conférences HDR, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, France





# Remerciements

Ce mémoire présente mes travaux de recherche au sein du Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les Matériaux, les Procédés et les Surfaces (LERMPS) de l'Université de technologie de Belfort-Montbéliard (UTBM).

Je tiens avant tout à remercier le **Ministère de l'Education Nationale et de la Recherche** pour l'attribution d'une allocation de recherche ainsi que le **Pays de Montbéliard Agglomération (PMA)** pour leur soutien financier à ces travaux. Je tiens aussi à remercier Madame et Messieurs les Professeurs **Christian Coddet**, **Ghislain Montavon** et **Cécile Langlade** directeurs successifs du laboratoire pour m'y avoir accueilli. Mes remerciements vont aussi à l'encontre de l'entreprise **PLANSEE SE** et plus particulièrement à Messieurs **Stefan Skrabs** et **Thomas Franco** pour m'avoir fourni les supports métalliques poreux nécessaires à cette étude.

Je voudrais exprimer ma profonde reconnaissance à mes directeurs et co-directeurs de thèse de thèse Monsieur **Pascal Briois** de l'université de Technologie de Belfort-Montbéliard et Madame le Professeur **Ghislaine Bertrand** de l'Institut National Polytechnique de Toulouse pour m'avoir suivi, encadré et soutenu tout au long de ce travail de recherche. Je les remercie pour leur disponibilité et leur patience, pour tous les conseils qu'ils m'ont prodigué et pour le temps consacré à mon encadrement et ma formation, ainsi qu'à la correction de ce manuscrit et de divers articles et présentations orales.

Je remercie Messieurs les Professeurs **Gilles Taillades** de l'Université de Montpellier II et **François Gitzhofer** de l'Université de Sherbrooke (Canada) pour leur lecture attentive et l'examen de ce manuscrit de thèse. Je remercie Madame le Professeur **Elisabeth Djurado** de l'Institut National Polytechnique de Grenoble qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Professeur **Fabrice Mauvy** de l'Université de Bordeaux et Madame **Julie Mougín** du Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives pour leur participation à ce jury de thèse.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Monsieur le Professeur **Fabrice Mauvy** pour avoir facilité mon séjour au sein du laboratoire Institut de Matières Condensées de Bordeaux (ICMCB) et permis l'utilisation des tests de pile à combustibles en cellule complète et la

technique de dépôt par sérigraphie nécessaires à cette étude. Au sein de ce même laboratoire, je remercie également Monsieur **Sébastien Fourcade** pour m'avoir encadré lors des tests en cellule complète et Monsieur **Pierre Batocchi** pour son encadrement, sa disponibilité et ses précieux conseils lors de ces mêmes manipulations.

Mes prochains remerciements s'adressent à de Monsieur **Pierre Bertrand** pour avoir pris en charge les manipulations de projection thermique et pour m'avoir véritablement encadré dans mon travail de recherche.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur **Alain Billard** pour m'avoir fourni de précieux conseils sur la technique de pulvérisation cathodique magnétron.

Je remercie également Messieurs **Khalid Nefaa, Christian Petitot, Eric Monsifrot, Christian Adam** et **Joël Chauvelot** pour leur aide technique et leur disponibilité ; Mesdames **Odile Ribet, Sophie Lamy** et **Amina Lamraoui** pour m'avoir formé sur les nombreux matériels de préparation et caractérisation disponibles au laboratoire ainsi que Messieurs **Mohamad Pour Arab Yazdi** et **Fernando Lomello** pour les conseils prodigués et leur aide apportée lors de mon travail.

Je ne remercierai jamais assez tous mes collègues personnels et thésards que j'ai pu rencontrer au laboratoire pour les bons moments passés en leur compagnie (Eloi, Amina, Sébastien, Frédéric, Jérémy, Emilie, Béatrice, Antoine, Khalid, Christian, Pierre-Laurent, Bruno, Emmanuelle, Imane, Soumia, Asmae, Pauline, Yunfang, Hui).

Je tiens à conclure cette rubrique par un remerciement spécial à Jingxian qui m'a aidé et soutenu lors de l'écriture de ce manuscrit.

# Table des matières

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1 : La pile à combustible de type IT-SOFC : Fonctionnement, Matériaux et Microstructures .....</b>	<b>3</b>
<b>I. Généralités sur la pile à combustible .....</b>	<b>3</b>
a. Les différents types de piles à combustible.....	3
b. La pile à combustible à oxyde solide (SOFC) .....	7
c. Réduction de la température de fonctionnement des piles SOFC (IT-SOFC) ....	14
d. Pile IT-SOFC à support métallique poreux.....	16
<b>II. Présentation des différentes couches de l'empilement .....</b>	<b>19</b>
a. Support métallique poreux.....	19
b. Anode.....	22
c. Electrolyte .....	28
d. Cathode.....	34
e. Couches barrières de diffusion .....	38
<b>Conclusion .....</b>	<b>40</b>
<b>Références:.....</b>	<b>41</b>
<b>Chapitre 2 : Dispositifs expérimentaux d'élaboration et de caractérisation .....</b>	<b>47</b>
<b>I. Elaboration de la cellule .....</b>	<b>47</b>
<b>II. La projection plasma en conditions atmosphériques (APS).....</b>	<b>50</b>
a. Principe de la technique APS .....	50
b. Paramètres principaux.....	52
c. La technique APS pour les piles à combustible .....	54
d. Dispositif expérimental.....	55

<b>III.</b>	<b>La pulvérisation cathodique magnétron .....</b>	<b>56</b>
a.	Principe .....	56
b.	Dépôt de composés céramiques en conditions réactives .....	58
c.	Dépôt de céramiques par l'intermédiaire d'un système de contrôle en boucle fermée : le Plasma Emission Monitoring (PEM) .....	60
d.	La pulvérisation cathodique magnétron : Paramètres principaux .....	62
e.	La pulvérisation cathodique magnétron pour les piles à combustible .....	62
f.	Dispositif expérimental .....	63
<b>IV.</b>	<b>Moyens de caractérisation expérimentaux.....</b>	<b>65</b>
a.	Techniques de caractérisations structurales et microstructurales .....	65
b.	Caractérisation électrique et électrochimique .....	68
c.	Test des cellules complètes (ICMCB) .....	76
	<b>Références : .....</b>	<b>78</b>

***Chapitre 3 : Optimisation des paramètres de dépôt pour la demi-pile côté anodique à partir du support métallique poreux..... 79***

<b>I.</b>	<b>Etude du support d'élaboration.....</b>	<b>79</b>
<b>II.</b>	<b>Dépôt de la couche de GDC bloquant les diffusions à la surface du support métallique poreux.....</b>	<b>81</b>
<b>III.</b>	<b>Dépôt de l'anode par projection plasma en conditions atmosphériques (APS).....</b>	<b>83</b>
a.	Analyse de la poudre NiO-YSZ .....	84
b.	Optimisation des conditions de dépôt par APS .....	85
<b>IV.</b>	<b>Dépôt de l'électrolyte par pulvérisation cathodique magnétron en conditions réactives par l'intermédiaire du système de contrôle en boucle fermée (PEM).....</b>	<b>103</b>
a.	Etudes préliminaires .....	104
b.	Influence du taux de régulation de la régulation en boucle fermée .....	106
c.	Influence de l'état de surface du support sur les caractéristiques du dépôt..	110

<b>V. Tests de demi-cellules .....</b>	<b>114</b>
<b>Conclusion : .....</b>	<b>116</b>
<b>Références : .....</b>	<b>118</b>
<b><i>Chapitre 4 : Optimisation des paramètres de dépôt pour les différentes couches du côté cathodique de la pile .....</i></b>	<b>119</b>
<b>I. Dépôt de la couche de GDC .....</b>	<b>119</b>
<b>II. Dépôt de la cathode <math>\text{Ln}_2\text{NiO}_4</math> (Ln = La, Pr, Nd) par co-pulvérisation ....</b>	<b>123</b>
a. Influence de la pression de travail sur les dépôts de $\text{La}_2\text{NiO}_4$ .....	124
b. Dépôt de $\text{Pr}_2\text{NiO}_4$ .....	140
c. Dépôt de $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$ .....	153
d. Comparaison des différentes cathodes présentant la structure $\text{K}_2\text{NiF}_4$ .....	164
e. Caractéristiques du matériau choisi : $\text{La}_2\text{NiO}_4$ .....	166
<b>Conclusion : .....</b>	<b>169</b>
<b>Références : .....</b>	<b>170</b>
<b><i>Chapitre 5 : Elaboration et tests de la cellule complète.....</i></b>	<b>170</b>
<b>I. Elaboration de la cellule complète.....</b>	<b>170</b>
<b>II. Tests en cellule complète .....</b>	<b>174</b>
a. Cristallisation de la cathode.....	174
b. Réduction de l'anode .....	175
c. Spectroscopie d'impédance.....	177
d. Performance de la cellule (voltamétrie cyclique).....	179
e. Durabilité de la cellule (potentiométrie galvanostatique) .....	181
f. Caractérisations après les tests de durabilité.....	183
<b>Conclusion : .....</b>	<b>189</b>
<b>Références : .....</b>	<b>191</b>
<b><i>Conclusion générale .....</i></b>	<b>192</b>

<b><i>Annexe 1 : Quantification de la porosité .....</i></b>	<b><i>198</i></b>
<b><i>Annexe 2 : Performances de Ni-YSZ en fonction de la technique de dépôt .....</i></b>	<b><i>200</i></b>
<b><i>Annexe 3 : Caractéristiques des couches minces d'YSZ fabriquées par différentes techniques de dépôt.....</i></b>	<b><i>203</i></b>
<b><i>Annexe 4 : Performances des couches de La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> fabriquées par différentes techniques de dépôt.....</i></b>	<b><i>206</i></b>
<b><i>Annexe 5 : Couches d'interdiffusion en GDC élaborées par différentes techniques de dépôt.....</i></b>	<b><i>208</i></b>
<b><i>Annexe 6 : Test d'une cellule anode-support en présence de la cathode à l'architecture optimisée.....</i></b>	<b><i>213</i></b>
<b><i>.....</i></b>	<b><i>214</i></b>
<b><i>Annexe 7 : Test de cellules métal-support en présence de la cathode sérigraphiée avec et sans couche d'accroche en PVD.....</i></b>	<b><i>215</i></b>
<b><i>.....</i></b>	<b><i>216</i></b>
<b><i>Références : .....</i></b>	<b><i>217</i></b>

## **Introduction générale**

Pour faire face aux enjeux environnementaux, une stratégie consiste à faire évoluer les moyens de production de l'électricité au niveau mondial et à remplacer les dispositifs utilisant des énergies fossiles qui notamment génèrent des gaz nocifs pour l'environnement. Cette évolution est aussi dictée par l'épuisement inéluctable de ces matières premières. De nouvelles technologies de production d'énergie électrique « propre » ont ainsi été mises au point et sont amenées à prendre une part importante dans la production électrique mondiale. Ces énergies renouvelables sont relativement diverses et s'appuient sur les ressources naturelles inépuisables telles le vent (énergie éolienne), le soleil (énergie solaire, photovoltaïque), l'eau (hydro-électricité) ou la chaleur terrestre (géothermie).

Certaines énergies propres peuvent aussi être produites à partir de réactions chimiques. La pile à combustible fait partie de cette catégorie. Malgré son ancienneté (1839), cette technologie n'est pas très implantée industriellement car de nombreux verrous technologiques bloquent encore son déploiement. Le principe de cette technique est de produire de l'énergie électrique par la réaction entre un combustible et un comburant. Le combustible employé est un composé riche en hydrogène (hydrogène ou gaz naturel). Le comburant est un gaz riche en oxygène tel que l'oxygène pur ou l'air. Une pile à combustible est constituée d'un ensemble de cellules séparées par des plaques d'interconnexion qui amènent les gaz et permettent l'établissement du courant électrique.

Il existe différents types de piles à combustible qui se distinguent selon la température de fonctionnement et la nature de l'ion échangé. Les hautes températures (jusqu'à 1000°C) permettent d'accroître le rendement. Mais dans ces conditions, les matériaux de la pile à combustible sont soumis à de fortes contraintes qui imposent l'utilisation de matériaux céramiques. Le cœur de ce type de pile (SOFC : Pile à combustible à oxyde solide) est constitué d'un électrolyte et de deux électrodes. L'électrolyte est un conducteur ionique évitant tout court-circuit électrique, est entouré par une cathode au sein de laquelle l'oxygène est réduit et par une anode où le combustible réagit avec le comburant pour former de l'eau, de l'électricité et de la chaleur. La première génération de piles de type SOFC était prévue pour fonctionner à de fortes températures (environ 800 à 1000°C) mais ces conditions



## Introduction générale

impliquaient une faible durée de vie des matériaux. Une deuxième génération de pile fonctionnant à des températures dites « intermédiaires » (de 600 à 800°C) a ainsi vu le jour (Intermediate Temperature-Solid Oxide Fuel Cell / IT-SOFC). Néanmoins, une diminution des températures de fonctionnement a induit une baisse des performances. Afin de limiter la chute des performances, voir même de les améliorer, il est nécessaire de réaliser de nombreux développements sur les différentes couches constitutives du cœur de la pile tant au niveau de l'élaboration que de la nature des matériaux. L'utilisation d'un support métallique poreux comme support d'élaboration du cœur de pile constitue la troisième génération de pile SOFC. Elle permet de réduire les coûts de production du dispositif et d'améliorer les propriétés mécaniques notamment lors des cycles d'oxydation et de réduction subis par la cellule lors des phases d'arrêt et de fonctionnement. Ces supports métalliques poreux sont constitués d'aciers enrichis en chrome permettant le fonctionnement de la pile à de telles températures. Néanmoins, ces matériaux restent sensibles à l'oxydation.

Dans le chapitre 1 de cette étude, après une brève introduction sur les piles à combustible et leurs applications, le principe de fonctionnement ainsi que le cahier des charges des piles à combustible SOFC puis IT-SOFC de troisième génération seront décrits. Dans une seconde partie, le choix des matériaux et des microstructures des différentes couches constitutives du cœur de pile sera expliqué. Le chapitre 2 sera consacré à la description des techniques mises en œuvre pour la synthèse des revêtements à savoir la pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive et la projection plasma en conditions atmosphériques. A la fin de ce chapitre, les dispositifs expérimentaux employés, ainsi que les différentes techniques de caractérisation mises en place pour ce travail seront précisés. Les chapitres 3 et 4 permettront de présenter les travaux d'optimisation des conditions de dépôt des différentes couches du cœur de pile pour le côté anodique et cathodique réalisées par les deux techniques précitées. Les caractérisations électriques et électrochimiques de ces empilements seront présentées. Enfin, le chapitre 5 sera consacré à l'élaboration et au test de la cellule complète. Pour terminer ce travail, un bilan de l'étude et de possibles perspectives seront données dans une conclusion générale.

**Chapitre 1 : La pile à combustible de type IT-SOFC : Fonctionnement, Matériaux et Microstructures ..... 3**

**I. Généralités sur la pile à combustible ..... 3**

- a. Les différents types de pile à combustible ..... 3
- b. La pile à combustible à oxyde solide (SOFC) ..... 7
  - 1) Présentation et principe de fonctionnement ..... 7
  - 2) Applications des SOFC ..... 12
  - 3) Les différentes architectures de la pile SOFC ..... 13
- c. Réduction de température en fonctionnement des piles SOFC (IT-SOFC) ..... 14
- d. Pile IT-SOFC à support métallique poreux ..... 16

**II. Présentation des différentes couches de l'empilement ..... 19**

- a. Support métallique poreux ..... 19
  - 1) Choix des matériaux ..... 19
  - 2) Caractéristiques du matériau choisi ..... 20
- b. Anode ..... 22
  - 1) Choix des matériaux ..... 22
  - 2) Caractéristiques du matériau choisi : Ni-YSZ ..... 25
- c. Electrolyte ..... 28
  - 1) Choix des matériaux ..... 28
  - 2) Caractéristiques principales du matériau choisi (YSZ) ..... 31
- d. Cathode ..... 34
  - 1) Choix des matériaux ..... 34
  - 2) Caractéristiques du matériau choisis : les nickelates ..... 36
- e. Couches barrières de diffusion ..... 38

**Conclusion ..... 40**

**Références : ..... 41**



# **Chapitre 1 : La pile à combustible de type IT-SOFC :**

## **Fonctionnement, Matériaux et Microstructures**

### **I. Généralités sur la pile à combustible**

#### **a. Les différents types de piles à combustible**

Les premiers prototypes de piles à combustible ont été réalisés en 1839 par Sir William Grove puis développés un siècle plus tard par Francis T. Bacon. Ils furent à l'origine des modèles installés pour l'alimentation en eau et en électricité dans les navettes spatiales des programmes GEMINI et APOLLO (1961-1975). Néanmoins, en raison de nombreux verrous technologiques et d'un manque de financement, ce dispositif n'a réellement pris son essor qu'à la fin du vingtième siècle à la suite des chocs pétroliers et de la prise de conscience des problèmes environnementaux engendrés par la demande croissante en énergie liée à l'augmentation de la population mondiale et de l'industrialisation des pays émergents.

Ce système est prometteur puisqu'il permet, avec un très bon rendement, de générer une énergie électrique « propre » sans puiser dans les ressources fossiles et sans émettre de gaz à effet de serre. Il s'agit d'un dispositif électrochimique produisant un courant électrique et de la chaleur à partir de la réaction d'oxydation sur une électrode d'un combustible, généralement du dihydrogène ( $H_2$ ) qui offre le meilleur rendement, couplée à la réaction de réduction sur l'autre électrode d'un comburant, généralement le dioxygène ( $O_2$ ) de l'air.

Dans une configuration idéale de fonctionnement, c'est-à-dire en utilisant du dihydrogène comme carburant, il n'y a production d'aucun composé polluant puisque l'eau est alors le seul produit. Ces piles présentent une efficacité énergétique beaucoup plus importante que les stations de centrales électriques fonctionnant avec des matières premières fossiles comme le charbon. De plus, ce système peut être implanté proche de son utilisateur et les pertes de chaleur peuvent être réutilisées en cogénération ce qui rend ce système de production électrique particulièrement intéressant dans les zones résidentielles où les turbines à gaz et les centrales au diesel ne sont pas utilisées pour des raisons de pollution environnementale [1]. Le fait que ce système ne produise

pas de bruit ni de vibrations est aussi appréciable en vue d'une utilisation proche du consommateur.

Seulement, de nombreux problèmes notamment de production et de stockage du dihydrogène limitent l'utilisation des piles à combustible. Ainsi, il est possible de faire fonctionner ce système à partir d'autres combustibles tels que certains hydrocarbures comme le méthane beaucoup moins rare et plus stable que l'hydrogène mais qui produit des gaz polluants qui endommagent la couche d'ozone. De plus leur rendement électrique est plus faible et il est nécessaire d'utiliser des systèmes permettant de « craquer » l'hydrocarbure.

Le cœur de la pile est composé de trois zones actives. Deux électrodes entourent un électrolyte ayant pour rôle d'empêcher la réaction globale directe entre l'hydrogène et l'oxygène qui provoquerait un court-circuit de la pile. Les électrodes sont une cathode où il y a réduction du comburant et une anode où il y a oxydation du combustible. Des interconnecteurs sont utilisés pour distribuer le combustible et le comburant mais aussi pour servir de collecteur de courant et pour évacuer la chaleur ainsi que l'eau produite. Différentes configurations de piles à combustible sont référencées. Ces dernières se distinguent essentiellement par leur température de fonctionnement, la nature des espèces échangées, leur puissance et par conséquent leur domaine d'application.

Les différents types de piles à combustible sont décrits dans le tableau 1 :

- Les piles alcalines sont les plus simples de tous les systèmes, elles fonctionnent aux plus faibles températures et n'ont pas besoin de circuit de refroidissement [2].
- Les piles à membranes échangeuses de protons (PEMFC) sont plutôt conçues pour les applications de transport et notamment dans l'industrie automobile grâce à leur forte densité de puissance, leur rapidité de mise en route, leur faible température d'utilisation et leur facilité de mise en oeuvre.
- Les piles à combustible à acide phosphorique (PAFC) sont les plus utilisées à températures intermédiaires avec de fortes efficacités énergétiques mais elles ne sont pas forcément adaptées pour des applications domestiques.

- Les piles à sels de carbonates fondus (MCFC) et les piles à oxydes solides (SOFC) sont celles qui fonctionnent aux plus hautes températures, et sont efficaces grâce à des systèmes de cogénération et des cycles combinés.
- Les piles céramiques protoniques (PCFC) sont de plus en plus étudiées et travaillent à des températures comprises entre 400 et 600°C. Ce type de pile n'a pas encore d'application industrielle avérée. Il existe aussi des programmes européens nommés Ideal Fuel Cell qui combine les principes des piles SOFC et PCFC ; ainsi que METPROCELL étudiant la réalisation de piles conductrices protoniques à partir de supports métalliques.

Les applications de ces systèmes sont très variées grâce à leur forte modularité, leurs puissances et les propriétés provenant des différentes technologies de piles. Les efforts de commercialisation dans le domaine mobile, les générateurs de puissance stationnaires et le secteur des transports sont les plus connus mais récemment, le domaine des réseaux de télécommunications, de manutention prennent leur essor.

La production d'électricité peut être effectuée à petite échelle et à grande échelle en fonction du type de pile et des applications visées. La production à petite échelle concerne généralement les applications portables et quelques applications stationnaires comme les générateurs de secours ainsi que les applications résidentielles. Les applications portables sont principalement des générateurs individuels et des appareils électroniques tels que les téléphones portables, radios et généralement tous les appareils électroniques fonctionnant à l'aide d'une batterie. La production à grande échelle concerne uniquement les applications stationnaires devant remplacer ou compléter les centrales thermiques, hydroélectriques, nucléaires ou utilisés en complément de celles-ci.

Les applications stationnaires sont très importantes pour ce type de machines (environ 70 % de la production annuelle d'électricité par ce processus). Celles-ci incluent les générateurs de secours qui doivent être fiables mais ne nécessitent généralement pas une durée de vie très longue ; les générateurs « Remote Area Power Supply » (RAPS) prévus pour alimenter les lieux isolés comme les îles, les déserts ou les forêts où cette solution s'avère être plus économique que de faire parvenir les lignes à haute tension. Les piles à co-génération (CHP en anglais) sont aussi une cible de marché potentiel de ces piles à combustible, et sont utilisées pour des maisons individuelles ou groupes de maisons. Ce type de générateur peut apporter de l'électricité, du

chauffage, et de l'eau chaude. Les PEMFC et PAFC sont les meilleures candidates pour la génération des CHP. Les piles à combustible à haute température sont les plus adaptées pour les zones résidentielles.

Le domaine des transports est aussi très important puisqu'il représente 17 % des émissions annuelles de gaz à effet de serre. Les applications dans le domaine des transports sont séparées en plusieurs catégories : les unités auxiliaires (APU), les véhicules à traction faible (LTV), les véhicules légers à pile à combustible électrique (scooter, motos, caddies de golf...) (L-FCEV), les véhicules lourds (H-FCEV), les propulsions aériennes et marines. Les efforts les plus importants sont effectués sur les APU et L-FCEV. Les PEMFC, DMFC, SOFC sont les plus utilisés pour les APU. les SOFC et MCFC [3] sont plus adaptés pour les avions et bateaux.

Cette étude ne s'intéressera qu'aux piles à combustible à oxyde solide (SOFC) du fait de leur rendement élevé et des techniques de mise en œuvre présentes au laboratoire.

**Tableau 1 : Les différents types de piles à combustible.**

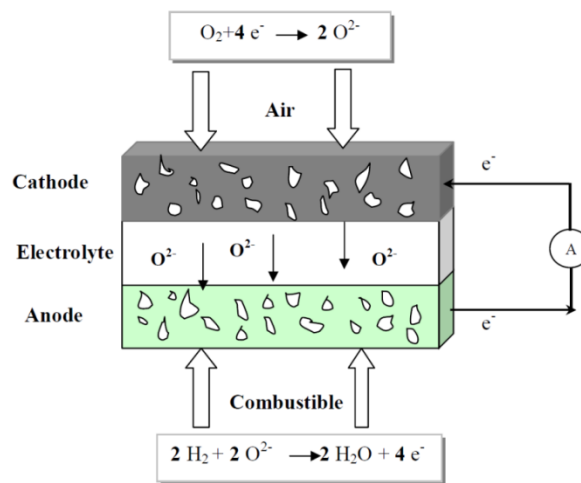
Type de pile	combustible	électrolyte	Ions mis en jeu	Température de fonctionnement (°C)	Rendement (%)	applications
Alkaline Fuel cell (AFC)	H <sub>2</sub>	KOH (liquide)	OH <sup>-</sup>	60-90	35	Spatial, transport
Proton Exchange membrane Fuel Cell (PEMFC)	H <sub>2</sub>	Polymère (solide)	H <sup>+</sup>	50-90	35	Portable, transport, stationnaire
Phosphoric acid Fuel Cell (PAFC)	H <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (liquide)	H <sup>+</sup>	160-220	45	Stationnaire, transport
Protonic Ceramic Fuel Cell (PCFC)	H <sub>2</sub>	Céramique (solide)	H <sup>+</sup>	400-600	65	Stationnaire, transport
Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC)	H <sub>2</sub> , CO	Sels fondus (liquide)	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	580-660	50	Stationnaire
Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)	H <sub>2</sub> , hydrocarbures (méthane, éthane, hydrocarbures lourds)	Céramique (solide)	O <sup>2-</sup> , H <sup>+</sup>	600-1000	50-85 (cogénération)	Stationnaire et mobile de plus en plus

## b. La pile à combustible à oxyde solide (SOFC)

### 1) Présentation et principe de fonctionnement

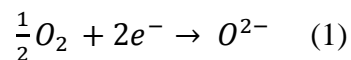
Ce type de pile utilise un oxyde conducteur d'ions oxygène comme matériau d'électrolyte. La construction du cœur de pile représenté figure 1 est simplifiée par rapport aux autres systèmes puisque seulement deux phases sont requises lors de l'utilisation (gaz et solide). Grâce à leur température de fonctionnement élevée (600-1000°C), les combustibles naturels peuvent être reformés à l'intérieur des cellules, par une catalyse rapide sans utiliser de métaux précieux.

Le fonctionnement se déroule à haute température pour permettre une bonne conductivité ionique de l'électrolyte.

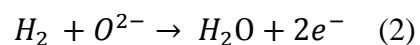


**Figure 1 : Schéma de principe d'une pile SOFC [4].**

L'oxygène délivré par l'interconnecteur arrive à la cathode où il est réduit grâce aux électrons produits à l'anode, selon la demi-équation de réduction (1).



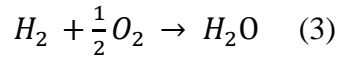
L'oxygène migre au travers de la cathode (sous sa forme ionique ( $O^{2-}$ )), vers l'interface avec l'électrolyte. Celui-ci continue de diffuser sous sa forme ionique dans l'épaisseur de l'électrolyte sous l'effet d'un gradient de concentration et arrive à l'interface avec l'anode où il réagit avec le dihydrogène selon la réaction (2).





Ainsi, de l'eau est formée, elle est ensuite évacuée de l'anode et un courant électrique s'établit. Les électrons ainsi formés sont redistribués par un circuit externe à la cathode et servent à réduire l'oxygène.

La réaction globale (3) permet de créer de l'électricité et de la chaleur ( $\Delta H^0 = -0,164$  kJ/mol à 25°C).



Afin d'obtenir la réaction 3 dans des conditions optimales, chaque composant du cœur de pile doit présenter des propriétés spécifiques :

- La cathode :

La cathode doit être un bon conducteur électrique, ionique, être stable en milieu oxydant et compatible avec les matériaux d'électrolyte et d'interconnecteur. La réaction de réduction de l'oxygène se déroule aux niveaux des points triples où les électrons provenant du métal rencontrent l'oxygène gazeux et les lacunes de l'électrolyte. Il est possible d'utiliser une cathode uniquement conductrice électrique mais dans ce cas la réaction se déroule à l'interface avec l'électrolyte. Seulement, les cathodes mixtes ioniques et électroniques (MIEC : Mixed Ionic Electronic Conductor en anglais) permettent de maximiser la réaction chimique en la délocalisant. Dans ce cas, la réduction de l'oxygène peut avoir lieu à tous les points de contact avec le gaz. L'oxygène pourra diffuser à la surface du matériau et en volume au sein de la structure. De telles structures, rendent possible l'emploi d'une cathode moins poreuse et moins épaisse que les cathodes uniquement conductrices électriques.

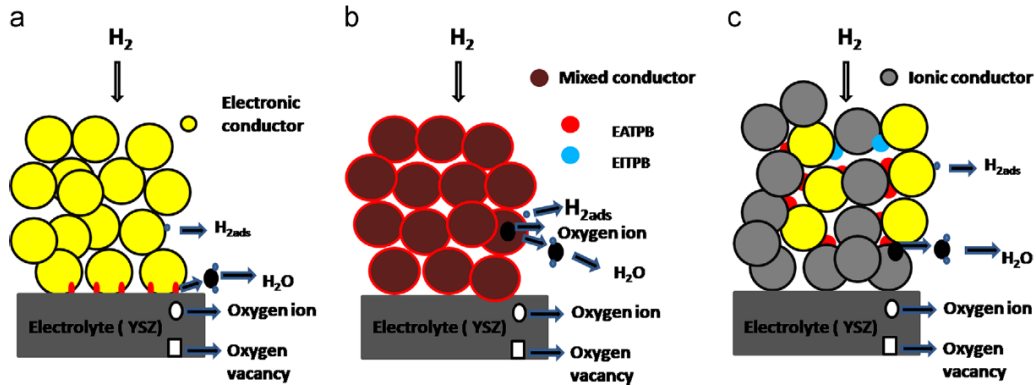
- L'électrolyte

Il doit assurer la migration de l'ion oxygène de la cathode vers l'anode et faire barrière aux électrons pour éviter la mise en court-circuit de l'édifice. Pour ce faire, il doit être conducteur en ions oxygène et isolant électrique en plus d'être stable chimiquement et compatible thermo-mécaniquement (CET) avec les électrodes dans les conditions oxydantes et réductrices. De plus, cette couche doit être dense afin de disposer d'une bonne étanchéité aux gaz. Un cristal ionique est conducteur grâce à l'existence de défauts intrinsèques ou extrinsèques (par dopage) dans sa structure cristalline. Ainsi la conduction peut se dérouler le long des joints de grains qui sont des défauts macroscopiques et, selon un mécanisme, lacunaire par sauts successifs au sein de la

structure cristalline. La migration étant thermiquement activée, la conductivité ionique des matériaux augmente avec la température.

- L'anode

L'anode est le lieu de la réaction chimique d'oxydation de l'hydrogène mais elle sert aussi à collecter les électrons. Ainsi, cette couche doit être conductrice ionique pour éviter une réaction localisée à l'interface mais elle doit majoritairement être conductrice électrique. Cette couche doit être poreuse afin d'autoriser la diffusion des gaz et l'évacuation des produits de réaction. Elle doit être stable en conditions réductrices et être compatible thermo-mécaniquement avec le support et l'électrolyte. La conductivité électrique peut résulter du mouvement des ions et du mouvement des charges électroniques tels les électrons libres et les trous. La réaction chimique se déroule aux lieux de contacts nommés « points triples » entre les différentes espèces réactives, l'hydrogène, les ions oxygène provenant de l'électrolyte et les électrons provenant du circuit externe. La figure 2 montre cette zone de points triples dans le cas d'une anode poreuse conductrice électrique (a), d'une anode poreuse conductrice mixte ionique et électrique (MIEC) (b) et d'une anode poreuse comprenant un mélange céramique-métal (cermet) respectivement conducteur ionique et électrique. Les points triples sont localisés au contact entre le conducteur ionique, le conducteur électrique et les porosités où l'hydrogène circule. L'utilisation d'un cermet (figure 2.b) permet d'augmenter le nombre de contacts oxyde-métal et donc d'augmenter la densité de points triples. La cinétique de réaction est plus rapide puisque les points triples sont beaucoup plus nombreux mais l'acheminement des électrons est plus lent et peut être inexistant si le réseau métallique n'est pas interconnecté. L'utilisation d'un conducteur mixte (figure 2.c) maximise les points triples et la réaction peut se dérouler sur toute la surface de contact entre le gaz et le matériau. La réaction est immédiate mais les conducteurs mixtes comportent généralement une meilleure conductivité électrique. La réaction se déroule préférentiellement au voisinage de l'électrolyte. Pour un conducteur électrique (figure 2.a), les cinétiques de réaction sont lentes puisque l'hydrogène s'adsorbe à la surface du matériau, diffuse en surface et réagit à l'interface de l'électrolyte au contact avec l'oxygène mais l'acheminement des électrons vers le circuit extérieur est optimal.



**Figure 2 : Représentation des points triples à l’anode conductrice électrique (a), conductrice mixte ionique et électrique (b) et d’une anode composée de deux phases différentes conductrice ionique et électrique [5].**

D’autres éléments constitutifs de la cellule n’appartenant pas à la catégorie des couches actives sont également présents. Le support métallique doit permettre le passage des gaz combustibles jusqu’à l’anode (forte porosité ouverte), autoriser la diffusion du courant électrique jusqu’aux interconnecteurs, dissiper la chaleur et évacuer l’eau issue de la réaction. Il doit aussi être stable sous atmosphère réductrice à haute température et résistant à l’oxydation. Son coefficient de dilatation thermique (CET) doit être proche de celui de l’anode pour éviter toute décohésion. De plus, différentes couches protectrices doivent aussi être présentes pour assurer la longévité de la cellule.

Le tableau 2 résume le cahier des charges des différents éléments constitutifs de la pile.

**Tableau 2 : Cahiers des charges des différents constituants de la cellule.**

	Conductivité ionique	Conductivité électrique	Stabilité sous gaz	Microstructure
Support métallique		maximale	$P(O_2) \approx 10^{-21}$ atm	poreux
Anode	$\geq 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$	$100 \text{ S.cm}^{-1}$	$P(O_2) \approx 10^{-21}$ atm	poreux
Electrolyte	$\geq 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$	0	$0,21 < P(O_2) < 10^{-21}$ atm	dense
Cathode	$\geq 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$	$100 \text{ S.cm}^{-1}$	$P(O_2) \approx 0.21$ atm	poreux / dense

La tension théorique d’une pile à combustible sous OCV (Open Circuit Voltage) est calculée égale à 1,01V à 800°C à partir de l’équation de Nernst avec du H<sub>2</sub> pur comme carburant et de

l'air (figure 1). Seulement, lorsqu'un courant électrique circule dans le circuit, des phénomènes physiques et chimiques impliquent une diminution du potentiel idéal de la pile.

La tension réelle est donnée par l'égalité suivante (eq 1) [6]

$$V = E^0 - IR - \eta_a - \eta_c \quad (\text{eq 1})$$

Avec : V : tension de sortie,

$E^0$  : tension idéale ou force électromotrice de la pile,

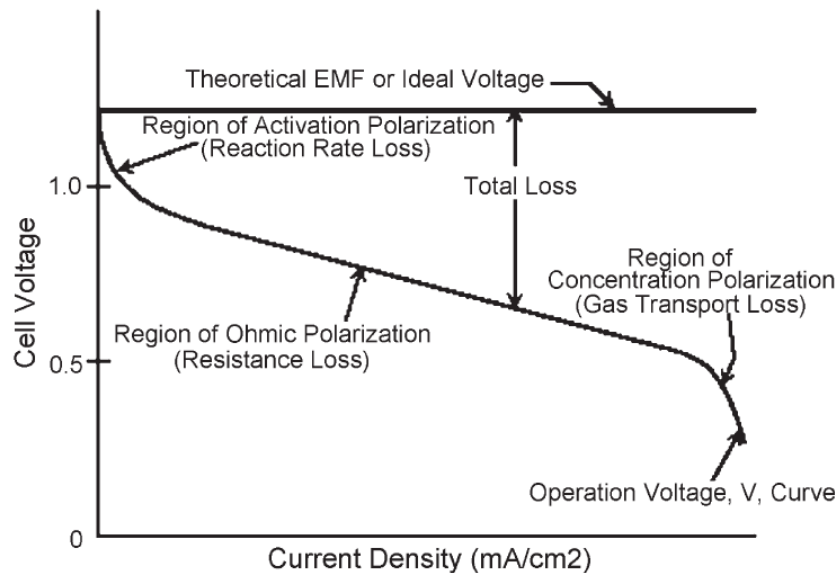
I : courant passant dans la pile,

R : résistance électrique de la pile dans les électrodes et l'électrolyte,

$\eta$  : pertes de polarisation des électrodes ou surtension.

De nombreuses pertes dues à la résistivité électrique et ionique des différentes couches et des interfaces réduisent l'efficacité de la pile, il faut donc les minimiser pour disposer d'un système performant.

La résistance électrique dans le cœur de la pile est surtout due à la résistance de l'électrolyte. Cette résistance est liée à son épaisseur, sa nature et la température de fonctionnement.



**Figure 3 : courbe de polarisation théorique d'une pile SOFC [6].**

Aux électrodes, les pertes sont plus complexes puisqu'elles sont la somme de pertes ohmiques mais aussi de pertes lors du transfert de charges et du transfert de matières:

- résistance de contact : interface entre l'électrode et l'électrolyte

Cette résistance dépend surtout de la différence des coefficients de dilatation thermique entre les divers matériaux mais aussi de l'état de surface de l'électrolyte ou de l'électrode selon la configuration et la technique de dépôt choisies.

- résistance de concentration de polarisation :

Ces surtensions sont la conséquence de la limitation lors du transport de matières (gaz) qui dépendent de la densité de courant, de l'activité des réactifs et de la microstructure (porosité) de l'électrode. C'est généralement le facteur limitant pour de fortes densités de courant (figure 3).

- résistance d'activation de polarisation :

Ces surtensions proviennent du transfert de charges dans la structure des électrodes (ions et électrons dans le cas d'un MIEC). Ainsi, ces surtensions sont dues aux phénomènes d'adsorption, de dissociation et de diffusion des espèces au sein de la structure des matériaux. Ces surtensions sont généralement le phénomène limitant pour de faibles densités de courant (figure 3).

Les surtensions sont plus importantes au sein de la cathode principalement à cause de la cinétique de réduction de l'oxygène.

## 2) Applications des SOFC

Initialement, les piles à combustible de type SOFC étaient surtout prévues pour générer de l'électricité dans les centrales à grande échelle en complément des centrales elles-mêmes [7]. Seulement, avec le fort développement des structures industrielles et sociales, la possibilité d'utiliser ce type de systèmes dans différents domaines a été explorée. Il y a trois domaines d'applications principaux : les centrales cycliques, la cogénération (voir trigénération : chauffage + refroidissement + puissance) et les applications résidentielles. A cause de leur haute température d'utilisation, les SOFC ne sont pas forcément prévues pour des applications portables [8] mais des recherches portent sur la fabrication de micro-SOFCs qui pourraient

convenir à ce domaine d'application [9] et plus principalement les CHP pour les véhicules légers comme les scooters, l'aviation ou la marine.

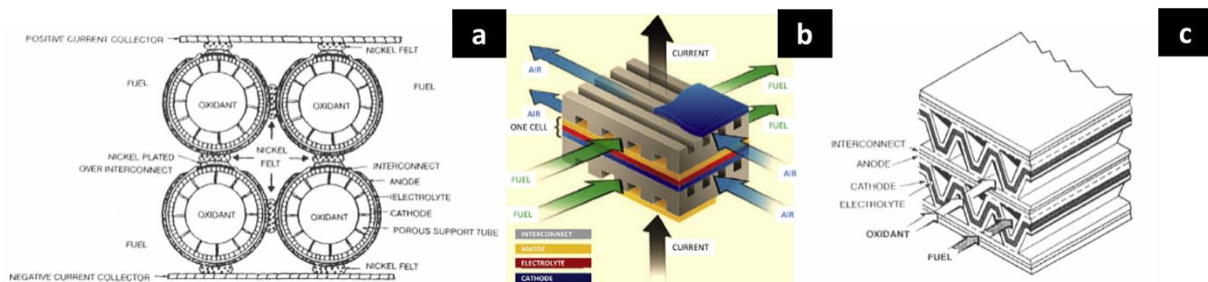
Certaines entreprises de niveau mondial utilisent les piles à combustible de type SOFC pour diverses applications. Ainsi, un nombre important de dispositifs est mis en œuvre pour la production d'électricité à diverses échelles. Westinghouse, Bloom Energy, Versa Power Systems, LG Fuel Cells, Mitsubishi, Posco power produisent des dispositifs permettant une production électrique à grande échelle (plusieurs centaines de kW) pour des centrales électriques [9-13]. Des entreprises telles que Kyocera, Ceramic Fuel Cells, Ceres Power, SOFC Power, Delphi, Acumetrics, AVL List, Topsoe produisent des dispositifs permettant la production d'électricité à plus petite échelle (de quelques centaines de W à quelques kW) plus adapté pour les applications résidentielles [14-15]. Certaines entreprises se sont spécialisées dans la production électrique à très petite échelle (quelques dizaines à quelques centaines de W) notamment pour le domaine de transport et même la micro-électronique telles que Ultra Electronics et Lilliputian [16]. Ces différents dispositifs s'appuient sur différentes configurations de pile : planaire ou tubulaire.

### 3) Les différentes architectures de la pile SOFC

Une pile SOFC peut être réalisée selon différentes conceptions : tubulaire, planaire ou monolithique. De plus, pour une même structure, il existe plusieurs designs possibles de la pile à combustible en fonction la configuration des flux de gaz, de la connexion et de l'assemblage des cellules entre elles lors de la réalisation d'un stack (en série, en parallèle ou les deux). Chaque architecture présente des avantages et des inconvénients. Les structures planaire et monolithique permettent une meilleure densité de puissance que la configuration tubulaire qui conduit aux meilleures durabilités [17]. La configuration monolithique conduit aux meilleures performances mais elle est difficile à mettre en œuvre [17]. Une représentation schématique de ces différentes architectures est présentée figure 4.

Dans le cadre de cette thèse, l'élaboration de pile de structure planaire a été choisie puisqu'elle est la plus facile à réaliser avec les dispositifs expérimentaux disponibles au sein du laboratoire. La configuration planaire est aussi très utilisée dans l'industrie surtout pour les applications résidentielles (Ceres Power, SOFC Power, AVL List...). Dans l'architecture planaire, la cellule élémentaire est constituée d'un empilement anode / électrolyte / cathode et chaque élément est plan. Chaque mono-cellule est reliée avec les autres par des plaques bipolaires appelées aussi

interconnecteurs servant à assurer le transport du courant, des réactifs et des produits de la réaction. Les cellules sont montées en série ou en parallèle pour produire la puissance souhaitée. Cet ensemble est appelé « stack ». La configuration planaire permet de limiter les pertes électriques mais nécessite des joints d'étanchéité très élaborés. En effet, ces derniers doivent assurer l'étanchéité à haute température sous les deux atmosphères de la pile (oxydante ou réductrice) et être compatibles thermo-mécaniquement avec les matériaux constitutifs de la mono cellule.



**Figure 4 : Représentation des différentes architectures d'une pile à combustible : tubulaire (a), planaire (b) et monolithique (c) [18-19].**

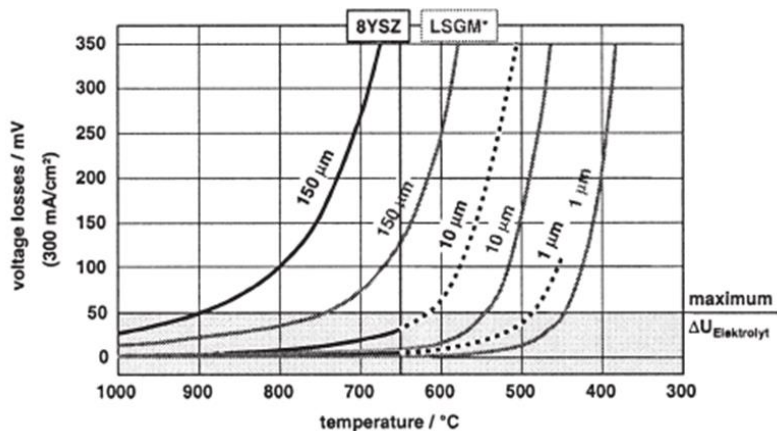
#### c. Réduction de la température de fonctionnement des piles SOFC (IT-SOFC)

Dans les premières années de recherches sur les piles à combustible de type SOFC, les températures d'utilisation de ces piles s'échelonnaient de 800 à 1000°C puisqu'elles permettaient un très bon rendement. Cependant, ces fortes températures d'utilisation conduisent à de nombreuses limites :

- Les contraintes thermomécaniques induites par la différence de coefficient de dilatation thermique entre chaque constituant du cœur de pile sont plus importantes.
- A de telles températures, la réactivité chimique des matériaux est accrue et cela peut conduire à la formation de phases isolantes aux interfaces entre les différentes couches réduisant considérablement la performance des piles en longue durée.
- Pour de telles températures, des interconnecteurs de types céramiques sont utilisés du fait de leur stabilité chimique et leur durabilité. Par contre, leur prix est très élevé, ce qui constitue un frein à leur utilisation.

Par conséquent, la tendance, aujourd'hui (septembre 2014), est de réduire considérablement cette température afin d'augmenter la durée de vie des constituants de la pile mais aussi et surtout de réduire les coûts de fonctionnement et de fabrication. La recherche s'est orientée vers l'utilisation de piles à combustible SOFC fonctionnant à des températures intermédiaires (IT-SOFC) de 600 à 800°C. La température ne doit pas être trop faible afin de conserver des performances acceptables. Il semblerait que 700°C soit une température idéale puisqu'elle permet l'utilisation d'une large gamme de matériaux et notamment ceux qui sont déjà utilisés dans les piles à combustible SOFC de première génération. Cette température permet aussi l'emploi d'interconnecteurs d'alliages métalliques conçus pour résister à l'oxydation. Ceux-ci sont beaucoup plus simples à mettre en œuvre et beaucoup moins chers à produire. Néanmoins, cette diminution de température s'accompagne d'autres problèmes et principalement de pertes d'efficacité de la pile. Il est donc nécessaire de faire évoluer les matériaux, leur microstructure ainsi que leur mise en forme afin de limiter ces pertes. Celles-ci peuvent être minimisées en agissant sur les caractéristiques des différentes couches électro-chimiquement actives.

L'épaisseur des couches est une caractéristique très importante puisqu'elle conditionne la résistance d'une cellule. Une solution communément citée est de réduire l'épaisseur de l'électrolyte (Figure 5) ce qui a pour effet de limiter sa chute ohmique (RI dans l'équation (eq 1)). Quelques études, et notamment des simulations, commencent à évoquer l'utilisation de fines couches de cathode qui devraient théoriquement permettre la diminution des pertes dues aux transferts de matières et de charges [20-24].

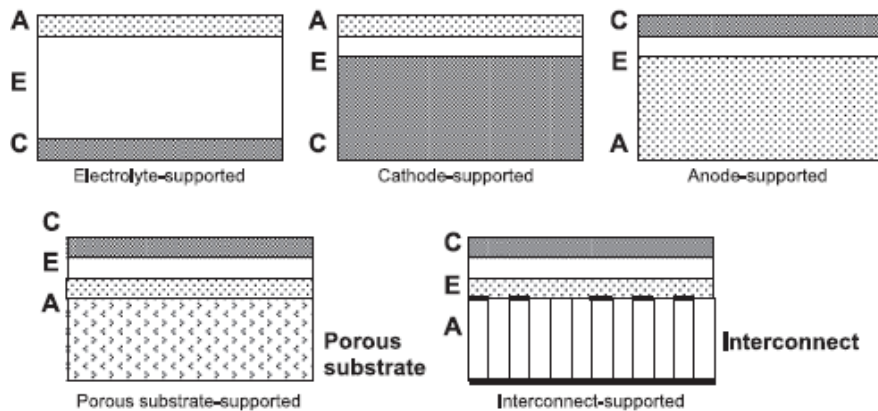


**Figure 5 : Pertes de tension en fonction de la température [25].**



d. Pile IT-SOFC à support métallique poreux

Un support d'élaboration est indispensable pour construire l'édifice du cœur de pile à combustible de type SOFC. Ce support est soit un composant du cœur de la pile (self-supporting) soit un support externe. Dans la configuration self-supporting, un des composants de la pile joue le rôle de support structural (généralement la couche la plus épaisse). Il est possible de construire l'empilement à partir de l'électrolyte ou des électrodes, mais la réduction de la température d'utilisation prohibe la réalisation de pile cathode (CSC) ou électrolyte support (ESC) au profit des anodes support (ASC). Dans la configuration utilisant un support externe, l'interconnecteur dense (ISC) ou poreux (MSC) comme support d'élaboration améliore la tenue mécanique. Cette technique a été utilisée récemment et permet à l'ensemble de disposer de meilleures caractéristiques pour les couches du « cœur de pile » jouant le rôle le plus important. Ainsi, elle évite de s'appuyer sur un électrolyte épais ou des couches d'électrodes poreuses pour assurer la tenue mécanique de l'ensemble.



**Figure 6 : Représentation des différents types d'empilement [26] – Cellule à Electrolyte support (ESC), Cathode support (CSC), Anode support (ASC), Métal support poreux (MSC), Interconnecteur support (ISC).**

Les avantages et les inconvénients des cellules utilisant différents supports d'élaboration sont listés dans le tableau 3. La première génération de piles fonctionnant à très haute température était élaborée à partir de l'électrolyte support (ESC). Puis, les fortes pertes engendrées par l'épaisseur de cette couche ont fait émerger la deuxième génération de piles fabriquées à partir de l'anode (ASC). Cette configuration est encore majoritairement utilisée de nos jours dans la recherche et les industries. Seulement, cette configuration dite « anode support » comporte de

nombreux inconvénients principalement en termes de coûts de fabrication et de tenue mécanique de l'édifice. Le choix de l'architecture dans le cadre de ce travail s'est ainsi porté sur l'utilisation d'un support métallique poreux (MSC) résistant à l'oxydation qui a l'avantage de réduire les coûts de fabrication, de permettre la réduction de l'épaisseur des couches, de conduire l'électricité et la chaleur tout en apportant une très bonne tenue mécanique à l'ensemble. Par ailleurs, sa porosité est adaptée pour permettre le passage de l'hydrogène et une évacuation efficace de l'eau produite à l'anode. La représentation schématique de cette troisième génération de piles à combustible SOFC est présentée figure 6.

Malgré ces nombreux avantages, la construction du cœur de la pile sur métal poreux n'est pas triviale. Tout d'abord, le caractère métallique et poreux de ce type de support pose des problèmes d'oxydation à haute température lors de la synthèse du cœur de pile, conduisant à une forte dégradation des performances et même à des risques de rupture de la pile. Ces risques peuvent également survenir lors de l'élaboration où des recuits en atmosphère oxydante pouvant être nécessaires afin de cristalliser des phases et/ ou de densifier des couches telles l'électrolyte ou la cathode (frittage) pour certaines techniques de dépôt. Ainsi, il est préférable d'utiliser des techniques d'élaboration à basse température ou de réaliser des recuits sous atmosphère réductrice pour éviter de dégrader ce support. Ces problèmes ne se posent pas vraiment en opération puisque ce type de support est prévu pour être en contact avec l'anode donc sous atmosphère réductrice.

Néanmoins, la porosité et en conséquence la rugosité très marquée de ces supports soulève un nouveau problème qui pourrait induire des défauts au sein des couches successives et en particulier pour l'électrolyte devant être mince, dense et couvrant.

**Tableau 3 : Principaux avantages et inconvénients des différents types de support.**

support	Avantages	Inconvénients
Electrolyte	Support structural robuste (dense) Meilleur comportement mécanique comparativement à l'anode (ré-oxydation) et cathode (réduction)	Très forte résistance due à la faible conductivité ionique de l'électrolyte (fortes épaisseurs) Nécessite hautes températures d'opération
Anode	Anode fortement conductrice Faibles températures d'utilisation (électrolytes fins)	Ré-oxydation potentielle de l'anode Limitation de transport de masse (fortes épaisseurs)
Cathode	Pas d'oxydation mais réduction potentielle de la cathode Faibles températures d'utilisation (électrolytes fins)	Plus faible conductivité Limitation de transport de masse (fortes épaisseurs)
Interconnecteur	Composants fins pour faibles températures Structures très robustes	Oxydation de l'interconnecteur
Substrat poreux	Composants fins pour faibles températures Coût réduit Structures robustes	Elaboration plus complexe (couche additionnelle) Court-circuit électriques potentiels due à l'irrégularité de la surface

Il existe deux manières d'élaborer la cellule à partir de supports métalliques poreux : soit à partir de l'anode ou soit à partir de la cathode. L'élaboration à partir de la cathode produit les plus faibles performances à cause de l'utilisation de ce support métallique poreux à haute température sous atmosphère oxydante [27]. Les conditions opératoires lors de l'élaboration dégradent le métal notamment par la formation d'oxydes qui altèrent les performances. Ce type d'élaboration à partir d'un métal support et de l'anode a été choisi pour cette étude.

## II. Présentation des différentes couches de l'empilement

Après une présentation générale de la pile à combustible de type SOFC, une attention particulière va maintenant être portée à la nature, au choix et à la microstructure des matériaux constituant le cœur de pile IT-SOFC à support métallique poreux.

### a. Support métallique poreux

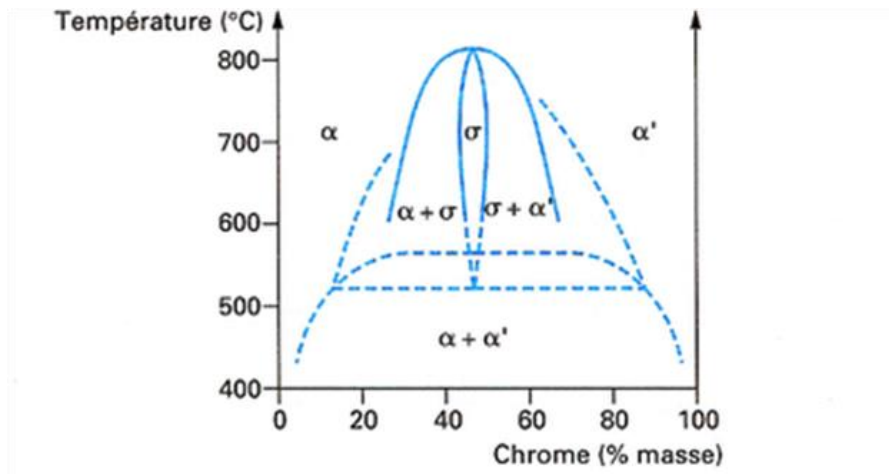
#### 1) Choix des matériaux

Les supports métalliques poreux doivent être compatibles avec ceux de l'interconnecteur (généralement des aciers inoxydables ferritiques) et de l'anode (cermet) pour assurer la compatibilité thermomécanique de l'édifice. Différents matériaux sont candidats à l'utilisation de supports métalliques poreux :

- Les matériaux à base de nickel peuvent être utilisés en tant que support métallique tout en pouvant aussi jouer le rôle d'anode. Ils ont l'avantage de ne pas être très sensibles à la température et permettent des performances intéressantes mais leur coût s'avère prohibitif. Des supports ont été élaborés en nickel pur [28-29] mais leur coefficient de dilatation thermique est très éloigné de celui des matériaux d'électrolyte couramment utilisés [28]. L'ajout de fer au nickel permet d'améliorer la compatibilité thermomécanique de l'édifice mais le prix reste tout de même élevé [29].

- Les matériaux à base de fer sont beaucoup plus répandus en raison de leurs faibles coûts de fabrication et de leurs coefficients de dilatation thermique relativement proches de celui de l'électrolyte [27]. Parmi ceux-ci, les aciers inoxydables ferritiques de la gamme des aciers 400 contenant majoritairement du fer et du chrome avec très peu de carbone sont les plus utilisés. Grâce aux forts pourcentages de chrome contenus dans ces alliages, les supports résistent assez bien à l'oxydation à haute température et sont donc particulièrement adaptés à l'utilisation en tant que support dans les piles IT-SOFC. Pour ce type d'acier, trois formes allotropiques sont possibles dans la gamme de température de fonctionnement des IT-SOFC. La ferrite  $\alpha$ , majoritaire, est ductile. Pour des températures proches de 500°C, le chrome subit une démixtion : de petites zones ferritiques (inférieures au micron) enrichies en chrome se forment (phase  $\alpha'$ ). La présence de ce domaine biphasé  $\alpha + \alpha'$  impacte la tenue à la corrosion de cet alliage mais pas sur sa tenue mécanique. La phase  $\sigma$  riche en chrome et très fragile apparaît aussi à haute température.

La présence de la phase  $\sigma$  abaisse aussi la tenue à la corrosion de l'acier à cause de l'hétérogénéité de la teneur en chrome dans le matériau. La figure 7 montre le domaine d'existence de la phase  $\sigma$  pour un alliage fer-chrome. Cette phase existe pour des teneurs en chrome comprises entre 23 et 70 % entre 500 et 800°C [30]. Il conviendra donc de ne pas utiliser d'aciers trop riches en chrome afin de s'affranchir de l'apparition de la phase  $\sigma$ . Typiquement une teneur de 16 % massique environ est idéale pour maintenir la phase  $\alpha$  en formant une couche de chromine ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) protectrice.



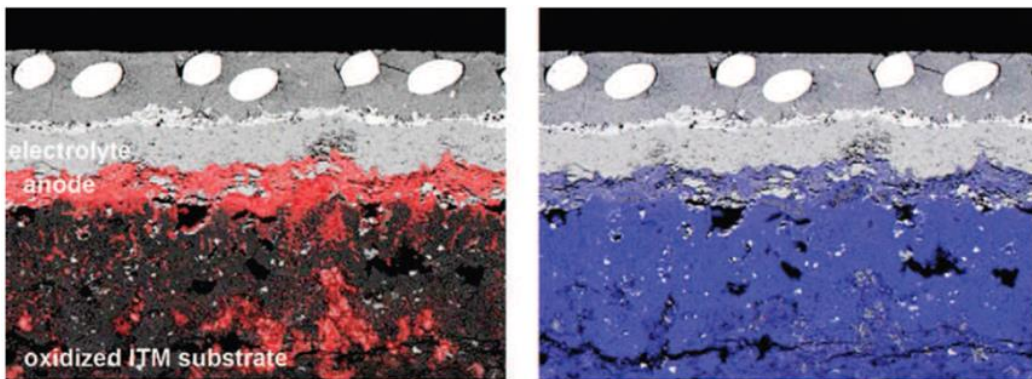
**Figure 7 : Diagramme d'équilibre Fe-Cr d'un acier inoxydable ferritique en fonction de la teneur en chrome dans l'alliage [30].**

Des supports métalliques poreux démontrant de bonnes propriétés de conduction et de stabilité dans les conditions d'utilisation des piles IT-SOFC ont été testés. Les matériaux de ces supports métalliques sont en Crofer22 APU [27], AISI 430 L [31], AISI 410 L [32] ainsi qu'en ITM développé par l'entreprise PLANSEE SE [33] qui présente l'avantage d'être produit de manière industrielle. Leurs propriétés thermomécaniques ainsi que leur teneur en chrome rendent ces différents matériaux très intéressants pour une utilisation en tant que support d'élaboration des piles à combustible IT-SOFC.

## 2) Caractéristiques du matériau choisi

Du point de vue du support métallique, du côté anodique de la pile, il y a généralement peu de problèmes d'oxydation mais il existe tout de même des phénomènes d'inter-diffusion à ces températures de fonctionnement qui peuvent nuire à la performance de la pile. La figure 8 met en

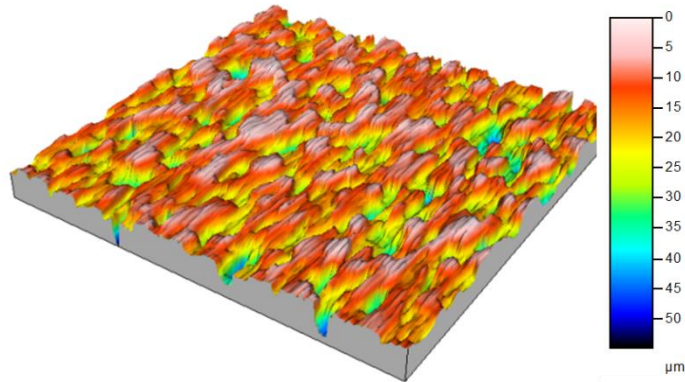
évidence cette inter-diffusion après vieillissement de la cellule pendant 1500 h à 800°C. La diffusion du nickel est mise en évidence sur la micrographie de gauche de la figure 8 et celle du chrome est représentée sur la micrographie de droite de la figure 8. Le nickel a effectivement diffusé dans le support et le chrome dans l'anode. Cette diffusion peut entraîner une fragilisation du support puisque le nickel agrandit le domaine d'existence de la phase  $\sigma$  surtout aux basses teneurs en chrome. De la même manière, la teneur en chrome diminue au sein du support métallique réduisant ainsi sa résistance à l'oxydation. En fonctionnement, il peut aussi y avoir la formation de phases intermétalliques peu conductrices à l'interface entre l'anode et l'interconnecteur telles des spinelles Ni-Cr-O. Une couche protectrice s'avère nécessaire pour bloquer la diffusion des différentes espèces. Ce point sera détaillé plus tard dans ce manuscrit.



**Figure 8 : Diffusion du nickel (gauche) et du chrome (droite) entre le support métallique poreux en ITM et l'anode de la pile en Ni-YSZ [34]**

Du point de vue de la microstructure, ces supports doivent présenter une forte porosité pour permettre le passage de l'hydrogène et l'évacuation de l'eau produite à l'anode. Cette porosité doit aussi être importante afin de pouvoir dissiper les contraintes en fonctionnement de la pile et pour réduire les coûts de production, impliquant une quantité de matière moins importante. Néanmoins, le taux de porosité important rend le matériau plus sensible à la dégradation par l'oxydation. Lorsque l'oxygène arrive à passer la couche de chromine ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), il a moins de mal à diffuser dans le matériau et ceci conduit à la formation d'oxydes de fer néfaste à l'utilisation du métal poreux dans la pile. En effet, la formation de cet oxyde de fer dans tout le volume du matériau altère les chemins de diffusion des gaz en les bouchant [35]. Pour assurer un fonctionnement optimal du métal support, la porosité doit être de 40 % en volume environ. Ces supports présentent généralement une grande taille de porosité impliquant une forte rugosité

(figure 9). L'enjeu de ce travail a concerné la maîtrise de l'architecture des couches de l'empilement par l'adaptation des paramètres des procédés.



**Figure 9 : Etat de la surface d'un support ITM brut de réception observé par profilométrie 3D.**

## b. Anode

### 1) Choix des matériaux

L'anode doit présenter si possible une conduction mixte ionique ( $O^{2-}$ ) et électrique de façon à étendre la zone de la réaction chimique. Afin de satisfaire à cette propriété, deux voies peuvent être suivies. Ce matériau peut être un mélange céramique-métal (cermet), le matériau céramique apportant la conductivité ionique tandis que le matériau métallique amène la conductivité électronique. Il peut aussi s'agir d'un matériau conducteur mixte ionique et électrique (MIEC) qui a pour avantage d'élargir la zone de réaction et d'éviter tous les problèmes de connectivité entre les différentes phases.

- Cermets nickel-zircone stabilisée à l'yttrium (Ni-YSZ)

Pour les cermets, le choix du matériau conducteur ionique de la couche anodique s'effectue en fonction du matériau d'électrolyte pour assurer une compatibilité chimique et thermomécanique. Le choix du matériau métallique est surtout dû à sa tenue en atmosphère réductrice, ses propriétés électrocatalytiques, sa compatibilité avec le conducteur ionique et son coût. Ainsi, plusieurs métaux tels que le manganèse, le fer, le cobalt, le nickel, le ruthénium et le platine sont des candidats potentiels en raison de leur très bonne capacité catalytique. Cependant, le nickel s'est révélé présenter la plus forte activité vis-à-vis de la réduction de l'hydrogène [36] et il ne

présente pas de réactivité ni de miscibilité avec les matériaux d'électrolyte susceptibles de convenir dans les piles. Ainsi, le matériau d'anode le plus utilisé dans les dispositifs est le cermet Ni-YSZ. Dans cette couche, YSZ constitue un réseau pour la dispersion des particules de Ni et sert d'inhibiteur à leur agglomération qui a tendance à avoir lieu lors du fonctionnement de la pile à haute température. Ce cermet est notamment choisi puisque la résistance de transfert de charge entre Ni et YSZ est faible. L'utilisation du nickel dans ce cermet avec une teneur de 30 % volumique environ amène une conductivité électrique prédominante. Le coefficient de dilatation thermique (CET) de ce métal ( $13,3 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ) est assez éloigné de celui de YSZ ( $10,6 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ) mais étant donné qu'il est dispersé dans une matrice de YSZ, il ne va pas sensiblement modifier sa compatibilité thermomécanique avec l'électrolyte.

- Autres cermets :

En fonction du matériau d'électrolyte, il est possible de trouver des cermets Ni-ScSZ (zircone scandiée) [37-38], Ni-SDC (cérine samariée) [39] ou encore Ni-GDC (cérine gadolinée) [40]. Ces matériaux présentent la même conductivité électrique que Ni/YSZ puisqu'elle est due à la présence de Ni, mais cette dernière varie en fonction de la concentration en nickel. Leur conductivité ionique est majoritairement contrôlée par celle du matériau conducteur ionique.

Les cermets sont les plus utilisés en raison de leur grande efficacité mais de nombreux problèmes existent avec l'utilisation du nickel comme métal. Ces inconvénients tendent à rendre pertinente l'utilisation des MIECs comme anodes dans les piles. En effet, cela permettrait non seulement d'éviter les problèmes de dangerosité (caractère cancérigène de l'oxyde de nickel NiO) et d'agglomération du nickel tout en améliorant, dans certains cas, les performances de la cellule. Le principal avantage de l'utilisation des MIECs est l'augmentation considérable du nombre de points triples qui ne seraient plus localisés à l'interface de trois phases mais aux interfaces entre le conducteur et le gaz comme ceci a été expliqué dans le premier paragraphe.

Actuellement, la plupart de ces conducteurs mixtes envisagés comme nouveaux matériaux d'anode sont des composés de type pérovskite.

- Les structures à base de titane telles que les titanates de strontium dopés au lanthane  $\text{LaSrTiO}_3$  sont stables en atmosphère réductrice mais leurs performances électrocatalytiques sont bien plus faibles que le nickel malgré leur forte conductivité électrique. Le strontium ( $\text{Sr}^{4+}$ ) est



substitué par d'autres éléments ( $\text{Ln}^{3+}$ ) [41-44] qui permettent d'augmenter la conductivité ionique de ce matériau en créant des lacunes dans la maille. Le CET peut aller de 7 à  $14 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  en fonction de la composition du matériau. Une autre solution est d'utiliser ce matériau en tant que composite avec YSZ [45]. Ce type de structure a été largement étudié et fait notamment l'objet de la thèse soutenue de M. Perillat-Merceroz de l'université des sciences et technologies de Lille [46].

- Les structures à base de chrome telles les chromites sont elles aussi étudiées comme matériaux d'anode des piles IT-SOFC. Le matériau le plus utilisé et présentant les meilleures propriétés est  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$  noté LSCM. Cet oxyde présente la formule générale  $\text{ABO}_3$  avec le strontium comme élément dopant sur le site du lanthane. Un des principaux avantages de ce matériau est sa bonne compatibilité chimique à  $800^\circ\text{C}$  avec la YSZ et les aciers des interconnecteurs [47]. Le CET de ce type de matériau n'est pas très éloigné de celui des matériaux communs d'électrolyte. Selon E. Tsipis et al [48], ce chiffre est variable selon les compositions :  $(\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})_{0,95}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$  possède un CET compris entre  $8,9$  et  $10,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  sur une gamme de températures de  $300$  à  $800^\circ\text{C}$  alors que le composé de stœchiométrie  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$  présente plutôt une valeur de  $12-13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Néanmoins, la mauvaise adhérence entre ce matériau et l'électrolyte YSZ conduit à des performances assez mauvaises. Afin de pallier ce problème, un composite LSCM-YSZ est utilisé conférant ainsi de meilleures performances électrochimiques (meilleure conductivité ionique) ainsi qu'un CET plus proche de celui du matériau d'électrolyte. D'après les travaux de X.F. Ye et al. [49], le CET est mesuré à  $11,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  pour LSCM-YSZ.

- Les structures constituées de doubles pérovskites sont de plus en plus étudiées. Le matériau  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$  (SMM) semble être le plus prometteur. Ce matériau présente de bonnes performances en test de cellule [50-51] malgré une conductivité électrique plutôt faible. Pour un mélange de 5 % d'hydrogène dans de l'argon, sa conductivité électrique varie selon les travaux de  $0,8 \text{ S/cm}$  [52] à  $1 \text{ S/cm}$  [53] ou à  $8,6 \text{ S/cm}$  à  $800^\circ\text{C}$  [54]. Le CET de ce matériau est intéressant dans la gamme de température souhaitée ( $11,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  à jusqu'à  $600^\circ\text{C}$  puis  $12,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  à plus haute température [53]) mais l'inconvénient le plus important est sa faible compatibilité avec le matériau d'électrolyte. En effet, il a tendance à former une proportion importante de phases non conductrices à haute température de type  $\text{SrZrO}_3$  avec YSZ ( $800^\circ\text{C}$ ) [53]. Par conséquent, il

convient donc de l'utiliser avec une couche protectrice empêchant la diffusion des espèces à l'interface avec l'électrolyte. La substitution du strontium par des terres rares telles que du lanthane ou du samarium, et du magnésium par du manganèse, du fer, du cobalt ou du nickel permet d'améliorer les caractéristiques et la stabilité du matériau [51, 55-56]. En résumé, les performances de SMM sont meilleures que celles de LSCM mais la compatibilité des matériaux avec l'électrolyte est un critère majeur qu'il faut prendre en compte.

Les résultats obtenus avec les matériaux MIECs ne sont pas forcément meilleurs qu'avec Ni-YSZ surtout lorsque la couche est optimisée.

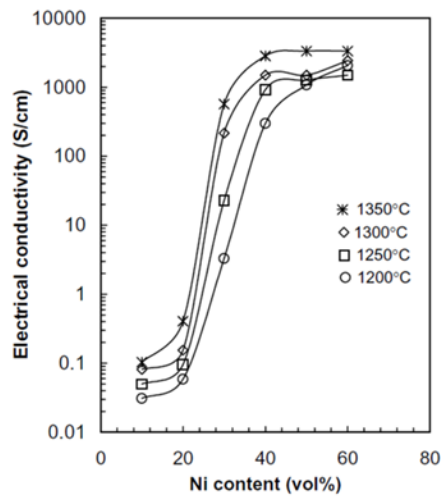
A la vue de ce bilan bibliographique, le cermet Ni-YSZ a ainsi été choisi pour ce travail puisque ce matériau est celui dont les caractéristiques ont été le plus étudiées.

## 2) Caractéristiques du matériau choisi : Ni-YSZ

Ce matériau est composé d'un mélange de phases : YSZ dont la structure sera détaillée plus tard dans ce manuscrit et Ni de structure cubique à faces centrées. La composition, la microstructure ainsi que l'épaisseur sont les facteurs influençant les performances de la couche anodique. Le rapport Ni/YSZ joue un rôle important sur les conductivités électrique et ionique de la couche. La figure 10 illustre parfaitement l'effet de la teneur en nickel sur la conductivité électrique de l'anode. Pour une teneur en nickel inférieure à 30% volumique, le cermet présente une conductivité majoritairement ionique qui, au-delà, devient majoritairement électrique [57]. Il peut être utile de différencier la couche fonctionnelle, à proximité de l'électrolyte, siège de la réaction, de la couche collectrice de courant à proximité de l'interconnecteur qui sert majoritairement à transporter le gaz et les électrons de la couche fonctionnelle vers le circuit extérieur. Ainsi, il peut être nécessaire de réaliser un gradient de composition entre la couche fonctionnelle majoritairement conductrice ionique [58] et la couche collectrice de courant (30–40 % vol. de Ni et de porosité) pour optimiser les performances de la couche anodique et pour disposer d'une meilleure compatibilité thermomécanique avec l'électrolyte. Différentes multicouches fonctionnelles de compositions différentes ont aussi été étudiées afin de réduire l'impact de l'expansion thermique et de la distribution du courant [59-60].

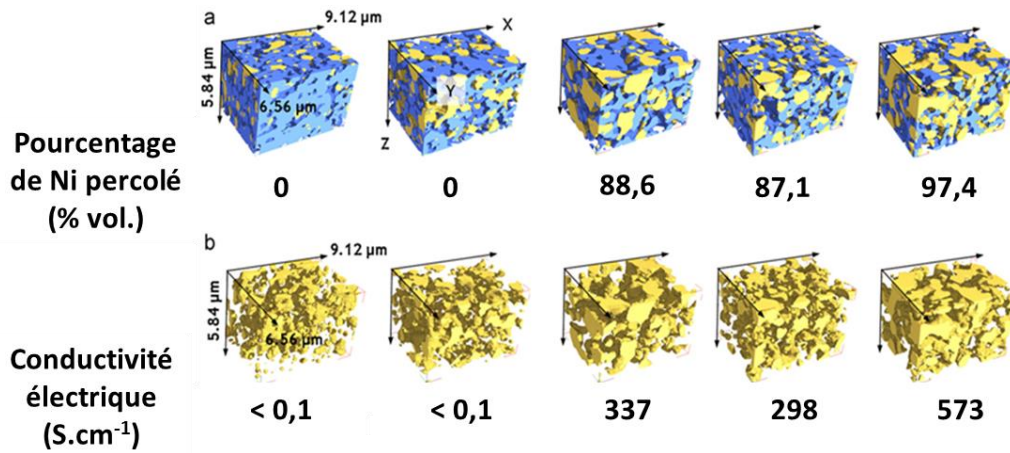
La microstructure de l'anode est importante en termes de répartition de phases, de porosité, de taille des grains car elle contrôle directement les propriétés électrochimiques. Enfin, l'épaisseur

de la couche joue aussi un rôle non négligeable sur les pertes engendrées lors du passage des différentes espèces.



**Figure 10 : Influence de la teneur en nickel de l’anode sur sa conductivité électrique à haute température [57].**

La conductivité électrique étant assurée par le nickel et la conductivité ionique par YSZ, deux réseaux distincts permettant d’assurer les connexions Ni-Ni et YSZ-YSZ doivent être mis en place. Cette couche doit être structurée de manière à ce que le contact entre YSZ et Ni soit optimal en tenant compte des porosités qui peuvent être un obstacle à la conductivité. La figure 11 montre l’influence de ces réseaux de percolation sur les caractéristiques électriques du matériau. Dans ce cas, le nickel des deux premiers échantillons ne percole pas contrairement aux autres. Les conductivités électriques mesurées en surface par la méthode des quatre pointes alignées des deux premiers échantillons sont très faibles alors que les autres sont beaucoup plus importantes [61].



**Figure 11 : Percolation du nickel dans l’anode mesurée par FIB-SEM tomographie (en bleu la phase YSZ, en jaune, la phase Ni et les porosités sont transparentes) [61]**

Le phénomène de réduction de l’oxyde de nickel en nickel métallique est une des plus importantes sources de porosités de cette couche mis à profit dans l’élaboration de l’anode. En effet, le volume de Ni est 40 % plus faible que celui de NiO. Le reste de la porosité de la couche provient de la technique de dépôt. La porosité doit être bien répartie et de taille homogène afin de maximiser les points triples [62– 63].

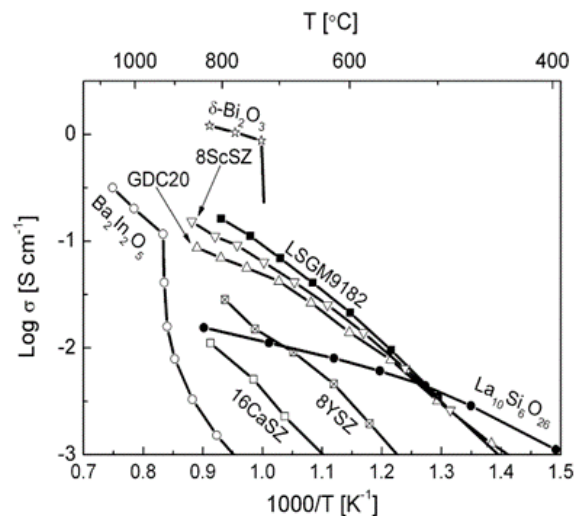
Le principal problème de l’utilisation de nickel dans l’anode fonctionnant sous hydrogène est sa dégradation à long terme, surtout lors des cycles d’arrêt et de redémarrage de la pile. Les grains de nickel, en s’agglomérant sous l’effet de la température ( $T_f(\text{Ni}) = 1453^\circ\text{C}$ ), perdent leurs connexions ce qui diminue la conductivité électrique de l’ensemble. Pour D. Simonvis et al. après 4000 h d’utilisation d’une pile à combustible sous  $\text{H}_2$ , le nickel s’est aggloméré (augmentation de taille, diminution du nombre des particules), la porosité a augmenté et la conductivité électrique a été diminuée de 33% [64]. Y. Guan et al. indiquent qu’avant traitement thermique (montée à  $750^\circ\text{C}$  sous flux d’azote, maintien 4 h sous hydrogène, refroidissement sous hydrogène), 94% de Ni est connecté dans l’anode et qu’après seulement 8 traitements thermiques de 24h, seuls 90% des grains de Ni sont connectés alors que la phase YSZ reste stable. De plus, le nombre de points triples diminue considérablement ce qui provoque une diminution de la conductivité électrique de l’anode [65].

Une des solutions étudiées pour empêcher l'agglomération de Ni est l'utilisation d'agents fixant tels des ajouts de MgO, TiO<sub>2</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ou même Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui permettent d'empêcher la coalescence des grains de Ni [66].

### c. Electrolyte

#### 1) Choix des matériaux

Le matériau d'électrolyte est généralement présent dans l'anode et dans une moindre mesure dans la cathode. Dans ces différentes couches, il assure une conductivité ionique qui augmente la densité de points triples et favorise la compatibilité thermomécanique de l'ensemble. La figure 12 compare les différents matériaux d'électrolyte.



**Figure 12 : Conductivité ionique des différents matériaux d'électrolyte [67].**

- Composés à base de zircon (ZrO<sub>2</sub>)

Le plus répandu est aujourd'hui la zircon partiellement ou totalement stabilisée avec 8 % at. de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (YSZ). Ce matériau a été choisi pour sa très bonne conductivité ionique à 1000°C (environ 10<sup>-1</sup> S.cm<sup>-1</sup>), ses propriétés d'isolation électrique pour des températures supérieures à 800°C et sa stabilité en milieux oxydant et réducteur. Sa disponibilité et le faible coût de l'yttrium font de ce matériau le plus utilisé pour les piles à combustible de type SOFC. Son coefficient d'expansion thermique est 10 à 10,6 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>. A 700°C, sa conductivité ionique baisse fortement impliquant

une forte augmentation des pertes électriques de la cellule. La zircone stabilisée au scandium  $ZrO_2-11\%$  at.  $Sc_2O_3$  (ScSZ) possède une conductivité ionique beaucoup plus importante due à une taille des ions  $Sc^{3+}$  plus proche de celle des ions  $Zr^{4+}$  que les ions  $Y^{3+}$  ( $Zr^{4+}=0,84\text{\AA}$  et  $Sc^{3+}=0,87\text{\AA}$  contre  $Y^{3+}=1,02\text{\AA}$ ). En effet, une augmentation du rayon atomique du dopant stabilise la structure fluorine, diminue la conductivité des lacunes d'oxygène et augmente donc son énergie d'activation [67]. Ainsi, dans le domaine de température de 600-800°C, sa conductivité est environ dix fois supérieure à YSZ [67-68, 69]. De plus, un autre intérêt majeur de son utilisation réside dans le fait que le CET de ScSZ est le même que celui de YSZ, ce qui lui permet d'être compatible avec les mêmes anodes et cathodes que YSZ. Cependant, ce composé n'est pas envisagé dans les IT-SOFC en raison du prix important du scandium.

Dans un contexte de diminution des températures d'utilisation, les matériaux à base de zircone sont beaucoup moins performants ou très chers. Il faut donc optimiser les techniques d'élaboration pour réaliser ces composés en films minces et/ou faire évoluer les matériaux.

- Composés à base de cérium ( $CeO_2$ )

La cérium pure cristallise sous la forme cubique de type fluorine à basse température. Elle a été dopée pour une raison de stabilité sous faibles pressions partielles d'oxygène et pour améliorer sa conductivité ionique en température en créant des lacunes de façon similaire à YSZ. Ainsi, elle a été dopée par différents éléments et les matériaux présentant les caractéristiques les plus intéressantes sont les cérimés dopés au gadolinium ( $Gd_xCe_{1-x}O_2$  : GDC) et au samarium ( $Sm_xCe_{1-x}O_2$  : SDC) pour des taux compris entre 10 et 20% molaires [70]. Ces matériaux présentent une conductivité entre 600 et 800°C environ 10 fois supérieure à celle de YSZ et même meilleure que ScSZ [67]. Leur coefficient d'expansion thermique n'est pas très différent de celui de YSZ ( $11-13 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  pour GDC et  $8-10 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  pour SDC). Les performances de SDC sont meilleures que celles de GDC seulement le prix élevé de ce matériau empêche son utilisation dans les piles à combustible [70]. Ce matériau est compatible avec le matériau de cathode usuel (LSM) contrairement à la YSZ qui forme des couches  $La_2Zr_2O_7$  isolantes à haute température, mais un de ces inconvénients réside dans l'apparition d'une conductivité électrique en atmosphère réductrice qui le décrédibilise en tant que matériau d'électrolyte. L'utilisation des composés à base de cérium doit donc être envisagée en présence de barrières protectrices en conditions réductrices. Des couches d'YSZ sont indiquées à l'interface avec l'anode [71]. Seulement, afin de

ne pas perdre le bénéfice de la couche de GDC, la couche d'YSZ doit être la plus fine possible. Un exemple d'une telle configuration est présenté dans les travaux de S.Cho et al. [72] avec une épaisseur d'environ 350 nm de YSZ pour un électrolyte de 6  $\mu\text{m}$ .

- Les composés BiMeVO<sub>x</sub> (Me : Ta, Cu, Co pour les plus utilisés)

Ce sont des oxydes mixtes de bismuth et de vanadium de stœchiométrie Bi<sub>2</sub>Me<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>5,5</sub> qui ont la particularité de présenter une très bonne conductivité ionique à basse température (environ 10<sup>-1</sup> S/cm à 600°C). Ils avaient été envisagés en tant qu'électrolytes dans les piles, mais l'inconvénient majeur de ces composés est leur grande réductibilité dans les conditions de fonctionnement des IT-SOFC ce qui les rend inutilisables en tant qu'électrolytes [73].

- Les composés LSGM

Ces composés de structure pérovskite sont issus du composés LaGaO<sub>3</sub>. Leur formule chimique est La<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>Ga<sub>y</sub>Mg<sub>1-y</sub>O<sub>3</sub> avec x = 0,1-0,2 et y = 0,15-0,2. Ces matériaux présentent une bonne conductivité ionique qui est environ dix fois supérieure à celle de YSZ dans la gamme de température souhaitée. Une substitution d'une partie du manganèse par du cobalt (LSGMC) permet encore d'améliorer leur conductivité ionique. Le LSGM est stable sous atmosphère oxydante mais il est assez peu compatible avec le matériau d'anode (formation de phases non conductrices à l'interface) et le matériau se décompose en conditions réductrices [74].

- Les oxydes de structure apatite déficiente

Ils présentent une formule générale A<sub>10-x</sub>(MO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> où A est un cation de terre rare, alcalino-terreux ou un métal de transition et M est du silicium ou du germanium. Les apatites les plus étudiées se révèlent être celles dont le site A est occupé par du lanthane et le site M par du silicium donc la formulation chimique est la suivante : La<sub>10-x</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>. Ce composé présente de très bonnes propriétés de conduction ionique supérieures à celles de YSZ et son CET est voisin de celui des autres couches (8-10 10<sup>-6</sup>K<sup>-1</sup>) [75].

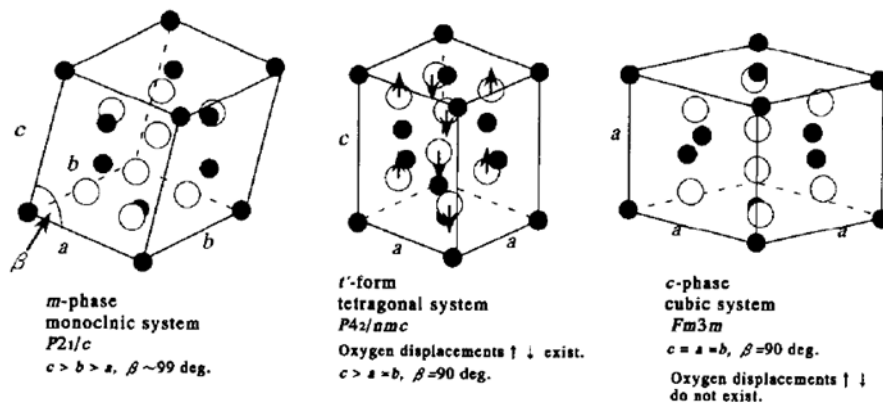
D'autres matériaux conducteurs ioniques peuvent être utilisés comme électrolytes dans les piles IT-SOFC. Les structures de type brownmillerite [76] tels les BIT07, les LAMOX ou des conducteurs protoniques tels que BaCeO<sub>3</sub>(BSCO) [77].

Après analyse des avantages et inconvénients d'un certain nombre de matériaux pouvant convenir en tant qu'électrolytes solides dans les IT-SOFC, le matériau retenu dans le cadre de ce travail est la zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ).

## 2) Caractéristiques principales du matériau choisi (YSZ)

- Point de vue structural

ZrO<sub>2</sub> présente trois phases allotropiques (figure 13). La phase monoclinique présente à température ambiante se transforme en phase quadratique à partir de 1170°C puis en phase cubique de type fluorine au-dessus de 2370°C. Ces phases ont l'avantage d'être stables dans un environnement oxydant et réducteur tout en possédant une conductivité purement ionique. De ces trois formes allotropiques, la structure cubique est la plus conductrice.



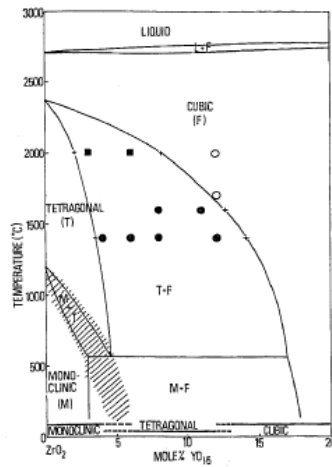
**Figure 13 : Structure des différentes phases de zircone [78] (Zr en ronds plein et O en ronds ouverts).**

En partant du principe que la conductivité ionique s'effectue par une conduction lacunaire de l'oxygène, la substitution du zirconium (Zr<sup>4+</sup>) par des dopants de type M<sup>3+</sup> est proposée dans la littérature. Cet ion dopant doit présenter un rayon atomique proche de Zr<sup>4+</sup> pour éviter de générer trop de contraintes au sein de la maille. Différents dopants (CaO, MgO, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ont donc été testés pour maximiser la conductivité ionique. L'yttrium et le scandium sont les éléments dopants les plus intéressants pour cette application. De plus, ces substitutions par des oxydes métalliques permettent de stabiliser les phases quadratique et cubique à basse température en fonction du taux de dopant en formant des solutions solides. La



phase cubique est surtout utilisée pour sa conductivité ionique élevée mais elle ne possède pas de très bonnes caractéristiques de résistance mécanique. Cette phase est stabilisée par de forts pourcentages de dopants (à partir de 8 % mol pour  $Y_2O_3$  et à partir de 11 % mol pour  $Sc_2O_3$ ).

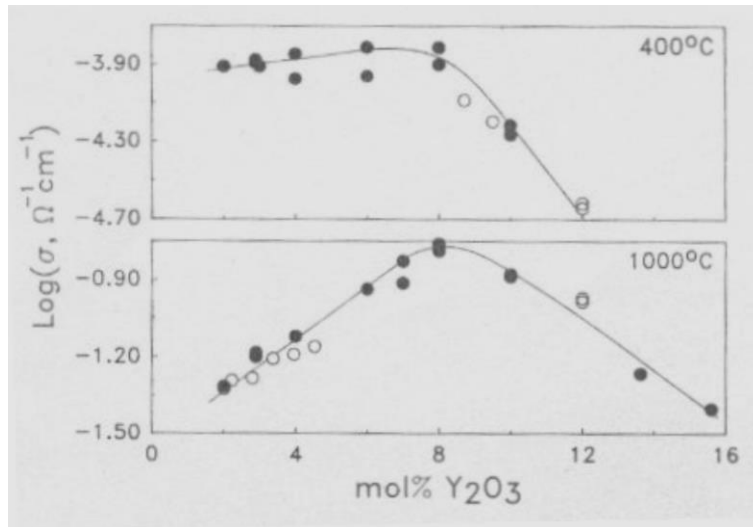
La phase quadratique nommée TSZ est stabilisée pour de plus faibles proportions de dopant, aux alentours de 2 à 3% mol. pour tous les oxydes [68]. Cette phase a l'avantage de présenter de très bonnes caractéristiques de résistance mécanique en plus d'une conductivité ionique intéressante. Le diagramme de phases caractéristique des phases allotropiques de ce matériau est présenté figure 14



**Figure 14 : Diagramme isobare de phases  $ZrO_2$ - $YO_{1,5}$  [79].**

La conductivité du matériau YSZ en fonction de la proportion molaire de dopant est présentée figure 15. Quelle que soit la température, la conductivité ionique est la plus importante pour un taux de 8 % mol d' $Y_2O_3$  soit la phase cubique à faces centrées de YSZ. Aux températures de fonctionnement des piles à combustible IT-SOFC, la teneur de 8 % mol. d' $Y_2O_3$  semble la plus indiquée pour servir d'électrolyte.

Un des grands désavantages de la structure cubique est sa réactivité. En effet, dans les conditions de fonctionnement de la pile, ce matériau réagit avec le matériau de cathode pour former des phases isolantes réduisant les performances de la cellule.



**Figure 15 : Conductivité d'YSZ en fonction de la teneur en yttrine à 400 et 1000°C [68].**

- Point de vue microstructural

Du point de vue microstructural, le but recherché est d'assurer l'étanchéité du dispositif afin d'éviter un court-circuit de la pile. Ainsi, le matériau doit être le plus dense possible. La taille des grains est aussi importante puisque la conductivité ionique peut se produire par l'intermédiaire du grain ou des joints de grains en fonction de la pression partielle d'oxygène. Une diminution de la taille des grains va produire une amélioration de la conductivité ionique pour la phase cubique [80]. Plus les chemins de diffusion anionique seront nombreux, moins les pertes ohmiques seront importantes. Selon les techniques de dépôt utilisées, la microstructure obtenue sera différente. L'épaisseur de la couche doit être la plus fine possible pour limiter les pertes électriques mais pas trop fine pour avoir une couche couvrante qui soit imperméable aux gaz. Cette couche peut ainsi aller de 3  $\mu\text{m}$  à 20  $\mu\text{m}$  d'épaisseur pour être efficace. P. Briois, dans [81], a déterminé l'épaisseur optimale à 10  $\mu\text{m}$  environ. Mais cette épaisseur optimale dépend aussi des techniques de dépôt employées et du substrat utilisé. Récemment, des films minces d'électrolyte d'une épaisseur inférieure à 5  $\mu\text{m}$  ont été développés et ont démontré des résultats très intéressants avec une diminution de la résistance électrique [82-85].

#### d. Cathode

##### 1) Choix des matériaux

Afin de réaliser le choix du matériau de cathode, en plus des critères analysés pour les autres couches, une attention particulière sera portée sur les coefficients d'échange de surface  $k$  caractéristique de la réactivité vis-à-vis de l'oxygène et de diffusion de l'oxygène  $D^*$ . Ce descriptif ne sera effectué que pour les grandes familles de matériau de cathode.

- Les composés pérovskite conducteurs électriques de type  $ABO_3$  :

Dans cette structure, l'élément A est une terre rare (La, Pr, Nd, Gd) et l'atome B est un métal de transition (Ni, Co, Cu, Al, Mn...). Le manganite de lanthane (LSM) est le matériau le plus utilisé en tant que cathode dans une pile à combustible fonctionnant pour des températures supérieures à 800°C. Sa formule chimique est  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ . Ce matériau a été utilisé pour sa très bonne activité catalytique de réduction d'oxygène et sa conductivité électrique à haute température. Aux températures intermédiaires, sa conductivité électrique est beaucoup moins intéressante (130 S/cm à  $T=700^\circ\text{C}$ ) [86]. Son CET est compris entre 10 et  $12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  est proche de celui d'YSZ [86]. Les coefficients d'échange et de diffusion d'oxygène sont présentés dans le tableau 4. Le principal inconvénient de ce matériau est sa conductivité exclusivement électrique ce qui limite la réaction de réduction de l'oxygène à l'interface avec l'électrolyte. C'est pour cela que ce matériau est actuellement utilisé en tant que composite avec le matériau d'électrolyte LSM-YSZ ce qui permet d'effectuer la réaction de réduction aux points triples du matériau de la même manière que le cermet Ni-YSZ de l'anode. Un autre inconvénient est qu'il forme des phases non conductrices à hautes températures avec l'électrolyte. Finalement, avec l'emploi de températures intermédiaires, ce matériau a perdu de son intérêt et il est peu à peu remplacé par d'autres matériaux présentant de meilleures caractéristiques à ces « faibles » températures.

- Les composés pérovskite conducteurs mixtes ioniques et électriques de type  $(AA')(BB')O_{3-\delta}$ :

Dans cette structure pérovskite, les atomes A et B sont substitués par des atomes de plus petites valences A' (alcalino-terreux) et B' (métaux de transition) afin de créer des lacunes permettant une conduction ionique. Le terme  $\delta$  représente la sous-stœchiométrie en oxygène de cette structure. La ferro-cobaltite de lanthane (LSCF) est le matériau le plus utilisé de cette famille de pérovskite dans les piles à combustible IT-SOFC. Sa formule chimique est  $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$ . Il

présente ainsi de bonnes propriétés de conduction ionique (environ 0,18 S/cm à 900°C [87]), électronique (150 S/cm à 700°C [88]) et de catalyseur de la réduction de l'oxygène (tableau 4). Seulement, ce matériau présente une réactivité chimique avec YSZ et les matériaux d'interconnecteur conduisant à la formation de phase isolante aux interfaces. Néanmoins, il est stable avec GDC rendant possible son utilisation en tant que cathode dans une pile constituée d'un électrolyte à base de cérite. Son utilisation avec un électrolyte en YSZ implique la mise en place d'une couche jouant le rôle de barrière de diffusion à base de cérium, de plus son CET est assez éloigné de celui de YSZ (entre 14 et 20  $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) ce qui impose une couche d'accroche en GDC. Ce matériau est adapté pour travailler à des températures intermédiaires mais son incompatibilité avec YSZ reste un frein important à son utilisation. Du fait de tous ces inconvénients, de nombreux scientifiques ont travaillé sur un matériau de cathode présentant de très bonnes propriétés ioniques et électriques ainsi qu'une bonne compatibilité avec les matériaux usuels d'électrolyte. C'est ainsi que les recherches se sont focalisées sur un type de matériau présentant des caractéristiques extrêmement intéressantes prévues pour fonctionner à des températures intermédiaires.

- les composés de structures Ruddelsen Popper :  $\text{A}_2\text{BO}_{4+\delta}$  :

Tout comme LSCF, ce type de matériau présente la particularité d'être un conducteur mixte électrique et ionique. Sa formule chimique est  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  avec  $\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$ . Il cristallise dans une structure  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ . Il présente l'avantage d'avoir une conductivité ionique élevée (environ 1,5  $10^{-2} \text{ S/cm}$  pour  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , 1,6  $10^{-2} \text{ S/cm}$  pour  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  et 2,6  $10^{-2} \text{ S/cm}$  pour  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  à 700°C [89]) au contraire de sa conductivité électrique qui n'est pas très élevée puisqu'elle oscille entre 50 et 100 S/cm à 700°C. Cette dernière étant plus faible que LSCF et LSM [89,91-94]. Leur CET est compatible avec les matériaux de l'ensemble de l'édifice puisqu'il est compris entre 12 et 13,5  $10^{-6} \text{ K}^{-1}$  pour les différents lanthanides. Les coefficients  $k$  et  $D^*$  sont intéressants (tableau 4). En plus de ces nombreux avantages, leur principal intérêt se situe au niveau de leur compatibilité chimique avec les matériaux d'électrolyte et notamment YSZ [91] qui est bien meilleure que celle de LSM ou LSCF.

**Tableau 4 : Valeurs de k et D\* pour les différents matériaux de cathode.**

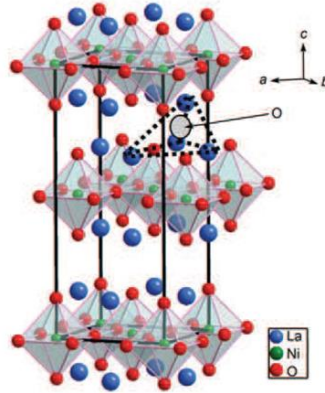
	<b>D* (700°C)</b>	<b>k (700°C)</b>
<b>Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub></b>	7.9 10 <sup>-8</sup> [89]	1.7 10 <sup>-6</sup> [89]
<b>La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub></b>	3.4 10 <sup>-8</sup> [89], 1.6 10 <sup>-8</sup> [90]	1.7 10 <sup>-7</sup> [89], 1.3 10 <sup>-7</sup> [90]
<b>Nd<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub></b>	5.0 10 <sup>-8</sup> [89]	4.0 10 <sup>-7</sup> [89]
<b>LSM</b>	3.2 10 <sup>-16</sup> [87]	1.0 10 <sup>-9</sup> [87]
<b>LSCF</b>	3.2 10 <sup>-9</sup> [88], 7.2 10 <sup>-9</sup> [87]	1.0 10 <sup>-7</sup> [88], 6.1 10 <sup>-7</sup> [87]

Pour des raisons de compatibilités de techniques d'élaboration et du caractère prometteur des nickelates, ces matériaux-ci seront choisis pour cette étude.

## 2) Caractéristiques du matériau choisis : les nickelates

- Point de vue structural

La structure de ce matériau est une succession de feuillets pérovskites de plans carrés NiO<sub>2</sub> et de couches Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de type NaCl. Cette phase présente une structure quadratique I4/mmm qui est plus ou moins distordue en fonction du type d'atome A et plus précisément de son rayon ionique qui induit de fortes contraintes de compression. L'intercalation d'oxygène en position interstitielle dans la couche Ni<sub>2</sub>O<sub>2</sub> permet de réduire les contraintes et provoque l'apparition de trous électriques. Cette phase est donc sur-stœchiométrique en oxygène et l'écart à la stœchiométrie est noté δ. Cette valeur caractéristique va nettement influencer les propriétés électriques puisque les atomes interstitiels sont très mobiles et assurent la conductivité du matériau. La figure 16 présente la structure de la phase La<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> qui est la phase nickelate la plus étudiée comme matériau de cathode pour les piles. Les sites interstitiels dans lesquels va s'intercaler l'oxygène se situe au milieu des tétraèdres visibles sur la figure 16.



**Figure 16 : Structure de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  [95].**

- Point de vue microstructural

En optant pour des matériaux MIECs, la microstructure est plus simple que celle de l'anode puisqu'uniquelement une phase est présente, il ne sera donc pas question de composition dans ce paragraphe. Dans ce cas, les morphologies doivent être identiques à celles présentées pour l'anode avec une couche collectrice de courant très poreuse et une couche active moins poreuse et de microstructure plus fine [96-97] afin d'améliorer les performances de la cellule. Pour ce type de matériaux très bons conducteurs ioniques et très réactifs vis-à-vis de l'oxygène, le matériau n'a plus l'obligation d'être poreux. Un matériau dense sera imperméable aux autres gaz et aux impuretés ce qui peut être bénéfique. Le transport ionique est réalisé via des lacunes d'oxygène et le flux total est déterminé par la « perméabilité » de l'ensemble ainsi que le taux de réaction de l'oxygène moléculaire à l'interface membrane/gaz. Selon V.V. Kharton [93], la perméation de l'oxygène dans le matériau dense est essentiellement limitée par les cinétiques de réduction de surface de l'oxygène qui prévient la décomposition et stabilise ce matériau sous des gradients d'air pour des températures aussi hautes que  $900^\circ\text{C}$ . Certaines études ont été réalisées avec d'autres matériaux que  $\text{Ln}_2\text{NiO}_4$  sur l'utilisation de couches denses associées à des couches poreuses qui permettent d'améliorer l'efficacité de la cathode [96-97]. Ces couches doivent être très minces (200 nm [97] et 750 nm [98]). Des cathodes minces poreuses ont aussi été testées [20-21].

Dans la littérature, ces cathodes minces très efficaces sont d'une épaisseur variant entre 250 nm et  $1,9\ \mu\text{m}$  [98, 20-24].

#### e. Couches barrières de diffusion

Ce travail est focalisé uniquement sur la protection contre les interdiffusions intervenant entre le support métallique poreux et l'anode lors du fonctionnement de la cellule. Les caractéristiques de tenue à l'oxydation à haute température, intervenant aussi sous faible pression partielle d'hydrogène avec ces matériaux, ne seront pas abordées ici. Celle-ci fait tout de même l'objet de nombreuses études dans la littérature réalisées notamment dans le cadre du projet européen Robust Advanced Materials for metal SupportEd Solid oxide fuel cells (RAMSES) [99]

- Choix des matériaux

Certains éléments constitutifs de la cellule présentent de la réactivité les uns par rapport aux autres et créent des phases parasites non conductrices électriques et/ ou ioniques à leurs interfaces. De plus, la diffusion de certains éléments d'une couche à une autre entraîne des modifications structurales et microstructurales et détériore les performances de la cellule.

Au niveau de l'interface entre le support métallique et l'anode, l'inter-diffusion du chrome et du nickel pose problème (paragraphe II.a.2). La solution pour éviter cette dégradation consiste en l'élaboration d'une couche servant de barrière de diffusion. Des revêtements cermet Cu-YSZ [98] et à base de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [35] ont été testés mais ceux-ci se sont révélés inefficaces. Les revêtements semblant être les plus efficaces contre les interdiffusions sont des couches céramiques d'oxyde de cérium ( $\text{CeO}_2$ ) [29] et  $\text{Gd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$  (GDC) [29, 100-101]. Ces deux matériaux donnent des résultats comparables. Seulement, la cériine non stabilisée est moins stable sous faibles pressions partielles d'oxygène (paragraphe II.c). Le choix se portera donc sur une cériine stabilisée type GDC comme couche de protection à la surface du support métallique.

Au niveau de l'interface entre l'électrolyte et la cathode, les différentes phases sont réactives aux températures de fonctionnement de la pile IT-SOFC en atmosphère oxydante notamment LSCF et LSM. La compatibilité des phases  $\text{Ln}_2\text{NiO}_4$  a été évaluée avec les différents matériaux d'électrolytes YSZ et GDC. En effet, la couche protectrice contre les inter-diffusions entre l'électrolyte et la cathode doit être très bonne conductrice ionique afin de ne pas accroître les résistances électriques. A. Montenegro-Hernandez et al. [102] ont étudié la réactivité de poudres  $\text{Ln}_2\text{NiO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) fabriquées par différentes techniques avec des poudres commerciales de YSZ et de GDC. Ces deux phases sont peu réactives à  $700^\circ\text{C}$  mais sont réactives à  $900^\circ\text{C}$  où

des phases  $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  non conductrices ioniques sont détectées avec YSZ et non avec GDC. L'emploi d'une couche mince de GDC permettrait donc de limiter la possible réactivité entre les deux constituants. Cette solution est déjà largement utilisée avec des cathodes « conventionnelles » et améliore grandement les propriétés électrochimiques de la cellule. Une couche de GDC protectrice permet aussi d'améliorer la compatibilité thermomécanique entre l'électrolyte et la cathode puisque le coefficient de dilatation thermique de GDC ( $10,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) est légèrement plus proche de celui de  $\text{Ln}_2\text{NiO}_4$  que de YSZ ( $10,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ).

- Point de vue microstructural :

Les besoins ne sont pas identiques pour les différentes couches de GDC. La couche à l'interface entre le support et l'anode doit être poreuse pour laisser diffuser l'hydrogène et permettre l'évacuation de l'eau produite lors de la réaction électrochimique. Au contraire, la couche de GDC à l'interface entre la cathode et l'électrolyte doit jouer le rôle de couche électrolytique, par conséquent elle doit être dense pour améliorer l'imperméabilité de la cellule. Concernant la couche entre le support et l'anode, des couches de GDC colonnaires de 2 à 5  $\mu\text{m}$  ont été testées et sont efficaces [35, 103]. Des couches de GDC poreuses ont été testées comme couche protectrice à la cathode mais elles ne sont ni efficaces ni stables [104-105] et elles ne le deviennent qu'à partir d'une épaisseur de 15  $\mu\text{m}$  [106]. Les couches minces denses sont beaucoup plus efficaces et permettent de meilleures performances en présence de LSC (500 nm) [107] et de LSCF (110 nm) [108].

Cette partie a permis de déterminer les matériaux, structures et microstructures optimales de la cellule. Une couche anodique Ni-YSZ sera utilisée en tant que matériau d'anode poreuse à gradient de porosité et de composition, le matériau YSZ sera choisi comme électrolyte dense, le revêtement GDC sera choisi pour les différentes couches de protection. Le matériau de structure  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  sera utilisé comme couche cathodique soit sous forme de film mince soit en revêtement épais. Après avoir choisi les matériaux de l'étude et déterminé les microstructures et épaisseurs optimales, il convient de faire un état des lieux des différentes techniques de dépôts utilisées pour fabriquer ces différentes couches et les performances obtenues afin de situer les techniques utilisées au sein du laboratoire par rapport à la littérature.



## Conclusion

Ce premier chapitre a permis de présenter la pile à combustible à oxyde solide (SOFC) dans sa globalité, et la nécessité de réduire la température de fonctionnement de cette dernière afin d'en améliorer la durée de vie et la compétitivité. Néanmoins, le fait de diminuer la température d'utilisation induit une chute des performances de l'édifice. Afin de pallier ces problèmes, les solutions proposées dans la littérature passe par l'élaboration du cœur de pile par des technologies de traitement de surface autorisant la synthèse de films plus ou moins minces en fonction de l'élément élaboré au sein de l'édifice et par l'amélioration de l'architecture des édifices existants.

L'architecture choisie dans le cadre de ces travaux est une pile sur métal support. L'emploi d'un support métallique poreux comme support d'élaboration de la cellule permet de résoudre les problèmes de coûts. Néanmoins, cette configuration pose des problèmes concernant l'élaboration du cœur de pile puisque ce matériau est sensible à l'oxydation à haute température, il faut ainsi éviter de réaliser des traitements thermiques à trop haute température en atmosphère oxydante mais aussi en atmosphère réductrice. La rugosité de ce support va aussi poser un problème pour l'obtention d'une couche électrolytique étanche. Concernant l'anode, l'utilisation d'un cermet Ni-YSZ présentant un gradient de porosité pour augmenter le nombre de points de contacts permettra d'obtenir des performances intéressantes aux températures de fonctionnement des piles IT-SOFC. La diminution de l'épaisseur de l'électrolyte en YSZ est devenue indispensable puisque les pertes ohmiques de la cellule sont essentiellement induites par la contribution de l'électrolyte. Du point de vue de la cathode, les surtensions sont très importantes et l'utilisation du matériau LSM qui est le matériau de base ne peut plus être envisagé à des températures intermédiaires, il est donc nécessaire d'utiliser des conducteurs mixtes dont les points triples sont les plus importants. Les matériaux de type  $\text{Ln}_2\text{NiO}_4$  qui sont des matériaux de cathode prometteurs pour cette application ont été sélectionnés pour ce travail. Afin d'éviter toute dégradation des performances de la cellule, des couches protectrices en GDC permettant de limiter la diffusion des différents éléments à haute température sont appliquées à l'interface entre l'électrolyte et la cathode.

Au cours du prochain chapitre, une présentation des techniques de synthèse sera dressée et une attention particulière sera portée sur les deux technologies employées dans le cadre de ce travail

de doctorat. Une présentation des moyens de caractérisation mis en œuvre sera également effectuée.

## Références:

- [1] D.S. Cameron, International journal of hydrogen Energy (9) vol 15, 669-675 (1990) “World developments of fuel cells“.
- [2] N.M. Sammes, R. Boersma, journal of power sources 86 (2000) 98-110 “Small-scale fuel cells for residential applications”.
- [3] M. Benamira, thèse de doctorat, Ecole doctorale de Chimie et de Physique Analytique de Paris (2008).
- [4] B. Shri Prakash, S. Senthil Kumar, S.T. Aruna, Renewable and Sustainable Energy Reviews 36 (2014) 149-179 “Properties and development of Ni/YSZ as an anode material in solid oxide fuel cell”.
- [5] O. Z. Sharaf, M. F. Orhan, Renewable and sustainable energy reviews (2014) 810-853, “an overview of fuel cell technology : fundamentals and applications”.
- [6] W. Drenckhahn, Journal of the european ceramic society 19 (1999) 861-863, “SOFC in dispersed power generation”.
- [7] A. Choudhury, H. Chandra, A. Arora, Renewable and sustainable energy reviews (2013) 430-442, “Application of solid oxide fuel cell technology for power generation – a review”.
- [8] G.A. Tompsett, C. Finnerty, K. Kendall, T. Alston, N.M Sammes, Journal of Power Sources 86 (2000) 376-382 “Novel applications for micro-SOFC”.
- [9] A.J. Appleby, Energy 21 (1995) 145-151, “Commercialization of Fuell Cells”.
- [10] Versa Power's SOFC could scale to MW for SECA, and work in transport hybrids, DOI: 10.1016/S1464-2859(07)70368-1.
- [11] Bloom Energy Server SOFC to power buildings, DOI: 10.1016/S1464-2859(10)70074-2.
- [12] Osaka Gas, Kyocera trial domestic SOFC, DOI: 10.1016/S1464-2859(06)70917-8.
- [13] Japanese group unveils SOFC Ene-Farm residential cogen unit, DOI: 10.1016/S1464-2859(12)70093-7.
- [14] Ceres power reports significant progress with SOFC CHP tech, DOI: 10.1016/S1464-2859(12)70164-5.
- [15] Delphi breaks DOE SOFC cost barrier, DOI: 10.1016/S1464-2859(03)00420-6.
- [16] New venture funding for Lilliputian Systems, DOI: 10.1016/S1464-2859(06)70893-8.
- [17] P. Stevens, F. Novel-Cattin, A. Hammou, C. Lamy, M. Cassir, Techniques de l'ingénieur, Ref. : D3340 (2000).
- [18] K. Huang, S.C. Singhal, Journal of Power Sources 237 (2013) 84-97 “Cathode-supported tubular solid oxide fuel cell technology: a critical review”.
- [19] N. Q. Minh, Journal of American Society 76 (1993) 563-588.
- [20] B. Fan, J. Yan, W. Shi, Journal of the European Ceramic Society 30 (2010) 1803-1808, “A high performance solid oxide fuel cells operating at intermediate temperature with a modified interface between cathode and electrolyte”.

- [21] I. Garbayo, V; Esposito, S. Sanna, A. Morata, D. Pla, L. Fonseca, N. Sabaté, A. Taracon, *Journal of Power Sources* 248 (2014) 1042-1049 “Porous La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>CoO<sub>3-δ</sub> thin films cathodes for large area micro solid oxide fuel cell power generators”.
- [22] H-S Noh, K.J Yoon, B-K Kim, H-J Je, H-W Lee, J-H Lee, J-W Son, , *Electrochemical Society Transactions* 57 (2013) 969-973, “Ultimate Performance of Anode-supported SOFC by realizing tin-film electrolyte and nano-structure electrode”.
- [23] T. Mukai, S. Tsukui, K. Yoshida, M. Adachi, K. Goretta, *Electrochemical Society Transactions* 57 (2013) 1885-1891, “Influence of thin films structure of Gd<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub> cathode on impedance spectroscopy”.
- [24] H. Fukunuga, M. Koyama, N. Takahashi, C. Wen, K; Yamada, *Solid State Ionics* 132 (2000) 279-285, “Reaction model of dense Sm<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub> as SOFC cathode”.
- [25] E. Ivers-Tiffée, A. Weber, D. Herbrist, *Journal of the European Ceramic Society* 21 (2001) 1805-1811.
- [26] N. Q. Minh, *Solid state Ionics* 174 (2004) 271-277, “Solid Oxide Fuel Cell technologies – features and applications”.
- [27] H. Kurokawa, G. Y. Lau, C. P. Jacobson, L. C. De Jonghe, S J; Visco, *Journal of Materials Processing Technology* 182 (2007) 469-476 “Water-based binder system for SOFC porous steel substrates”.
- [28] H. J. Cho, Y. M. Park, G. M. Choi, *Solid State Ionics* (2011) 519-522 “Enhanced power density of metal-supported solid oxide fuel cell with a two-step firing process”.
- [29] Y. M. Park, J.H. Kim, H. Kim, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 555-565 “Effects of a current treatment for an in-situ sintered cathode in a Ni-supported solid oxide fuel cell”.
- [30] H. Sassoulas, *Techniques de l'ingénieur* “Traitements thermiques de aciers inoxydables” Ref M 1155.
- [31] T. Ishihara, J. Yan, M. Shinagawa, H. Matsumoto, *ElectrochimicaActa* 52 (2006) 1645-1650 “Ni-Fe bimetallic anode as an active anode for intermediate temperature SOFC using LaGaO<sub>3</sub> based electrolyte film”.
- [32] E. Sarasketa-Zabala, L. Otaegi, L;M. Rodriguez-Martinez, M.A. Alvarez, N. Burgos, F; Castro, I. Villareal, *Solid State Ionics* 222-223 (2012) 16-22 “High temperature stability of porous metal substrates under highly humidified hydrogen conditions for metal supported Solid Oxide Fuel Cells”.
- [33] M. Haydyn, K. Ortner, T. Franco, S. Uhlenbruck, N.H. Menzler, D. Stöver, G. Braüer, A. Venskutonis, L.S. Sigl, H-S. Buchkremer, R. Vaßen, *Journal of Power Sources* 256 (2014) 52-60 “Multi-layer thin film electrolytes for metal supported solid oxide fuel cells”.
- [34] M. C. Tucker, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 4570-4582 “Progress in metal-supported solid oxide fuel cells: a review”.
- [35] M. Brandner, M. Bram, J. Froitzheim, H.P. Buchkremer, D. Stöver, *Solid State Ionics* 179 (2008) 1501-1504, “Electrically Conductive Diffusion barrier layers for Metal-Supported SOFC”.
- [36] J.B. Goodenough, Y-H. Huang, *Journal of Power Sources* 173 (2007) 1-10 “Alternative anode materials for solid oxide fuel cells”.
- [37] T Suzuki, S Sugihara, T Yamaguchi, H Sumi, K Hamamoto, Y Fujishiro, *Electrochemistry Communications* 13 (2011) 959–962 “Effect of anode layer on energy efficiency of solid oxide fuel cells”.
- [38] Z.R. Wang, J.Q. Qian, S.R. Wang, J.D. Cao, T.L. Wen, *Solid State Ionics* 179 (2008) 1593–1596 “Improvement of anode-supported solid oxide fuel cells”.

- [39] N Ai, Z Lü, J Tang, K Chen, X Huang, W Su, *Journal of Power Sources* 185 (2008) 153–158 “Improvement of output performance of solid oxide fuel cell by optimizing Ni/samaria-doped ceria anode functional layer”.
- [40] Z Wang, N Zhang, J Qiao, K Sun, P Xu, *Electrochemistry Communications* 11 (2009) 1120–1123 “Improved SOFC performance with continuously graded anode functional layer”.
- [41] Q. Ma, F. Tietz, A. Leonide, E. Ivers-Tiffée, *Electrochemistry Communications* 12 (2010) 1326-1328, “Anode-supported planar SOFC with high performance and redox stability”.
- [42] Q. Ma, F. Tietz, A. Leonide, E. Ivers-Tiffée, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 7308-7312, “Electrochemical performances of solid oxide fuel cells based on Y-substituted SrTiO<sub>3</sub> ceramic anode materials”.
- [43] M.J. Escudero, J.T.S. Irvine, L. Daza, *Journal of Power Sources* 192 (2009) 43-50 “Development of anode material based on La-substituted SrTiO<sub>3</sub> perovskites doped with manganese and/or gallium for SOFC”.
- [44] J. Canales-Vazquez, J.C. Ruiz-Morales, D. Marrero-Lopez, J. Pena-Martinez, P. Gomez-Romero, *Journal of Power Sources* 171 (2007) 552-557 “Fe-substituted (La,Sr)TiO<sub>3</sub> as potential electrodes for symmetrical cells”.
- [45] H. He, Y. Huang, J.M. Vohs, R.J. Gorte, *Solid State Ionics* 175 (2004) 171-176 “Characterization of YSZ-YST composites for SOFC anodes”.
- [46] C. Perillat-Merceroz, thèse de doctorat (2009) “Titanates de structures pérovskite et dérivées: influence des éléments constitutifs et de la dimensionnalité sur les propriétés d’anode SOFC”.
- [47] L. Deleebeeck, J.L. Fournier, V. Birss, *Solid State Ionics* 181 (2010) 1229–1237, “Comparison of Sr-doped and Sr-free La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Mn<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> SOFC anodes”.
- [48] E.V. Tsipis, V.V. Kharton, *J Solid State Electrochem* (2011) 15:1007–1040, “Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review”.
- [49] X.F. Ye, S.R. Wang, Z.R. Wang, Q. Hu, X.F. Sun, T.L. Wen, Z.Y. Wen, *Journal of Power Sources* 183 (2008) 512–517, “Use of La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> materials in composite anodes for direct ethanol solid oxide fuel cells”.
- [50] S. Zha, P. Tsang, Z. Cheng, M. Liu, *Journal of Solid State Chemistry* 178 (2005) 1844–1850, “Electrical properties and sulfur tolerance of La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> under anodic conditions”.
- [51] L. Zhang, T. He, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 8352-8359, “Performance of double perovskite Sr<sub>2-x</sub>Sm<sub>x</sub>MgMoO<sub>6</sub> as solid oxide fuel cells anodes”.
- [52] Y. Ji, Y-H. Huang, J-R. Ying, J.B. Goodenough, *Electrochemistry Communications* 9 (2007) 1881-1885, “Electrochemical performance of La-doped Sr<sub>2</sub>MgMoO<sub>6</sub> in natural gas”.
- [53] D. Marrero-Lopez, J. Pena-Martinez, J.C. Ruiz-Morales, M. Gabas, P. Nunez, M.A.G. Aranda, J.R. Ramos, *Solid State Ionics* 180 (2010) 1672-1682, “Redox behavior, chemical compatibility and electrochemical performance of Sr<sub>2</sub>MgMoO<sub>6-δ</sub> as SOFC anode”.
- [54] L. Kong, B. Liu, J. Zhao, Y. Gu, Y. Zhang, *Journal of Power Sources* 188 (2009) 114-117, “Synthesis of nano-crystalline Sr<sub>2</sub>MgMoO<sub>6-δ</sub> anode material by a sol-gel thermolysis method”.
- [55] L. Zhang, Q. Zhou, Q. He, T. He, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 6356-6366, “Double perovskites A<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub> (A= Ca, Sr, Ba) as anodes for solid oxide fuel cells”.
- [56] P. Zhang, Y-H. Huang, J-G. Cheng, Z-Q. Mao, J.B. Goodenough, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 1738-1743, “Sr<sub>2</sub>CoMoO<sub>6</sub> anode for solid oxide fuel cell running on H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> fuels”.
- [57] J. Ding, J. Liu, G. Yin *Journal of Membrane Science* (2011) 219-225 “Fabrication and characterization of low temperature SOFC stack based on GDC electrolyte membrane”.

- [58] W. Zhu, S.C. Deevi, *Materials Science and Engineering A362* (2003) 228-239, “A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells”.
- [59] S. Jou, T.H Wu, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 69 (2008) 2804–2812 “Thin porous films as anodes for a solid oxide fuel cell”.
- [60] J Kong, K Sun, D Zhou, N Zhang, J Mu, J Qiao, *Journal of Power Sources* 166 (2007) 337–342 “Ni-YSZ gradient anodes for anode supported SOFCs”.
- [61] N. Vivet, S. chupin, E.Estrade, A. Richard, S. Bonnamy, D. Rochais, E. Bruneton, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 9989-9997 “Effect of Ni content in SOFC Ni-YSZ cermets : a three dimensional study by FIB-SEM tomography”.
- [62]: C-H Lee, C-H Lee, H-Y Lee, S M. Oh, *Solid State Ionics* 98 (1997) 39–48 “Microstructure and anodic properties of Ni/YSZ cermets in solid oxide fuel cells”.
- [63] R.M.C. Clemmer, S.F. Corbin, *Solid State Ionics* 166 (2004) 251-259 “Influence of porous composite microstructure on the processing and properties of solid oxide fuel cell anodes”.
- [64] D. Simwonis, F. Tietz, D. Stover, *Solid State Ionics* 132 (2000) 241–251 “Nickel coarsening in annealed Ni/8YSZ anode substrates for solid oxide fuel cells”.
- [65] Y. Guan, Y. Gong, W. Li, J. Gelb, L. Zhang, G. Liu, X. Zhang, X; Song, C. Xia, Y. Xiong, H. Wang, Z. Wu, Y. Tian, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 10601-10605 “Quantitative analysis of micro-structural and conductivity evolution of Ni-YSZ anodes during thermal cycling based on nano-computed tomography”.
- [66] T. Klemensø, K. Tydén, M. Chen, H-S. Wang, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 7295-7301, “Stability of Ni-yttria stabilized zirconia anodes based on Ni-impregnation”.
- [67] J. Molenda, K. Swierczek, W. Zajac, *Journal of Power Sources* 173 (2007) 657-670, “Functional materials for the IT-SOFC”.
- [68] S.P.S. Badwal, *Solid State Ionics* 52 (1992) 23-32, “Zirconia-based electrolytes: microstructure, stability and ionic conductivity”.
- [69] S.P.S. Badwal, *Solid State Ionics* 143 (2001) 39-46, “Stability of solid oxide fuel cell components”.
- [70] H. Inaba, H. Tagawa, *Solid State Ionics* 83 (1996) 1-16, “Ceria based solid electrolytes”.
- [71] K. Eguchi, T. Setoguchi, T. inoue, H. Arai, *Solid State Ionics* 52 (1992), “Electrical properties of ceria-based oxides and their applications to solid oxide fuel cells”.
- [72] S. Cho, Y. Kim, J-H. Kim, A. Manthiram, H. Wang, *ElectrochimicaActa* 56 (2011) 5472-5477, “High power density thin film SOFCs with YSZ/GDC bilayer electrolyte”.
- [73] C. Pirovano, R.N. Vannier, G. Nowogrocki, J.C. Boivin, G. Mairesse, *Solid State Ionics* 159 (2003) 181-191 “Characterisation of the electrode-electrolyte BIMEVOX system for oxygen separation/ Part II. Thermal studies under controlled atmosphere”.
- [74] X. Zhang, S. Ohara, R. Maric, H. Okawa, T. Fukui, H. Yoshida, K. Miura, *Solid State Ionics* 133 (2000) 153-160 “Interface reactions in the NiO-SDC-LSGM system”.
- [75] C.Y. Ma, P. Briois, J. Böhlmark, F. Lapostolle, A. Billard, *Ionics* 14 (2008) 471-476 “La<sub>0.33</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26</sub> electrolyte for IT-SOFC application deposited by HIPIMS/DC hybrid magnetron sputtering process”.
- [76] J. Porras-Vazquez, E.R. Losilla, M.A.G. Aranda, I. Santacruz, *Ceramics International* xxx (2011), “Oxy-apatite reaction sintering of colloidal and classic ceramic processed powders”.
- [77] A. Rolle, R.N. Vannier, N.V. Giridharan, F. Abraham, *Solid State Ionics* 176 (2005) 2095-2103, “Structural and electrochemical characterization of new oxide ion conductors for oxygen generating systems and fuel cells”.
- [78] J. Huang, F. Xie, C. Wang, Z. Mao, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 877-883 “Development of solid oxide fuel cell materials for intermediate temperature operation”.

- [79] H.G. Scott, Journal of Materials Science (1975) 1527-1535 “Phase relationships in the zirconia-yttria system”.
- [80] M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura, Solid State Ionics 86-88 (1996) 1131-1149 “Metastable-stable phase diagrams in the zirconia-containing systems utilized in solid-oxide fuel cell application”.
- [81] P. Briois, L. Yu, M. Arab Pour Yazdi, S. Georges, A. Billard, ECS Transactions 57 (2013) 975-982, “YSZ films prepared by reactive magnetron sputtering : effect of the thickness on the electrical properties”.
- [82] E-O. Oh, C-M. Whang, Y-R. Lee, J-H. Lee, K.J. Yoon, B-K. Kim, J-W. Son, J-H. Lee, H-W. Lee, Journal of the European Ceramic Society 32 (2012) 1733-1741, “Thin film yttria-stabilized zirconia electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs) by chemical solution deposition”.
- [83] H-S. Noh, K.J. Yoon, B-K.Kim, H-J.Je, H-W.Lee, J-H.Lee, J-W. Son, Journal of Power Sources 247 (2014) 105-111, “The potential and challenges of thin-film electrolyte and nanostructured electrode for yttria-stabilized zirconia-base anode-supported solid oxide fuel cells”.
- [84] J. Li, N. Zhang, K. Sun, W. Sun, W. Li, Journal of alloys and Compounds 509 (2011) 5388-5393, “A facile and environment-friendly method to fabricate thin electrolyte films for solid oxide fuel cells”.
- [85] F. Han, R. Mücke, T. Van Gestel, A. Leonide, N. H. Menzler, H.P. Buchkremer, D. Stöver, Journal of Power Sources 218 (2012) 157-162, “Novel high-performance solid oxide fuel cells with bulk ionic conductance dominated thin-film electrolytes”.
- [86] O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno, M. Noda, Solid State Ionics 22 (1987) 241-246 “Perovskite-type oxides as oxygen electrodes for high temperature”.
- [87] V. Vashook, M. Al Daroukh, H. Ullmann, Ionics 7 (2001) 59-66, “Oxygen diffusion in perovskite-type oxides determined by permeation and by relaxation measurements”.
- [88] B.C.H. Steele, K.M. Hori, S. Uchino, Solid State Ionics 135 (2000) 445-450, “Kinetic parameters influencing the performance of IT-SOFC composite electrodes”.
- [89] E. Boehm, J.-M.Bassat, P.Dordor, F. Mauvy, J-C.Grenier, Ph. Stevens, Solid State Ionics 176 (2005) 2717 – 2725, “Oxygen diffusion and transport properties in non-stoichiometric  $\text{Ln}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$  oxides”.
- [90] R. Sayers, R.A. De Souza, J.A. Kilner, S.J. Skinner, Solid State Ionics 181 (2010) 386–391, “Low temperature diffusion and oxygen stoichiometry in lanthanum nickelate”.
- [91] V.V. Vashook , I.I. Yushkevich, L.V. Kokhanovsky, L.V. Makhnach, S.P. Tolochko, I.F. Kononyuk , H. Ullmann , H. Altenburg, Solid State Ionics 119 (1999) 23–30, “Composition and conductivity of some nickelates”.
- [92] V.V. Kharton , E.V. Tsipis , E.N. Naumovich , A. Thursfield, M.V. Patrakee, V.A. Kolotygin, J.C. Waerenborgh, I.S. Metcalfe, Journal of Solid State Chemistry 181 (2008) 1425–1433, “Mixed conductivity, oxygen permeability and redox behavior of  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -type  $\text{La}_2\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{4+\delta}$ ”.
- [93] A.L. Shaula, E.N. Naumovich, A.P. Viskup, V.V. Pankov, A.V. Kovalevsky, V.V. Kharton, Solid State Ionics 180 (2009) 812–816, “Oxygen transport in  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  : Assessment of surface limitations and multilayer membrane architectures”.
- [94] J. Dailly, S. Fourcade, A. Largeteau, F. Mauvy, J.C. Grenier, M. Marrony, Electrochimica Acta 55 (2010) 5847–5853, “Perovskite and  $\text{A}_2\text{MO}_4$ -type oxides as new cathode materials for protonic solid oxide fuel cells”.

- [95] H. Zhao, Q. Li, L. Sun, Science China 54 (2011) 898-910, “ $\text{Ln}_2\text{MO}_4$  cathode materials for solid oxide fuel cells”.
- [96] N. Hildebrand, B. A. Boukamp, P. Nammensma, D.H.A. Blank, Solid State Ionics 192 (2011) 12-15 “Improved cathode/electrolyte interface of SOFC”.
- [97] R. Sayers, M. Rieu, P; Lenormand, F. Ansart, J.A. Kilner, S.J. Skinner, Solid State Ionics 192 (2011) 531-534, “Development of lanthanum nickelate as a cathode for use in intermediate temperature solid oxide fuel cells”.
- [98] M. C. Tucker, Journal of Power Sources 195 (2010) 3119-3123 “Cu-YSZ cermet solid oxide fuel cell anode prepared by high-temperature sintering”.
- [99] Y. Larring, M-L. Fontaine, Green Energy and Technology 2013, 71-93, “Critical issues of Metal-Supported Fuel Cells”.
- [100] P. Blennow, J. Hjelm, T. Klemenso, S. Ramousse, A. Kromp, A. Leonide, A. Weber, Journal of Power Sources 196 (2011) 7117-7125, “Manufacturing and characterization of metal-supported solid oxide fuel cells”.
- [101] B.C.H. Steele, Solid State Ionics 134 (2000) 3-20, “Materials for IT-SOFC stacks: the inevitability of gradualness?”.
- [102] A. Montenegro-Hernandez, J. Vega-Castillo, L. Mogni, A. Caneiro, International Journal of hydrogen energy 36 (2011) 15704-15714, “Thermal stability of  $\text{Ln}_2\text{NiO}_4$  (Ln: La, Pr, Nd) and their chemical compatibility with YSZ and CGO solid electrolytes”.
- [103] R. Nédélec, R. Neagu, S. Uhlenbruck, R. Maric, D. Sebold, H.-P. Buchkremer, D. Stöver, Surface and Coatings Technology 205 (2011) 3999-4004 “Gas phase deposition of diffusion barriers for metal substrates in solid oxide fuel cells”.
- [104] N. Jordan, W. Assenmacher, S. Uhlenbruck, V.A.C. Haanappel, H.P. Buchkremer, D. Stöver, W. Mader, Solid State Ionics 179 , “ $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  protecting layers manufactured by physical vapor deposition for IT-SOFC (2008) 919 – 923”.
- [105] S. Uhlenbruck, T. Moskalewicz, N. Jordan, H-J. Penkalla, H.P. Buchkremer, Solid State Ionics 180 (2009) 418-423, “Element interdiffusion at electrolyte-cathode interfaces in ceramic high-temperature fuel cells”.
- [106] R. Maric, R. Neagu, Y. Zhang-Steenwinkel, F.P.F. Van Berkel, B. Rietveld, Journal of Power Sources 195 (2010) 8198-8201, “Reactive spray deposition technology- an one step deposition technique for solid oxide fuel cell barrier layers”.
- [107] Y. Min Park, H. Kim, Ceramics International 39 (2013) 2037-2043, “Porous Gd-doped ceria barrier layer on solid oxide fuel cell with  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  cathodes”.
- [108] G. Constantin, C. Rossignol, P. Briois, A. Billard, L. Dessemond, E. Djurado, Solid State Ionics 249-250 (2013) 98-104, “Efficiency of a dense thin CGO buffer layer for solid oxide fuel cell operating at intermediate temperature”.

**Chapitre 2 : Dispositifs expérimentaux d'élaboration et de caractérisation ..... 47**

**I. Elaboration de la cellule 47**

**II. La projection plasma en conditions atmosphériques (APS) 50**

- a. Principe de la technique APS .....50
- b. Paramètres influant .....52
- c. La technique APS pour les piles à combustible .....54
- d. Dispositif expérimental .....55

**III. La pulvérisation cathodique magnétron 56**

- a. Principe .....56
- b. Dépôt de composés céramiques en conditions réactives .....58
- c. Dépôt de céramiques par l'intermédiaire d'un système de contrôle en boucle fermée : le Plasma Emission Monitoring (PEM).....60
- d. La pulvérisation cathodique magnétron : Paramètres influants.....62
- e. La pulvérisation cathodique magnétron pour les piles à combustible .....62
- f. Dispositif expérimental.....63

**IV. Moyens de caractérisation expérimentaux 65**

- a. Techniques de caractérisations structurales et microstructurales .....65
- b. Caractérisation électrique et électrochimique.....68
  - 1) Mesure de la conductivité électrique : test de mesure 4 pointes..... 68
  - 2) Mesure de la conductivité ionique et des résistances de la cellule : Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (EIS) ..... 70
- c. Test des cellules complètes (ICMCB) .....76

**Références : 78**





## **Chapitre 2 : Dispositifs expérimentaux d'élaboration et de caractérisation**

### **I. Elaboration de la cellule**

Plusieurs techniques d'élaboration sont utilisées afin de construire l'empilement voulu pour les différentes configurations de piles. Celles-ci permettent la fabrication de couches de morphologies et microstructures contrôlées afin de respecter le cahier des charges et maximiser les performances. Le tableau 5 présente les principales techniques et leurs avantages et inconvénients associés.

Ces différentes techniques peuvent être regroupées en techniques de dépôt de films épais appliquées préférentiellement aux électrodes et dépôt de films minces développés pour l'électrolyte faisant appel à des méthodes par voie humide ou voie sèche.

Les films épais sont généralement produits à partir de poudres céramiques. La majorité de ces techniques telles que le coulage en bande, la sérigraphie, la projection pyrolyse, ou le sol-gel permet la synthèse de films poreux qui nécessitent d'être frittés pour obtenir les caractéristiques électrochimiques voulues. Seulement, le frittage de ces dépôts intervient généralement à haute température à partir de 1000°C. Des traitements thermiques à de telles températures dégradent la cellule et/ou modifient les propriétés des différentes couches. Ceci est particulièrement vrai pour les cellules fabriquées sur des supports métalliques poreux même lors d'un recuit sous atmosphère réductrice. Outre la possibilité de produire des électrodes, ces techniques permettent aussi de réaliser des supports anodiques ainsi que des supports métalliques poreux. Par contre, ces techniques ne peuvent pas être utilisées sur des pièces de géométries complexes mais sont adaptées à la construction de la pile en configuration planaire. Pour toutes ces raisons, il convient donc de trouver des techniques alternatives. Les techniques de projection thermique permettent de réaliser des dépôts poreux ou denses ne nécessitant pas de traitement thermique de frittage ultérieur. Il peut cependant être nécessaire de réaliser un recuit sous atmosphère contrôlée aux alentours de 800-900°C pour réduire les phases oxydées en phase métallique dans les cermets

projetés comme dans la thèse d'O. Marchand [110]. Néanmoins, cette température est nettement moins importante que pour les autres techniques de dépôt.

Les technologies de dépôt de films minces sont de plus en plus utilisées en vue de réduire les épaisseurs de chaque élément du cœur de pile et notamment de l'électrolyte. Ces techniques peuvent être séparées en synthèse par voie humide (projection pyrolyse, la projection électrostatique, la projection électrophorétique, sol-gel, imprégnations) et voie sèche (PVD, PLD, CVD comme l'ALD). Ces méthodes permettent de réaliser des dépôts minces ne nécessitant pas de traitement thermique de frittage ultérieur. Il peut cependant être nécessaire de cristalliser les dépôts comme P. Briois et al. [111] dans le cas d'une co-pulvérisation mais cette température est nettement moins importante que pour les autres techniques de dépôt.

Certains auteurs ont choisi de coupler de nombreuses techniques pour obtenir les caractéristiques voulues pour toutes les couches. Cette stratégie semble efficace comme cela a été montré par M. Haydyn et al. qui ont utilisé la pulvérisation cathodique magnétron pour les couches de protection, la sérigraphie, la projection thermique pour le dépôt de l'anode, la technique de pulvérisation de cathodes creuses (technique PVD) pour l'électrolyte et la sérigraphie pour la cathode [33].

Les annexes 2, 3, 4 et 5 présentent la comparaison des caractéristiques et performances de cellules réalisées avec une anode Ni-YSZ, un électrolyte YSZ en couches minces, une cathode  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  et une couche d'interdiffusion en GDC respectivement à partir de différentes techniques.

Afin d'améliorer la qualité des produits et de les adapter à l'échelle industrielle, deux procédés différents vont être utilisés dans cette étude pour l'élaboration des piles à combustible SOFC. Il s'agit de la projection thermique et de la pulvérisation cathodique magnétron (PVD). Ces deux techniques se complètent et permettent de réaliser des morphologies de dépôt complètement différentes. En effet, la pulvérisation cathodique magnétron est adaptée à la synthèse de films très denses et fins ( $\leq 10\text{-}20 \mu\text{m}$ ) correspondant au cahier des charges de l'électrolyte d'une PAC SOFC alors que les techniques de projection plasma permettent de réaliser des dépôts poreux correspondant au cahier des charges des électrodes. La partie suivante présente les deux technologies ainsi que leurs intérêts.

**Tableau 5 : Comparaison des différentes techniques d'élaboration d'après [109].**

Technique	microstructure	Vitesse de dépôt ou épaisseur	Coût	Caractéristiques et limitations
Projection thermique	Structures lamellaires	100-500 $\mu\text{m}/\text{min}$		Haute vitesse de dépôt, Plusieurs compositions possibles, dépôts poreux, hautes températures
Dépôt Electrochimique en phase vapeur (EVD)	Structures colonnaires	3-50 $\mu\text{m}/\text{h}$	élevé	Nécessite de hautes températures de réaction, gaz corrosifs
Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	Structures colonnaires	1-10 $\mu\text{m}/\text{h}$	élevé	Possibilité d'utilisation de plusieurs précurseurs, Haute température de réaction
Dépôt physique en phase vapeur (PVD)	Structures colonnaires	0.25-2.5 $\mu\text{m}/\text{h}$	élevé	Film dense et sans fissures, taux de dépôt relativement faible, faible température de dépôt
Ablation laser (PLD)	Structures colonnaires	0.25-2.5 $\mu\text{m}/\text{h}$	élevé	Températures de dépôts intermédiaires, peu adapté aux dimensions industrielles, taux de dépôt relativement faible
Projection pyrolyse	Amorphe ou cristallin	5-60 $\mu\text{m}/\text{h}$	faible	Technologie robuste, contrôle facile des paramètres, emploi de produits corrosifs
Sol-gel, synthèse en voie liquide	polycristallin		faible	Liberté de choix du précurseur, films très fins, faible température de frittage, nombreuses répétitions des différentes étapes de dépôt, formation de fissures pendant séchage, beaucoup de paramètres influents
Coulage en bande	Polycristallin faiblement texturé	25-200 $\mu\text{m}$	faible	Technologie robuste, formation de fissures
Dépôt électrophorétique (EPD)	polycristallin	1-200 $\mu\text{m}$		Forte vitesse de dépôt, adapté à la production en masse, épaisseur non homogène
Impression par transfert	polycristallin	5-100 $\mu\text{m}$	faible	Technologie robuste, adhésion sur substrat rugueux
Sérigraphie	polycristallin	10-100 $\mu\text{m}$	faible	Technologie robuste, formation de fissures

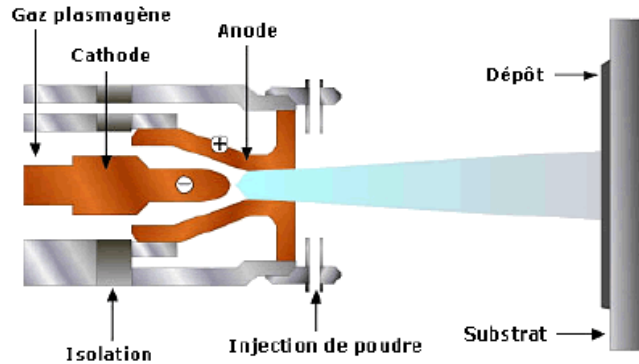
## II. La projection plasma en conditions atmosphériques (APS)

Il existe différentes techniques de projection thermique. Parmi celles-ci, la projection plasma d'arc soufflé est la plus utilisée pour réaliser des dépôts céramiques poreux d'une épaisseur de l'ordre d'une centaine de microns. Il est ainsi possible de réaliser des revêtements de céramiques oxydes par projection d'une poudre en conditions atmosphériques (projection plasma sous pression atmosphérique : APS), ou d'utiliser des suspensions (SPS) qui permettent d'affiner la microstructure. Une demi-cellule de pile à combustible à support métallique poreux a d'ailleurs été développée essentiellement par SPS lors de la thèse de O. Marchand au sein du laboratoire [110].

Dans le cadre de ce travail, il a été choisi d'utiliser la technique APS industriellement déployée, pour élaborer l'anode directement sur le support métallique poreux.

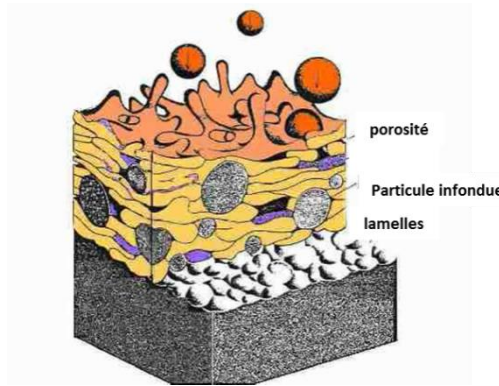
### a. Principe de la technique APS

La figure 17 représente une coupe transversale schématique d'une torche plasma. Un arc électrique de forte intensité est généré entre l'anode et la cathode située au centre de la torche par l'intermédiaire d'un générateur de courant continu. Cet arc électrique ionise un mélange de gaz plasmagènes (généralement de l'argon avec de l'hydrogène ou de l'hélium). L'argon est un gaz neutre, lourd et visqueux qui stabilise le plasma. L'hydrogène est un gaz réactif qui sert à apporter de la chaleur au plasma. Enfin, l'hélium est un gaz neutre et léger ce qui augmente la vitesse. Le plasma ainsi créé est électriquement neutre, et il est composé d'un mélange de molécules, d'ions, d'atomes et d'électrons. La vitesse des gaz s'échelonne de 400 à 800 m/s. La température du plasma peut atteindre 10000°C. La nature ainsi que la composition et les débits des gaz plasmagènes sont des paramètres très importants à prendre en compte puisqu'ils influent directement sur la température ainsi que sur la vitesse des particules. Dans la plupart des cas, l'injection de la poudre s'effectue à la sortie de la torche plasma à l'aide d'un gaz porteur.



**Figure 17 : Schéma d'une torche plasma.**

Lorsqu'une particule est injectée dans le jet de plasma, il se produit un transfert thermique qui chauffe la particule et un transfert d'énergie cinétique qui l'accélère en direction du substrat. Compte tenu des températures atteintes dans les jets de plasma il n'y a pas de limitation quant au point de fusion des matériaux dans la mesure où celui-ci est séparé d'au moins 300°C de leur température d'ébullition ou de décomposition. En fonction de leur nature, densité, taille et de leur trajectoire au sein du jet de plasma, les particules atteignent le substrat dans un état liquide, pâteux ou solide. Lors de l'impact sur le substrat ces particules s'écrasent et se solidifient pour former des lamelles. Le temps d'étalement de la matière fondue est typiquement de quelques  $\mu\text{s}$  et celui de solidification de quelques dizaines de  $\mu\text{s}$ , cette phase débutant avant la fin de la précédente. Le dépôt résulte alors de l'empilement successif de particules fondues ou partiellement fondues sur des lamelles déjà solidifiées dont les dimensions caractéristiques sont de quelques  $\mu\text{m}$  d'épaisseur à plusieurs dizaines (voire centaine) de  $\mu\text{m}$  de large. Le dépôt ainsi constitué est fortement hétérogène et présente des défauts d'empilement sous la forme de porosités, fissures inter et intra-lamellaires (figure 18). Les porosités, les fissurations et décohésions inter lamellaires ou interfaciales sont dues aux problèmes d'accommodation entre les particules à l'impact, au relâchement des contraintes lors du refroidissement rapide et/ou aux transformations de phases. Ces discontinuités peuvent être néfastes lors de sollicitations en corrosion ou en frottement mais sont bénéfiques dans le cas des barrières thermiques ou de la lubrification de pièces. En effet, ces porosités contiennent du gaz qui est très isolant thermiquement ou elles peuvent stocker et distribuer du lubrifiant à une pièce. Dans le cadre d'une utilisation en tant qu'électrode dans une pile à combustible, ces porosités sont essentielles puisqu'elles vont permettre la diffusion des gaz et l'évacuation des produits de réaction.



**Figure 18 : Morphologie d'un dépôt réalisé par projection à plasma d'arc soufflé [111].**

### b. Paramètres principaux

De nombreux paramètres influencent l'adhérence et la microstructure d'un revêtement réalisé par APS tant au niveau du substrat, du plasma, du matériau d'apport et de la cinématique. En premier lieu, la nature du substrat, son état, sa température ainsi que la préparation auquel il est soumis vont jouer un rôle important sur l'adhérence et la morphologie du dépôt. Cette technique étant caractérisée par un refroidissement brutal du dépôt, si la différence de CET entre le film et le substrat est trop importante, le dépôt ne sera pas adhérent et/ou présentera beaucoup de contraintes. Les caractéristiques de conduction thermique du substrat sont aussi très importantes pour que la chaleur provenant des particules fondues soit dissipée sans qu'il soit dégradé tout en facilitant l'adhérence du matériau projeté. La température du substrat influence aussi l'étalement de la lamelle et sa solidification donc la morphologie même du dépôt. L'état de surface du substrat joue un rôle prépondérant dans beaucoup de technique de traitement de surface. La projection thermique ne déroge pas à la règle, l'accroche y étant majoritairement mécanique. Par conséquent, un prétraitement de sablage est habituellement réalisé afin d'augmenter la rugosité de surface pour accroître l'adhérence des films. Les conditions de projection notamment celles qui contrôlent l'interaction plasma-particules doivent être adaptées pour maîtriser l'état de fusion de celles-ci. D'autre part, le temps de séjour des particules dans le plasma donc leur degré de fusion dépend aussi de la distance de projection. Seulement, ce paramètre contrôle également l'interaction plasma-substrat qui, dans le cas d'un support métallique poreux sensible à l'oxydation à haute température doit être modulé. Généralement, la distance de projection varie entre 80 et 120 mm pour le procédé APS. La poudre de projection, sa constitution (taille,

composition, morphologie) mais également son injection, associés aux conditions plasmagènes, sont des paramètres qui régissent la qualité des films. En effet, le transfert thermique depuis le plasma vers la poudre dépend de ces paramètres et affecte l'état de fusion de la particule. Il existe plusieurs techniques d'élaboration des poudres qui permettent d'obtenir des formes, des tailles, des distributions et des densités différentes. Les poudres sont généralement synthétisées par mélange mécanique (attrition) mais la distribution de Ni dans le cermet n'est pas homogène. La poudre peut aussi être fabriquée par combustion ce qui permet de disposer d'une poudre homogène en composition et dense, par sol-gel permet l'obtention de poudre très fines ou par pyrolyse qui permet d'avoir des poudres avec des grains de Nickel couverts par des petits grains de YSZ ce qui favorise les points triples [4]. C-X. Li et al. ont montré que la procédure de préparation de la poudre influence significativement les performances de l'anode au profit des poudres agglomérées séchées. Ces poudres présentent une surface active beaucoup plus importante que les poudres fondues broyées [114].

Il est possible d'injecter la poudre à l'intérieur ou à l'extérieur de l'anode avec un angle d'injection qui permet de moduler la trajectoire des particules dans le plasma ainsi que l'étalement des particules à la surface du substrat. Le débit du gaz porteur qui permet le transfert dans le plasma est aussi à optimiser comme la vitesse du plateau tournant qui délivre la poudre. Enfin, en plus des paramètres électriques appliqués au niveau de l'anode donc de l'énergie transférée aux particules par le biais du plasma, le mélange gazeux est un critère important en projection. Le mélange de gaz plasmagènes est composé d'un gaz primaire (l'argon) qui entraîne les particules et un gaz secondaire qui les chauffe. Dans le cas de matériaux réfractaires comme les oxydes, l'hydrogène est à privilégier puisque celui-ci permet d'augmenter sensiblement la conductivité thermique du plasma, la température du jet de plasma et donc la température des particules ce qui facilite leur fusion. Généralement, un ratio de 10 à 30% en volume permet d'obtenir un bon compromis vitesse/température. Seulement, ce taux de gaz dépend de la nature des matériaux, du diamètre des poudres, et de leur morphologie. Il est aussi possible d'utiliser de l'hélium en gaz tertiaire pour augmenter la viscosité du plasma mais son coût élevé limite son utilisation sauf dans l'industrie.

Par exemple, dans le cas d'un cermet NiO-YSZ, il faut trouver un compromis entre les différentes températures de fusion des deux composés (1980 et 2700°C respectivement pour le NiO et le YSZ) puisqu'une température trop élevée peut entraîner l'évaporation préférentielle de NiO. La



taille des particules est aussi très importante puisque la température est différente en surface et au cœur de la particule ce qui peut provoquer des inhomogénéités de fusion. Ainsi, le diamètre idéal des particules pour le procédé APS est compris entre 20 et 100  $\mu\text{m}$  environ. Afin d'obtenir un revêtement homogène et une bonne reproductibilité, la torche de projection est généralement mise en mouvement par un robot, car la vitesse et le pas de balayage sont aussi importants pour optimiser l'adhérence et la morphologie du dépôt.

Le nombre de paramètres à optimiser est très important pour ce procédé et tous ces paramètres sont dépendants les uns des autres. Il convient de trouver des bons compromis pour obtenir des dépôts présentant les caractéristiques recherchées.

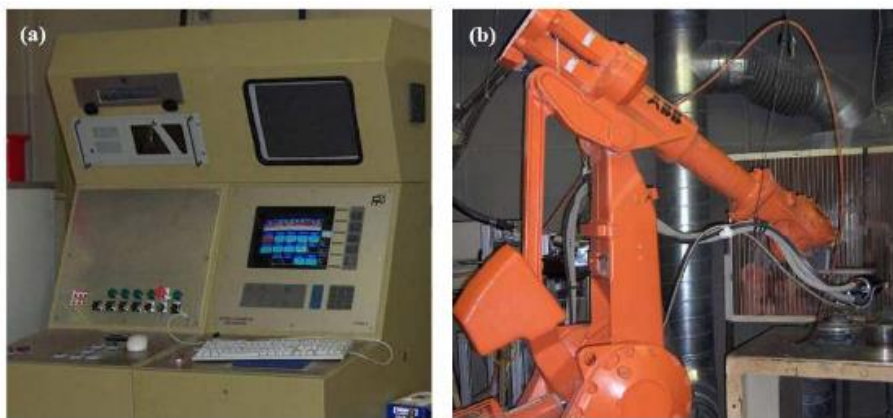
### c. La technique APS pour les piles à combustible

Cette technique est adaptée pour le dépôt des électrodes de la pile à combustible puisqu'elle apporte la porosité indispensable au passage des gaz dans la cellule (cf. chapitre 1). Seulement, cette porosité, dans le cas d'un dépôt de NiO-YSZ, est généralement comprise entre 5 et 15 % en volume et peut donc atteindre 20 % en volume environ (changement volumique de 25 %) après réduction du NiO. L'ajout d'agents porogènes tels que le graphite, des billes de polymères, ou de la farine présentant des tailles et des formes différentes permettent d'augmenter significativement la porosité [115]. Ces agents porogènes sont introduits dans le dépôt puis vaporisés lors d'un post traitement thermique pour créer de la porosité supplémentaire. Cette technique permet de disposer de porosités de tailles et de formes voulues mais une optimisation des paramètres est nécessaire pour obtenir un réseau de pores interconnectés permettant d'améliorer la perméabilité de la couche. De plus, la technologie APS est également appropriée pour réaliser un dépôt sur un substrat métallique poreux puisque celle-ci peut permettre de couvrir les défauts du substrat tout en diminuant la rugosité. L'élaboration directe du revêtement sans post-traitement constitue un avantage décisif qui fait que cette technique d'élaboration est la plus étudiée pour déposer l'anode ou la cathode sur un support métallique poreux. Néanmoins, cette technique comporte une limitation dont il faut absolument tenir compte pour l'élaboration de la pile complète : la rugosité du dépôt. En effet, la rugosité de l'anode influence considérablement l'efficacité de la couche électrolytique mince et dense. Deux choix sont donc possibles, il faut soit lisser la surface de l'anode pour élaborer une couche électrolytique mince, dense et couvrante ; soit réaliser un assemblage complet par projection plasma. Néanmoins, des assemblages complets de cellule ont

été réalisés par projection thermique mais la densité de l'électrolyte est généralement un problème difficile à résoudre [115]. Le choix va ainsi se porter sur la modification de l'état de surface après le dépôt d'APS pour réaliser une couche électrolytique mince étanche.

#### d. Dispositif expérimental

Une torche de projection PTF4 commercialisée par Sulzer Metco a été utilisée pour les différents dépôts. Son diamètre de sortie de tuyère est de 6 mm. Le refroidissement de la torche est assuré par une circulation d'eau sous pression. Les gaz sont introduits dans la chambre d'arc par une bague percée de 16 trous inclinés à 45° qui permet une injection en semi-vortex. Les débits de gaz plasmagènes sont réglés par des débitmètres massiques. La cathode est de géométrie conique avec une extrémité en tungstène thorié. L'anode de géométrie cylindrique est en cuivre et chemisée en tungstène. La torche est fixée sur un robot ABB 6 axes programmable (Figure 19.b) qui permet un balayage précis de l'échantillon permettant d'assurer une homogénéité en épaisseur du dépôt. Le robot est programmé pour balayer la surface des échantillons par pas de 5 mm avec une vitesse variable. Ce robot est commandé via le panneau de contrôle A3000 (figure 19.a). Un mélange argon – hydrogène est utilisé pour former le plasma, les débits sont variables en fonction du résultat attendu. L'injection de la poudre est effectuée par l'intermédiaire d'un gaz porteur via un injecteur de 1,8 mm de diamètre positionné à 6 mm de la sortie de la torche avec un angle de 90°. Le plateau délivrant la poudre est réglé à 15 g/min. Les échantillons sont refroidis par de l'air comprimé durant le dépôt.

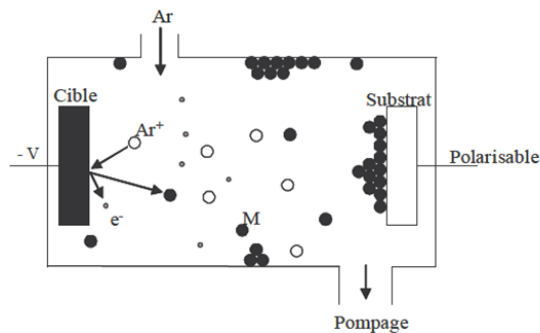


**Figure 19 : Dispositif de projection plasma.**

### III. La pulvérisation cathodique magnétron

#### a. Principe

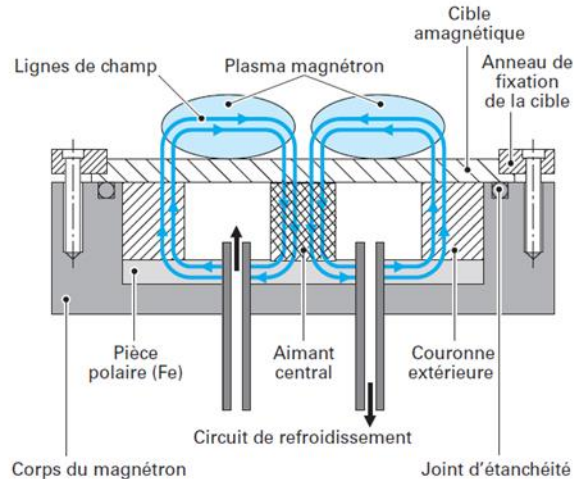
Dans une enceinte sous un vide secondaire, l'introduction d'argon par une micro fuite et l'application d'une différence de potentiel entre la cathode et les parois du réacteur permet de créer un plasma (figure 20). La source de matière pour faire le dépôt est une cible contenant les éléments à pulvériser et se situe au niveau de la cathode (sous forme solide). Les ions  $\text{Ar}^+$  du plasma sont attirés par la cible polarisée négativement conduisant à sa pulvérisation, Le plasma assure le transport des espèces pulvérisées jusqu'au substrat où il y a condensation de la vapeur métallique pour former le film. Avec cette technique, l'énergie des espèces pulvérisées est de quelques électronvolts (eV). L'élaboration des dépôts par pulvérisation cathodique est réalisée de manière générale à basse température (inférieure à  $100^\circ\text{C}$ ) et à relativement faible pression (de 1 à quelques Pa).



**Figure 20 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique [116].**

Afin de réduire, la pression de travail aux alentours de 0,1-1 Pa, il est nécessaire d'employer un dispositif magnétron. Le dispositif magnétron est constitué de deux aimants de polarités inverses qui vont modifier les trajectoires électroniques (électrons éjectés de la cible) et ainsi favoriser l'ionisation du gaz en augmentant la probabilité de chocs entre les électrons et les atomes d'argon. Cette amélioration permet d'augmenter la vitesse de dépôt et de diminuer la pression de travail ce qui favorise l'élaboration de revêtements denses. Dans ce dispositif, une pièce polaire clôt le circuit magnétique alors qu'une cible amagnétique laisse les lignes de champ se refermer au sein de la phase gazeuse (figure 21). Les électrons secondaires sont ainsi piégés dans le champ magnétique ce qui favorise les rencontres avec les atomes d'argon. Avec l'emploi d'un système

magnétron, il est possible d'atteindre des vitesses de pulvérisation de quelques dizaines de micromètres par heure pour des films métalliques et de quelques micromètres par heure pour des films céramiques.



**Figure 21 : Schéma de principe du dispositif magnétron [116].**

Le dépôt de céramiques peut s'effectuer de deux manières différentes :

- Pulvérisation cathodique magnétron en mode Radiofréquence (RF) : pulvérisation de cibles céramiques polarisées à l'aide d'un générateur RF. Dans ce cas, les dépôts obtenus sont légèrement sous- stœchiométriques en métalloïde qui nécessite l'introduction de gaz réactif pendant le dépôt. Pour les oxydes, il est possible d'amener l'oxygène lors d'un traitement thermique ex-situ.
- Pulvérisation cathodique magnétron en conditions réactives: pulvérisation de cibles métalliques polarisées par un générateur de courant pulsé au sein d'une atmosphère réactive constituée d'argon et d'un gaz réactif (azote pour les nitrures, oxygène pour les oxydes, méthane ou acétylène pour les carbures).

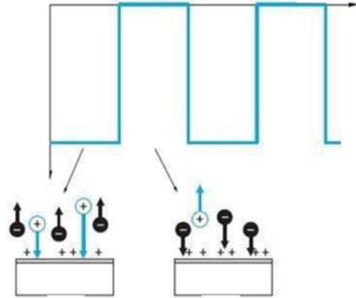
Généralement, la pulvérisation en conditions réactives est choisie puisque la vitesse de dépôt est plus importante avec une plus grande reproductibilité et un meilleur contrôle du procédé.

## b. Dépôt de composés céramiques en conditions réactives

La pulvérisation en conditions réactives est adaptée pour la pulvérisation de composés céramiques tels que les oxydes, les carbures et les nitrures. Concernant les oxydes, un mélange de gaz Ar/O<sub>2</sub> est introduit dans l'enceinte, l'oxygène introduit peut conduire à une contamination de la cible et provoquer des instabilités qui diminuent fortement la vitesse de dépôt comparativement à la pulvérisation d'espèces métalliques. A titre d'exemple, la vitesse de dépôt de la zircone (ZrO<sub>2</sub>) est de 0,2 µm/h alors qu'elle est de 2 µm/h pour du zirconium métallique. Néanmoins, ces valeurs dépendent fortement des conditions opératoires du dépôt et de l'état des cibles. Il existe deux types d'instabilité :

- Instabilité électrique :

Une couche isolante se forme à la surface de la cible et conduit à des instabilités qui peuvent nuire à la qualité du revêtement dans le cas de la rupture de cette couche isolante. Ainsi, les ions argon qui viennent impacter la cible ne peuvent plus s'évacuer ce qui entraîne une accumulation de charges positives au voisinage de la surface isolante. Sous l'effet de la différence de potentiel entre la cible pulvérisée et cette charge positive à la surface, des micro-arcs électriques se forment conduisant à la rupture du diélectrique et l'émission de gouttelettes qui peuvent altérer l'intégrité du film. Il est possible de limiter ces instabilités par l'utilisation d'un générateur radiofréquence ou d'un générateur de courant continu pulsé à moyenne fréquence. Néanmoins, il n'y a pas d'intérêt de mettre en place un générateur RF car cela conduirait aux mêmes inconvénients que la pulvérisation d'une cible céramique c'est-à-dire une faible vitesse de dépôt et un mauvais contrôle du procédé. L'emploi d'un générateur de courant pulsé autorise le contrôle de la contamination de la cible, lors la polarisation négative ( $t_{on}$ ), les charges s'accumulent à la surface des zones contaminées de la cible et lorsque la décharge est stoppée ( $t_{off}$ ), les électrons présents au voisinage de la cible neutralisent la surface contaminée (figure 22).

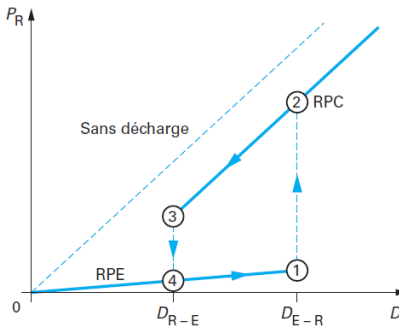


**Figure 22 : Schéma de principe du générateur pulsé à moyenne fréquence [116].**

- Instabilités du régime de pulvérisation :

Il est possible de la mettre en évidence par la présence ou non d'un cycle d'hystérésis dans la courbe pression de gaz réactif en fonction du débit de gaz réactif. La figure 23 illustre un cycle d'hystérésis pour un système fortement réactif. De la même façon, la représentation de la vitesse de dépôt ou des paramètres électriques en fonction du débit de gaz réactif peut révéler la stabilité ou pas du régime de pulvérisation.

Il y a trois principaux régimes de pulvérisation. Le régime de pulvérisation élémentaire (RPE) est caractérisé par de faibles débits de gaz réactif, des vitesses de dépôt élevées mais il ne permet d'effectuer que des dépôts métalliques ou des solutions solides faiblement dopées en métalloïdes. Ce régime est présent jusqu'à ce que les sites d'adsorption des parois du réacteur qui consomment la plus grande proportion d'espèces réactives soient saturées (point 0 à  $D_{E-R}$  de la figure 23). Ceci se traduit par une augmentation brutale de la pression partielle caractéristique d'une contamination de la cible et le basculement vers le régime de pulvérisation de composé (RPC) est caractérisé par des débits de gaz réactifs élevés et une faible vitesse de dépôt mais il autorise la synthèse d'un film saturé en métalloïde. Dans ce cas, l'évolution de pression en fonction du débit de gaz réactif suit la même évolution que la courbe sans décharge traduisant l'effet getter du dispositif. Lorsque le débit de gaz réactif décroît à partir du point 2 (figure 23), il y a une transition instable selon le même type de processus dans le sens d'une décontamination de la cible à un débit DR-E entre les points 3 et 4. Le régime de pulvérisation de transition (RPT), atteint à l'intérieur de cette hystérésis, conduit à une vitesse de dépôt plus importante que le régime de pulvérisation de composé tout en permettant le dépôt d'oxydes stœchiométriques. Il peut être atteint en imposant un débit d'oxygène par l'intermédiaire d'un système externe.



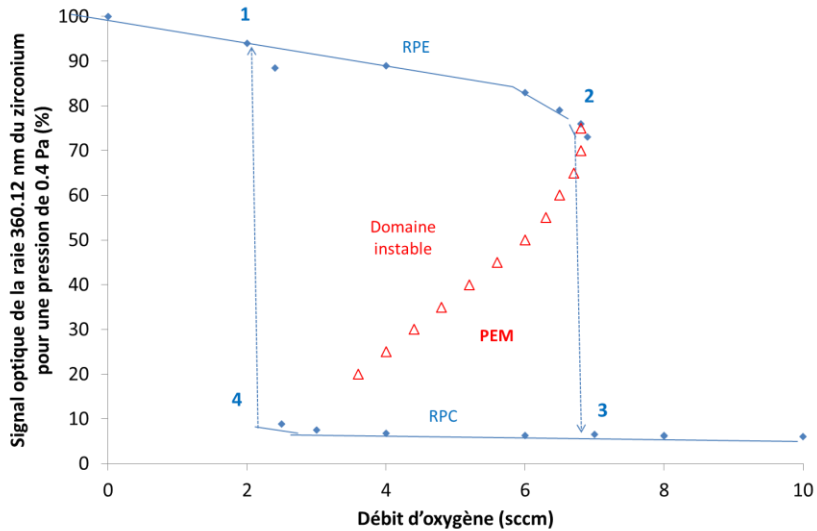
**Figure 23 : Courbe caractéristique pression partielle de gaz réactif – débit de gaz réactif dans le cas d'un système fortement réactif [116].**

c. Dépôt de céramiques par l'intermédiaire d'un système de contrôle en boucle fermée : le Plasma Emission Monitoring (PEM)

Dans le but d'améliorer la vitesse de dépôt des céramiques, des systèmes de régulation à partir des paramètres indirects de la décharge ont été mis au point. Parmi les différentes techniques utilisables, le contrôle en boucle fermée de l'intensité optique émise par le plasma de la cible (PEM) est l'une des plus fiables et efficaces [117]. Ce paramètre est fonction de la quantité d'atomes pulvérisés. Cette méthode consiste à ajuster le débit de gaz réactif de manière à maintenir l'intensité du signal d'émission optique d'une raie d'un élément métallique constante.

La figure 24 illustre l'utilisation de ce système. Dans ce cas, le domaine instable est compris entre 2,2 et 6,7 normaux centimètres cube par minute (sccm) d'oxygène. Ce système permet de réaliser des dépôts dans le domaine instable comme visible sur la figure 24 (triangles rouges). A chaque valeur du signal lumineux correspond un débit. La régulation de cette intensité optique autour du point de consigne permet de maintenir le débit d'oxygène voulu ce qui rend possible la réalisation d'un dépôt dans le domaine instable du régime de pulvérisation (RPT). Le point de consigne S correspond au pourcentage d'intensité lumineuse ( $I_M$ ) par rapport à la valeur maximale déterminée sous flux d'argon pur ( $I_M^0$ ). L'étude de ce procédé a montré que le signal pouvait varier au cours du temps en fonction du taux de régulation choisi [118] et l'erreur peut être importante en fonction des conditions choisies. Un dispositif permettant de suivre l'évolution de l'intensité optique de la cible de manière linéaire a ainsi été mis au point pour limiter l'influence des pertes de la fibre optique pour les dépôts de longue durée. L'utilisation de ce

procédé présente plusieurs avantages. Il permet tout d'abord d'augmenter la vitesse de dépôt d'un composé céramique ce qui est très intéressant industriellement. Il rend également possible la réalisation de dépôts présentant des stœchiométries différentes. L'obtention de ces différentes stœchiométries va conduire à des propriétés particulières pour chaque film. Par exemple, il est possible de déposer des composés sous-stœchiométriques en oxygène pour améliorer la densité des dépôts obtenus après recuit.



**Figure 24 : Mise en évidence du phénomène d'hystérésis pour une cible de zirconium à 2.5 A.**

Dans le cas d'un dépôt réalisé par co-pulvérisation de deux cibles métalliques, la régulation s'effectuera sur la cible de l'élément majoritaire. Si l'influence des pertes de la fibre optique est limitée dans le cadre de l'une utilisation d'une seule cible, celle-ci sera primordiale pour des dépôts réalisés par co-pulvérisation puisque l'intensité optique de la cible pilotée par PEM varie alors que celle qui ne l'est pas reste constante. Ce phénomène peut entraîner une évolution de la composition. La baisse du signal optique au cours du temps implique une augmentation du pourcentage de régulation réel donc une teneur en l'élément de la cible pilotée par PEM plus importante. Il faut ainsi prendre en compte ce facteur pour les dépôts de longue durée.



#### d. La pulvérisation cathodique magnétron : Paramètres principaux

Afin de réaliser des dépôts adhérents présentant les propriétés recherchées de nombreux paramètres directs ou indirects doivent être optimisés. En fonction du réacteur et de la nature de la cible, l'intensité applicable à cette dernière varie. Une fois l'intensité définie, il est nécessaire de trouver le bon débit de gaz réactif, de vérifier la stabilité du système. Si le système est instable, la mise en place du système PEM est recommandée et conduit à la détermination du point de consigne pour la réalisation des revêtements.

Ensuite, la pression de travail est également un paramètre à prendre en compte dans l'élaboration des dépôts. En effet, la pression influence directement l'énergie des espèces pulvérisées. Une pression de travail plus élevée implique une diminution du libre parcours moyen (distance parcourue par une espèce sans avoir subi de collision) des différentes espèces. La probabilité de collision entre les différentes espèces du plasma augmente conduisant ainsi à une chute de l'énergie des espèces incidentes. La conséquence de cette augmentation de pression est directement observable sur la morphologie du dépôt qui présente alors un aspect de plus en plus colonnaire.

La température du substrat est aussi un paramètre important puisqu'il va permettre d'améliorer la densité des dépôts en apportant de l'énergie supplémentaire aux atomes incidents. De plus, dans certains cas, le chauffage relaxe les contraintes dans le film et ce dernier est cristallisé brut d'élaboration [119].

La distance cible-substrat va aussi influencer les propriétés du dépôt ainsi que la vitesse de dépôt, les contraintes [120] et la composition dans le cas d'une co-pulvérisation.

#### e. La pulvérisation cathodique magnétron pour les piles à combustible

Cette technique est adaptée pour le dépôt de l'électrolyte et des couches de protection de la pile à combustible. Cette technique permet de réaliser à peu près tous les matériaux d'électrolyte. Il est ainsi possible d'élaborer efficacement une couche de YSZ, de GDC à partir d'une cible métallique ou même un film de composition complexe et nécessitant l'utilisation de plusieurs cibles tels les apatites, les LAMOX [119] ou les BiMeVoX [121]. Néanmoins, un des pré-requis de cette technique comme d'un grand nombre de techniques de dépôt en films minces est l'état de surface du substrat qui doit être le moins rugueux possible. En effet, les défauts des substrats

seront reproduits conduisant à des défauts de recouvrement nuisibles au bon fonctionnement de la cellule. Le dépôt à partir d'une anode NiO-YSZ commerciale plutôt rugueuse est possible puisque la porosité est fine et bien répartie. Dans le cadre de sa thèse P. Coddet a étudié l'influence de l'état de surface d'un substrat poreux sur un dépôt de 10 µm d'YSZ à partir de substrats anodiques fabriqués par différentes techniques [118]. Lorsque la porosité est profonde, le recouvrement de l'anode n'est pas total et l'électrolyte n'est pas étanche comme démontré par A. Billard et al. [122].

Pour les couches de protection, il n'y a aucun problème pour déposer une couche fine et adhérente à la surface de l'électrolyte mais il est plus difficile d'en déposer à la surface d'un support métallique poreux rugueux.

La technique de pulvérisation cathodique magnétron a aussi permis de déposer des anodes poreuses mais présentant de très faibles performances [59,123] et des cathodes denses de  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  [111].

#### f. Dispositif expérimental

- Enceinte de pulvérisation Alcatel SCM650

L'enceinte utilisée est un bâti Alcatel SCM 650 de 300 mm de hauteur et de 620 mm de diamètre intérieur pour un volume d'environ 100 litres. Le système de pompage est composé de deux pompes. Une pompe primaire Alcatel XDS35Si et une pompe turbomoléculaire Alcatel 5401CP permettent d'atteindre un vide avoisinant  $5 \times 10^{-4}$  Pa. Un générateur double voie Advanced Energy® de type DC Pinnacle® Plus+ permet la polarisation des cibles avec une régulation en intensité, en tension ou en puissance. L'ajustement de la fréquence de pulsation est possible dans la gamme 5 à 350 kHz. Un moteur électrique permet la mise en rotation du porte substrat à une vitesse de 14 tours/min. Ce porte substrat est constitué d'un disque de 610 mm de diamètre placé à une distance de 110 mm de la surface des cibles. Pour ce travail de thèse, les substrats ont été placés à une distance d'environ 170 mm du centre du porte échantillon, où la composition et l'épaisseur sont les plus homogènes. Un générateur peut être couplé au porte substrat pour le polariser. Un ensemble de jauges (une jauge primaire, jusqu'à  $10^{-3}$  mbar, une jauge secondaire et une jauge MKS Baratron (plus précise pendant la phase de dépôt) permet un suivi de la pression à l'intérieur de l'enceinte. Des régulateurs de débits massiques de type Brooks sont utilisés pour

contrôler les débits d'oxygène et d'argon introduits. Cette enceinte permet la mise en place de 3 cibles de diamètre 200 mm. L'embase en cuivre des cibles et les systèmes magnétrons sont refroidis par un circuit d'eau. Une feuille de graphite placée sous la cible permet d'améliorer les contacts électriques et thermiques. Les cibles métalliques sont de diamètre 200 mm ( $\pm 1$  mm) et d'une épaisseur de 6 mm pour Zr-Y, Ce-Gd, La, et de Ni.

- Enceinte de pulvérisation Alcatel SCM604

Dans le cadre de certaines manipulations, l'enceinte Alcatel604 a été utilisée afin de déposer des couches de GDC par co-pulvérisation et de réaliser des recuits sous vide. Cette machine est équipée de 4 cibles de diamètre 50 mm et d'épaisseur 5 mm permettant un dépôt par co-pulvérisation. Pour ces manipulations, un porte substrat de 250 mm de diamètre est placé à 120 mm de la surface des cibles. Les échantillons sont placés à 55 mm du centre du porte substrat. Un moteur électrique permet la rotation de ce porte substrat à différentes vitesses. Cette enceinte est équipée d'une résistance chauffante placée derrière le porte-échantillon pouvant atteindre 1000°C. Le chauffage du porte-substrat permet d'améliorer la densité des dépôts ainsi que leur adhérence. Il est aussi possible de réaliser des recuits sous vide par l'intermédiaire de ce système.

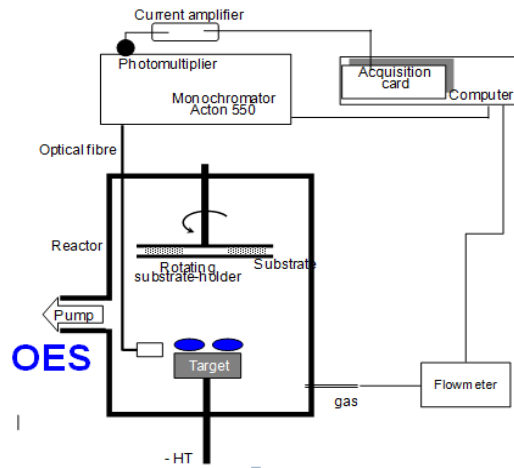
- Système de contrôle en boucle fermée

La machine Alcatel 650 est équipée d'un système de contrôle de l'intensité optique du plasma d'une cible en boucle fermée. Ce système de Spectroscopie d'Emission Optique (SEO) se compose d'une fibre optique, d'un spectromètre et d'un photomultiplicateur, (Figure 25) géré par un ordinateur pour effectuer le suivi de l'émission optique du plasma [116].

L'analyse de l'émission lumineuse du plasma est effectuée par l'intermédiaire des raies d'émission des espèces de la cible. Ce système permet le contrôle du procédé dans le domaine de pulvérisation instable (cf. Paragraphe II. c)) qui rend possible la régulation du niveau d'oxydation des cibles augmentant la vitesse de dépôt et permettant différentes stœchiométries en oxygène.

Le spectromètre utilisé (Ropper Scientific SpectraPro 500 i) est équipé d'un tube photomultiplicateur Hamamatsu R 636. La fibre optique permettant de capter le signal proche de la surface de la cible a été placée de manière tangentielle à la zone de plus forte érosion de la cible de manière à recevoir un maximum de photons. La fibre de 60  $\mu\text{m}$  de diamètre est

composée de filaments de silice dopés au bore. Une lame de verre est placée entre la fibre optique et un collimateur afin de limiter la perte de signal consécutive à la condensation de la vapeur métallique arrivant sur le système de mesure. Cette lame de verre est changée après chaque dépôt. L'ordinateur relié au spectromètre permet le suivi et la gestion du niveau d'oxydation de la cible par la régulation du débit d'oxygène via une interface développée sous le logiciel Labview® qui asservit le débit en fonction de l'intensité de l'émission optique.



**Figure 25 : Représentation schématique du système de pulvérisation cathodique magnétron avec le système de contrôle en boucle fermée [116].**

Après avoir présenté les techniques d'élaboration utilisées lors de ce travail, les moyens de caractérisation vont être décrits.

## IV. Moyens de caractérisation expérimentaux

### a. Techniques de caractérisations structurales et microstructurales

La structure cristallographique des dépôts a été déterminée grâce à un diffractomètre des rayons X Bruker D8 Focus équipé d'un détecteur LynxEyelinear et d'une anticathode en cobalt. Cet appareil est piloté par le logiciel XRD Commander®. Les paramètres électriques sont fixés à 35 kV et 40 mA lors des analyses. Celles-ci sont effectuées en mode  $\theta - 2\theta$  avec des angles de Bragg compris entre 20 et 80°. Les mesures sont effectuées à température ambiante pendant 15 minutes. Le pas de déplacement et le temps de chaque incrément sont respectivement fixés à

## Chapitre 2 : Dispositifs expérimentaux d'élaboration et de caractérisation

0,02° et 0,2 s. Chaque échantillon est mesuré avec et sans poudre d'alumine de structure connue (JCPDS : 00-046-1212) permettant de calibrer les pics de diffraction obtenus.

L'analyse de la microstructure des échantillons et de leur composition est réalisée par l'intermédiaire d'un Microscope Electronique à Balayage JEOL JSM 7800 F équipé d'une sonde Spectromètre à Dispersion d'Energie. Afin de réaliser des mesures de composition, les échantillons sont métallisés au carbone. La mesure est effectuée à une distance de 10 mm sous une tension d'accélération de 15 kV, le courant de sonde est réglé à 2 nA. La mesure est stoppée à partir de 500000 coups. Les mesures sont effectuées à 5 endroits différents à la surface des échantillons puis une moyenne est calculée pour définir la composition du film. Afin de différencier les éléments, certaines images sont réalisées en mode électrons rétrodiffusés (mode BSE). Ceci permet de changer le contraste des différentes phases en fonction de leur numéro atomique et de notifier les effets de typologie de l'échantillon.

La mesure de l'épaisseur des dépôts effectués sur lames de verre a été réalisée par l'intermédiaire d'un profilomètre 3D Altisurf 500 équipé d'un capteur inductif. Après la mise en contact du palpeur avec la surface du revêtement, celui-ci est mis en mouvement pour donner un profil d'environ 2 mm de longueur. Cette distance s'effectue de part et d'autre d'une marche induite par la présence ou non du film sur la lame de verre. La hauteur de marche entre le dépôt et la lame de verre est mesurée à trois endroits rapprochés du centre de l'échantillon. Une moyenne est ainsi calculée. Avant chaque mesure, le signal est redressé par la méthode des moindres carrés. L'appareillage est étalonné avant chaque série de mesures à l'aide d'une cale présentant un sillon de 900 nm. Cette cale est certifiée par le CETIM (n° 78569). L'incertitude sur les mesures est d'environ 10 nm.

La rugosité des échantillons est déterminée à l'aide du même appareil que précédemment équipé d'un capteur optique permettant une mesure sans contact avec l'échantillon. Dans ce cas, une série de dix mesures en lignes sur une longueur de 17,5 mm est effectuée sur tous les échantillons. Un filtre gaussien avec un cut-off de 2,5 mm est ensuite appliqué après le redressement du signal pour répondre à la norme en vigueur. Les mesures ont été faites avec une vitesse de 500  $\mu\text{m/s}$  et une résolution de 201 points. L'analyse de ces profils donne accès aux paramètres de rugosité de la surface (figure 26) à savoir :

-Ra : écart moyen arithmétique du profil (écart de tous les points du profil à la ligne moyenne),

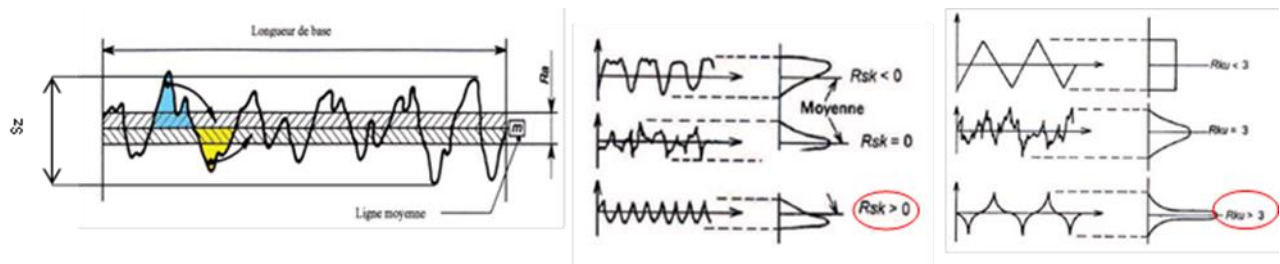
-Rq : écart moyen quadratique : valeur efficace des amplitudes de la surface (RMS),

-Rz : différence des dix points (5 crêtes les plus hautes et vallées les plus profondes),

-Rsk : symétrie de la courbe de distribution des profondeurs (Ssk>0 : nombreux pics, Ssk<0 : nombreuses vallées, Ssk=0 préférable),

-Rku : anomalie de distribution des hauteurs, (Rku>3 : peu de crêtes et de vallées).

L'état de surface des échantillons est construit par des mesures de 1 mm<sup>2</sup> à 100 mm<sup>2</sup> après avoir soustrait la composante d'ondulation et filtré la surface par l'application de traitements mathématiques. Ceci est réalisé dans le but d'enlever les points abérents et de redresser le signal.



**Figure 26 : Représentation des facteurs caractéristiques de la rugosité des échantillons.**

La transparence des échantillons sur lame de verre est analysée par Spectroscopie de Transmission Optique. Un spectrophotomètre UV-visible-NIR Shimadzu UV-3600 contrôlé par le logiciel UV probe 2.33 est utilisé. Toutes les mesures sont réalisées dans le domaine visible de 380 à 780 nm. Un dépôt transparent indique qu'il est saturé en oxygène.

La taille des poudres est évaluée par granulométrie laser en voie sèche. L'appareillage utilisé est un granulomètre Mastersizer 2000 Malvern Instruments. Cette technique fournit la taille moyenne des poudres ainsi que leur distribution en volume.

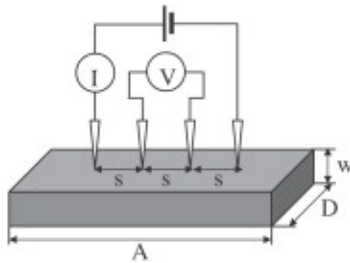
La quantification des porosités de l'anode est réalisée par analyse d'images à partir du logiciel ImageJ. Des micrographies réalisées à différents grossissements par Microscopie Electronique à Balayage sont seuillées après affinement et suppression du bruit. Les parties noires représentent la porosité et celle-ci est ensuite quantifiée. La technique utilisée pour cette quantification est détaillée dans l'Annexe.

## b. Caractérisation électrique et électrochimique

### 1) Mesure de la conductivité électrique : test de mesure 4 pointes

La résistivité électrique est mesurée entre 4 pointes selon le dispositif suivant (figure 27). Afin de pouvoir réaliser la mesure le support de l'échantillon doit être parfaitement isolant électrique.

Une intensité est imposée entre les deux pointes extérieures du dispositif alors que les deux autres pointes récupèrent la tension. Il faut tenir compte de l'espace  $s$  entre les pointes, de la longueur de l'échantillon  $A$ , de sa largeur  $D$  et de l'épaisseur  $w$ .



**Figure 27 : Représentation schématique du dispositif de mesure de la résistivité électrique.**

La résistivité électrique d'un échantillon cylindrique d'un matériau massif est calculée à partir de la relation suivante :

$$\rho = (2\pi s \times V) / I \text{ en ohm.cm} \quad (\text{eq 2})$$

avec :  $s$  : espace entre les pointes (cm),  $I$  : le courant imposé,  $V$  : la tension mesurée.

Dans le cas d'un film, il faut tenir compte des dimensions de l'échantillon et de son épaisseur. La relation (2) devient :

$$\rho = (2\pi s \times V \times t) / I \text{ en ohm.cm}^2 \quad (\text{eq 3})$$

avec  $t$  : épaisseur du film (cm).

Le contact entre les pointes et l'échantillon est aussi très important et varie d'une manipulation à l'autre puisque celui-ci dépend de la force appliquée, de la zone de contact, de la rugosité de l'échantillon. Il devient ainsi nécessaire de déterminer le facteur de forme de la cellule de mesure

pour chaque manipulation. Pour ce faire, un appareillage Jandel Multiheight Probe normé, et de caractéristiques parfaitement connues, est utilisé avant de réaliser la mesure de résistivité dans la cellule en température.

Il faut prendre en compte des facteurs correctifs sur le diamètre de l'échantillon (le facteur correctif  $C_2$ ) et l'épaisseur du dépôt ( $C_1$ ). La relation (3) devient donc :

$$\rho = (C_1 \times C_2 \times V \times t) / I \text{ (eq 4)}$$

avec  $C_1$ : facteur correctif de l'épaisseur du dépôt,  $C_2$ : facteur correctif du diamètre de l'échantillon.

Dans le cas des films réalisés par pulvérisation cathodique magnétron, ces films sont très fins et l'épaisseur est négligeable devant la distance entre les pointes. Le facteur  $C_1$  est donc assimilé à 1. Le facteur  $C_2$  est déterminé en traçant la courbe d'étalonnage. Sur des pastilles d'alumine de diamètre 16 mm, le facteur  $C_2$  est donc de 4,381.

La relation finale devient  $\rho = 4,381 \times R \times t$  (avec R, la résistance mesurée par l'appareil).

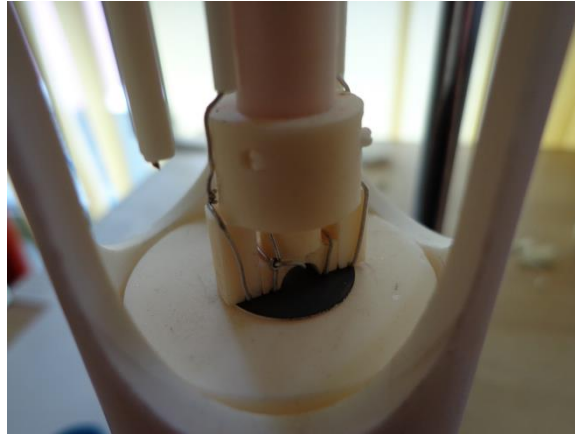
La cellule de mesure de la résistivité électrique a été fabriquée à Grenoble au laboratoire LEPMI. Elle est composée d'un corps en alumine qui la protège de la haute température. L'échantillon (pastille isolante électrique + dépôt) est posé sur un plot en alumine. Un fil d'alumine est enroulé pour former les 4 pointes. Celles-ci sont distantes de 1 cm environ. Un dispositif constitué d'une vis sans tête permet d'appliquer une pression de manière à maintenir les fils au contact de la surface de l'échantillon. La cellule est insérée dans un four fabriqué par la société Pekly. Les paramètres de gaz, de température ainsi que tous les paramètres de mesure sont contrôlés par un logiciel sous Labview. Les mesures sont réalisées par l'intermédiaire d'un multimètre HP 3458A qui permet une mesure précise de la résistivité des échantillons.

L'échantillon est placé dans la cellule de mesure (figure 28) où la résistance est relevée à température ambiante après un balayage par les gaz pendant 30 min. Il est ainsi possible de déterminer le facteur de forme de la cellule de mesure pour chaque manipulation et déterminer la conductivité électrique de l'échantillon à partir de la relation (5).



$$\sigma = 1/\rho = 1 / (4,381 \times R_2 / R_1 \times t) \quad (eq\ 5)$$

avec  $R_1$  : Résistance mesurée à température ambiante par l'appareil normé,  $R_2$  : Résistance mesurée à température ambiante dans la cellule de mesure.



**Figure 28 : Cellule de mesure du test de conductivité par la méthode des quatre pointes.**

- 2) Mesure de la conductivité ionique et des résistances de la cellule : Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (EIS)

J.E Bauerle [124] a été le premier à proposer la spectroscopie d'impédance pour caractériser les propriétés électriques et électrochimiques des couches céramiques des piles à combustible. Cette technique consiste à appliquer un signal alternatif de faible amplitude et de mesurer le courant résultant. L'analyse de la réponse électrochimique faite d'une somme de contributions électriques permet de déterminer les résistances spécifiques de chaque couche. Il est ainsi possible de déterminer la résistance ohmique de l'électrolyte et les résistances de polarisation de l'anode et de la cathode ainsi que les énergies d'activation des différents phénomènes électrochimiques.

- Principe

L'impédance  $Z(\omega)$  d'un élément de circuit électrique est le rapport entre la tension sinusoïdale  $E(\omega) = E_0 \cdot e^{(j\omega t)}$  appliquée et le courant résultant  $I(\omega) = I_0 \cdot e^{(j\omega t + \phi)}$ .

$Z(\omega)$  est un nombre complexe qui est représenté en coordonnées polaires par son module  $|Z|$  et sa phase  $\phi$ . En coordonnées cartésiennes, cette impédance est représentée par une partie réelle et une partie imaginaire notées respectivement  $Z'$  et  $Z''$  dans l'équation (6) :

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} = \text{Re}(Z) + j \text{Im}(Z) = Z' + jZ'' \quad (\text{eq 6})$$

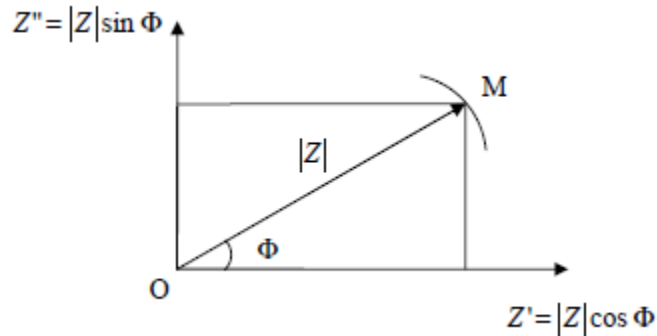
L'impédance est généralement représentée dans le plan complexe de Nyquist (figure 29) selon l'équation (7).

$$-Z' = f(Z'')$$

avec

$$Z' = |Z| \cos \phi, Z'' = |Z| \sin \phi \text{ et } \phi = \text{arctg} (Z''/Z')$$

Si la pulsation  $\omega$  varie ( $\omega = 2\pi f$ ), l'extrémité du vecteur d'impédance  $Z$  (droite OM) décrit dans le plan complexe une courbe caractéristique du système étudié.



**Figure 29 : Représentation de Nyquist de composantes réelles et imaginaires [125].**

L'association de n composants en série est  $Z = \sum_n Z_n$

L'association de n composants en parallèle est  $\frac{1}{Z} = \frac{1}{\sum_n Z_n}$

Les composants les plus simples sont :

- a. **la résistance** :  $Z_R(\omega) = R$  qui ne présente qu'une partie réelle et ne dépend pas de la fréquence de mesure
- b. **la capacité** :  $Z_C(\omega) = \frac{1}{jC\omega}$
- c. **l'inductance** :  $Z_L(\omega) = jL\omega$

Ainsi dans le cas d'un circuit électrique représenté par une résistance  $r$  et d'une résistance  $R$  en série avec une capacité  $C$  en parallèle, l'impédance est :

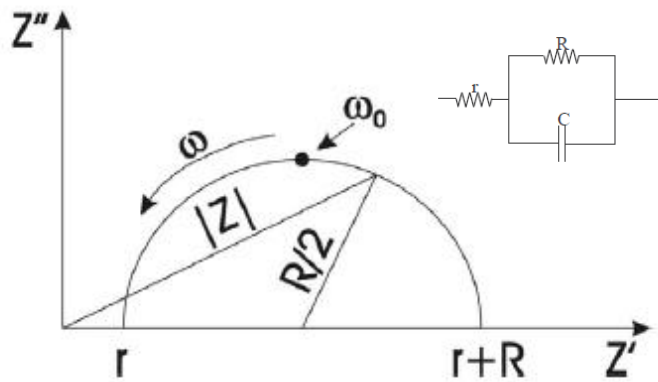
$$Z(\omega) = \left[ r + \frac{R}{1 + (\omega\tau)^2} \right] - j \left[ \frac{R\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \right] = Z' + Z'' \quad (eq\ 8)$$

avec  $\tau = RC$  est la constante de temps du circuit parallèle RC

En éliminant  $\omega\tau$  de des parties réelles et imaginaires, la relation (8) devient (9).

$$\left[ (Z' - r) - \frac{R}{2} \right]^2 + (Z'')^2 = \left( \frac{R}{2} \right)^2 \quad (eq\ 9)$$

Cette équation est celle d'un cercle de rayon  $R/2$  centré à  $(r + R/2)$  sur l'axe réel. Ce demi-cercle coupe l'axe réel à  $r$  lorsque  $\omega$  tend vers l'infini et à  $(r + R)$  lorsque  $\omega$  tend vers 0 (figure 30).



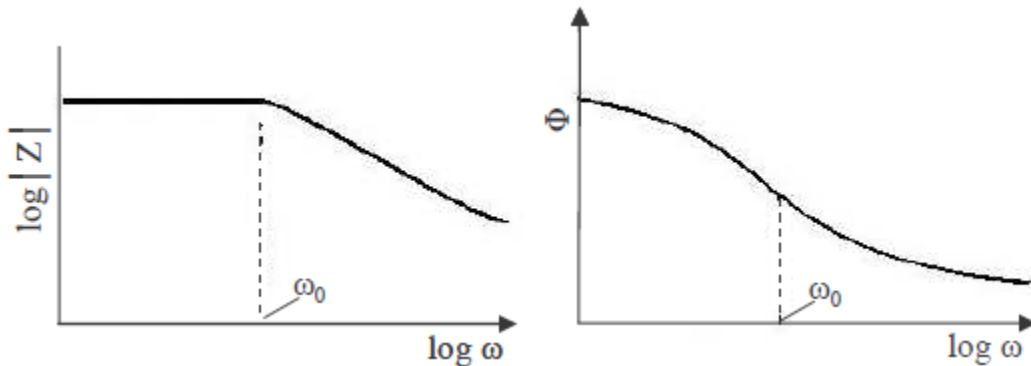
**Figure 30 : Représentation de Nyquist de l'impédance d'un circuit  $r$  et  $R/C$  en série [125].**

La détermination de la pulsation caractéristique  $\omega_0$  au sommet du demi-cercle permet de calculer la capacité  $C_0$  du circuit :

$$C_0 = \frac{1}{\omega_0 R} = \frac{1}{2 \pi f_0 R}, \text{ avec } f_0 \text{ fréquence de relaxation}$$

La représentation de l'impédance du circuit peut également se faire dans le plan de Bode :

$\log Z(\omega) = f(\log(\omega))$  ce qui a l'avantage de mettre en évidence le spectre de fréquence étudié (figure 31).



**Figure 31 : Représentation de Bode de l'impédance d'un circuit r et R//C en série [125].**

Afin de mieux modéliser les différentes contributions électriques, plusieurs autres composants présentant une impédance plus complexe peuvent être utilisés.

d. **Constant Phase Element (CPE)** : C'est un dipôle à deux paramètres :

Une pseudo-capacité A et un exposant p. Son inductance s'écrit :  $Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{A(j\omega)^p}$

L'exposant p détermine l'angle de phase  $\beta$  :  $\beta = \frac{p\pi}{2}$  avec  $0 \leq p \leq 1$ .

L'évolution de ce terme par rapport à une capacité classique est qu'il comporte une résistance en plus d'une capacité.

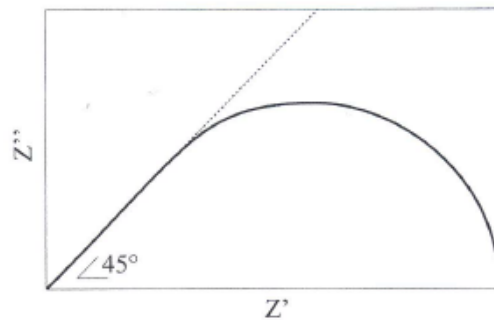
En fonction des valeurs de p, l'élément CPE peut se comporter comme une capacité pure, une résistance pure ou une inductance pure

La fréquence de relaxation  $\omega_0$  d'un circuit R//CPE est donnée par  $\omega_0 = \frac{1}{(AR)^{1/p}}$

- e. **Le Warburg** : Ce composant représente l'impédance d'une électrode limitée par la diffusion.

L'impédance présente une partie réelle et imaginaire et dépend des concentrations des différentes espèces, des pressions partielles des gaz et des coefficients de diffusion des différentes phases.

Il est nécessaire de distinguer une diffusion semi-infinie intervenant dans une couche épaisse et la diffusion limitée par une épaisseur de couche  $\delta$ . La Figure 32 représente le diagramme de Nyquist d'un Warburg.



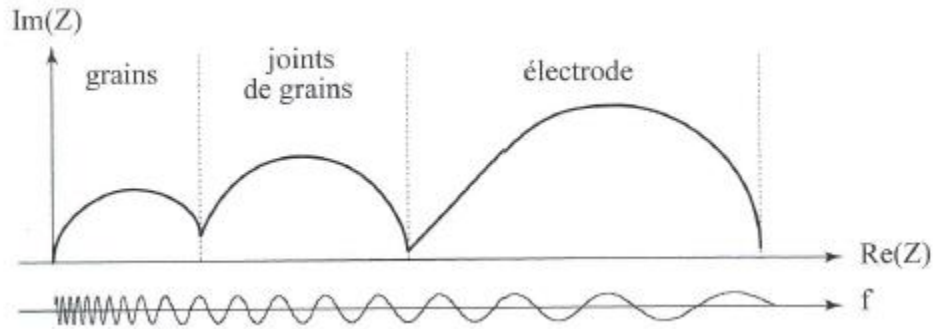
**Figure 32 : Représentation de Nyquist de l'impédance d'un Warburg. En pointillés, la diffusion est limitée par la diffusion dans une couche semi-infinie et en traits pleins par la diffusion dans une couche d'épaisseur  $\delta$  [125].**

A l'aide de tous ces différents composants, il est possible de modéliser le comportement électrochimique d'une couche ou d'un assemblage de couches par spectroscopie d'impédance.

- Diagramme d'impédance d'une demi-cellule de SOFC :

Il est beaucoup plus aisé de caractériser les demi-cellules anode/électrolyte et électrolyte/cathode que l'assemblage complet anode/électrolyte/cathode puisque les phénomènes apparaissant aux électrodes peuvent se confondre, ceux-ci intervenant à des fréquences identiques.

La figure 33 montre l'allure du diagramme de Nyquist obtenu sur un assemblage électrolyte/électrode. La résistance de polarisation est la résistance de l'électrode mesurée sur l'axe des réels.



**Figure 33 : Représentation de Nyquist de l'impédance d'un assemblage électrolyte/électrode [125].**

Une pastille d'électrolyte présente un comportement différent d'un film mince. Deux contributions différentes à très haute et haute fréquence sont à noter correspondant aux grains et aux joints de grains. Ces deux phénomènes sont dissociables en raison de leurs capacités différentes. Concernant l'électrode, il peut y avoir une seule contribution, dans ce cas, c'est un Warburg mais il peut aussi y avoir des phénomènes de conductivité ionique aux grains et joints de grains. Généralement, ces phénomènes se situent à basse fréquence.

- Dispositif expérimental :

Les échantillons sont des pastilles de YSZ revêtus en configuration « sandwich » par la cathode et des demi-cellules anode/électrolyte élaboré sur un support métallique poreux ou un support anodique commercial. Ceux-ci sont insérés dans la cellule de mesure fournie par le LEPMI présentée figure 34. L'échantillon devant être conducteur électronique sur chaque face, il est posé sur une plaque de platine. Une grille de platine est posée à la surface de l'échantillon et est en contact avec un fil de platine enroulé. La surface de la grille de platine permet de calculer la résistance de la cathode (ASR en ohm.cm<sup>2</sup>). L'ASR est calculé par la relation (10) dans le cas d'une cellule symétrique.

$$ASR = \left( \frac{Rp * S}{2} \right) \quad (eq 10)$$

Où Rp est la résistance de polarisation de la cathode.

Le contact entre la grille et le dépôt est maintenu par la pression d'un ressort fixé par une vis sans tête. Les mesures sont effectuées par l'intermédiaire d'un appareillage Solartron 1260.



**Figure 34 : Cellule de mesure pour les tests d'impédance électrochimique.**

c. Test des cellules complètes (ICMCB)

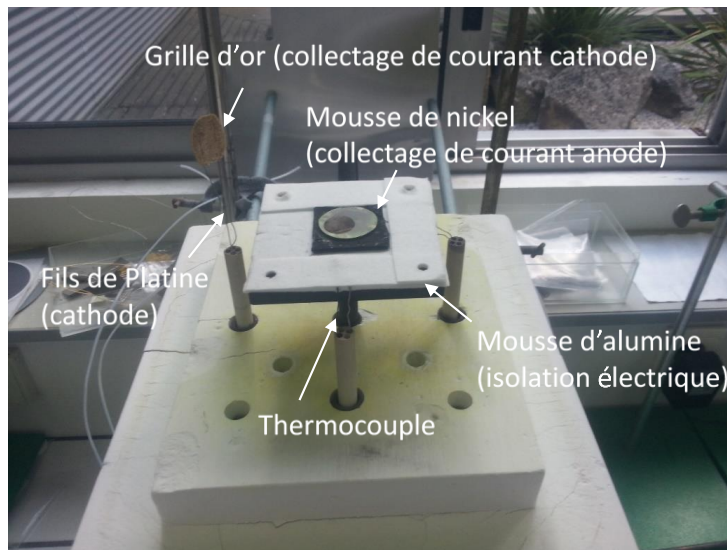
Afin d'évaluer les performances des cellules complètes, des analyses ont été effectuées au sein de l'Institut de Chimie des Matières Condensées de Bordeaux (ICMCB). Ces tests consistent en des mesures de voltamétrie cyclique et des impédances électrochimiques. Ces mesures ont été réalisées dans les conditions d'utilisation des piles à combustible IT-SOFC sous un flux d'air à la cathode (240 mL/min) et sous un flux d'hydrogène humidifié (240 mL/min) du côté anodique. Le contrôle des gaz est effectué par un logiciel piloté par Labview. Les mesures électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat Autolab PGSTAT30 piloté par le logiciel FRA pour l'impédance et GPES pour les mesures de voltamétrie.

Les mesures d'impédance sont effectuées à la valeur de tension en circuit ouvert (Open Circuit Voltage : OCV) à  $i = 0$  avec un temps d'équilibre de 10 s et une amplitude de 50 mV.

Dans le cadre des mesures de voltamétrie cyclique, le courant débité par la monocellule est mesuré pour une gamme de tension imposée à la monocellule allant de la valeur de l'OCV à 0,3 V. Ceci permet de déterminer la densité de courant produite par l'échantillon. En multipliant cette densité de courant par la tension, la puissance maximale de la cellule peut être déterminée.

La cellule de mesure est présentée en figure 35. L'échantillon est disposé sur de la mousse de nickel pour assurer le collectage de courant côté anodique. Une grille d'or collée à une grille de platine est posée à la surface de la cathode afin d'assurer le collectage du courant côté cathodique. Une mousse d'alumine est placée sous la grille de nickel, sur la grille d'or ainsi que

sur les côtés du dispositif afin d'éviter tout court-circuit de la cellule. Des fils de platine reliés aux grilles servent à la mesure du potentiel. Un thermocouple est placé à proximité de l'échantillon afin de déterminer la température exacte de la cellule. L'étanchéité de la cellule de mesure et les contacts électriques sont effectués par l'intermédiaire d'un dispositif constitué d'un assemblage de plaques métalliques et de ressorts. Ces ressorts sont systématiquement comprimés à une longueur de 3 cm afin d'appliquer la force nécessaire à l'étanchéité de la cellule de mesure et d'éviter toute rupture de la monocellule lors du test.



**Figure 35 : Cellule de mesure pour les tests de monocellule (ICMCB).**

Le prochain chapitre portera sur l'élaboration et la caractérisation du côté anodique de la pile à combustible IT-SOFC à partir du support métallique poreux. L'optimisation des paramètres de dépôt de l'anode Ni-YSZ par projection plasma en conditions atmosphériques ainsi que ceux des couches de protection GDC et de l'électrolyte YSZ par pulvérisation cathodique magnétron sera présentée.



## Références :

- [109] J. Will, A. Mitterdorfer, C. Kleinlogel, D. Perednis, L.J. Gauckler, *Solid State Ionics* 131 (2000) 79-96, "Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells".
- [110] O. Marchand, Thèse de doctorat (2010), Etude du procédé de projection de suspensions pour l'élaboration du cœur de pile à combustible SOFC ».
- [111] P. Briois, F. Perry, A. Billard, *Thin Solid Films* (2008) 3282-3286, "Structural and electrical characterisation of lanthanum nickelate reactively sputter-deposited thin films".
- [112] F. Sun, Thèse de doctorat (2010), « Caractérisation de revêtements de silicate de lanthane de structure apatite dopé au magnésium réalisés par projection plasma en vue d'application comme électrolyte de pile à combustible de type IT-SOFC ».
- [113] C-X. Li, C-J. Li, L-J. Guo, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 2964-2969, "Effect of composition of NiO/YSZ anode on the polarization characteristics of SOFC fabricated by atmospheric plasma spraying".
- [114] M. Poon, O. Kesler, *Journal of Power Sources* 210 (2012) 204-217, "The influence of pore formers on the microstructure of plasma-sprayed NiO-YSZ anodes".
- [115] C-S.Hwang, C-H.Tsai, C-L.Chang, J-F.Yu, S-H.Nien, *Procedia Engineering* 36 (2012) 81-87, "High power plasma sprayed intermediate temperature solid oxide fuel cells with  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  cathode".
- [116] A. Billard, F. Perry, technique de l'ingénieur, référence M1654 (2005), « Pulvérisation cathodique magnétron ».
- [117] S. Schiller, G. Beister, W. Sieber, *Thin Solid Films* 111 (1984), p. 259-268, "Reactive high rate DC sputtering : deposition rate, stoichiometry and features of  $x \text{TiO}$  and  $x \text{TiN}$  films with respect to the target mode".
- [118] P. Coddet, Thèse de doctorat (2009), "Pile à combustible SOFC de technologie planaire: élaboration par pulvérisation cathodique magnétron et caractérisation en pile".
- [119] M. Arab Pour Yazdi, Thèse de doctorat (2009), « Synthèse par pulvérisation cathodique et caractérisation d'électrolytes conducteurs protoniques pour les piles à combustible de type PCFC ».
- [120] P. Briois, Thèse de doctorat (2005), « Synthèse par pulvérisation cathodique et caractérisation d'électrolytes solides en couches minces pour piles à combustible à oxyde solide (SOFC) fonctionnant à température intermédiaire ».
- [121] E. De Reeper, Thèse de doctorat (2014), « Développement des électrolytes  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  et BITAVOX en couches minces pour la détection électrochimique de vapeurs d'hydrocarbures ».
- [122] A. Billard, J. Steinmetz, C. Frantz, *Materials Science and Engineering A*, 140 (1991) 802 "Sputtered stainless steel-carbon coatings as a substitute to hard electrolytic chromium for potential applications in mechanics".
- [123] A.A. Solovyev, N.S. Sochugov, S.V. Rabotkin, A.V. Shipilova, I.V. Ionov, A.N. Kovalchuk, A.O. Borduleva, *Applied Surface Science* (2014), <http://dx.doi.org/j.apsusc.2014.03.163>, "Application of PVD methods to solid oxide fuel cells".
- [124] J.E Bauerle, *Journal of Physic and Chemistry Solid* 30 (1969) 2657-2670.
- [125] C. Déportes, M. Duclot, P. Fabry, J. Fouletier, A. Hammou, M. Kleitz, E. Siebert, J.L. Souquet, *Presse universitaire de Grenoble* (1994), « Electrochimie des solides ».

<b>Chapitre 3 : Optimisation des paramètres de dépôt pour la demi-pile côté anodique à partir du support métallique poreux.....</b>	<b>79</b>
<b>I. Etude du support d'élaboration.....</b>	<b>79</b>
<b>II. Dépôt de la couche de GDC bloquant les diffusions à la surface du support métallique poreux.....</b>	<b>81</b>
<b>III. Dépôt de l'anode par projection plasma en conditions atmosphériques (APS).....</b>	<b>83</b>
a. Analyse de la poudre NiO -YSZ.....	84
b. Optimisation des conditions de dépôt par APS.....	85
1) Influence de la granulométrie de la poudre :.....	86
2) Influence du rapport Ar/H <sub>2</sub> .....	91
3) Ajout d'oxyde de nickel à la poudre de base :.....	97
4) Optimisation du nombre de passes .....	101
<b>IV. Dépôt de l'électrolyte par pulvérisation cathodique magnétron en conditions réactives par l'intermédiaire du système de contrôle en boucle fermée (PEM).....</b>	<b>103</b>
a. Etudes préliminaires .....	104
b. Influence du taux de régulation de la régulation en boucle fermée.....	106
c. Influence de l'état de surface du support sur les caractéristiques du dépôt..	110
<b>V. Tests de demi-cellules .....</b>	<b>114</b>
<b>Conclusion : .....</b>	<b>114</b>
<b>Références : .....</b>	<b>118</b>



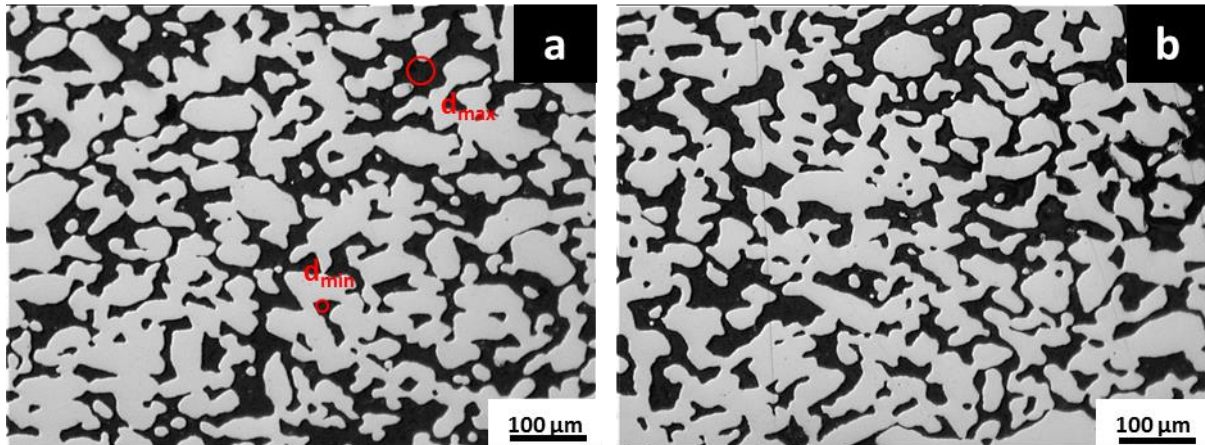
## **Chapitre 3 : Optimisation des paramètres de dépôt pour la demi-pile côté anodique à partir du support métallique poreux**

Le développement de l'anode et de l'électrolyte sur un support métallique poreux respectivement par projection thermique et pulvérisation cathodique, techniques présentées au chapitre 2, fait l'objet de ce chapitre. Les conditions opératoires ont été étudiées puis optimisées dans le but d'obtenir les caractéristiques recherchées pour chaque couche de l'empilement en accord avec l'étude bibliographique proposée dans le chapitre 1 de ce manuscrit. Dans un premier temps, l'analyse du support métallique poreux produit par PLANSEE SE est décrite, puis une étude des paramètres expérimentaux est présentée tant au niveau de la synthèse de l'anode que de l'électrolyte.

### **I. Etude du support d'élaboration**

Différents types de supports métalliques poreux constitués d'alliages à base de fer-chrome sont disponibles sur le marché (cf. Chapitre 1). L'entreprise PLANSEE SE basée à Reutte (Autriche) est une des seules entreprises pouvant fournir des supports métalliques poreux. Leur centre de recherche et développement est très actif et ils parviennent à élaborer des cellules IT-SOFC à support métallique poreux de très bonne qualité [33]. A la suite d'un contrat de coopération entre l'IRTES-LERMPS et PLANSEE SE, deux plaques en ITM (dénomination du type de matériau par l'entreprise) ont été fournies dans le cadre de cette thèse. Ce type de support a été prévu pour résister aux conditions d'utilisation des piles à combustible IT-SOFC et se dégrade très peu en dessous de 800°C dans des atmosphères oxydantes et réductrices et en cyclage thermique. Les plaques de format A4 brut de réception de 1 mm d'épaisseur ont été découpées en disques de 25 mm de diamètre par découpe jet d'eau. Ce matériau présente la structure CrFe<sub>4</sub> (fiche JCPDS 03-065-4664) qui est cubique centrée. La figure 36 présente les morphologies en surface et en coupe d'un échantillon. A partir de ces micrographies et du logiciel ImageJ, la porosité de ces échantillons a été quantifiée par analyse d'images. Un seuillage a permis d'isoler le matériau (en blanc) des porosités (en noir) et de déterminer le pourcentage de porosité surfacique. Le taux de porosité

ainsi que la surface moyenne de ces porosités ont été déterminés par l'analyse de 10 images à deux grossissements différents en coupe et en surface des échantillons. Le taux de porosité de ces échantillons est de  $37 \pm 3$  % volumique de porosité selon les mesures. La surface moyenne de ces porosités est d'environ  $2800 \pm 350 \mu\text{m}^2$  ce qui représenterait un diamètre moyen de  $60 \pm 10 \mu\text{m}$  environ si celles-ci étaient sphériques.



**Figure 36 : Observation du support après enrobage à froid suivi d'un polissage en surface (a) et en coupe (b) par microscopie optique.**

La rugosité des plaques d'ITM a été obtenue par profilométrie 3D avec capteur optique. Le profil enregistré montre que l'état de surface est globalement plat et qu'un grand nombre de vallées très profondes sont présentes. Ceci est confirmé par l'observation des micrographies en coupe des échantillons (figure 36.b.). Afin de choisir la granulométrie de poudres permettant de combler ces trous, leurs diamètres ont été mesurés par plusieurs techniques : analyse d'images, profils extraits de profilométrie 3D et profilométrie construite à partir d'une surface. Quelle que soit la technique, la taille des porosités est du même ordre de grandeur. Le diamètre minimal est de 10-20  $\mu\text{m}$ . Le diamètre maximal est de 40-50  $\mu\text{m}$ . Les valeurs moyennes reportées dans le tableau 6 définissent l'état de surface du support ITM. Ces dernières sont issues de la mesure de 20 profils de 12,5 mm de longueur chacun pris à des endroits aléatoires des pions circulaires.

**Tableau 6 : Paramètres de rugosité des supports métalliques poreux en ITM.**

Support	Ra ( $\mu\text{m}$ )	Rz ( $\mu\text{m}$ )	Rku	Rsk
ITM	$9,26 \pm 0,75$	$76,2 \pm 5,4$	$4,94 \pm 0,36$	$-1,33 \pm 0,29$

Les valeurs de Ra et Rz, très élevées, indiquent un grand nombre de pics et de vallées de grandes tailles à la surface de l'échantillon. La valeur de Rz représente un dixième de l'épaisseur du support ce qui est très important. Le paramètre Rsk, assez éloigné de 0, met en

évidence la présence de nombreuses vallées profondes et étroites. Le paramètre  $R_{ku}$  reflète l'anomalie de distribution des hauteurs. Une valeur de 5 implique qu'une majorité des points sont centrés sur la valeur moyenne bien que les vallées soient nombreuses et profondes. Il sera ainsi nécessaire de couvrir cette rugosité lors de la synthèse de l'anode dans l'objectif de réaliser un électrolyte fin, dense et couvrant.

## II. Dépôt de la couche de GDC bloquant les diffusions à la surface du support métallique poreux

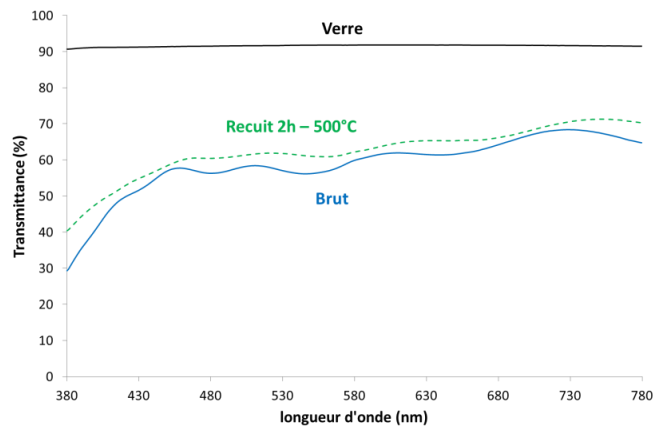
Ce dépôt a été effectué par co-pulvérisation de deux cibles métalliques Ce et Gd dans la machine Alcatel 604. Ce bâti dispose de quatre dispositifs magnétons pouvant supporter des cibles de 50 mm de diamètre. Les substrats utilisés pour ces dépôts sont des lames de microscope en verre, des pastilles d'alumine, ainsi que des supports ITM. Les paramètres de dépôt, étudiés et optimisés, sont présentés tableau 7.

**Tableau 7 : Paramètres de dépôts pour l'élaboration de la couche de GDC.**

<b>Paramètres</b>	<b>Etude</b>	<b>Optimisation</b>
Débit d'argon (sccm)	120	120
Débit d'oxygène (mL/min)	5,0	5,0
<b>Temps de dépôt (h)</b>	2 h – 6 h	5 h = 2 x 2 h 30
<b>Courant de décharge de Ce (A)</b>	0,85 – 1	0,85
<b>Fréquence (Hz) ; <math>t_{off}</math> (<math>\mu</math>s)</b>	50 ; 5	50 ; 5
Courant de décharge de Gd (A)	0,3	0,3
Fréquence (Hz) ; $t_{off}$ ( $\mu$ s)	70 - 5	70 - 5

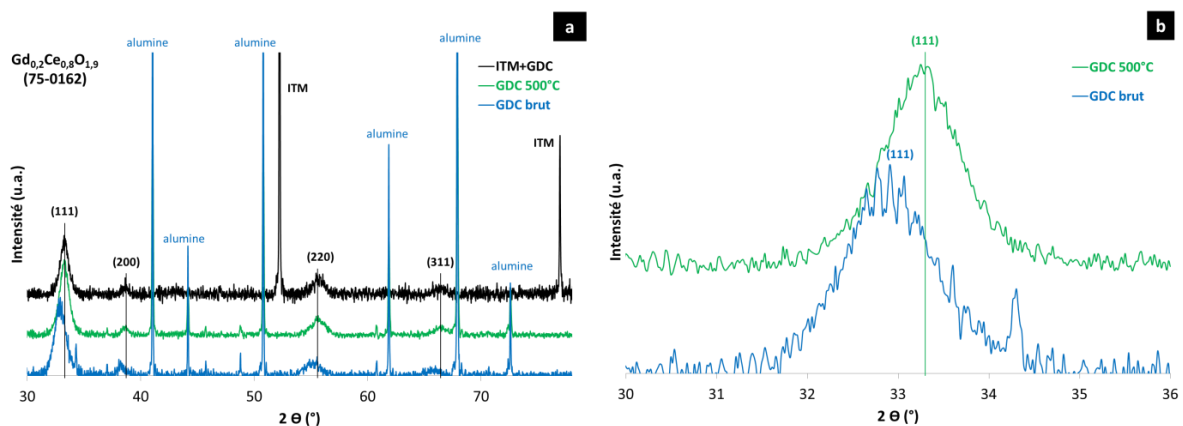
En raison de la forte masse atomique du Gd et du Ce, le débit d'argon utilisé est de 120 sccm afin d'éviter la desquamation des films induite par la présence de contraintes de compression [116]. Les premières manipulations sont réalisées dans le but de déterminer la teneur de gadolinium en fonction des conditions opératoires choisies. L'intensité dissipée sur la cible de Gd est maintenue constante à 0,3 A, l'application d'une intensité de 0,85 et de 1 A sur la cible de Ce permet respectivement l'obtention d'une concentration atomique de 18 et 11 % de Gd dans le film de GDC. La synthèse du film sur substrat en ITM a été effectuée en deux fois. En effet, les cibles étant de relativement faibles dimensions, elles sont sensibles au taux d'usure ce qui influence grandement leur efficacité de pulvérisation. Une évolution de la tension d'environ 40 V sur une période de 2 h de la cible de Ce a été observée, se traduisant par une concentration atomique moyenne dans le revêtement d'environ 14 % au lieu des 18 % obtenus

lors de la phase d'étalonnage. Les dépôts présentent une coloration brune et deviennent jaunes pâles après un recuit à 500°C pendant 2 h sous air. L'analyse de la transmittance des échantillons présentée figure 37 déposés sur des lames de verre avant et après un recuit à 500°C permet d'estimer la stœchiométrie du dépôt, le dépôt est déficient en oxygène. Il n'y a pas de différences d'absorbance significative entre le dépôt avant et après recuit qui ne permet pas de se rapprocher de la stœchiométrie en oxygène.



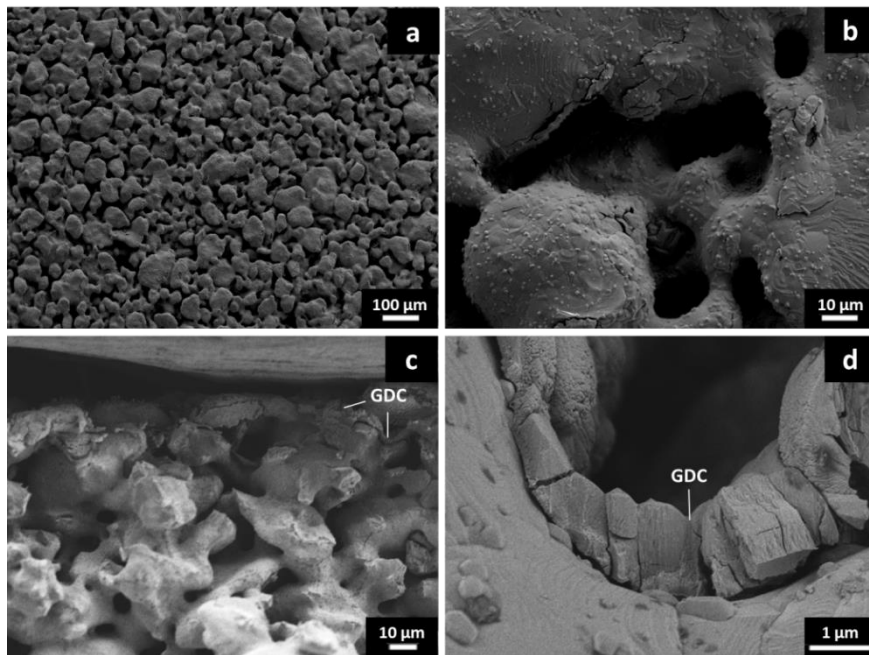
**Figure 37 : Evolution de la transmittance brut d'élaboration (a) après recuit (b) et après réduction à 550°C pendant 3 h.**

Les films cristallisent dans une structure cubique à faces centrées (figure 38.a) dont les pics de diffraction correspondent à la fiche JCPDS 75-0162 du GDC20. Ce recuit à 500°C que va subir cette couche permet de densifier la couche, comme le montre la figure 38.b où les plans de diffraction correspondant au dépôt recuit diffractent à de plus grands angles traduisant une diminution du paramètre de maille.



**Figure 38 : Structure des dépôts de GDC brut d'élaboration et après recuit à 500°C pendant 2 h sur support d'alumine et sur support ITM (a). Zoom sur le pic (111) (b).**

La figure 39 présente la surface du dépôt de GDC (a, b) et le faciès de rupture de ce revêtement (c, d) déposé sur support ITM. L'observation de la surface révèle que le dépôt est couvrant, des fissures apparaissent à certains endroits de l'échantillon (figure 39.b, c). Les fissures sont probablement dues à la relaxation des contraintes lors de l'incorporation d'oxygène dans la maille et à l'aspect de surface très perturbé du support. Ce dépôt présente une structure colonnaire (figure 39.d).



**Figure 39 : Vue en surface (a, b) et faciès de rupture (c, d) du dépôt de GDC à la surface d'un support ITM après recuit à 500°C.**

### III. Dépôt de l'anode par projection plasma en conditions atmosphériques (APS)

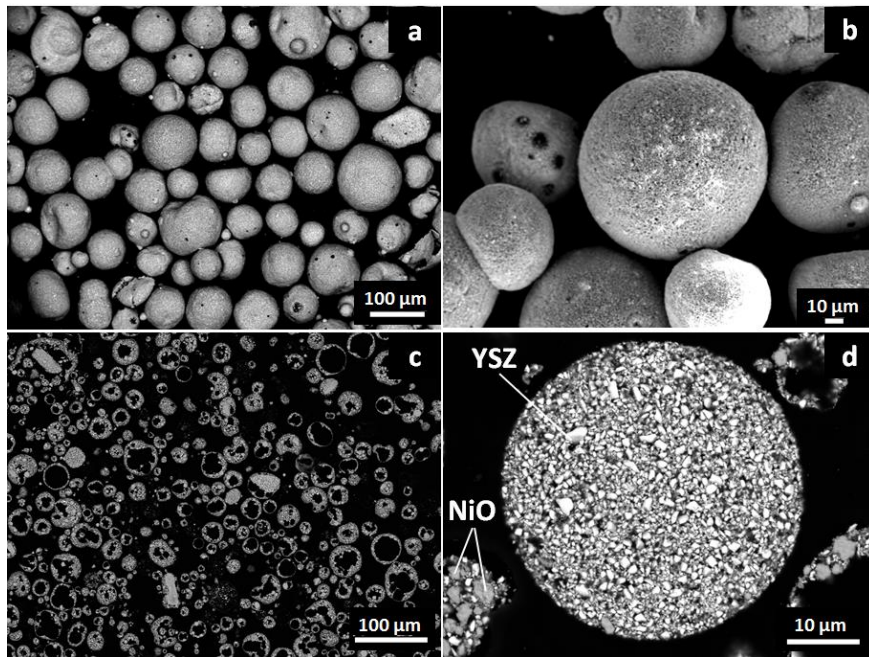
Pour cette technique de projection thermique, le dépôt est réalisé à partir d'une poudre NiO-YSZ. Afin d'assurer la connectivité entre les différentes phases conductrices ioniques et électroniques, il faut limiter au maximum la morphologie lamellaire typique d'un dépôt réalisé par APS. Pour cette raison, les poudres agglomérées séchées [125-128] ont été élaborées au sein du laboratoire à partir de poudres YSZ et NiO commerciales. Puis les conditions de dépôt ont été optimisées.



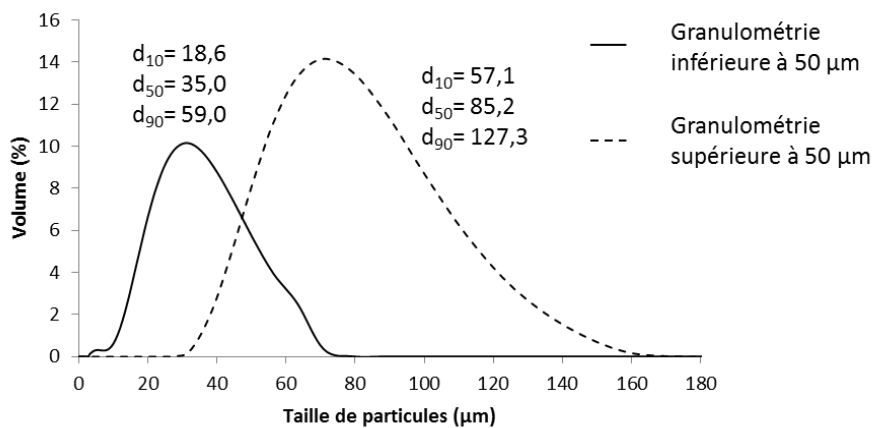
a. Analyse de la poudre NiO-YSZ

La poudre utilisée a été élaborée par atomisation-séchage d'une suspension aqueuse d'un mélange de particules de NiO et YSZ (58/42 % mass.) avec une charge massique de 60 %. Cette suspension a été fabriquée à partir d'une poudre d'YSZ présentant une taille moyenne  $d_{50}$  de 0,3  $\mu\text{m}$  de chez Saint Gobain et d'une poudre de NiO possédant un  $d_{50}$  égal à 0,4  $\mu\text{m}$  fourni par la société Neyco. Le dispersant de la suspension est un sel de polyacrylate d'ammonium PAA-NH<sub>4</sub> de la société Coatex et le liant est de l'alcool polyvinylique PVA. Après l'obtention de la poudre agglomérée-séchée, celle-ci a été tamisée à 50  $\mu\text{m}$  pour constituer deux lots. La figure 40 présente l'observation MEB de la morphologie de la poudre brute (a,b) et polie après enrobage à froid (c,d) avant tamisage. Les figures 40.a et b permettent de visualiser la répartition des tailles de la poudre : les diamètres des poudres s'échelonnent de 10 à 100  $\mu\text{m}$  environ. Ces poudres sont constituées d'agglomérats de fines particules d'YSZ et de grains de NiO. La répartition des deux matériaux dans la poudre agglomérée n'est pas homogène. Ceci est confirmé par des analyses EDS qui donnent des compositions différentes en fonction des grains analysés. Un enrichissement préférentiel en nickel des grains présentant une granulométrie supérieure à 30  $\mu\text{m}$  est à noter. Ces poudres sont poreuses comme toutes les poudres produites par le procédé d'agglomération séchage [129]. La porosité peut être complètement différente d'une particule à l'autre (figure 40.c). En effet, certaines particules comportent une large et très importante porosité alors que d'autres ne contiennent que de très fines porosités. Ceci peut influencer la conductivité thermique de ces particules et donc leur fusion.

La taille moyenne  $d_{50}$  des poudres agglomérées-séchées est de 35 et 80  $\mu\text{m}$  respectivement pour les deux lots de poudre (figure 41). La poudre de plus faible granulométrie comprend des particules de tailles comprises entre 15 et 70  $\mu\text{m}$  environ. La poudre de granulométrie la plus importante présente des particules de tailles comprises entre 40 et 160  $\mu\text{m}$  environ.



**Figure 40 : Morphologie de la poudre de NiO-YSZ brute (a,b) et polie après enrobage à froid (c,d) par microscopie électronique à balayage.**



**Figure 41 : Distributions en tailles de la poudre de NiO-YSZ tamisée.**

### b. Optimisation des conditions de dépôt par APS

Les conditions de dépôt par APS ont été optimisées afin de favoriser une morphologie de dépôt poreuse. Les paramètres expérimentaux tels que la distance de tir et les conditions plasmagènes ont été choisis à la suite de la réalisation de dépôts de NiO-YSZ par la technique de projection plasma de suspension (SPS) ainsi qu'à l'aide de la littérature [125-128, 129]. Les débits de gaz primaire et secondaire ainsi que le courant de décharge ont été choisis de

manière à ne pas fondre totalement les poudres. Le choix de la granulométrie des poudres a été dicté par l'analyse des porosités du support métallique poreux (cf. Paragraphe 1).

La porosité, la composition, la répartition des différents éléments ainsi que la rugosité des échantillons ont été évaluées. Toutes les manipulations ont été effectuées à une distance entre les échantillons et la torche de 90 mm. Des substrats en acier inoxydable préalablement sablés à une pression de 1,5 bars avec une poudre d'alumine de 50  $\mu\text{m}$ , des substrats d'alumine de 25 mm de diamètre ainsi que des substrats ITM sont utilisés. Les disques en ITM sont maintenus par un dispositif permettant le dépôt sur une surface de 24 mm de diamètre.

Les anodes déposées par projection thermique ont ensuite été réduites dans un mélange Ar/H<sub>2</sub> avec un débit d'argon de 90 sccm et d'hydrogène de 10 sccm à une température de 500°C pendant 3h avec une vitesse de chauffe et de descente en température de 1,5° C par minute.

L'épaisseur des 3 premières séries de dépôt a été maximisée pour faciliter la détermination de la porosité des échantillons.

1) Influence de la granulométrie de la poudre :

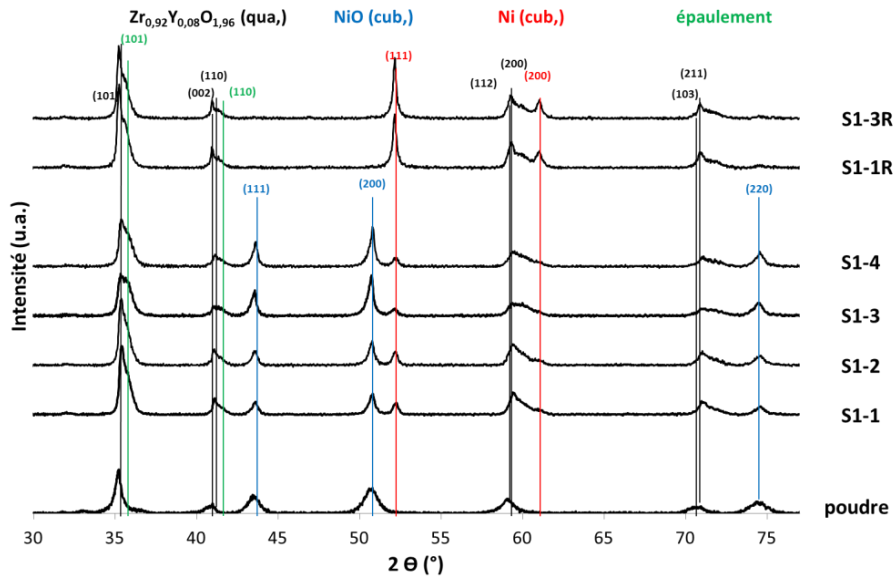
La première série d'expériences a été effectuée dans le but de déterminer l'influence de la taille des poudres sur les caractéristiques des dépôts pour deux conditions de gaz plasmagènes différentes. Les paramètres sont décrits dans le tableau 8.

**Tableau 8 : Paramètres variables pour la première série de manipulations.**

Nom d'échantillon	S1-1	S1-2	S1-3	S1-4	S1-5
<b>Conditions plasma Ar/H<sub>2</sub>/courant (slm/slm/A)</b>	35/8/500	35/8/500	45/7/500	45/7/500	45/7/500
<b>Granulométrie (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	>50	<50	<50	>50	>50 + <50
<b>Débit de gaz porteur (slm/min)</b>	3,4	3,4	3,6	3,6	3,6

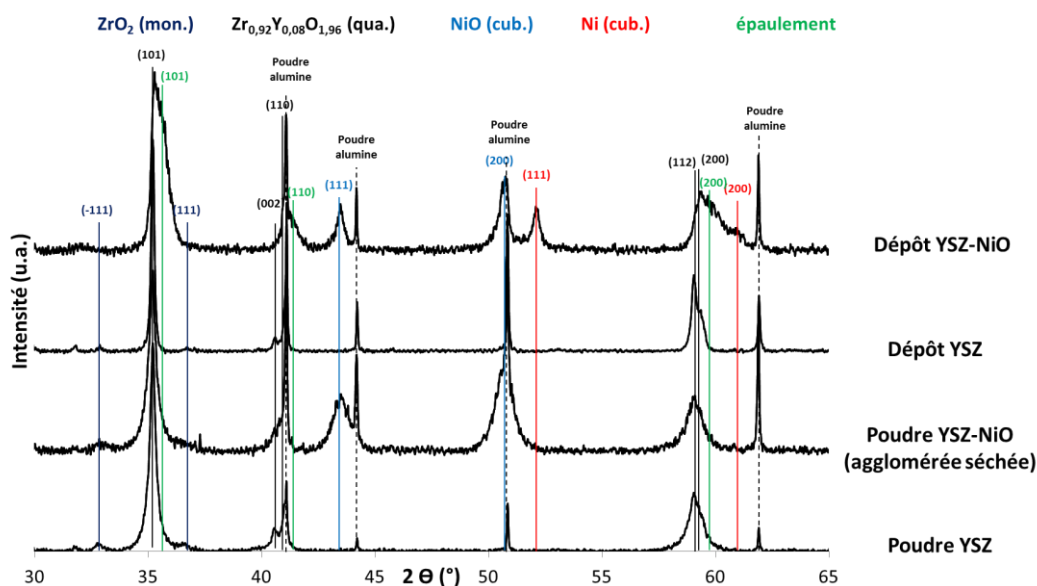
L'analyse par diffraction des rayons X des films bruts d'élaboration est représentative d'un système polyphasé constitué d'un mélange de Ni cubique, NiO cubique et YSZ quadratique (figure 42). La présence de nickel métallique a déjà été observée dans des revêtements bruts de projection par M. Poon et al [130]. Les pics de diffraction de la phase quadratique YSZ présentent un épaulement.

La présence d'hydrogène dans le plasma peut conduire à la réduction partielle de NiO en Ni et dans certaines conditions peut amener à sa volatilisation d'où la présence de ces deux composés dans les dépôts bruts de projection. Après réduction des échantillons, les pics d'oxyde de nickel (NiO) ont complètement disparu au profit des pics de diffraction caractéristiques de la phase Ni métallique (figure 42). L'épaulement des pics d'YSZ est toujours présent après ce traitement thermique en atmosphère réductrice.



**Figure 42 : Structure des dépôts de NiO-YSZ réalisés par APS brut d'élaboration et après réduction provenant de la première série de manipulations.**

Dans le but d'identifier l'origine de cet épaulement, la poudre de YSZ utilisée pour la synthèse de la poudre NiO-YSZ agglomérée séchée et servant à la réalisation de l'anode par projection plasma a été analysée seule. Celle-ci a ensuite servi à réaliser un dépôt par projection plasma dont la structure est aussi présentée (figure 43). Tous ces échantillons ont été analysés en présence d'une poudre d'alumine servant d'étalon interne. Le dépôt de YSZ et la poudre YSZ présentent la même structure biphasée YSZ quadratique (48-0224) et monoclinique (86-1449). L'analyse de la poudre NiO-YSZ révèle aussi la présence de ces deux phases en plus de la phase NiO (47-1049). L'épaulement des pics de YSZ n'est présent que dans les dépôts réalisés à partir de NiO-YSZ. Cet épaulement peut donc légitimement être attribué à une insertion du nickel au sein de la structure quadratique de la zircone yttrée lors du séjour de la poudre dans le plasma. Cette insertion aurait provoqué la déformation d'une partie de la phase YSZ quadratique, stabilisant sa structure vers une structure cubique.



**Figure 43 : Structure des poudres de YSZ, de NiO-YSZ agglomérée séchée et de dépôts de YSZ et NiO-YSZ réalisés par projection thermique (étalon interne d'alumine).**

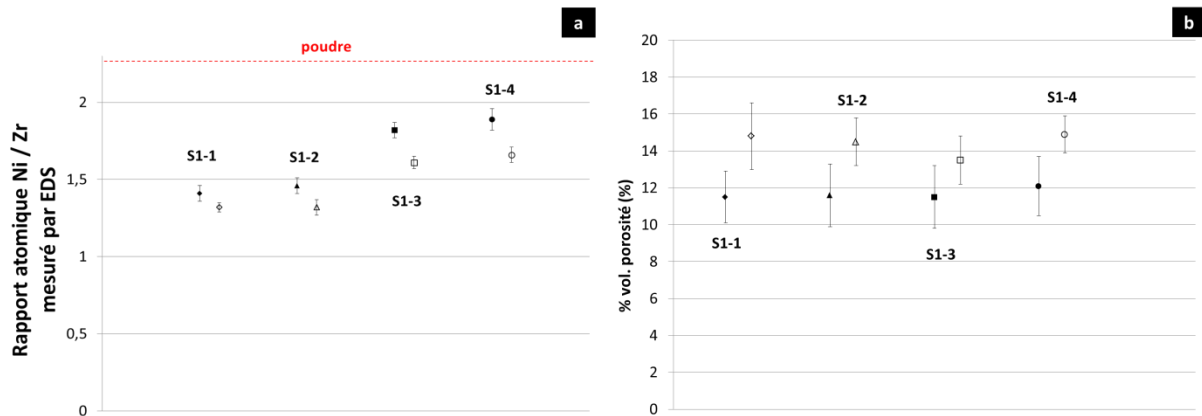
Le tableau 9 présente les rapports de l'intensité du pic de diffraction (111) du nickel par rapport à la somme des intensités des pics (111) de NiO et (111) de Ni. Ils permettent de mettre en évidence que la réduction de NiO en Ni semble indépendante de la granulométrie des poudres mais fortement corrélée aux conditions plasma (l'écart entre les deux valeurs est de 2 à 3 % environ).

**Tableau 9 : Taux de nickel réduit lors des différentes manipulations de projection thermique à partir des spectres DRX des dépôts bruts d'élaboration.**

Echantillon	Conditions plasma Ar/H <sub>2</sub> /courant (L/min / L/min / A)	Granulométrie ( $\mu\text{m}$ )	Rapport de débits de gaz Ar/H <sub>2</sub>	$\frac{I_{\text{Ni}(111)}}{I_{\text{NiO}(111)} + I_{\text{Ni}(111)}}$
S1-1	35/8/500	< 50	4,4	38
S1-2	35/8/500	> 50	4,4	37
S1-3	45/7/500	< 50	6,4	15
S1-4	45/7/500	> 50	6,4	18

La figure 44 présente la composition (figure 44.a) et la porosité (figure 44.b) des différents dépôts déterminées par EDS sur une coupe polie. Concernant cette première série de manipulations, pour les dépôts bruts et réduits, la composition ne dépend pas ou très peu de la granulométrie de la poudre mais uniquement des conditions plasmagènes. Le taux de nickel dans les dépôts bruts et réduits est plus faible que celui présent dans la poudre initiale (calculé à partir du rapport massique des deux composés utilisés pour produire la poudre agglomérée) par conséquent une partie s'est évaporée ou n'a pas pu être incorporée dans le dépôt. Pour un

rapport Ar/H<sub>2</sub> plus important, la proportion de nickel perdue est beaucoup plus faible. Ce point sera à prendre en compte en vue d'obtenir la composition souhaitée du cermet.

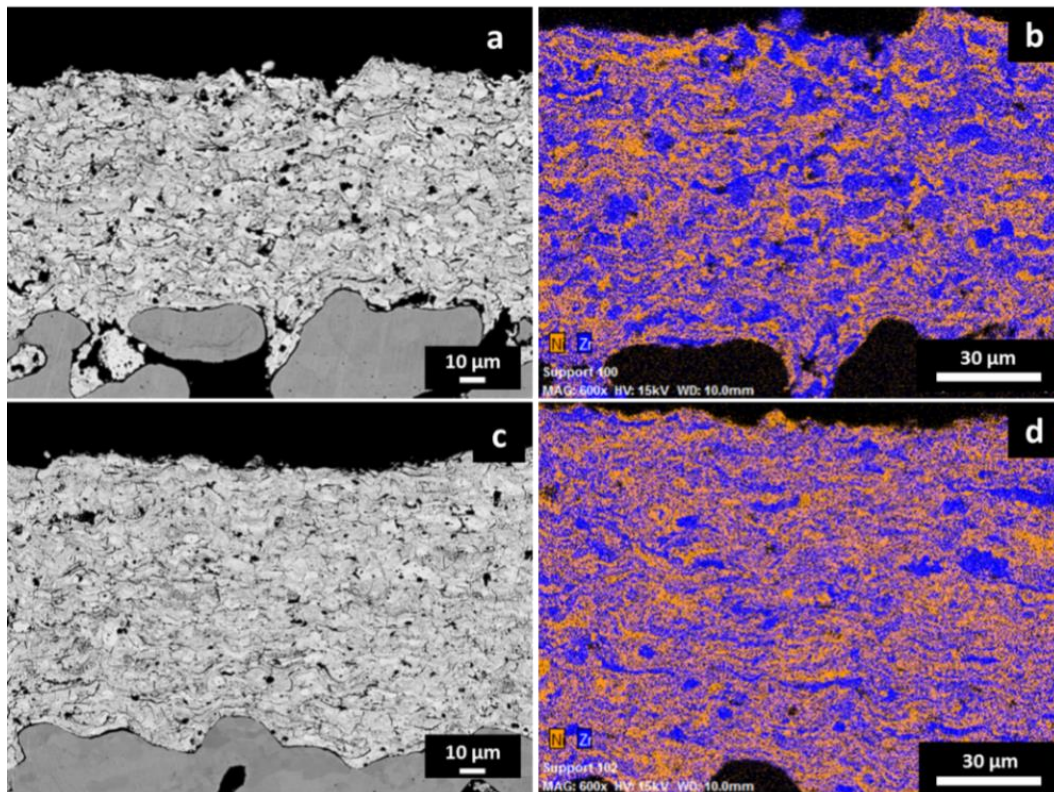


**Figure 44 : Composition (rapport atomique Ni/Zr) (a) et pourcentage de porosité (b) des différents échantillons. Les symboles remplis sont les valeurs obtenues par des dépôts bruts d'élaboration. Les symboles vides sont les valeurs correspondant aux dépôts réduits.**

Les figures 45.a et c présentent les observations des coupes transversales polies des dépôts réalisés avec une poudre de granulométrie inférieure à 50  $\mu\text{m}$  pour les deux conditions plasma de la première série de manipulations. La porosité est plus importante pour l'échantillon S1-1R que pour l'échantillon S1-3R. Les figures 45.b et d présentent les cartographies de Ni (en orange) et de Zr (en bleu). Une plus forte proportion de nickel dans l'échantillon S1-3R est clairement identifiée ce qui confirme les rapports atomiques mesurés (figure 44.a). Ces cartographies permettent aussi de visualiser la répartition des différents éléments dans la couche. Dans les deux cas, les éléments Ni et Zr semblent bien répartis.

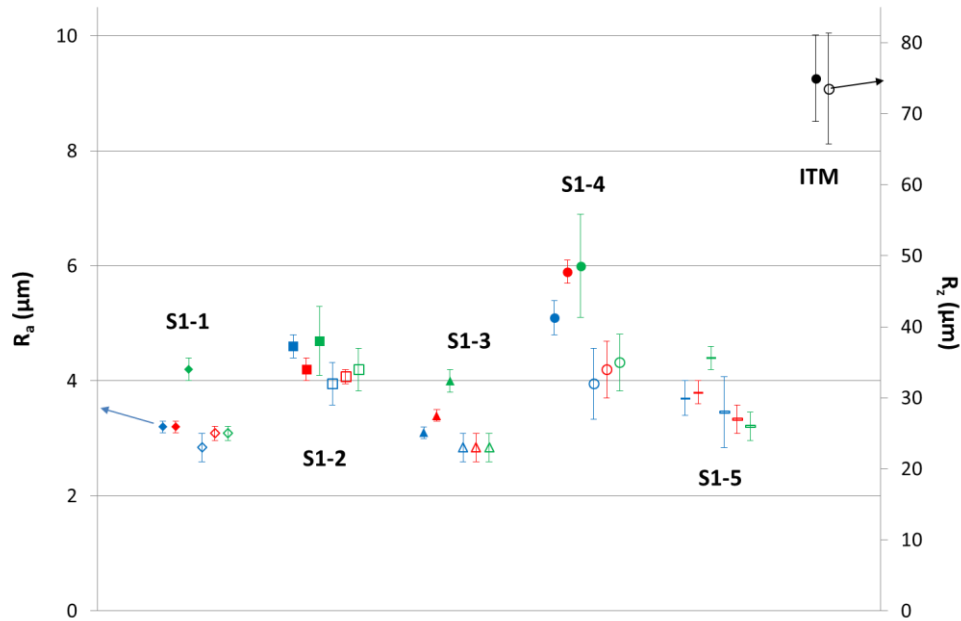
Pour tous les échantillons de cette première série, le traitement de réduction ne permet pas d'augmenter de manière très significative la porosité puisque celle-ci passe de 12 à 15 % vol. quel que soit le dépôt (figure 45.b).





**Figure 45 : Microstructure des dépôts de NiO-YSZ réalisés par APS après réduction, micrographie en mode électrons rétrodiffusés (BSE) de l'échantillon S1-R1 (a), S1-3R (b) ; cartographies de l'échantillon S1-1R (c), S1-3R (d).**

Le dépôt de projection permet de lisser la surface de l'ensemble et parvient même à atténuer les défauts du substrat (figure 46). En effet, la rugosité des dépôts effectués sur des échantillons denses sablés est identique à celle déposée sur les supports poreux ITM. Les différentes conditions plasmas testées lors de la première série n'influencent pas la rugosité des échantillons bruts d'élaboration contrairement à la granulométrie des poudres. A la surface de supports en ITM, la poudre de granulométrie inférieure à 50  $\mu\text{m}$  permet de réduire la rugosité de 10 et 30 % pour les conditions 35/8/500 et 45/7/500 respectivement. Malgré la diminution de rugosité obtenue en diminuant la taille des poudres, celle-ci n'est pas suffisante pour déposer un électrolyte mince couvrant. Il est nécessaire de réduire davantage cette rugosité. L'utilisation des deux poudres de granulométries différentes lors d'un dépôt bicouche (échantillon S1-5) produit une rugosité intermédiaire aux valeurs déterminées en monocouche.



**Figure 46 : Paramètres de rugosité Ra et Rz. Les symboles pleins correspondent à la rugosité arithmétique Ra des échantillons. Les symboles vides correspondent à Rz. Les couleurs bleue et verte représentent les échantillons bruts d'élaboration sur support dense avant et après réduction alors que les symboles de couleur rouge représentent la rugosité des dépôts effectués sur supports ITM bruts d'élaboration.**

## 2) Influence du rapport Ar/H<sub>2</sub>

Cette seconde série d'expériences a pour but de modifier considérablement les conditions plasmagènes pour impacter la porosité qui est beaucoup trop faible pour être efficace en tant que couche d'anode collectrice de courant (cf. Chapitre 1).

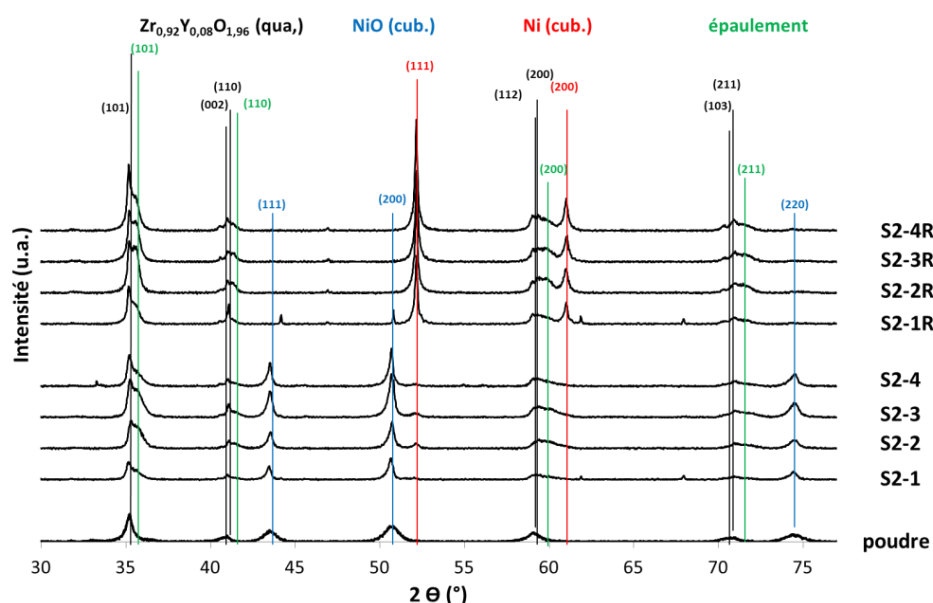
Les différentes manipulations effectuées sont listées dans le tableau 10. Les conditions plasmagènes utilisées 52,5/12,5/500, 45/5/500, 45/5/450, 50/3/550 et 50/3/500 (S2-1, S2-2, S2-3 et S2-4 respectivement) permettent de faire varier le rapport Ar/H<sub>2</sub> de 4,2 à 16,7 et de ce fait cela influence la vitesse et la température du plasma de manière significative.

L'analyse par diffraction des rayons X (figure 47) met en évidence que le rapport Ar/H<sub>2</sub> ne modifie pas la structure cristalline des revêtements. Elle est composée des phases YSZ quadratique, NiO et Ni cubiques pour les dépôts bruts d'élaboration. Les échantillons réduits sont composés uniquement des phases YSZ et Ni. L'épaulement des pics d'YSZ est toujours présent pour l'ensemble des échantillons bruts d'élaboration et réduits mais en proportions différentes selon les conditions plasmagènes.



**Tableau 10 : Paramètres variables pour la deuxième série de manipulations.**

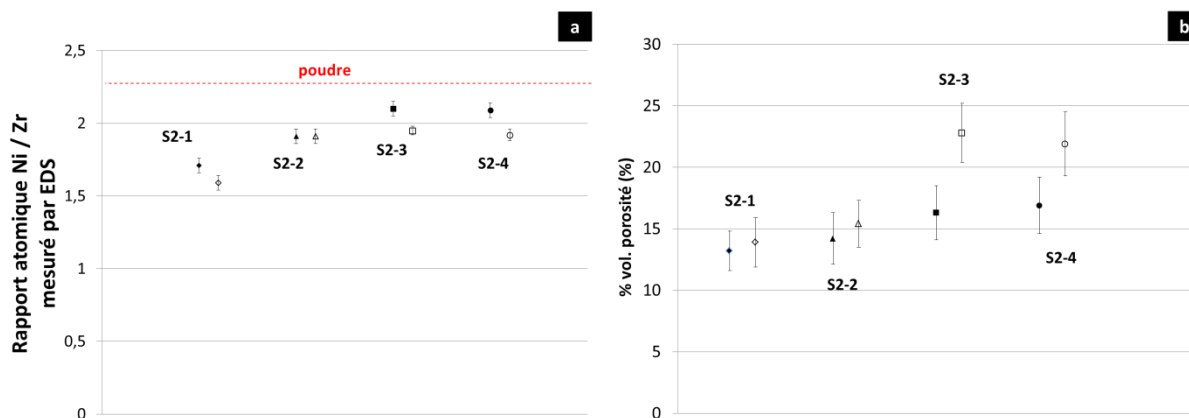
Nom d'échantillon	S2-1	S2-2	S2-3	S2-4	S2-5
<b>Conditions plasma Ar/H<sub>2</sub>/courant Slm/slm/A)</b>	52,5/12,5/550	45/5/500	45/5/450	50/3/550	50/3/500 + 35/8/500
<b>Granulométrie (µm)</b>	>50	>50	>50	>50	>50 + <50
<b>Débit de gaz porteur (slm/min)</b>	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5



**Figure 47 : Structure des dépôts de NiO-YSZ réalisés par APS brut d'élaboration et après réduction provenant de la deuxième série de manipulation.**

Ces conditions permettent de limiter l'évaporation du nickel lors du dépôt comme le montre la figure 48.a. A partir d'un rapport de débits de gaz plasmagènes de 9, la perte de nickel est plus limitée. Néanmoins, il y a toujours une perte puisque le rapport métallique le plus proche de celui de la poudre est de  $2,10 \pm 0,02$  contre 2,25 pour la poudre initiale. La figure 48.b regroupe l'ensemble des mesures de la porosité avant et après réduction pour les différentes conditions plasmagènes employées. Les échantillons S2-1 et S2-2 pour des rapports Ar/H<sub>2</sub> respectivement de 4,2 et de 9 ne présentent pas d'évolution significative de la porosité après réduction (environ 15 à 16 % vol.). Par contre, l'échantillon S2-3 qui combine une augmentation du rapport Ar/H<sub>2</sub> ainsi que la réduction de l'intensité appliquée sur la torche, en comparaison de l'essai S2-1, permet de passer de 15 à 23 % après réduction. De même, la modification uniquement du courant de décharge (comparer S2-2 et S2-3) permet le même

important gain de porosité. Cette association de paramètres rend le plasma moins énergétique et par conséquent limite aussi simultanément la réduction et la volatilisation du NiO (tableau 11).

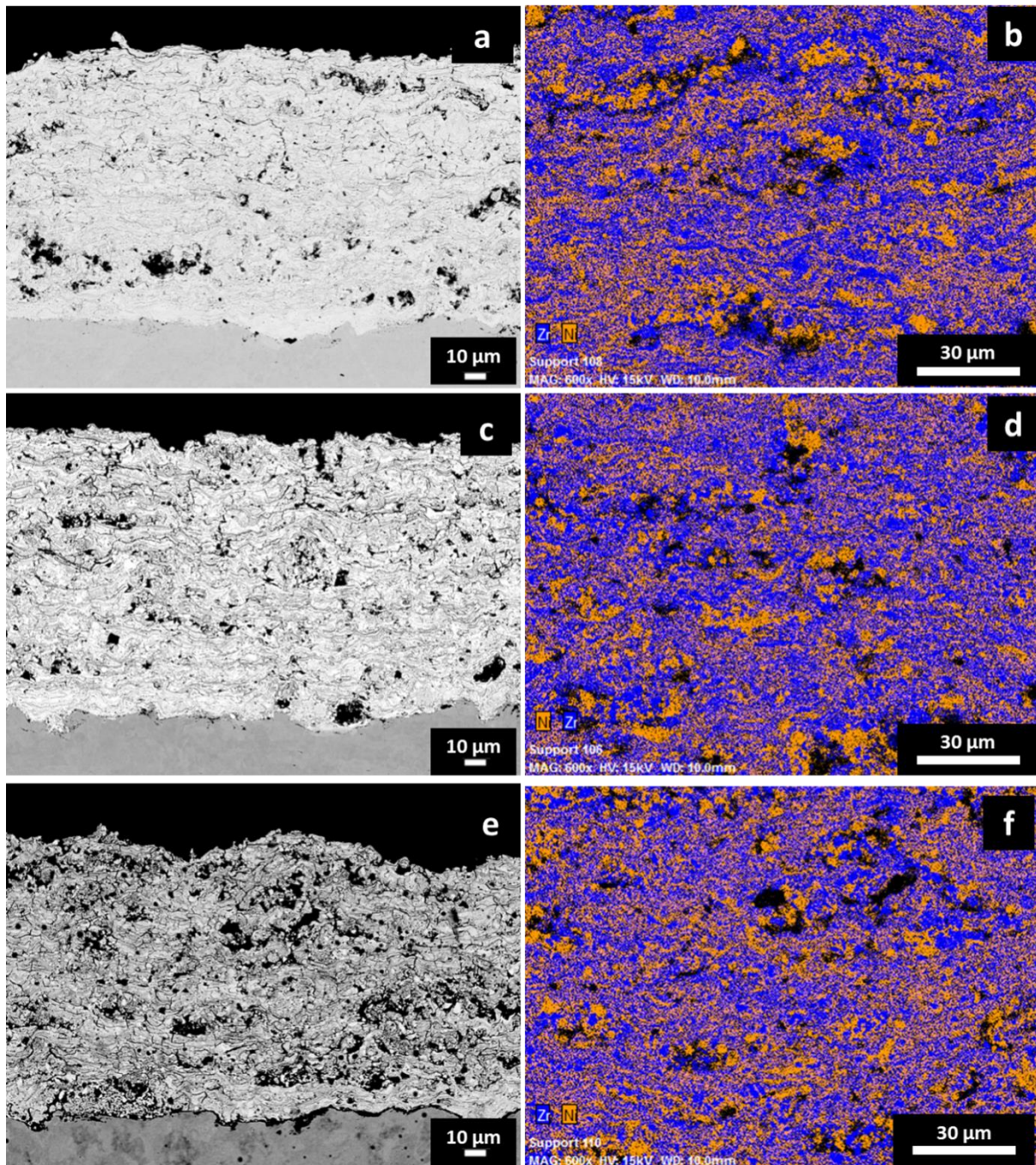


**Figure 48 : Composition et pourcentage de porosité des différents échantillons issus de la deuxième série de manipulation. Les symboles remplis sont les valeurs issues des dépôts bruts d'élaboration. Les symboles vides sont les valeurs issues des dépôts réduits.**

**Tableau 11 : Taux de nickel réduit lors des différentes manipulations de projection thermique à partir des spectres DRX des dépôts bruts d'élaboration.**

Echantillon	Conditions plasma Ar/H <sub>2</sub> /courant (L/min / L/min / A)	Granulométrie ( $\mu\text{m}$ )	Rapport de débits de gaz Ar/H <sub>2</sub>	$\frac{I_{\text{Ni}(111)}}{I_{\text{NiO}(111)} + I_{\text{Ni}(111)}}$
S2-1	52,5/12,5/500	> 50	4,2	20
S2-2	45/5/500	> 50	9,0	10
S2-3	45/5/450	> 50	9,0	10
S2-4	50/3/500	> 50	16,7	6

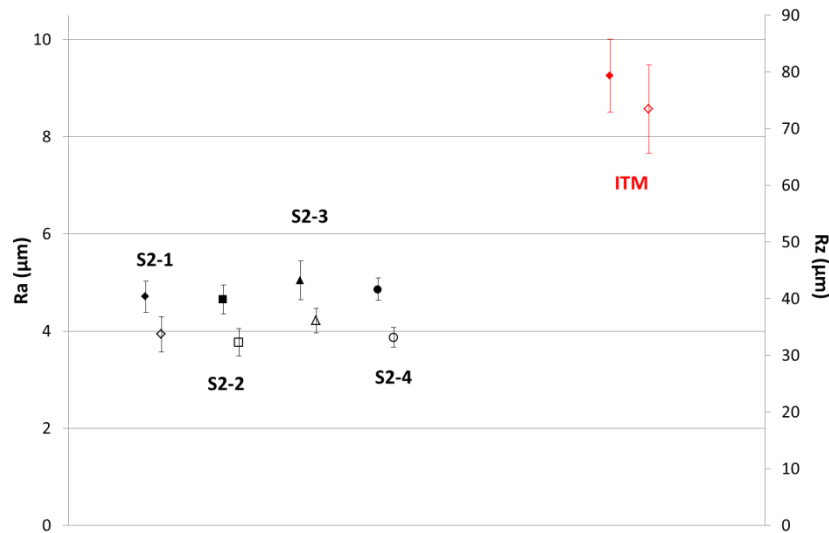
La figure 49 présente la microstructure des dépôts élaborés à partir d'un support ITM avec de la poudre de granulométrie supérieure à 50  $\mu\text{m}$  après réduction. Néanmoins, une plus forte porosité implique une moins bonne adhérence de l'échantillon 2-4 par rapport à celle des autres dépôts (figure 49.b.d.f). La porosité étant un critère primordial pour la constitution de l'anode, tant que l'adhérence est acceptable ce critère sera choisi. Le nickel et la YSZ sont répartis de façon homogène dans le dépôt mais la présence d'agglomérats de tailles plus importantes rend probablement la percolation moins efficace comparativement aux échantillons issus de la première série de manipulations (figure 49.b.d et f et figure 45.b et d).



**Figure 49 : Microstructure des dépôts de NiO-YSZ réalisés par APS après réduction, micrographie en mode électrons rétrodiffusés (BSE) de l'échantillon S2-1 (a), S2-2 (c), S2-4 (e) ; cartographies de l'échantillon S2-1 (b), S2-2 (d), S2-4 (f).**

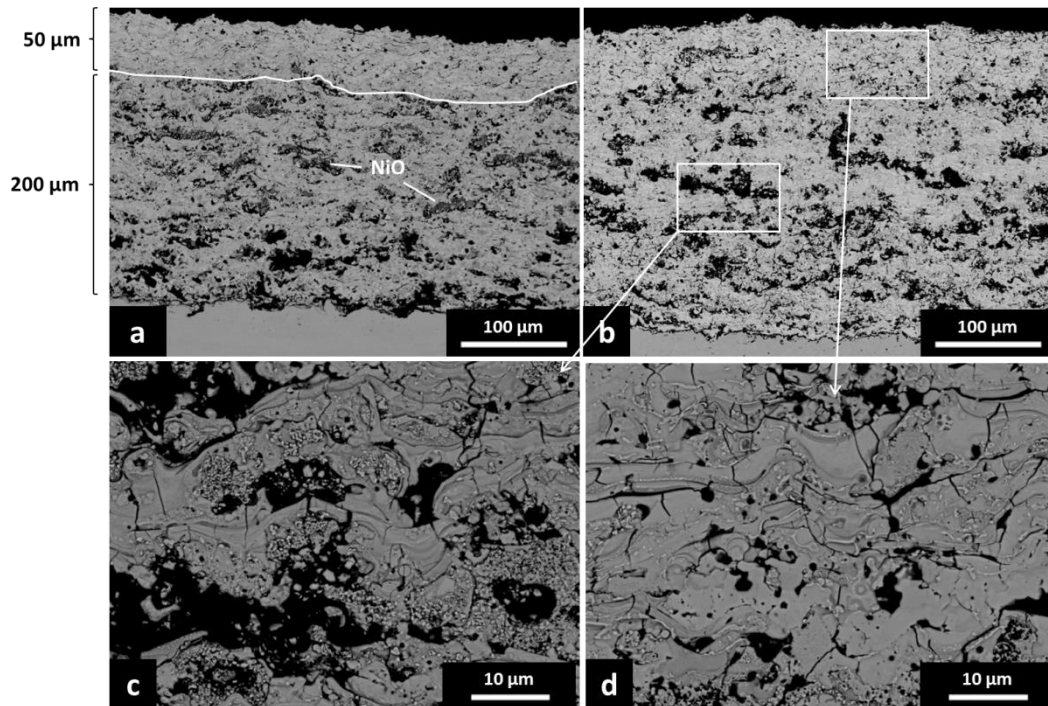
La figure 50 présente les paramètres de rugosité Ra et Rz des échantillons après réduction élaborés à partir des différentes conditions plasmagènes. Pour l'ensemble des revêtements, l'état de surface est amélioré de 46% par rapport à celui du substrat nu. Les échantillons possèdent tous des états de surface similaires aux précisions près des appareils de mesure soit un Ra de  $4,8 \pm 0,6 \mu\text{m}$  et un Rz de  $33 \pm 8 \mu\text{m}$ .





**Figure 50 : Paramètres de rugosité Ra et Rz des échantillons après réduction. Les symboles pleins correspondent à la rugosité arithmétique (Ra). Les symboles vides correspondent à l'écart entre les 5 pics les plus hauts et les 5 vallées les plus basses (Rz).**

A la vue de l'ensemble des résultats, il semble judicieux de réaliser une anode bicouche (échantillon S2-5) constituée d'une couche inférieure avec une porosité importante qui restera relativement rugueuse, recouverte d'une couche plus dense qui permettra de réduire cette rugosité. Les conditions de dépôt de la couche inférieure, à savoir 50/3/500, ont été choisies de manière à maximiser la porosité de la couche et la proportion de nickel (série 2). Avec les conditions plasma de 35/8/500, la couche supérieure présente de fines porosités et un taux de nickel légèrement inférieur. Ce jeu de paramètres avait permis d'obtenir le meilleur état de surface dans la série 1. La figure 51 montre la microstructure de cet échantillon avant et après réduction. La structure bicouche est facilement identifiable puisqu'une zone beaucoup plus dense présentant de fines porosités est présente en surface de l'échantillon (figure 51.a et b). La différence de porosité entre les échantillons bruts d'élaboration et les échantillons réduits est due à la présence d'une grande quantité de grains de NiO probablement infondus (figure 51.a) qui vont augmenter la porosité après leur réduction en nickel métallique. La taille et la forme des porosités sont notablement différentes dans la couche inférieure (figure 51.c) et la couche supérieure (figure 51.d). L'ensemble des caractérisations de l'échantillon S2-5 sont regroupées dans le tableau 12. Cette structure bicouche permet ainsi de disposer d'une anode présentant une modulation de porosité et de composition. Les microstructures sont adaptées du côté métal support avec une forte porosité facilitant l'évacuation de l'eau produite en cours de fonctionnement, et un état de surface moins rugueux côté électrolyte rendant possible la réalisation d'un film mince couvrant et dense par pulvérisation cathodique magnétron.



**Figure 51 : Microstructure de l'échantillon S2-5 réalisés par APS et observés au MEB en mode électrons rétrodiffusés (BSE) brut d'élaboration (a) et réduit (b, c : couche inférieure et d : couche supérieure).**

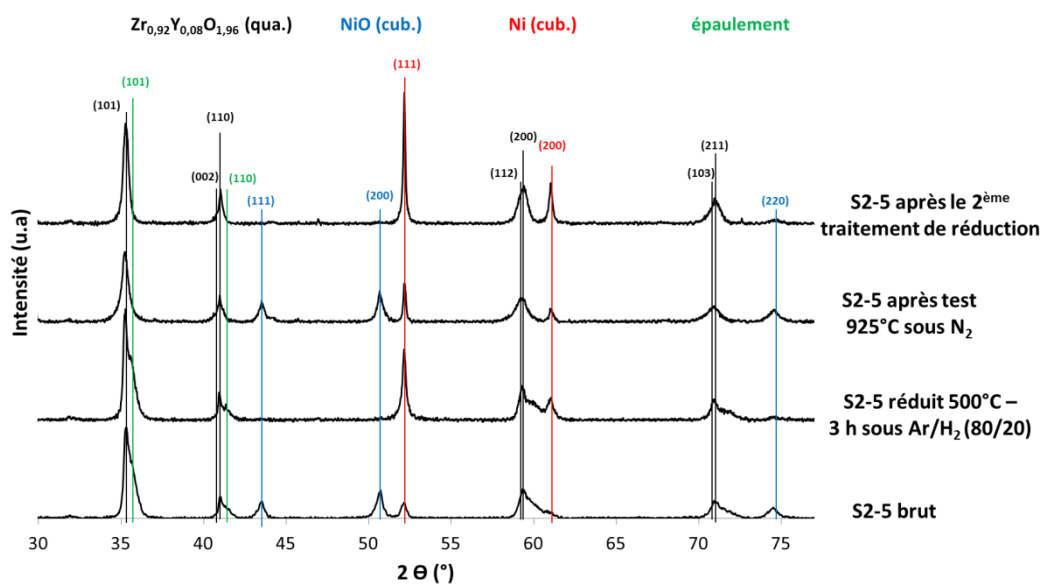
La figure 52 illustre la modification structurale de l'échantillon S2-5 déposé sur un support en ITM lors de différents traitements thermiques. L'échantillon a tout d'abord été réduit lors d'un recuit réalisé à 500°C pendant 3 h sous un mélange argon/hydrogène (90/10). Puis, ses caractéristiques électriques ont été évaluées impliquant un recuit sous azote à une température de 925°C. Néanmoins, ce recuit a provoqué la ré-oxydation de l'anode. Il a donc été réduit une seconde fois comme visible dans la figure 52.

A la suite du premier processus de réduction, la structure YSZ de l'anode reste inchangée puisque l'épaulement est toujours présent. Seulement, après le test de conductivité électrique de l'anode réalisé sous azote allant jusqu'à une température de 925°C, l'épaulement a complètement disparu sur tous les pics de diffraction correspondant à la phase YSZ quadratique. Ce traitement thermique a donc permis la diffusion de l'oxyde de nickel (ou du nickel) contenu dans la phase YSZ. Après le second traitement de réduction, la structure Ni-YSZ recherchée est obtenue sans phase parasite (figure 52).

**Tableau 12 : Caractéristiques de l'échantillon S2-5.**

Caractéristiques	Couche inférieure brute	Couche inférieure réduite	Couche supérieure brute	Couche supérieure réduite
Conditions plasmagènes	50/3/500		35/8/500	
Granulométrie Ar/H <sub>2</sub>	> 50 16,7		< 50 4,2	
Rapport Ni/Zr (%)	1,94 ± 0,04		1,55 ± 0,05	
Porosité (%)	16,6 ± 3,5	27,6 ± 2,5	10,9 ± 0,8	15,3 ± 1,7
Rugosité Ra (µm) après réduction	4,4 ± 0,3			
Rugosité Rz (µm) après réduction	32,2 ± 2,5			

Finalement, la porosité de 28 % après réduction pour les conditions employées est la plus haute obtenue.



**Figure 52 : Influence des traitements thermiques sur la structure de l'anode.**

### 3) Ajout d'oxyde de nickel à la poudre de base :

Bien que la structure bicouche déposée (échantillon S2-5) présente des caractéristiques intéressantes, la porosité de la couche inférieure ainsi que le taux de nickel peuvent être améliorés. Pour ce faire, la composition de la poudre projetée YSZ-NiO (42/58 % pds) a été enrichie en poudre NiO pour limiter, voire s'affranchir, de sa volatilisation et/ou de sa

réduction. La poudre utilisée lors de ces manipulations a été obtenue par l'incorporation d'une poudre de NiO agglomérée-séchée à la poudre initiale. Celle-ci a ensuite été projetée.

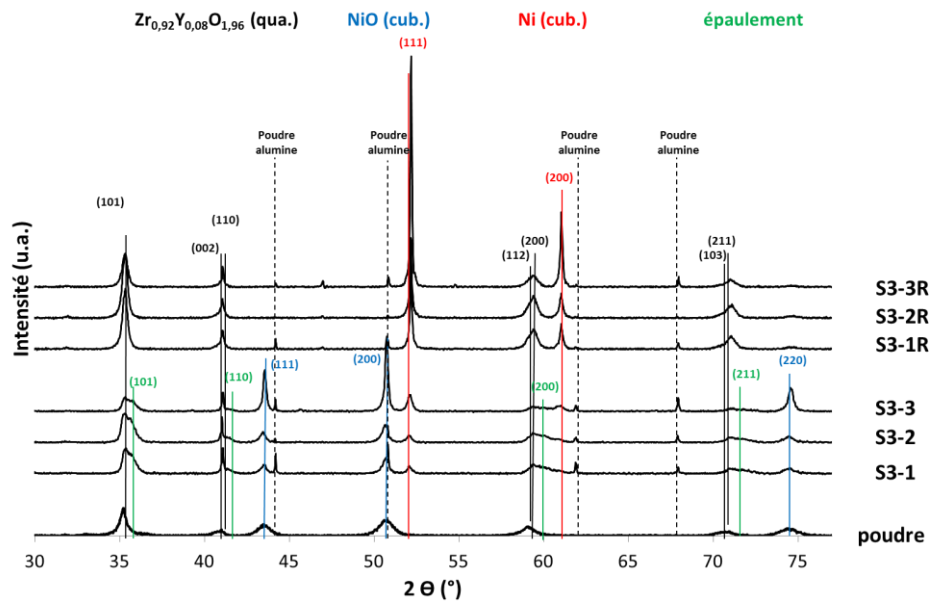
L'échantillon S3-1 sert de référence alors que les échantillons S3-2 et S3-3 ont été élaborés à partir d'une poudre contenant respectivement des ajouts de 7,5 et 12,5 % de NiO en masse (tableau 13).

**Tableau 13 : Paramètres variables pour la troisième série d'essais.**

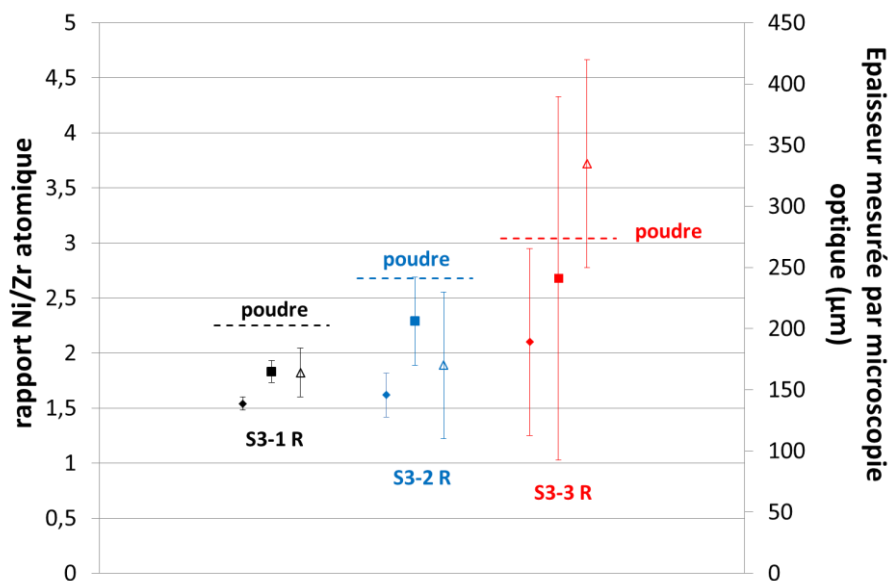
Nom d'échantillon	S3-1	S3-2	S3-3
Poudre utilisée	NiO-YSZ	NiO-YSZ + 7,5 % mass. de NiO	NiO-YSZ + 12,5 % mass. de NiO
Conditions plasma (Ar/H <sub>2</sub> /courant)	50/3/500 + 35/8/500	50/3/500 + 35/8/500	50/3/500 + 35/8/500
Granulométrie (µm)	>50 + <50	>50 + <50	>50 + <50
Débit de gaz porteur (L/min)	3,5	3,5	3,5

La structure cristalline de ces échantillons bruts d'élaboration est identique aux séries précédentes comme l'atteste la figure 53. Néanmoins, l'intensité des raies de diffraction relatives à la phase NiO augmente avec le taux de NiO présent dans la poudre. L'échantillon S3-3 n'est pas totalement réduit après un traitement de 3 h à 500°C sous un mélange Ar/H<sub>2</sub> = 80/20. Ce comportement peut être induit par la forte teneur en NiO et/ou par son épaisseur de 320 µm qui est environ deux fois plus importante que les échantillons S3-1 et S3-2 (respectivement 160 et 170 µm). De ce fait, un traitement thermique à 800°C pendant 5 h a été conduit pour réduire efficacement ces échantillons comme le montre le diffractogramme de la figure 53. Cette température est suffisante pour éliminer l'épaule des pics de diffraction d'YSZ et réduire tout le NiO.

La figure 54 représente l'influence de l'ajout de NiO sur la composition (rapport atomique Ni/Zr) et sur l'épaisseur des échantillons. A cause des très importantes incertitudes dues à l'hétérogénéité de répartition de NiO dans la poudre, les compositions sont très différentes au sein d'un même échantillon, notamment avec l'ajout de 12 % en masse de NiO. L'épaisseur des couches augmente pour un même nombre de passes impliquant une amélioration de rendement du dépôt.



**Figure 53 : Structure des dépôts de NiO-YSZ réalisés par APS brut d'élaboration et après réduction à 800°C pendant 5 h provenant de la troisième série de manipulation.**

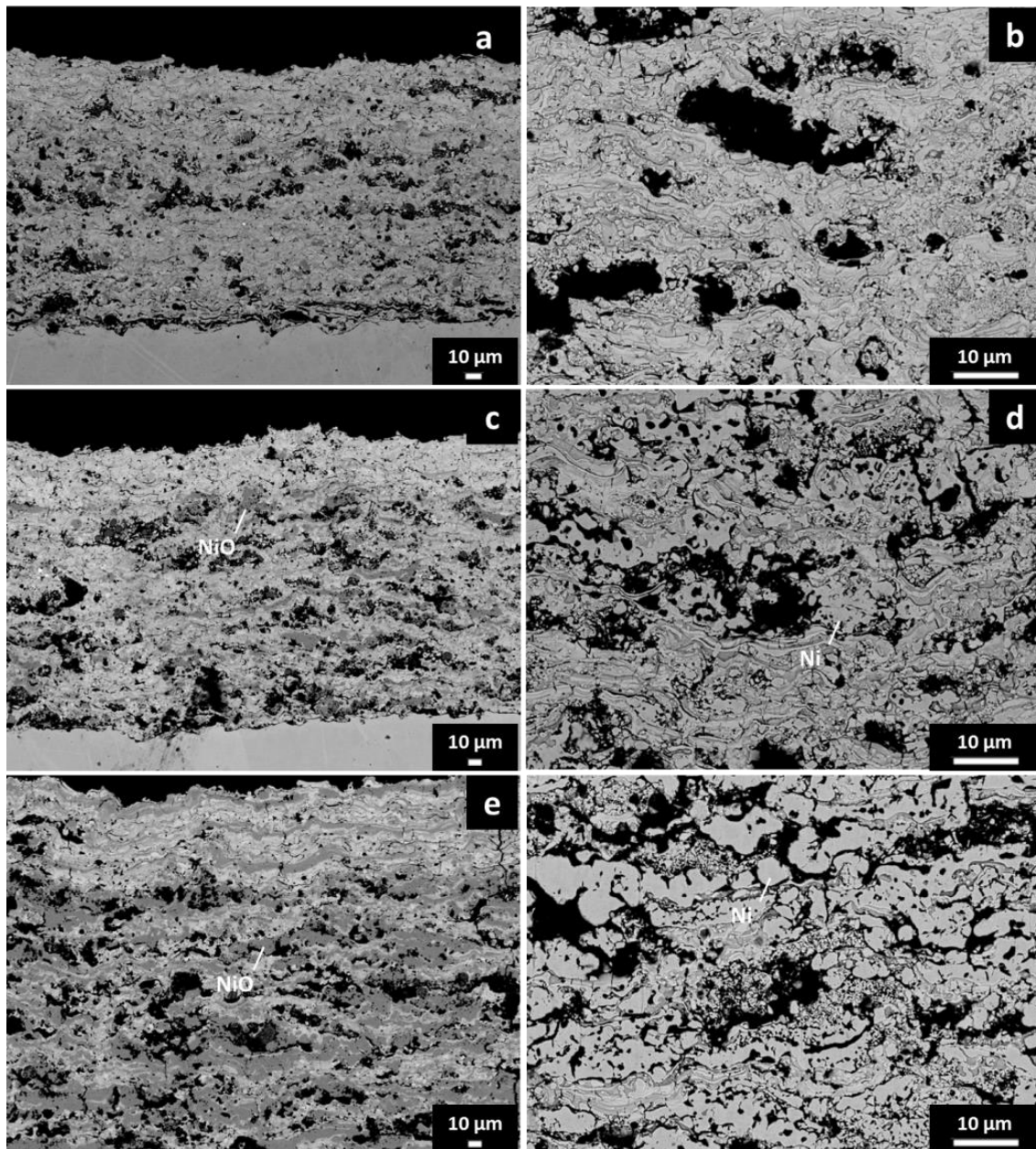


**Figure 54 : Influence du taux d'oxyde de nickel ajouté sur la composition et l'épaisseur des dépôts après réduction. Les symboles pleins correspondent aux rapports Ni/Zr atomiques de la couche supérieure (losange) et de la couche inférieure (carré). Les symboles vides correspondent à l'épaisseur des dépôts mesurée par microscopie optique.**

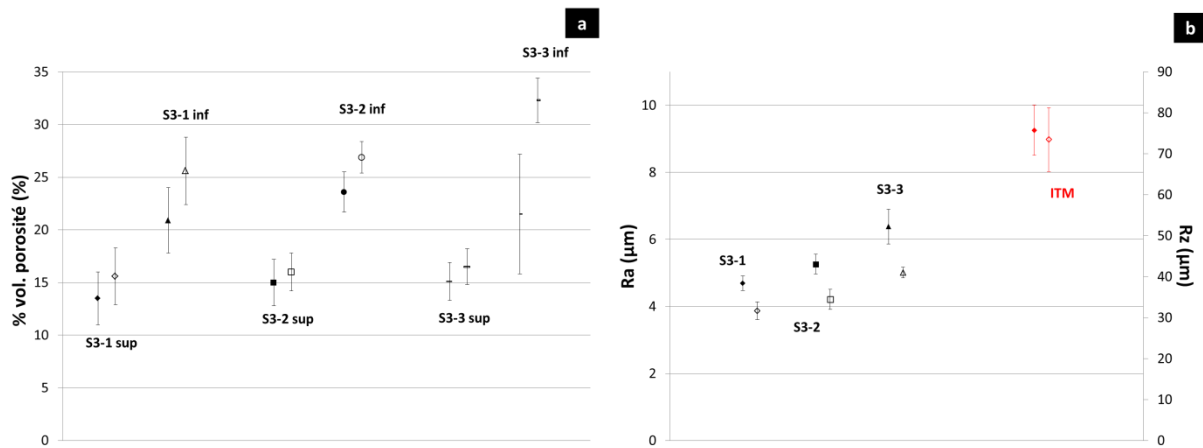
Sur tous les échantillons, la structure bicouche est clairement visible comme les observations en MEB l'attestent (figure 55). L'ajout d'oxyde de nickel à la poudre d'origine provoque une forte augmentation d'épaisseur et du taux de porosité comme attendu. Les zones sombres, caractéristiques de la phase NiO, visibles sur les figures 55.a, c et e sont ainsi présentes en beaucoup plus grandes quantités et davantage agglomérées en fonction de la proportion de



poudre NiO ajoutée. Un tel comportement va forcément influencer la morphologie obtenue après réduction (figure 55.b, d et f) ainsi que le taux de porosité et la rugosité (figure 55.a et b). Pour l'échantillon, S3-3 inf, la porosité est la plus importante et est comprise entre 30 et 35 %, mais le revêtement bicouche S3-3 présente également la plus forte rugosité avec une valeur de Ra de 6,5  $\mu\text{m}$  alors qu'elle est inférieure à 5  $\mu\text{m}$  pour la bicouche S3-1 (figure 56.a et b.).



**Figure 55 : Observation des microstructures des dépôts de NiO-YSZ réalisés par APS (en mode électrons rétrodiffusés (BSE)) des échantillons S3-1, S3-2 et S3-3 brut d'élaboration S3-1 (a), S3-2 (c) et S3-3 (e) zoom des mêmes échantillons réduits (b, d et f respectivement).**



**Figure 56 : pourcentage de porosité (a) et rugosité (b) des différents échantillons issus de la deuxième série de manipulation. Les symboles remplis sont les valeurs issues des dépôts bruts d'élaboration. Les symboles vides sont les valeurs issues des dépôts réduits.**

L'ajout de poudre NiO à la poudre agglomérée NiO-YSZ a eu un effet significatif sur la composition, l'épaisseur, la rugosité et la porosité des dépôts. Un apport de 12,5 % en masse de NiO à la poudre initiale a permis d'obtenir le meilleur gain en terme de teneur en Ni et en porosité au détriment de l'augmentation de la rugosité et de l'épaisseur. Il est possible de réduire le nombre de passes pour limiter l'épaisseur totale mais la taille des porosités produites est très importante. Les lamelles de NiO ainsi formées sont très imposantes et leur réduction provoque l'apparition de plaques de nickel qui ne favorisent pas la connectivité des différentes phases. L'intérêt d'enrichir la composition de la poudre en NiO est réel pour favoriser à la fois la porosité et le taux de nickel. Néanmoins, il est nécessaire de distribuer les matériaux NiO et YSZ le plus finement possible pour limiter la rugosité et éviter les problèmes de connectivité aux points triples. Le choix final va donc se porter sur l'utilisation d'une nouvelle poudre NiO-YSZ de composition 59,5% en masse de NiO (soit 46,7 % Ni-YSZ) qui sera réalisée par agglomération séchage puisque le procédé à montrer qu'il permettait un mélange suffisamment homogène et intime pour permettre d'obtenir des revêtements avec une distribution régulière des deux phases un taux de nickel et une porosité adaptés sans trop impacter la rugosité.

#### 4) Optimisation du nombre de passes

Le but du dépôt de l'anode par APS est de couvrir la rugosité et de gommer les défauts du support métallique poreux en disposant de l'épaisseur de couche la plus fine possible pour limiter les pertes au cours de fonctionnement de la pile. Il faut donc définir une épaisseur optimale de la bicouche anodique pour obtenir une rugosité relativement faible sur la couche

supérieure et un taux de porosité ainsi que de Ni important dans la couche inférieure. Au cours des séries précédentes, les dépôts ont été effectués en 10 passes et dans cette partie, des traitements de 9 passes pour la couche inférieure suivis de 4, 5 et 7 passes pour la couche supérieure sont réalisés sur les supports en ITM. Les substrats étant de production industrielle, ils ne présentent pas une planéité parfaite. De plus, la découpe par jet d'eau a modifié leur courbure. La mesure de ces échantillons par profilométrie 3D a identifié une différence de hauteur entre les bords et le centre de l'échantillon. Par conséquent, cela pourrait avoir une influence notable sur le dépôt final.

Le tableau 14 présente les mesures d'épaisseur réalisées sur les différents échantillons. Les échantillons S4-2 et S4-3 présentant un nombre de passes de 5 et 7 respectivement ont été déposés à la surface de substrats en ITM. Le nombre de passes semble avoir un effet significatif sur l'épaisseur des dépôts. L'épaisseur moyenne du dépôt atteint respectivement 157, 162 et 181  $\mu\text{m}$  avec un nombre de 4, 5 et 7 passes. Il est difficile de mesurer précisément l'épaisseur de la couche supérieure puisque de larges porosités peuvent aussi être présentes dans cette couche (figure 55.a). Néanmoins, la variation significative de l'épaisseur, permet d'affirmer que l'épaisseur de la couche supérieure augmente. Le tableau 14 montre que l'augmentation du nombre de passes n'a pas d'influence sur la porosité de la couche supérieure de l'échantillon ni sur sa rugosité. Ainsi, afin de viser une épaisseur minimale la plus faible possible, 4 ou 5 passes suffisent pour réaliser la couche supérieure.

**Tableau 14 : Influence du nombre de passes sur l'épaisseur des dépôts.**

<b>Echantillon</b>	<b>S4-1</b>	<b>S4-2</b>	<b>S4-3</b>
<b>Nombre de passes</b>	9 + 4	9 + 5	9 + 7
<b>Epaisseur totale mesurée par un palmer (mm)</b>	0,17 $\pm$ 0,03	0,17 $\pm$ 0,02	0,19 $\pm$ 0,02
<b>Epaisseur totale (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	157 $\pm$ 8	162 $\pm$ 7	181 $\pm$ 10
<b>Porosité de la couche supérieure après réduction (% vol.)</b>	15,5 $\pm$ 2,4	14,8 $\pm$ 2,9	15,4 $\pm$ 1,7
<b>Rugosité Ra (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	4,5 $\pm$ 0,3	4,4 $\pm$ 0,3	4,4 $\pm$ 0,3

Cette partie a donc permis d'optimiser les paramètres opératoires nécessaires à l'obtention d'une anode bicouche présentant les paramètres recherchés en termes de composition et de microstructure. Nous avons montré que la rugosité des dépôts dépend principalement de la granulométrie de la poudre. En effet, un dépôt effectué avec des conditions plasmagènes

identiques permet une réduction de rugosité de 10 et 30 % pour les conditions 35/8/500 et 45/7/500 respectivement. Le rapport des débits de gaz plasmagènes impacte davantage les propriétés du dépôt. Ainsi, une augmentation du rapport Ar/H<sub>2</sub> permet de limiter la perte de nickel et de diminuer la proportion d'oxyde de nickel réduit lors du dépôt. Ceci se traduit par un gain significatif de la porosité après réduction, par contre, l'adhérence et l'état de surface s'en trouvent altérés. L'ajout de poudre d'oxyde de nickel à la poudre de base a permis d'augmenter la porosité mais au détriment de la rugosité. Il est cependant nécessaire de disposer d'une poudre plus homogène pour optimiser la répartition des matériaux et de la porosité. Nous avons finalement montré que l'augmentation du nombre de passes de projection ne modifiait pas les caractéristiques de la couche, simplement son épaisseur.

Cette optimisation a ainsi permis de dégager les paramètres nécessaires à l'obtention de l'anode présentant les caractéristiques nécessaires au respect du cahier des charges d'une anode de IT-SOFC sur métal poreux.

#### IV. Dépôt de l'électrolyte par pulvérisation cathodique magnétron en conditions réactives par l'intermédiaire du système de contrôle en boucle fermée (PEM)

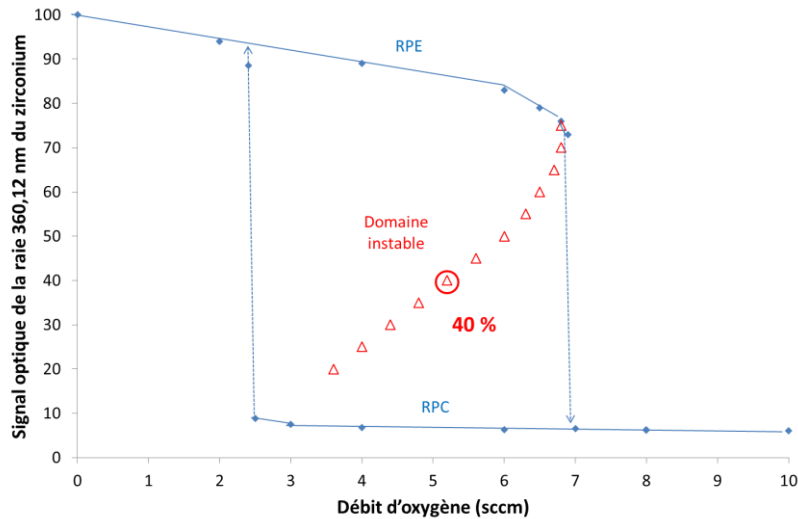
Ce travail s'appuie sur la thèse de P.L. Coddet réalisée au sein du laboratoire IRTES-LERMPS en 2009 [117]. Il a montré que la pulvérisation d'une cible métallique alliée Zr/Y = 84/16 at. % permettait un meilleur contrôle de la composition pour l'obtention de la structure YSZ cubique comparativement à la co-pulvérisation de deux cibles de Zr et de Y. La cible alliée de 200 mm de diamètre et de 6 mm d'épaisseur, était régulée en intensité à une valeur de 2,5 A. En raison de la faible différence de masse atomique entre Zr et Y, la composition du dépôt était identique à celle de la cible [81]. Par conséquent, l'emploi d'une telle cible lui a permis de synthétiser une zircone avec 8-9 % molaire d'yttrine stabilisant ainsi la phase fluorine connue comme la plus conductrice de l'ion O<sup>2-</sup> et isolante électrique. P.L. Coddet avait notamment mis en évidence que le système ZrY/O est instable dans la machine Alcatel SCM650 et il a regardé l'influence du taux de régulation du système en boucle fermé sur la qualité des revêtements obtenus. Pour des pourcentages de régulation supérieurs à 50 %, les films synthétisés étaient déficitaires en oxygène. Néanmoins, la réalisation d'un traitement thermique à une température intermédiaire (500°C pendant 2 h) lui a permis de saturer le dépôt en oxygène ce qui a provoqué une augmentation de l'épaisseur ainsi que de la densité

des dépôts. Cependant l'emploi d'un taux de régulation trop important conduisait à une desquamation des films pendant le recuit. Dans son étude, des débits allant de 20 à 30 sccm d'argon représentant une pression totale de 0,15 à 0,2 Pa ont été testés pour varier la densification du film [131]. La baisse de pression dans l'enceinte permet l'augmentation de l'énergie des espèces incidentes au niveau du substrat, leur donnant une plus grande mobilité et de ce fait l'obtention de film plus dense. Finalement, il a observé l'effet de la rugosité du support d'élaboration sur des supports anodiques commerciaux. Il a ainsi montré qu'il est préférable d'utiliser des anodes présentant une porosité très fine et bien répartie afin d'éviter les défauts de recouvrement de l'électrolyte conduisant à de très faibles performances de la pile à combustible.

Dans le cadre de ce travail de thèse et partant des précédents travaux réalisés au sein de l'IRTES-LERMPS, une attention particulière a été portée au traitement thermique post-dépôt en vue d'intégrer cette couche dans l'édifice complet d'une cellule IT-SOFC. De plus, la qualité du revêtement en fonction du support anodique a également été observée.

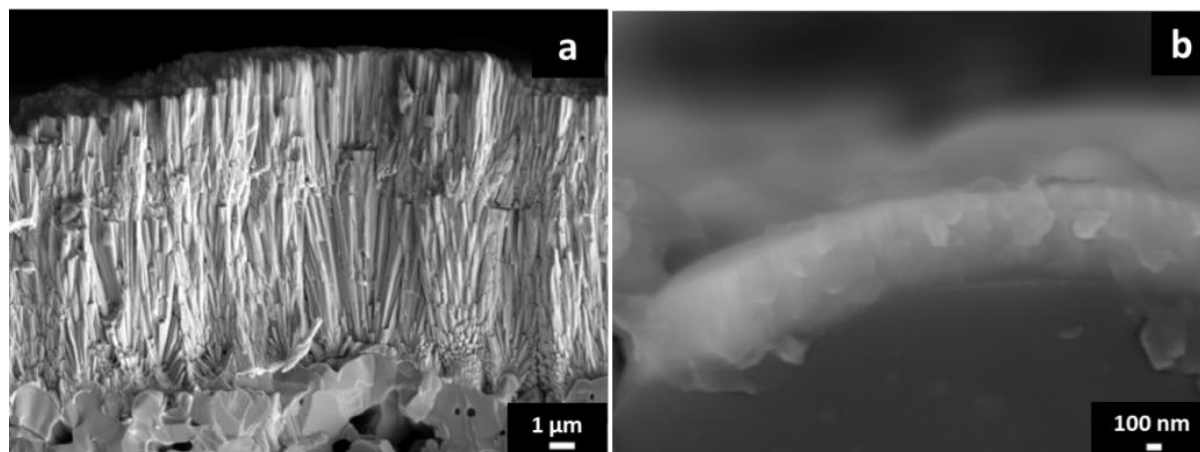
#### a. Etudes préliminaires

La figure 57 représente l'évolution de l'intensité optique de la cible en fonction du débit de gaz réactif introduit. Une telle courbe met en évidence que le système ZrY/O est instable et il permet de déterminer les différents régimes de pulvérisation. Le cycle d'hystérésis est obtenu en alimentant la cible métallique sous une intensité de 2,5 A pulsée à 50 kHz et un débit d'argon de 25 sccm. Le domaine instable s'étend d'un débit d'oxygène de 2,7 à 6,8 sccm.



**Figure 57 : Evolution de l'intensité optique du plasma en fonction du débit d'oxygène introduit pour  $I_{Zr-Y} = 2,5A$  et  $D_{Ar} = 25$  sccm.**

Afin de montrer l'intérêt d'utiliser le système de régulation sur les caractéristiques du dépôt, un film d'YSZ a été réalisé dans la même enceinte dans le domaine de pulvérisation de composé (i.e. 7,1 sccm d'oxygène à une intensité de 2,5 A). Pendant l'essai qui dure 9 h, la tension varie de 215 à 225 V et la pression de 0,27 à 0,22 Pa (l'intensité optique émise par la cible oscille entre 6 et 8 % caractéristique de ce domaine). La vitesse de dépôt atteinte est de 0,07  $\mu\text{m/h}$  alors que la vitesse obtenue avec le système de régulation en boucle fermée pour un dépôt stœchiométrique transparent est de 0,5  $\mu\text{m/h}$  environ. Le dépôt d'un composé déficitaire en oxygène présentant les caractéristiques microstructurales recherchées s'effectue à une vitesse de 0,9  $\mu\text{m/h}$ . La figure 58 montre le faciès de rupture d'un échantillon déposé à la surface d'une anode NiO-YSZ commerciale avec une consigne de régulation fixée à 40 % de l'intensité optique sous argon pur (a) et sans le système PEM (b) déposé pendant 9 h à partir d'une cible neuve de Zr/Y. Ces différentes conditions produisent des dépôts d'épaisseurs et de morphologies différentes. L'échantillon déposé par l'intermédiaire du système PEM a une épaisseur de 10  $\mu\text{m}$  environ et présente une morphologie colonnaire alors que le dépôt réalisé sans le système de régulation a une épaisseur de 0,63  $\mu\text{m}$  environ et présente une morphologie plutôt granulaire. Dans l'objectif de faire un électrolyte de quelques micromètres, il est indispensable d'utiliser le système de régulation pour sa synthèse.

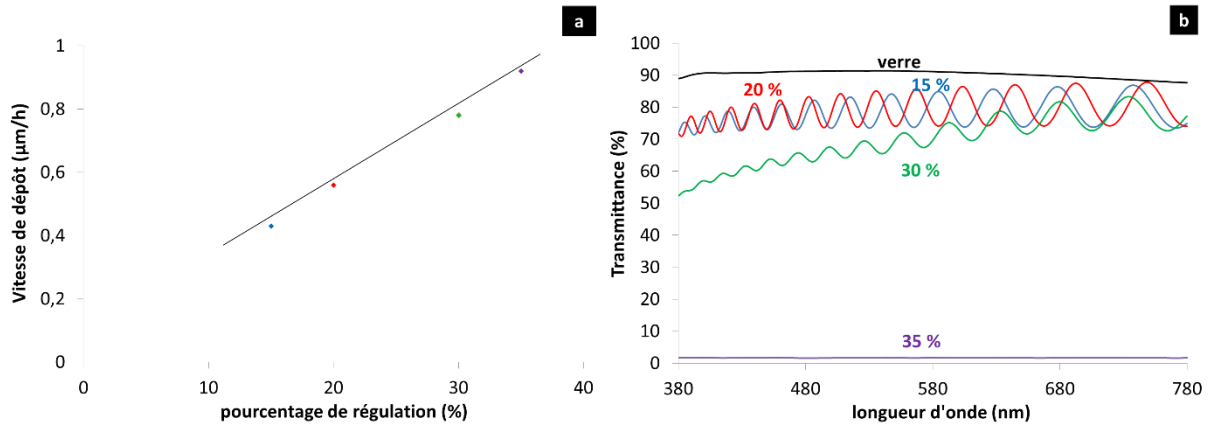


**Figure 58 : Fractographie MEB d'un dépôt d'YSZ déposé avec un taux de régulation PEM de 40% (a) et sans le système de régulation (b) pendant 9h.**

#### b. Influence du taux de régulation de la régulation en boucle fermée

Les différents taux de régulation ont une influence significative sur la vitesse de dépôt, la morphologie et la densité des films. La figure 59 présente l'influence du taux de régulation de 15 à 35 % à partir d'une cible Zr/Y sur la vitesse de dépôt (figure 59.a.) et la transparence des films bruts d'élaboration (figure 59.b.). La vitesse de dépôt des films d'YSZ varie linéairement en fonction du pourcentage de régulation. En augmentant le pourcentage de régulation donc en appliquant des paramètres électriques et un débit d'oxygène plus forts ainsi qu'une pression de travail plus faible, la vitesse de dépôt augmente jusqu'à atteindre 0,9 µm/h ce qui correspond à un dépôt opaque. La couleur des dépôts change aussi selon le pourcentage de régulation. Les dépôts réalisés avec un taux de régulation de 15 et 20 % sont parfaitement transparents, car l'évolution de la transmittance optique en fonction de la longueur d'onde dans le domaine visible n'est pas atténuée (figure 59.b). Une consigne de 30 % produit un dépôt transparent mais présentant une légère coloration brune caractéristique de l'absorption de ce matériau à ces longueurs d'ondes (figure 59.b). Le dépôt réalisé avec un pourcentage de régulation de 35 % est, quant à lui, opaque, significatif d'un dépôt absorbant. Il a été montré dans la littérature, pour un dépôt de TiO<sub>2</sub>, qu'augmenter le taux de régulation permet de diminuer la transparence des dépôts et aussi la stœchiométrie des revêtements [132]. En effet, le nombre d'atomes métalliques pulvérisés augmente avec le taux de régulation, ce qui est associé à la réduction de la pression partielle d'oxygène dans le réacteur. Un tel comportement optique indique que les revêtements sont totalement oxydés en dessous de 20 % et sont déficitaires en oxygène pour des valeurs de régulation plus importantes. Des revêtements d'YSZ réalisés par la même technique par P. Briois et al et analysés par EPMA

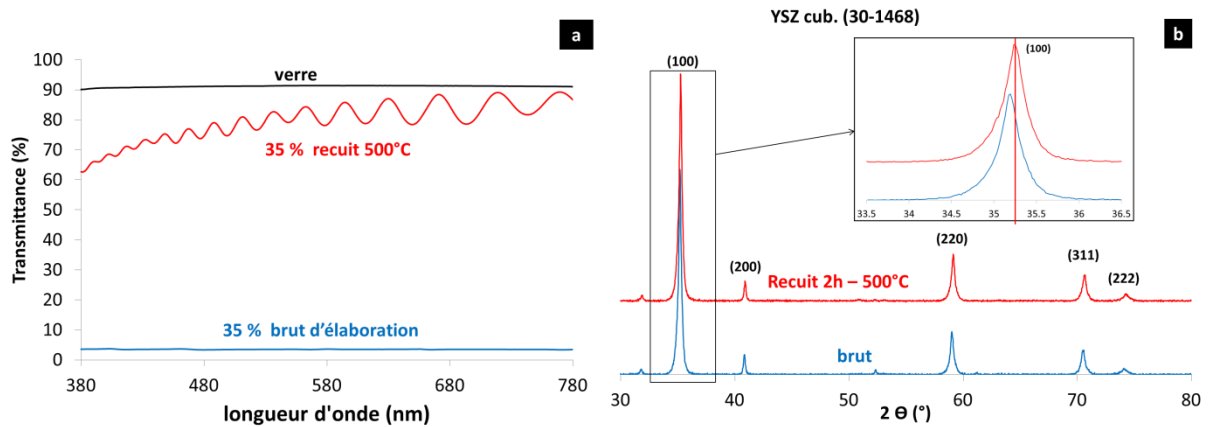
ont montré que des revêtements transparents étaient totalement oxydés [133]. Ces résultats seront pris comme référence pour notre étude, le laboratoire ne disposant pas des moyens de caractérisation nécessaires au dosage de l'oxygène dans les dépôts de faibles épaisseurs.



**Figure 59 : Effet du taux de régulation sur la vitesse de dépôt (a) et sur la transparence des films d'YSZ de 2 µm d'épaisseur (b).**

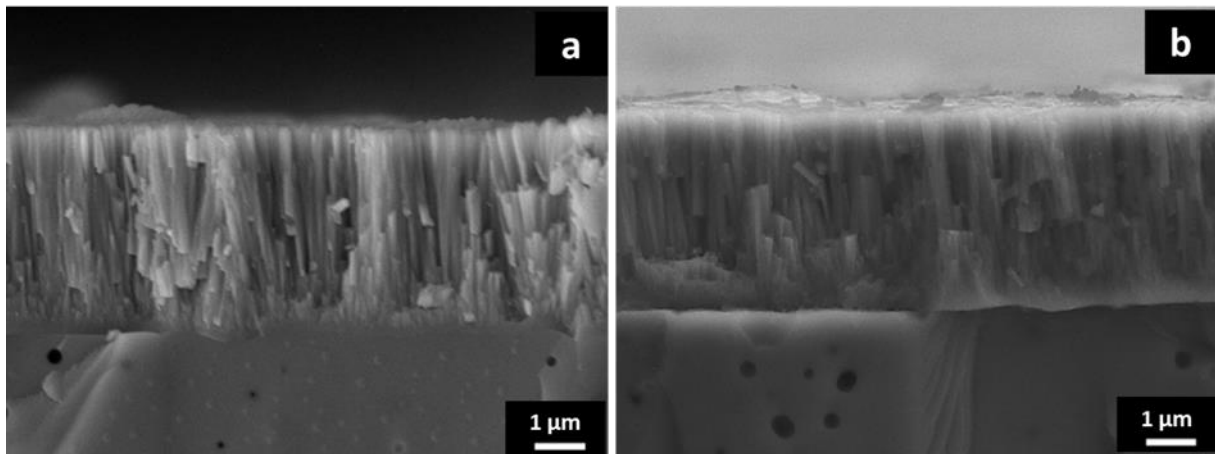
La figure 60.a montre l'évolution de la transmittance de l'échantillon élaboré avec un taux de régulation de 35 % brut et après un recuit de 2h à 500°C sous air. La différence de coloration entre les échantillons bruts d'élaboration et recuits indique un enrichissement en oxygène. Le dépôt initialement noir opaque est devenu jaune clair. En comparaison avec celui brut d'élaboration, l'échantillon recuit est nettement moins absorbant dans le domaine visible même s'il n'est pas totalement transparent après le traitement. Des recuits de plus longue durée ainsi que réalisés à une température de 600°C n'ont pas permis d'augmenter la transparence du dépôt. L'échantillon brut d'élaboration présente la structure cubique à faces centrées attendue (30-1468). Celle-ci est identique avant et après le recuit, seulement, les pics de diffraction sont tous décalés de manière homogène vers les plus grands angles caractéristique d'une diminution du paramètre de maille et d'une compaction de la structure.





**Figure 60 : Evolution de la transmittance (a) et de la structure (b) du dépôt réalisé avec un taux de régulation de 35%.**

La figure 61 présente le faciès de rupture de l'échantillon réalisé avec un taux de régulation de 35 % de l'intensité optique sur lame de verre. La microstructure de l'échantillon évolue avec le recuit, la microstructure colonnaire semble plus ordonnée. Une diminution de l'épaisseur de 5 % environ entre les dépôts brut et recuit est observée confirmant la contraction de la maille. Selon la littérature, cette technique est efficace pour réaliser des dépôts denses à la surface de substrats poreux [75, 117, 134].

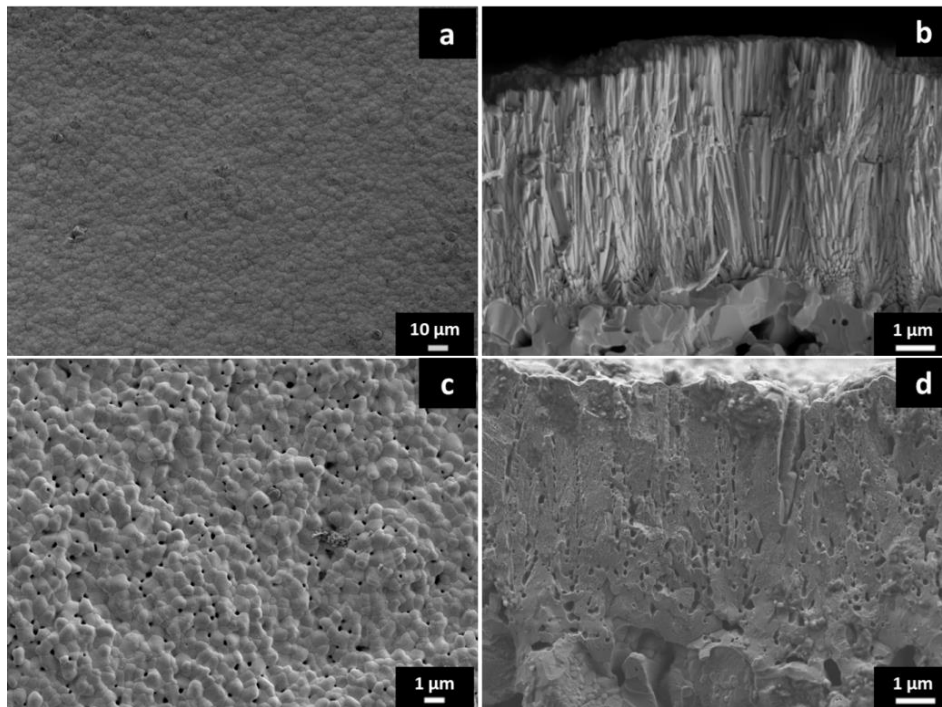


**Figure 61 : Fractographie de l'échantillon déposé à 35 % de régulation brut d'élaboration (a) et après recuit (b) sur une pastille de YSZ.**

Le but de cette étude est de réaliser des dépôts d'YSZ d'une épaisseur d'environ 10 µm pouvant résister aux cycles thermiques et maintiens en température subis par la pile lors de son utilisation mais aussi pouvant résister à tous les traitements thermiques nécessaires à l'élaboration de la cellule IT-SOFC notamment au scellement. De ce fait, il faut que l'électrolyte résiste au minimum à une température de 900°C. Ce recuit a été effectué avec

Chapitre 3 : Optimisation des paramètres de dépôt pour la demi-pile côté anodique à partir du support métallique poreux

une faible vitesse de montée et de descente en température (50°C/min) afin d'éviter de dissiper les contraintes trop rapidement et de provoquer les délaminations [117]. Pour deux températures de recuit différentes respectivement 900 et 1250°C, la surface de l'échantillon ne présente pas de défauts. Afin d'évaluer la résistance de la couche dans des conditions très sévères, des recuits ont été réalisés à une température de 1250°C pendant 2 h. Cette température est proche de la température de frittage d'une cathode élaborée par sérigraphie. Ainsi, l'application d'un film déficitaire en oxygène présente une meilleure densité et une bonne résistance aux températures visées. La figure 62 présente les micrographies de l'échantillon déposé à un pourcentage de régulation de 35 % après un recuit à 900°C pendant 2 h sous air en surface (a) et en rupture fragile (b) et après un recuit à 1250°C en surface (c) et en rupture fragile (d). La surface de l'échantillon ne présente aucun défaut apparent à la suite d'un recuit à cette température et la morphologie du film est moins colonnaire avec le recuit. L'adhérence de ces dépôts est très bonne à la surface d'un support anodique poreux (anode commerciale de NiO-YSZ, produite par Jülich). L'échantillon ne comporte toujours pas de fissures, caractéristique de sa très bonne tenue en température mais sa microstructure a changé.



**Figure 62 : Vue en surface et fractographie de l'échantillon déposé à 35 % de régulation brut après recuit à 900°C pendant 2 h (a, b) et après recuit à 1250°C pendant 2 h (c, d) sur un support anodique commercial.**

Ce recuit a provoqué la disparition de la structure colonnaire. Un comportement identique a été révélé par X. Zhao et al. pour des revêtements de YSZ déposés par EB-PVD après un recuit à 1200°C. Les colonnes de faibles épaisseurs étant plus faciles à se solidariser, l'écart grandit ainsi entre les colonnes de faibles épaisseurs et celles de plus fortes épaisseurs, provoquant l'ouverture de la microstructure [135]. Une porosité globulaire est donc présente le long des espaces inter-colonnaires qui peut être néfaste à l'étanchéité de la couche électrolytique.

### c. Influence de l'état de surface du support sur les caractéristiques du dépôt

Les dépôts réalisés par pulvérisation cathodique magnétron reproduisent l'état de surface du substrat. Ainsi, si le substrat présente des discontinuités importantes, le dépôt va reproduire ces défauts. Ce paramètre est très important pour la mise en place d'un film couvrant. Le tableau 15 présente les paramètres de rugosité de différents supports d'élaboration sur lesquels les dépôts ont été réalisés. Les mesures ont été effectuées par profilométrie 3D avec un capteur optique. Les pastilles commerciales d'YSZ et de NiO-YSZ ont une rugosité de  $0,32 \pm 0,09$  et  $0,36 \pm 0,01$   $\mu\text{m}$  respectivement alors que l'anode déposée par APS à partir d'un support métallique poreux présente une rugosité de  $4,50 \pm 0,21$   $\mu\text{m}$ . Par conséquent, un

polissage de la surface de l'anode APS issu de ce travail de thèse est réalisé afin d'avoir une rugosité similaire à celle des anodes commerciales utilisées. Pour ce faire, un polissage de la surface sur 60  $\mu\text{m}$  d'épaisseur est nécessaire pour parvenir à aplanir efficacement la surface des échantillons. Ceci est surtout dû à l'épaisseur du dépôt de projection qui n'est pas homogène sur toute la surface (450  $\text{mm}^2$ ). Ce phénomène s'ajoute à la rugosité de la couche inférieure de l'anode. Ainsi, l'épaisseur optimale de la couche supérieure déterminée au Paragraphe III.b.4 (50  $\mu\text{m}$  au maximum) doit être beaucoup plus importante et un total de 7 passes a été utilisé pour la construction de la couche supérieure de l'anode (condition 35/8/500,  $d_{50} \approx 35 \mu\text{m}$ ). Les échantillons ont été polis manuellement à l'aide de papiers SiC de grades successifs 600 à 1200 (pas de rotation ni de force appliquée à l'échantillon) afin d'éliminer graduellement 40 à 50  $\mu\text{m}$  de l'échantillon (mesure au palmer). Une fois cette réduction d'épaisseur effective, des polissages au papier SiC 4000 ont été effectués jusqu'à obtenir une réduction de 60  $\mu\text{m}$ . Afin de limiter au maximum la rugosité les finitions ont été réalisées sur un drap de polissage avec une poudre d'alumine de 1  $\mu\text{m}$  et une solution OPS présentant des grains de 0,25  $\mu\text{m}$ . L'influence de l'état de surface de ces supports sur l'établissement d'une couche d'électrolyte mince dense a donc pu être déterminée.

**Tableau 15 : Paramètres de rugosité des différents supports d'élaboration**

Support d'élaboration	Ra ( $\mu\text{m}$ )	Rz ( $\mu\text{m}$ )
<b>YSZ</b>	$0,36 \pm 0,01$	$2,6 \pm 0,2$
<b>Anode NiO-YSZ commerciale</b>	$0,32 \pm 0,09$	$2,4 \pm 1,1$
<b>Anode NiO-YSZ par APS</b>	$4,50 \pm 0,21$	$29,1 \pm 1,3$
<b>Anode NiO-YSZ par APS après polissage</b>	$0,31 \pm 0,03$	$3,5 \pm 0,3$

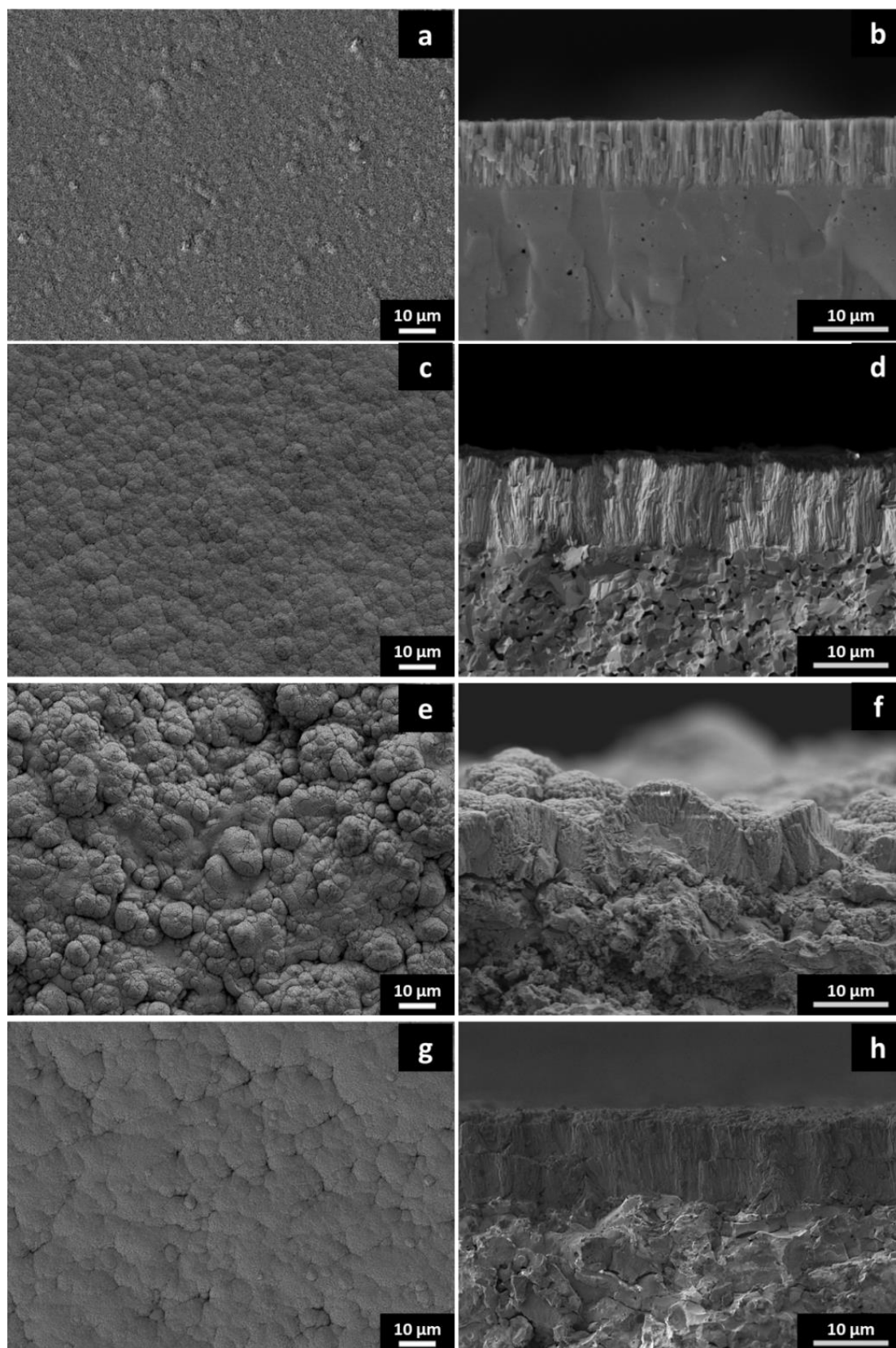
La figure 63 présente le dépôt de films d'YSZ sur les différents supports : pastille YSZ commerciale (a, b), anode NiO-YSZ commerciale (c, d), anode réalisée par APS avec structure bicouche (e, f), anode réalisée par APS avec structure bicouche après un polissage optimisé (g, h). L'état de surface des dépôts d'YSZ est différent et dépend de la morphologie des supports d'élaboration. Ainsi, le dépôt réalisé à la surface de la pastille d'YSZ présentant une rugosité très faible est très homogène mais présente ponctuellement quelques aspérités (figure 63.a et b). La surface du dépôt sera donc lisse. Concernant le support NiO-YSZ poreux présentant des porosités très fines et régulièrement réparties, les aspérités sont plus nombreuses (figure 63.c et d). Pour ces deux supports d'élaboration, il n'y a aucun défaut de recouvrement pouvant être préjudiciable aux performances de l'électrolyte. A la surface du

Chapitre 3 : Optimisation des paramètres de dépôt pour la demi-pile côté anodique à partir du support métallique poreux

dépôt brut de l'anode réalisé par APS, les aspérités sont beaucoup plus nombreuses et des défauts de recouvrement sont visibles (figure 63.e et f). Ainsi, l'électrolyte comporte de nombreuses fissures dues aux contraintes. De plus, le dépôt est moins adhérent (figure 63.f). Le polissage de la surface de l'anode a permis de nettement aplanir la surface (figure 63.g et h). L'électrolyte apparaît plus couvrant et devrait être ainsi plus performant.

L'état de surface des supports d'élaboration joue ainsi un rôle primordial dans les performances de la cellule IT-SOFC. La microstructure de la couche est inchangée mais l'état de surface des supports va influencer la quantité et la gravité des défauts de la couche électrolytique.

Dans la littérature, A. Billard et al. ont montré que les dépôts minces réalisés par le procédé de pulvérisation cathodique couvrent facilement des zones planes mais beaucoup moins bien les surfaces rugueuses [134]. Ainsi, une épaisseur minimale de 10  $\mu\text{m}$  semble nécessaire pour élaborer une couche d'électrolyte performante à la surface du support ITM/Ni-YSZ par APS.



**Figure 63 : Films d'YSZ déposés sur différents supports d'élaboration, vue en surface et en fracture à partir de support YSZ commerciaux (a, b), de supports NiO-YSZ commerciaux (c, d), de l'anode réalisée par APS à la surface du support ITM (e, f) et de l'anode réalisée par APS après polissage de la surface (g, h).**

## V. Tests de demi-cellules

Des tests de demi-cellules ont été effectués de 500 à 900°C par spectroscopie d'impédance. Les essais ont eu lieu dans un mélange d'azote (90 sccm) et d'hydrogène (10 sccm) afin d'éviter l'oxydation du support métallique et de l'anode. Les mesures ont été effectuées à une amplitude de 0,1 V. Les résultats permettent de déterminer l'énergie d'activation des différentes couches mais aussi les résistances de polarisation. La figure 64 présente la réponse des différentes couches de la demi-cellule ITM / Ni-YSZ / YSZ sous un mélange de gaz azote / hydrogène. Les diagrammes de Nyquist complets et des zooms sur la partie haute fréquence présentant la réponse de l'électrolyte sont reportés figures 64.a et b respectivement. La réponse totale peut être modélisée par des circuits électriques composés de résistances et de capacités présentant une phase (CPE) en série et/ou en parallèle. Le « fit » de ces spectres permet ainsi d'obtenir la contribution de chaque phénomène détecté par les mesures sous forme de résistances et de capacités. La résistance à haute fréquence permet de déterminer la résistance de l'électrolyte alors que la résistance série est composée de l'inductance des fils et du support métallique poreux qui peut faire obstacle à la conductivité électrique. La résistance de polarisation est calculée par la somme des deux autres résistances obtenues à basse et moyenne fréquence. La contribution du support métallique poreux peut aussi être comprise dans cette résistance puisqu'il peut faire obstacle à la diffusion des gaz (résistance de concentration).

Dans le cas des dépôts réalisés par pulvérisation cathodique magnétron, la réponse de l'électrolyte ne contient qu'une seule composante à haute fréquence ( $R_2$ ) [136].

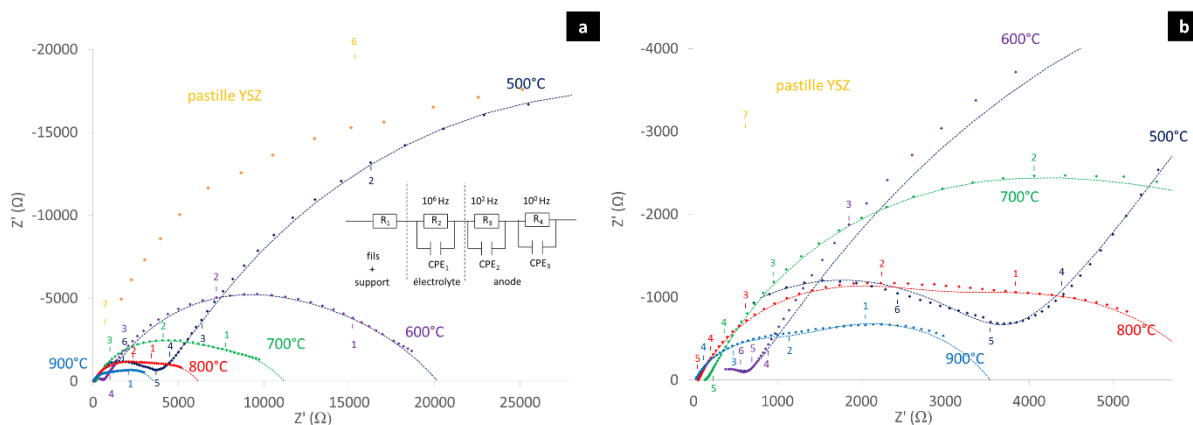
La réponse de l'électrode est, quant à elle, composée de deux contributions à moyenne et basse fréquence. La première apparaît à 1000 Hz et la seconde aux alentours de 1 Hz. La première contribution serait due aux interfaces alors que la seconde, à plus basse fréquence serait due aux phénomènes internes de l'anode. De plus, cette dernière semble indiquer un changement de mécanisme aux plus basses températures puisque la valeur des capacités se rapproche de celle de la première. A de telles températures (inférieures à 600°C), la contribution 2 est même comprise dans la contribution 1 comme cela est visible dans la figure 64. De 700 à 900°C, les phénomènes sont complètement indépendants.

Dans la littérature, une demi-cellule anode / électrolyte réalisée par APS a été analysée par spectroscopie d'impédance par C.X. Li et al. qui ont déterminé une seule contribution de l'anode située à une fréquence de 1000 Hz [114]. Néanmoins, S.P. Jiang et al. ont analysé une

Chapitre 3 : Optimisation des paramètres de dépôt pour la demi-pile côté anodique à partir du support métallique poreux

anode composite Ni-TSZ par impédance. Celle-ci présente deux différentes contributions à 1000 et 1 Hz environ [137] comme dans notre cas.

La figure 64 indique une très importante résistance des différentes couches de l'ordre de 1 à 10 k $\Omega$ . L'échantillon est encore réduit à l'issue du test et l'analyse de la microstructure et de la composition de l'anode ainsi que du support métallique prouve qu'il n'y a pas eu de modification chimique ou microstructurale. Ces fortes résistances sont attribuables au collectage de courant lors du test de demi-cellule qui n'est pas optimal. Alors que le contact électrique côté anode est assuré par le support métallique, l'électrolyte est complètement isolant électriquement. Ainsi, le collectage du courant de ce côté ne peut pas être optimal ce qui provoque de fortes résistances. Afin de vérifier ce point, des tests ont été réalisés dans les mêmes conditions (débit de gaz, température, pression appliquée à l'échantillon) sur une pastille d'YSZ commerciale. Dans ce cas, le contact est effectué des deux côtés de l'échantillon sur une surface non conductrice électronique. Les résistances sont encore plus importantes (figure 64). Il est nécessaire de déposer une couche collectrice de courant comme de la laque de platine par exemple. Les résistances de l'électrolyte et de l'anode ne sont donc pas exploitables.



**Figure 64 : Evolution du comportement électrochimique de la demi-cellule ITM / Ni-YSZ / YSZ en fonction de la température (500 – 900°C) pour une amplitude de 0,1 V sous un mélange azote / hydrogène (90 / 10 sccm).**



## Conclusion :

Ce chapitre a permis de présenter l'élaboration du côté anodique de la pile à combustible IT-SOFC. Une couche de GDC protectrice a été déposée par pulvérisation cathodique magnétron réactive entre le support métallique poreux et l'anode. Cette couche à morphologie colonnaire est couvrante mais présente des fissures à cause de l'état de surface perturbé du support.

L'analyse du support a permis de choisir les paramètres de projection thermique pour le dépôt de l'anode. L'optimisation des paramètres a ainsi permis d'élaborer une anode présentant les caractéristiques nécessaires au respect du cahier des charges d'une anode de IT-SOFC sur métal poreux. L'architecture bicouche de l'anode permet d'optimiser sa conductivité ionique et électrique, ainsi que son état de surface pour répondre et s'adapter aux caractéristiques du support métallique et de l'électrolyte. La couche inférieure est déposée avec une poudre de granulométrie supérieure à 50  $\mu\text{m}$  afin d'augmenter la porosité de la couche. Des gaz plasmagènes contenant peu d'hydrogène (provoque la perte et la réduction d'oxyde nickel) ont été choisis (condition 50/3/500). La couche supérieure est élaborée à partir d'une poudre de granulométrie inférieure à 50  $\mu\text{m}$  permettant de disposer de plus fines porosités et d'améliorer son état de surface. Les conditions plasmagènes 35/8/500 sont utilisées pour disposer d'une couche moins poreuse et contenant moins de nickel pour maximiser la conductivité ionique au voisinage de l'électrolyte. Un nombre de 9 et 4 passes pour la couche inférieure et supérieure respectivement semble idéal pour atteindre une épaisseur de 150  $\mu\text{m}$  d'anode environ. Il est nécessaire d'augmenter la proportion de NiO dans la poudre de base pour améliorer la conductivité électrique et la porosité de la couche inférieure. Néanmoins, il est nécessaire de distribuer les matériaux NiO et YSZ le plus finement possible pour limiter la rugosité et éviter les problèmes de connectivité aux points triples.

Le dépôt de l'électrolyte YSZ a été effectué par pulvérisation cathodique magnétron en conditions réactives à partir d'un système de régulation en boucle fermée. L'élaboration d'un dépôt déficient en oxygène permet de densifier l'électrolyte après recuit à 500°C en atmosphère oxydante. Ces dépôts de morphologie colonnaire résistent à une température de 1250°C. Néanmoins, la solidarisation des colonnes de la structure provoque l'apparition de pores pouvant nuire à l'efficacité de la couche. Cette étude a aussi permis d'étudier l'influence de l'état de substrat sur les caractéristiques de la couche électrolytique. Le dépôt de l'anode par APS étant trop rugueux même après l'optimisation des paramètres, il est

Chapitre 3 : Optimisation des paramètres de dépôt pour la demi-pile côté anodique à partir du support métallique poreux

nécessaire de polir la surface de l'échantillon avant le dépôt de l'électrolyte. L'état de surface obtenu se rapproche de celui des supports commerciaux.

Le prochain chapitre porte sur l'élaboration et la caractérisation du côté cathodique de la pile à combustible IT-SOFC. L'optimisation des paramètres de dépôt de la couche de protection en GDC et la cathode  $\text{Ln}_2\text{NiO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ), élaborés par pulvérisation cathodique magnétron en conditions réactives, est décrite. Le matériau de cathode est choisi à partir de critères microstructuraux, structuraux, électriques et électrochimiques.

## Références :

- [126] R. Vaßen, D. Hatiramani, J. Mertens, V.A.C. Haanappel, I.C. Vinke, *Surface and Coatings Technology* 202 (2007) 499-508 “Manufacturing of high performance solid oxide fuel cells (SOFCs) with atmospheric plasma spraying”.
- [127] C. Hwang, C-H.Tsai, C-H. Lo, C-H. Sun, *Journal of Power Sources* 180 (2008) 132-142, “Plasma sprayed metal supported YSZ/Ni-LSGM-LSCF ITSOFC with nanostructured anode”.
- [128] C. Metcalfe, J. Harris, J. Kuhn, M. Marr, O. Kesler, *Journal of Thermal Spray Technology* 22 (2013) 599-608, “Progress in Metal-supported axial-injection plasma sprayed solid oxide fuel cells using nanostructured NiO-Y<sub>0.15</sub>Zr<sub>0.85</sub>O<sub>1.925</sub> dry powder anode feedstock”.
- [129] Formation continue 2012 IRTES-LERMPS, UTBM, Projection thermique sciences, technologie et applications numéro d’agrément 43900009890 et 4390P001890, « Formation des dépôts et propriétés » (2012).
- [130] M. Poon, O. Kesler, *Journal of Power Sources* 210 (2012) 204-217, “The influence of pore formers on the microstructure of plasma sprayed NiO-YSZ anodes”.
- [131] J. A. Thornton, *Journal of Vacuum Science Technology* 11 (1974), “Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings”.
- [132] S. Schiller, G. Beister, W. Sieber, *Thin Solid Films* 111 (1984) 259-268, “Reactive high rate d.c. sputtering deposition rate, stoichiometry and features of TiO<sub>x</sub> and TiN<sub>x</sub> films with respect to target mode”.
- [133] P. Briois, F. Lapostolle, V. Demange, E. Djurado, A. Billard, *Surface and Coatings Technology* 201 (2007) 6012-6018, “Structural investigations of YSZ coatings prepared by DC magnetron sputtering”.
- [134] A. Billard, J. Steinmetz, C. Frantz, *Materials Science and Engineering: A* 140 (1991) 802-808, “Sputtered stainless steel-carbon coatings as a substitute to hard electrolytic chromium applications in mechanics”.
- [135] X. Zhao, X. Wang, P. Xiao, *Surface and Coatings Technology* 200 (2006) 5946–5955, “Sintering and failure behaviour of EB-PVD thermal barrier coating after isothermal treatment”.
- [136] P. Briois, A. Billard, *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 1328-1334 “A comparison of electrical properties of sputter-deposited electrolyte coatings dedicated to intermediate temperature solid oxide fuel cells”.
- [137] S.P. Jiang, S.P.S. Badwal, *Solid State Ionics* 123 (1999) 209–224, « An electrode kinetics study of H<sub>2</sub> oxidation on Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> –ZrO<sub>2</sub> cermet electrode of the solid oxide fuel cell. »
- [138] H Wang, W Ji, L Zhang, Y Gong, B Xie, Y Jiang, Y Song, *Solid State Ionics* 192 (2011) 413–418 “Preparation of YSZ films by magnetron sputtering for anode supported-SOFC”.

## **Chapitre 4 : Optimisation des paramètres de dépôt pour les différentes couches du côté cathodique de la pile ..... 119**

### **I. Dépôt de la couche de GDC 119**

### **II. Dépôt de la cathode $\text{Ln}_2\text{NiO}_4$ (Ln = La, Pr, Nd) par co-pulvérisation 123**

a.	Influence de la pression de travail sur les dépôts de $\text{La}_2\text{NiO}_4$ .....	124
1)	Détermination du point de consigne optimal .....	125
2)	Elaboration des dépôts de La-Ni-O .....	126
3)	Caractérisations électriques .....	131
4)	Caractérisations électrochimiques (spectroscopie d'impédance).....	136
b.	Dépôt de $\text{Pr}_2\text{NiO}_4$ .....	140
1)	Détermination du point de consigne optimal .....	140
2)	Elaboration des dépôts de Pr-Ni-O .....	142
3)	Caractérisations électriques .....	146
4)	Caractérisations électrochimiques .....	148
c.	Dépôt de $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$ .....	153
1)	Détermination du point de consigne optimal .....	154
2)	Elaboration des dépôts de Nd-Ni-O .....	155
3)	Caractérisations électriques .....	159
4)	Caractérisations électrochimiques .....	161
d.	Comparaison des différentes cathodes présentant la structure $\text{K}_2\text{NiF}_4$ .....	164
1)	Comparaison de la conductivité électrique des dépôts.....	164
2)	Comparaison de la résistance de polarisation et des énergies d'activation .....	165
e.	Caractéristiques du matériau choisi : $\text{La}_2\text{NiO}_4$ .....	166
1)	Cristallisation en atmosphère neutre .....	166
2)	Compatibilité avec le matériau d'électrolyte .....	168

**Conclusion : 169**

**Références : 170**

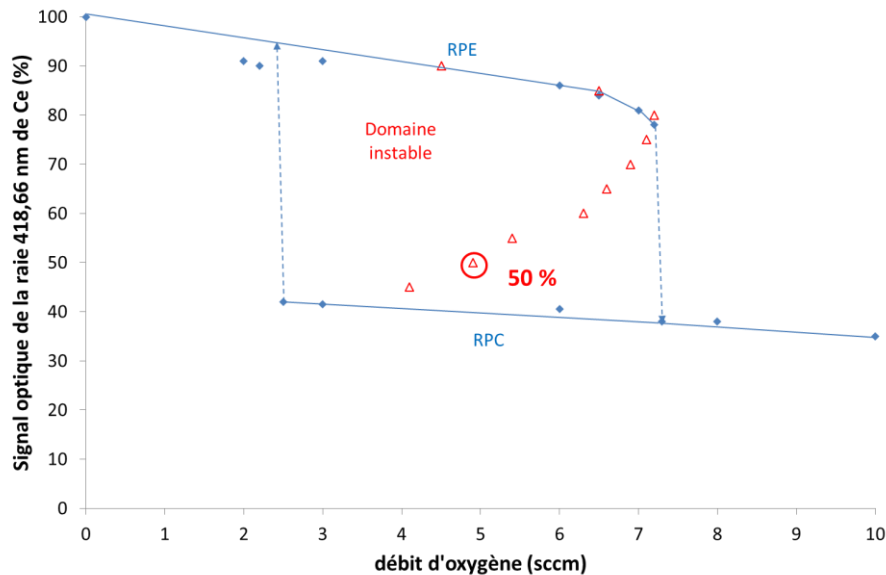
Chapitre 4 : Optimisation des paramètres de dépôt pour les différentes couches du côté cathodique de la pile

## **Chapitre 4 : Optimisation des paramètres de dépôt pour les différentes couches du côté cathodique de la pile**

### **I. Dépôt de la couche de GDC**

La couche de GDC est une barrière de diffusion et elle a pour rôle d'empêcher la réactivité entre l'électrolyte et la cathode à haute température [103-107]. Elle doit présenter les mêmes propriétés que l'électrolyte, à savoir être étanche, conductrice ionique et isolante électrique.

Le film de GDC est ainsi réalisé dans les mêmes conditions que l'électrolyte en YSZ afin d'obtenir des caractéristiques équivalentes. Il est élaboré par pulvérisation cathodique magnétron d'une cible métallique alliée en Ce/Gd = 80/20 % at dans le bâti Alcatel SCM650. L'intensité appliquée à cette cible est de 2,5 A pulsée à 50 kHz avec un  $t_{\text{off}}$  de 5  $\mu\text{s}$ . Le débit d'argon est de 25 sccm assurant une pression de 0,2 Pa alors que le débit d'oxygène est contrôlé par le système de régulation en boucle fermée (PEM). La régulation s'effectue en utilisant la raie d'émission optique la plus intense du Ce (418, 66 nm). La figure 65 présente les caractéristiques électriques de la cible métallique en fonction du débit d'oxygène introduit dans l'enceinte. Il apparaît clairement que le système Ce-Gd-O n'est pas stable dans les conditions choisies avec la présence d'un cycle d'hystérésis. Le changement de régime de pulvérisation intervient respectivement à 7,3 sccm et 2,1 sccm d'oxygène en fonction de l'augmentation ou la réduction du débit d'oxygène.



**Figure 65 : Courbe caractéristique du système Ce-Gd-O.  
Evolution de l'intensité optique du plasma.**

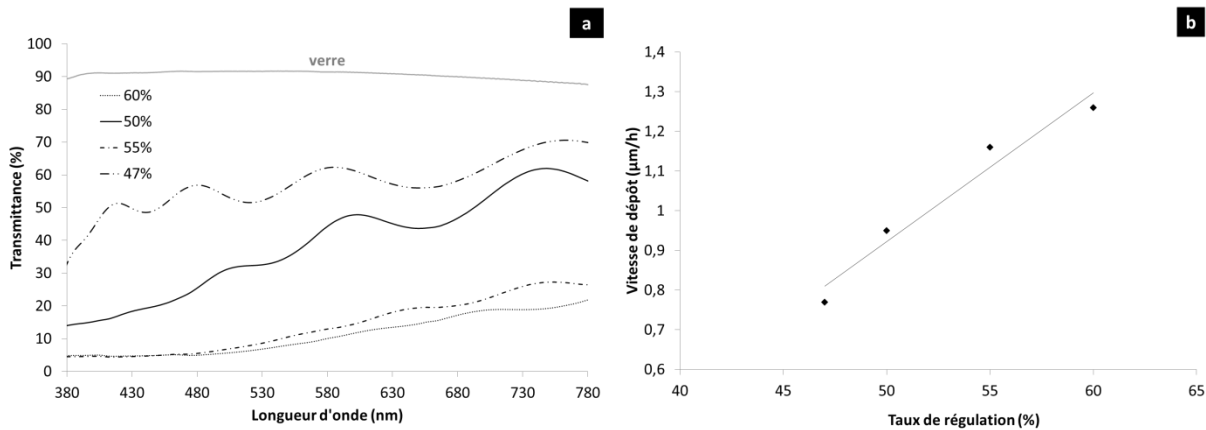
Dans un premier temps il est nécessaire de définir le taux de régulation avec le système PEM pour l'obtention d'un revêtement répondant au cahier des charges des SOFC (tableau 16). Les conditions opératoires sont les mêmes que lors de la détermination de la réactivité du système Ce-Gd-O, (Débit d'argon de 25 sccm, pression dans l'enceinte d'environ 0,2 Pa, et d'une intensité appliquée sur la cible de 2,5 A pulsée à 50 kHz). Par contre, pour cette série d'expérience le taux de régulation, donc le débit d'oxygène, est modifié.

**Tableau 16 : Paramètres expérimentaux de la synthèse de films de GDC.**

Paramètres	Optimisation	Dépôt
Pression totale (Pa)	0,19 – 0,23	0,19 – 0,20
Débit d'argon (sccm)	25	25
Point de consigne (%)	47 – 60	50
Débit d'oxygène (mL/min)	4,0 – 5,0	4,7 – 5,0
Durée du dépôt	1 h	1 h 45
Courant de décharge de Ce/Gd (A)	2,5	2,5
Fréquence (Hz) - $t_{off}$ ( $\mu$ s)	50 – 5	50 - 5

La figure 66 met en évidence l'influence du taux de régulation sur la transmittance (a) et sur la vitesse de dépôt (b) de GDC. La diminution du signal optique permet la synthèse de film de plus

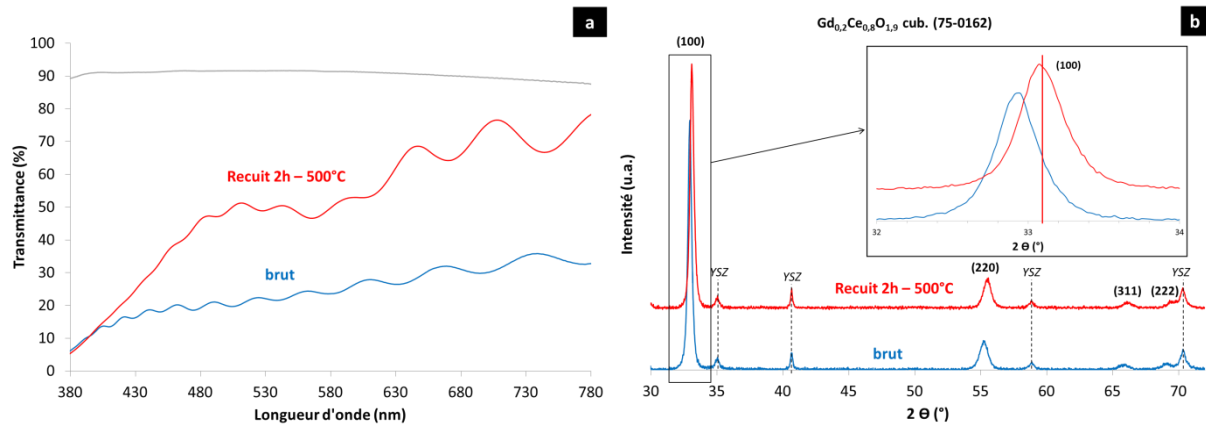
en plus transparent au détriment de la vitesse qui diminue fortement. Afin de réaliser un dépôt dense sans trop de contraintes, des films sous-stœchiométriques sont élaborés comme lors du dépôt de la couche de YSZ. Il a volontairement été choisi dans le cas du GDC de ne pas réaliser des dépôts trop déficitaires en oxygène pour éviter les contraintes trop importantes lors du recuit. Ainsi, le choix s'est orienté plutôt sur les dépôts réalisés à 47 et 50 %. La courbe représentant la vitesse de dépôt des points de  $0,77 \mu\text{m/h}$  pour un taux de régulation  $S = 47 \%$  alors que celle-ci est de  $0,95 \mu\text{m/h}$  pour  $S = 50 \%$ . Le gain en termes de vitesse de dépôt étant significatif, le choix s'est ainsi porté sur l'élaboration de dépôt à  $S = 50 \%$ .



**Figure 66 : Evolution de la transmittance (a) et de la vitesse de dépôt (b) pour différents taux de régulation imposés au système PEM sur la raie d'émission optique du  $\text{Ce}^{3+}$ .**

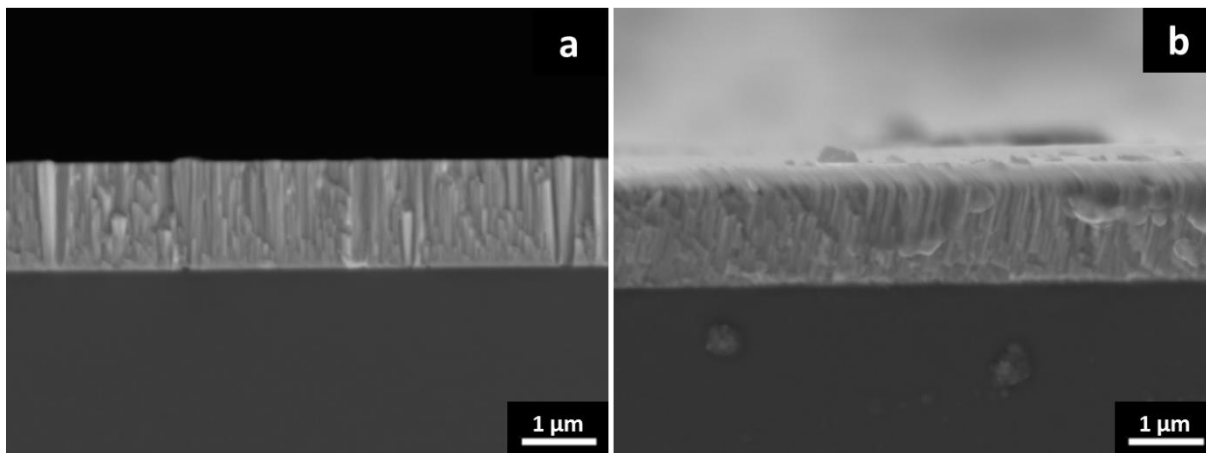
La figure 67 décrit l'évolution de la transmittance et de la structure du dépôt réalisé avec un taux de régulation de 50 % avant et après recuit à  $500^\circ\text{C}$  pendant 2 h. Le dépôt initialement brun est devenu jaune. Ce comportement est mis en évidence par la mesure de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des différents échantillons (figure 67.a). L'échantillon est nettement moins absorbant dans le domaine du visible mais il est loin d'être totalement transparent. Des recuits à une température plus importante ( $600^\circ\text{C}$ ) de plus longue durée n'ont modifié ni la coloration du dépôt ni sa transmittance. L'échantillon brut d'élaboration présente la structure cubique à faces centrées de la cérine indexée selon la fiche JCPDS 30-1468. Comme le montre la figure 67.b, la forme allotropique du GDC n'évolue pas avec le traitement thermique, néanmoins les pics de diffraction sont tous décalés vers les plus grands angles, significatif d'une augmentation de la densité comme remarqué lors du recuit d'YSZ.





**Figure 67 : Evolution de la transmittance (a) et de la structure (b) du dépôt de GDC.**

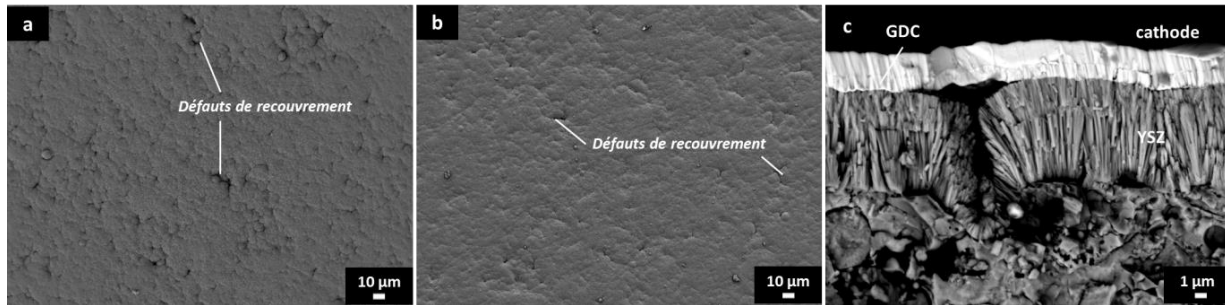
La figure 68 représente l'observation au MEB du faciès de rupture de l'échantillon réalisé à 50 % de l'intensité optique déposé sur lame de verre. L'épaisseur de 1,35  $\mu\text{m}$  obtenue par profilométrie tactile est en accord avec celle de 1,41  $\mu\text{m}$  déterminée sur l'image MEB. La microstructure de l'échantillon semble évoluer avec le recuit, la microstructure colonnaire semble plus ordonnée après le traitement thermique. Une diminution de l'épaisseur de 7 % est ainsi observée ( $1,51 \pm 0,2 \mu\text{m}$  brut contre  $1,41 \pm 0,2 \mu\text{m}$  pour l'échantillon recuit) confirmant l'augmentation de la densité du dépôt.



**Figure 68 : Fractographie de l'échantillon de GDC brut d'élaboration (a) et après recuit (b) sur une lame de verre.**

Le dépôt de GDC sert non seulement de couche protectrice contre la diffusion mais celui-ci va aussi permettre de corriger une partie des défauts présents dans la couche d'électrolyte (figure 69). Ainsi, la densité de défauts est beaucoup plus faible à la surface du dépôt de GDC (figure 66

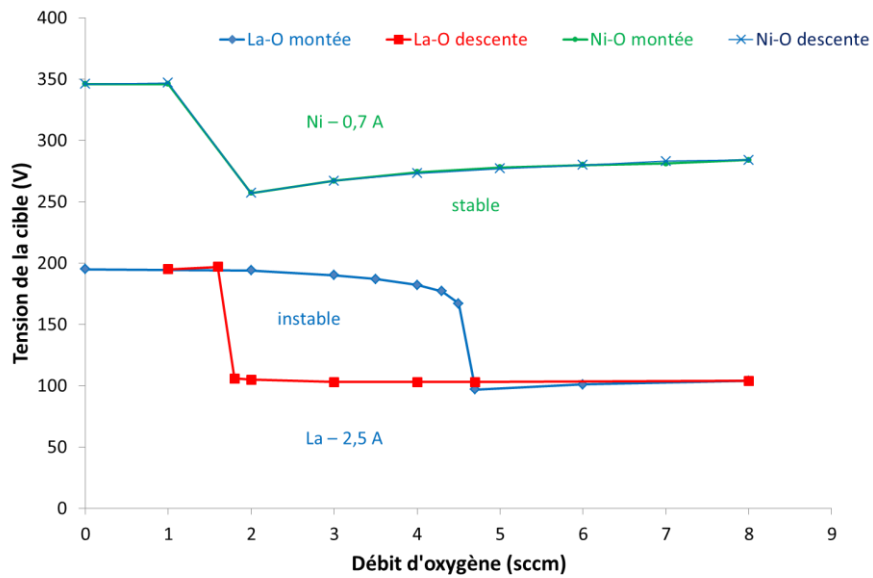
b) qu'à celle du dépôt YSZ (figure 69.a). Cette couche permet aussi de couvrir certains défauts de la couche d'YSZ (figure 69.c).



**Figure 69 : Vue en surface des dépôts d'YSZ à la surface de l'anode réalisée par APS (a), du film de GDC sur l'électrolyte (b) et du faciès de rupture d'une cellule complète (c).**

## II. Dépôt de la cathode $\text{Ln}_2\text{NiO}_4$ ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) par co-pulvérisation

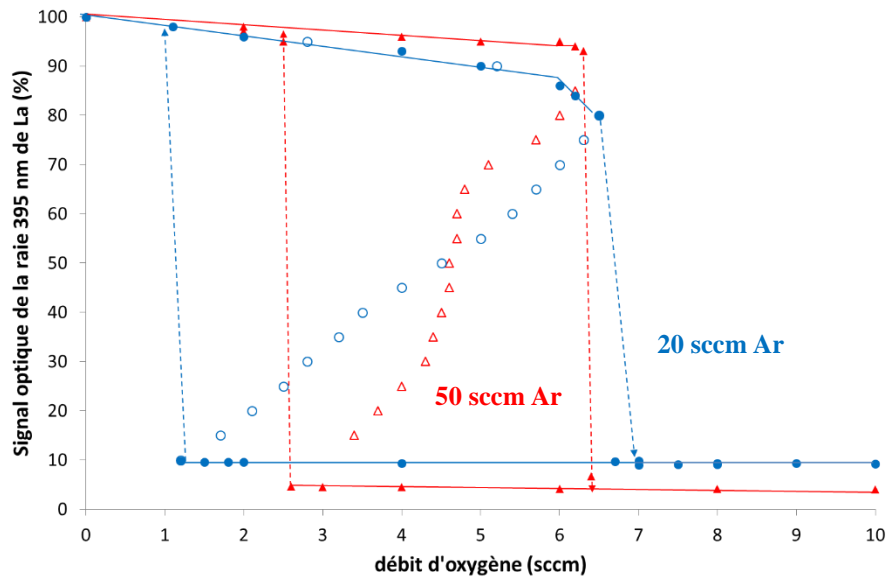
Le dépôt de la cathode a été effectué par co-pulvérisation de deux cibles métalliques en Ln et en Ni dans la machine Alcatel SCM650. Dans un premier temps et afin de disposer de la meilleure vitesse de dépôt possible, il faut réaliser les courbes caractéristiques des différents systèmes Ln-O et Ni-O. La figure 70 montre la stabilité du système Ni-O au contraire des systèmes Ln-O, de ce fait la régulation en boucle fermée sera effectuée sur la cible en terre rare. Le choix des conditions opératoires pour la synthèse des dépôts se réalise en plusieurs étapes : la détermination des conditions d'un revêtement de Ln-O stœchiométrique (transparent) est effectuée puis l'intensité de la cible de nickel est ajustée afin d'avoir la composition stœchiométrique. Une intensité de 2,5 A est dissipée sur la cible de Ln pour obtenir une vitesse de dépôt importante tout en évitant son évaporation. Au cours de cette partie, une attention particulière sera portée à la pression de travail pour le système  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ , puis la synthèse de trois composés proposés dans la littérature comme cathode potentielle de IT-SOFC [89] et enfin, la cathode choisie pour cette étude.



**Figure 70 : Stabilité des systèmes La-O et Ni-O pour un débit d'argon de 200 sccm.**

a. Influence de la pression de travail sur les dépôts de  $\text{La}_2\text{NiO}_4$

Les structures de type  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  étant des MIECS, il est donc possible d'élaborer la cathode sous forme d'un film mince plus ou moins dense. La figure 71 montre les courbes d'hystérésis caractéristiques de l'instabilité des paramètres électriques de la cible de lanthane pour deux débits d'argon injectés dans l'enceinte. La variation du débit d'argon permet de moduler la pression dans l'enceinte. Ainsi, la zone instable est beaucoup plus étendue pour une pression de 0,21 Pa soit un débit de 20 sccm comparativement à une pression de 0,44 Pa correspondant à un débit de 50 sccm.



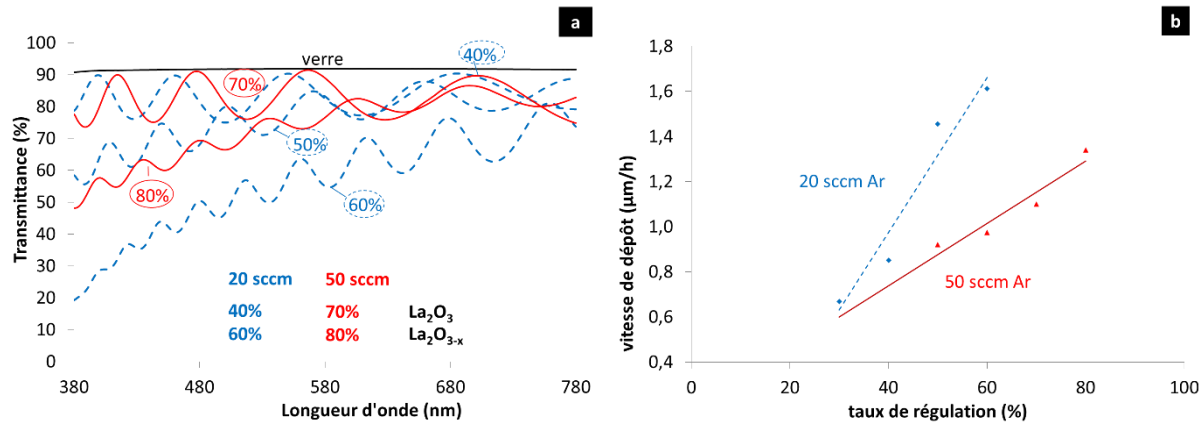
**Figure 71 : Hystérésis d'une cible de lanthane pour des débits d'argon de 20 sccm (rond bleu) et 50 sccm (triangle rouge).**

### 1) Détermination du point de consigne optimal

Les différents points de consigne du système PEM ( $I_{La}^*$ ) sont testés afin d'obtenir un dépôt transparent effectué avec la vitesse de dépôt la plus intéressante. La figure 72 montre l'influence du taux de régulation sur la transmittance et sur la vitesse de dépôts des films de La-O pour différents débits d'argon. Pour les revêtements réalisés à partir de 20 sccm d'argon, un point de consigne de régulation fixé à 40 % permet d'obtenir un dépôt transparent saturé en oxygène suivant la courbe caractéristique de la lame de verre indiquant son caractère transparent. Le signal de transmission optique est de plus en plus atténué avec l'élévation du point de consigne.

Une augmentation du débit d'argon implique une plus forte pression dans l'enceinte et donc l'obtention de revêtements moins denses et plus colonnaires reliés à une vitesse de dépôt plus faible [132]. Le choix du point de consigne « idéal » dépend aussi de la vitesse de dépôt des films. Cette vitesse varie linéairement avec la valeur du taux de régulation pour les différents débits d'argon. Une vitesse de 0,65  $\mu\text{m/h}$  est atteinte avec un taux de régulation de 30 % quel que soit le débit d'argon injecté mais celle-ci est respectivement de 1,6 et 0,9  $\mu\text{m/h}$  pour les débits de 20 et 50 sccm au point de consigne 60 %. Lors de l'accroissement du débit d'argon, la vitesse de dépôt est moins sensible à la variation du point de consigne. Ainsi, un point de consigne de 50 % a été

choisi pour 20 sccm d'argon puisque c'est un bon compromis entre vitesse de dépôt et stœchiométrie tandis que pour un débit d'argon de 50 sccm, la différence de vitesse de dépôt entre 70 et 80 % n'est pas assez significative pour opter pour ce dernier point de consigne. La condition permettant un dépôt transparent est retenue (i.e. 70 %).



**Figure 652 : Influence du taux de régulation pour différents débits d'argon sur la transmittance (a) et sur la vitesse de dépôt (b) de La-O. Les valeurs correspondant à un débit d'argon de 20 sccm sont tracées en pointillés bleu et 50 sccm en trait pleins rouge.**

## 2) Elaboration des dépôts de La-Ni-O

Une fois les paramètres de régulation optimaux déterminés, l'influence de l'intensité appliquée à la cible de nickel est déterminée. Les paramètres expérimentaux de la synthèse des films de La-Ni-O sont listés dans le tableau 17. Les dépôts sont effectués par co-pulvérisation des cibles de nickel et de lanthane contrôlée par le système de régulation en boucle fermée dans un mélange Ar-O<sub>2</sub>. L'ajout de nickel confère à ces dépôts une coloration noire plus ou moins opaque en fonction du débit d'argon et de l'épaisseur. Cette coloration n'implique pas que le dépôt ne soit pas saturé en oxygène puisque les échantillons gardent cette coloration après le recuit de cristallisation.

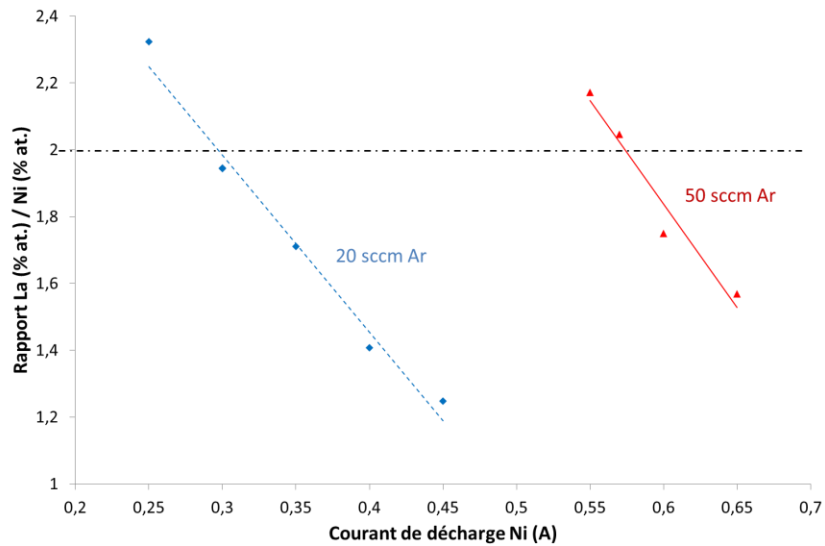
L'augmentation du débit d'argon et donc de la pression conduit à une nette diminution des paramètres électriques. Une intensité optique beaucoup plus élevée (70 % contre 50 %) provoque des tensions de cible de nickel beaucoup plus faibles (différence de 165 V) malgré une intensité plus faible.

**Tableau 17 : Paramètres expérimentaux de la synthèse de films de La-Ni-O.**

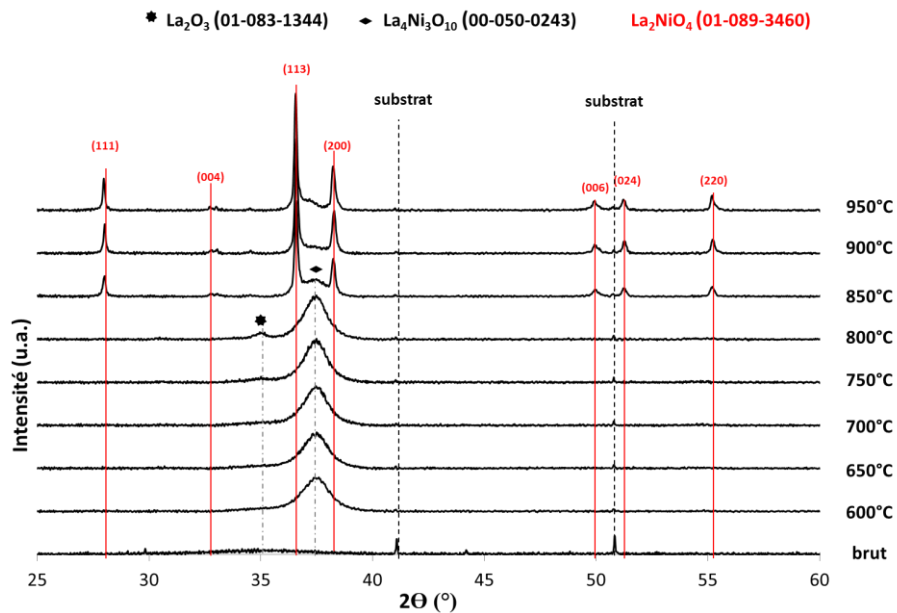
Paramètres	Débit d'argon = 20 sccm	Débit d'argon = 50 sccm
<b>Pression totale (Pa)</b>	0,21	0,44
<b>Point de consigne (%)</b>	50	70
<b>Débit d'oxygène (sccm)</b>	5,5 – 6,2	4,5 – 4,9
<b>Durée du dépôt</b>	1 h 30 – 2 h	2 h – 2 h 20
<b>Courant de décharge de La (A)</b>	2,5	2,5
<b>Fréquence (Hz) - t<sub>off</sub> (µs)</b>	50 - 5	50 - 5
<b>Courant de décharge de Ni (A)</b>	0,25 – 0,45	0,55 – 0,65
<b>Fréquence (Hz) - t<sub>off</sub> (µs)</b>	50 - 5	50 - 5

La figure 73 présente le ratio métallique La/Ni déterminé par EDS en fonction du courant de décharge appliqué à la cible de Ni. Ces mesures sont suffisamment précises pour déterminer la composition de ces films puisque cette technique est adaptée à la mesure d'éléments lourds. Pour les différents débits d'argon testés, le rapport métallique diminue linéairement avec l'augmentation du courant. De plus, un courant plus important est nécessaire pour déposer le même ratio à un débit d'argon plus important. Une intensité de 0,3 et 0,57 A doit être appliquée pour des débits d'argon de 20 et 50 sccm respectivement pour obtenir un rapport La/Ni proche de 2 (i.e. 1,94 et 2,04 respectivement). L'évolution linéaire de la composition avec le courant de la cible de nickel permet de confirmer que, malgré les différences observées sur le débit d'oxygène et la tension de la cible de nickel, le flux d'oxygène est suffisant pour synthétiser un dépôt céramique et non une couche métallique.

Les dépôts bruts d'élaboration présentent une structure amorphe quelle que soit la composition. Dans le but de cristalliser la phase  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  recherchée, différents traitements thermiques sous air ont été effectués. La figure 74 montre l'évolution structurale lors de recuits à différentes températures de l'échantillon déposé à 50 sccm d'argon pour un rapport métallique proche de 2. La structure  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  cristallise pour les températures inférieures à 800°C. La phase  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  recherchée commence à cristalliser à une température de 850°C. Le degré de cristallisation augmente en fonction de la température de recuit au fur et à mesure de l'élimination de la structure  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ . Ainsi, après 2 h de recuit à 900°C, le film présente la structure requise sans impureté. Cette température sera donc choisie pour la suite de l'étude. Il est à noter que ces revêtements doivent être recuits à plus haute température que ceux déposés dans les conditions de dépôt stables (i.e 800°C) [111].



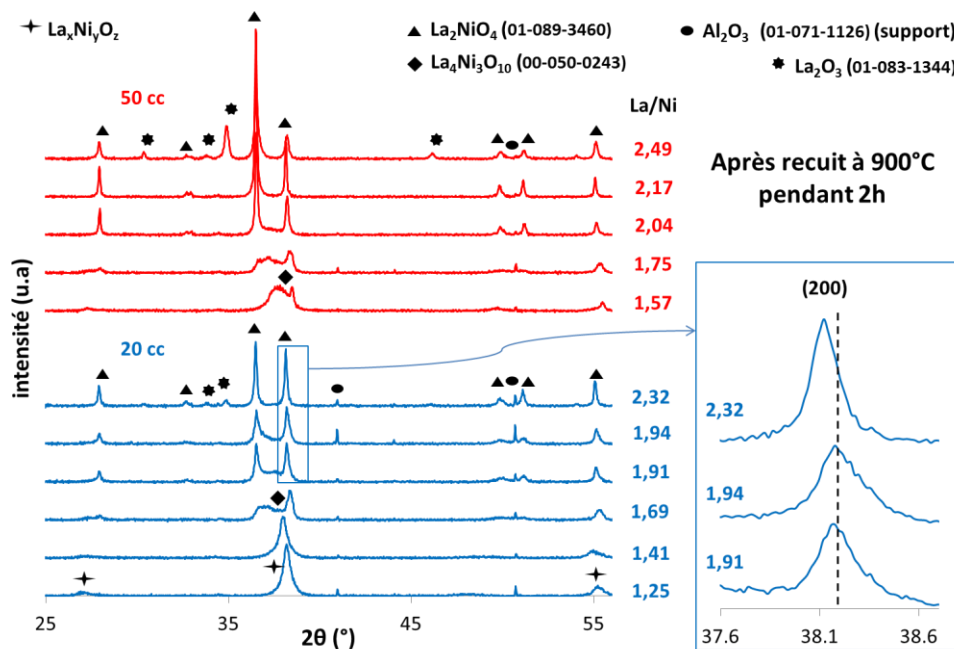
**Figure 73 : Evolution du rapport en éléments métalliques du dépôt mesurés par EDS en fonction du courant dissipé à la cible de Ni pour des débits d'argon de 20 (bleu) et 50 sccm (rouge).**



**Figure 74 : Evolution de la cristallisation d'un dépôt de La-Ni-O pour un rapport La/Ni proche de 2 par DRX pour un débit d'argon de 50 sccm.**

La figure 75 présente les diffractogrammes des rayons X des échantillons recuits réalisés à un débit d'argon de 20 sccm et 50 sccm à différents ratio La/Ni. La structure cristalline des revêtements de La-Ni-O évolue avec la proportion de nickel. Lorsque la quantité de nickel est

importante ( $\text{La/Ni}$  inférieur à 1,5), les revêtements cristallisent dans une structure  $\text{La}_x\text{Ni}_y\text{O}$ . Cette phase est intermédiaire entre la phase  $\text{LaNiO}_3$  cubique et la phase  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  quadratique. En diminuant le taux de nickel (rapport  $\text{La/Ni}$  compris entre 1,5 et 2), un mélange de phases  $\text{LaNiO}_3$ ,  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  et de  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  a été identifié. La phase  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  est la seule phase identifiée pour un rapport métallique proche de 2 (1,91 et 1,94 à 20 sccm et 2,04 et 2,17 à 50 sccm d'argon). Pour un ratio supérieur à 2, les pics de diffraction sont déplacés vers les plus petits angles impliquant une augmentation du paramètre de maille de la structure. Ceci est dû à un excès de lanthane qui dispose d'un rayon atomique plus important que celui du nickel. Lorsque la phase  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  est saturée en oxygène, la phase  $\text{La}_2\text{O}_3$  cristallise. Ces résultats sont en accord avec le diagramme de phase  $\text{La-Ni-O}$  sous air [139].



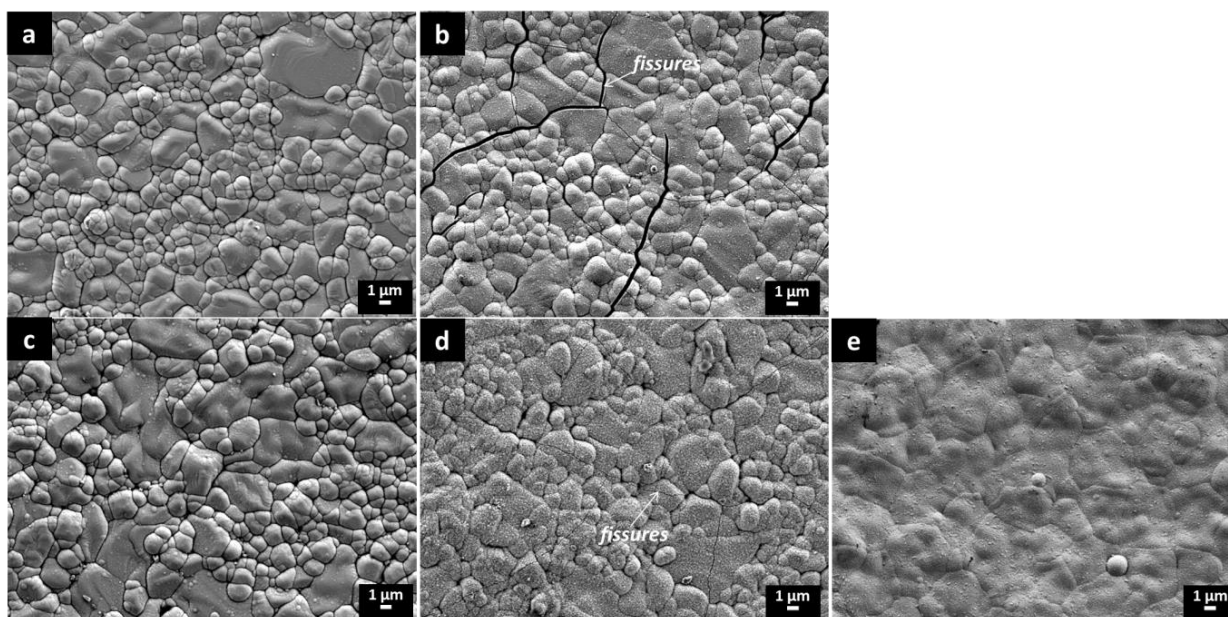
**Figure 75 : Evolution de la structure des dépôts de La-Ni-O en fonction du rapport La/Ni pour des débits d'argon de 20 (bleu) et 50 sccm (rouge) après recuit à 900°C pendant 2 h.**

Les caractéristiques morphologiques des dépôts présentant un rapport métallique proche de 2 ont été observées par MEB en surface (figure 76) et en fracture (figure 77). L'observation de la surface des films bruts d'élaboration (figure 76.a, c et e) révèle des films adhérents et couvrants avec une morphologie reproduisant celle du substrat. La bonne adhérence de ces films est confirmée par l'observation des fractures des échantillons qui montrent un aspect légèrement colonnaire (figure 77.a). Le traitement thermique de cristallisation a permis de densifier la

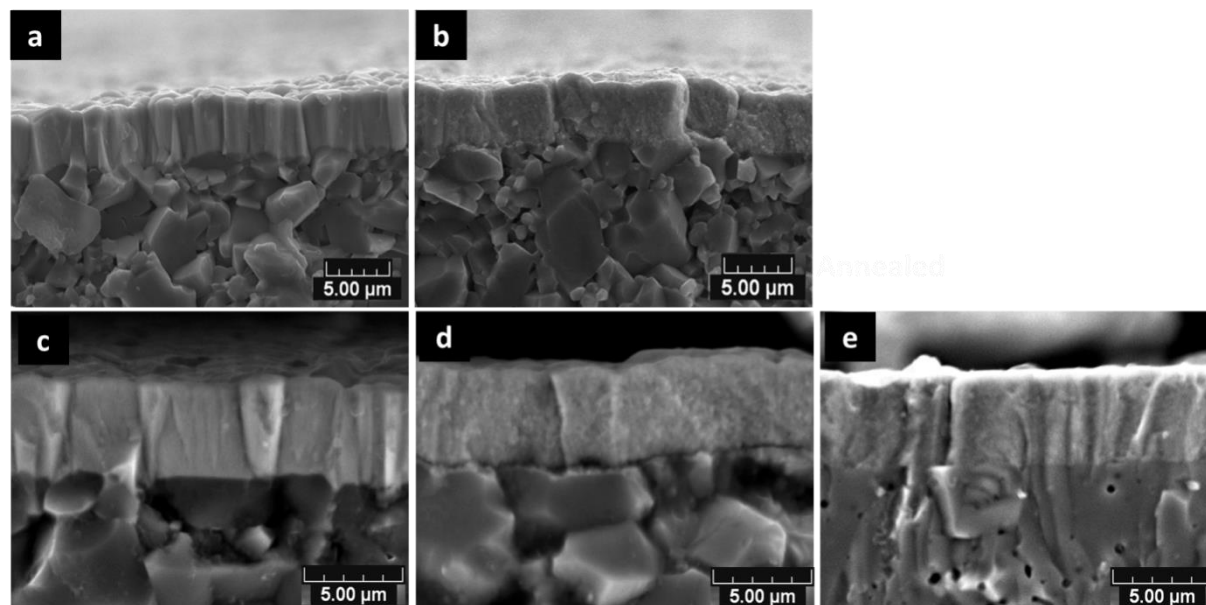


Chapitre 4 : Optimisation des paramètres de dépôt pour les différentes couches du côté cathodique de la pile

structure qui a perdu sa morphologie colonnaire (figure 77.b et d) mais un réseau de fissures apparaît (figure 76.b et d). Ces fissures sont davantage visibles sur les films déposés à un débit d'argon de 20 sccm (figure 76.b) qu'à un débit de 50 sccm (figure 76.d). En fait, une plus faible pression augmente la densité du dépôt et par conséquent les contraintes mécaniques dues à la différence de dilatation thermique entre le film et le substrat pendant le recuit à haute température. Le dépôt effectué sur une pastille d'YSZ présentant un coefficient d'expansion thermique plus proche du substrat ( $11$  et  $13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  respectivement) que la pastille d'alumine ( $7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) ne présente pas de fissures (figure 76.e et 77.e). Le débit d'argon le plus élevé semble donc permettre l'obtention des dépôts plus intéressants du point de vue microstructurale pour l'application recherchée.



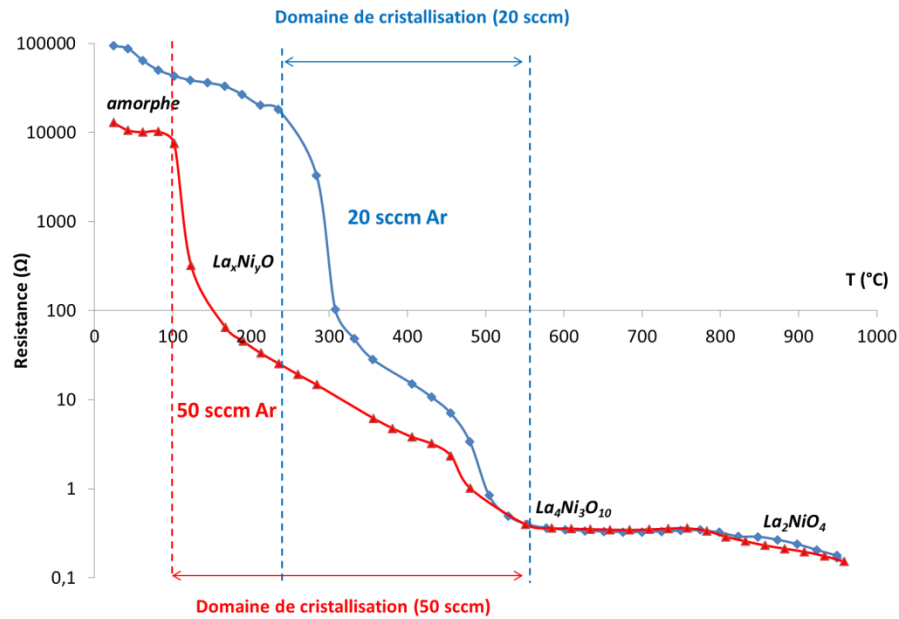
**Figure 76 : Vue en surface des échantillons déposés sur substrat d'alumine avec 20 sccm (a, b) et 50 sccm (c, d) d'argon brut d'élaboration (a, c) et recuit sous air pendant 2 h à 900°C (b, d) de structure  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ . Vue d'un échantillon déposé à 50 sccm d'argon sur un substrat d'YSZ après recuit (e).**



**Figure 77 : Observation du faciès de rupture des échantillons déposés sur substrat d'alumine avec 20 sccm (a, b) et 50 sccm (c, d) d'argon brut d'élaboration (a, c) et recuit sous air pendant 2 h à 900°C (b, d) de structure  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ . Vue en coupe d'un revêtement déposé à 50 sccm d'argon sur un substrat d'YSZ après recuit (e).**

### 3) Caractérisations électriques

Afin de déterminer l'effet de la cristallisation sur la conductivité électrique des dépôts, des mesures électriques ont été effectuées par la méthode des 4 pointes alignées (cf. Chapitre 2) sur les échantillons présentant un rapport métallique proche de 2. La résistance des échantillons durant la cristallisation est présentée figure 78. Les mesures ont été effectuées avec un pas de 25°C après 1 h de stabilisation à toutes les températures ce qui permet de bien cristalliser les différentes phases. La modification des résistances en fonction de la température implique des modifications structurales, chimiques et/ou microstructurales.

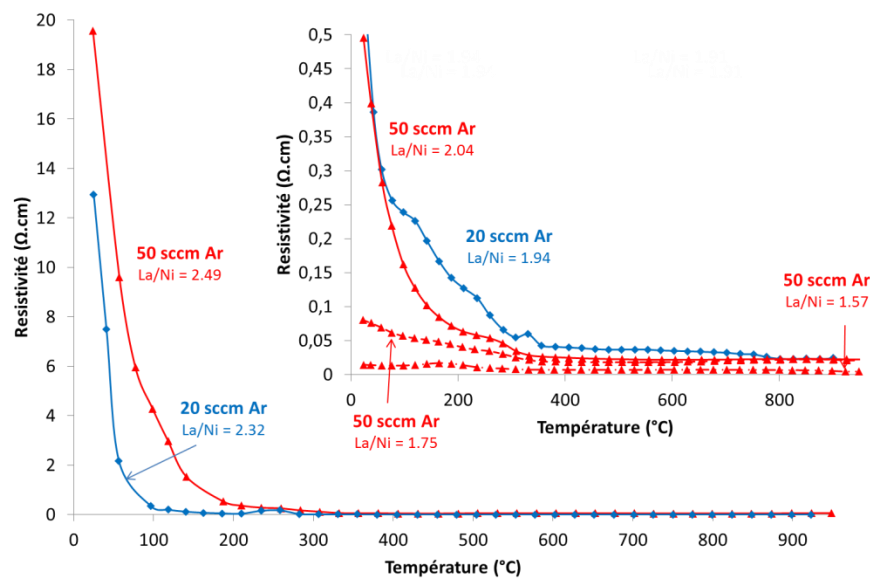


**Figure 66 : Résistance mesurée par la méthode des 4 pointes des dépôts de composition permettant la structure  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  déposé à 20 sccm d'argon (bleu) et 50 sccm d'argon (rouge).**

La corrélation avec les mesures DRX réalisées à la suite d'un recuit à différentes températures (figure 75) sur les dépôts effectués à 50 sccm d'argon laisse apparaître que les revêtements amorphes sont très résistifs et qu'ils deviennent davantage conducteurs en cristallisant. Pendant cette augmentation de température, différentes phases cristallographiques apparaissent : les phases  $\text{La}_x\text{Ni}_y\text{O}$  et  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  sont les premières phases à cristalliser. La phase quadratique  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  commence à cristalliser dès 900°C. De plus, la cristallisation semble avoir lieu à plus faible température pour les échantillons déposés à 50 sccm d'argon.

Dans le but de déterminer les caractéristiques des films cristallisés, les dépôts ont été recuits à 900°C pendant 2 h sous air avant de mesurer leur conductivité électrique. Les résistivités des échantillons présentant différents rapports métalliques La/Ni sont tracées en figure 79. Les mesures ont été effectuées après 20 minutes de stabilisation à toutes les températures par pas de 25°C de 25 à 925°C. Comme attendu, le comportement le plus favorable est obtenu pour les échantillons présentant le taux de nickel le plus important cristallisant dans une structure proche de  $\text{LaNiO}_3$ . La résistivité augmente ensuite en fonction du rapport La/Ni même si la différence de résistivité est surtout observable à température ambiante. Lorsque le rapport La/Ni est très supérieur à 2, soit lorsque la phase  $\text{La}_2\text{O}_3$  apparaît en quantités importantes, la résistivité

augmente drastiquement. La conductivité semble davantage provenir de la composition que de la structure, impliquant une meilleure conductivité en présence de davantage de nickel.



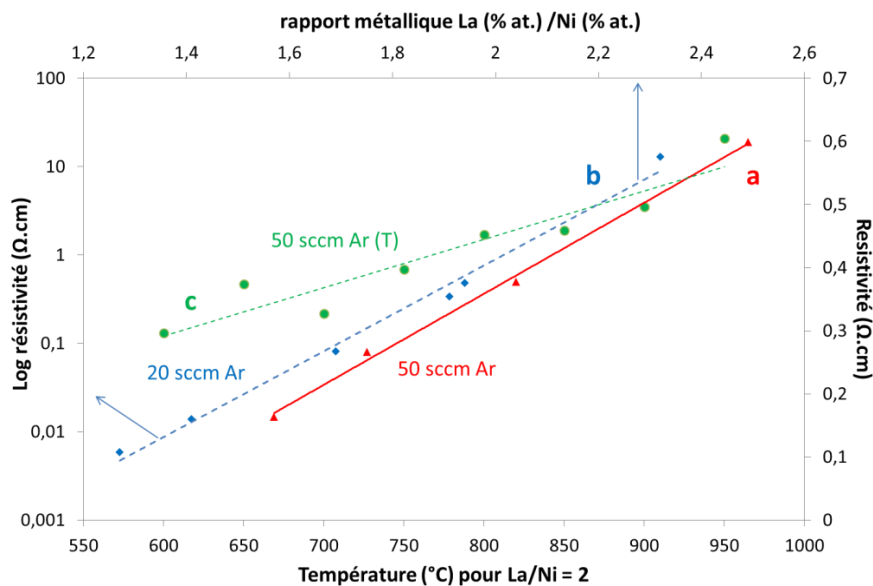
**Figure 79 : Résistivité des dépôts de La-Ni-O en fonction de leur rapport métallique. Les échantillons déposés à 20 sccm d'argon sont tracés en bleu et ceux déposés à 50 sccm d'argon sont tracés en rouge.**

Le tableau 18 présente la conductivité à la température de fonctionnement des piles (700°C) des échantillons cristallisés à 900°C pendant 2 h présentant différents rapports métalliques en fonction des différents débits d'argon. A la température de 700°C, les valeurs de conductivité suivent la même tendance que les courbes de résistivité tracées en figure 79. Pour des ratios métalliques et des structures équivalents (La/Ni = 1,69 – 1,75 et 1,95 – 2,04), les valeurs de conductivité électrique des échantillons déposés à 50 sccm d'argon sont plus élevées que ceux réalisés à 20 sccm d'argon. La différence est probablement due à la présence de fissures plus importantes à la surface des échantillons déposés à 20 sccm. Il n'y a probablement pas d'effet significatif de l'épaisseur des dépôts puisque la technique des 4 pointes alignées n'implique que la surface des échantillons et non leur épaisseur.

**Tableau 18 : Conductivité électrique des échantillons cristallisés à 900°C pendant 2 h mesurée à la température de fonctionnement des piles à combustible IT-SOFC (700°C).**

Conductivité des échantillons cristallisés à 700°C (S.cm)									
Débit d'argon	rapport La/Ni								
	1,25	1,41	1,57	1,69	1,75	1,95	2,04	2,32	2,49
20 sccm	295,0	157,7		45,4		43,5		27,5	
50 sccm			292,3		62,3		52,2		22,1

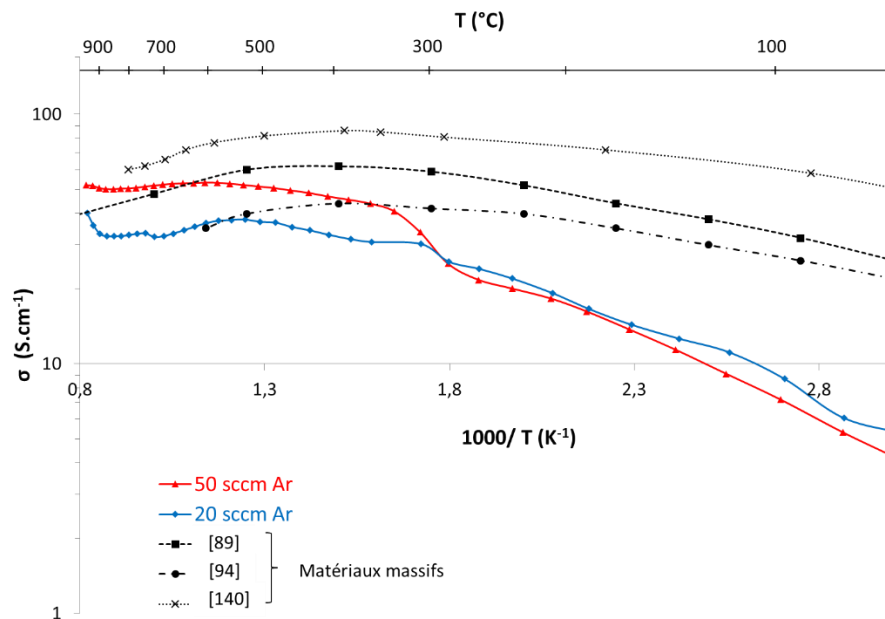
La figure 80 présente les mesures de conductivité à température ambiante des échantillons recuits en fonction de la composition (a, b) et de la température (c). Les mesures en fonction de la composition présentent un comportement identique aux mesures en température. La résistivité dépend donc de la composition. Seulement, cette courbe permet de voir que la résistivité évolue de façon exponentielle avec le rapport métallique. Cette courbe permet aussi de confirmer que la conductivité des échantillons est meilleure pour un débit d'argon plus important (50 sccm) pour tous les échantillons. Concernant les mesures en fonction de la température, la résistivité augmente de manière linéaire et non exponentielle. Cette augmentation est probablement due à la formation de phases différentes de moins en moins conductrices comme visible lors de la cristallisation (figure 75).



**Figure 80 : Evolution de la conductivité électrique mesurée à température ambiante (Jandel) des dépôts cristallisés à 1173 K pendant 2 h en fonction du rapport métallique mesuré par EDS (a, b) et du dépôt présentant un rapport métallique de 2 à différentes températures (c). Les échantillons déposés à 20 sccm d'argon sont tracés en pointillés bleu et ceux déposés à 50 sccm d'argon sont tracés en rouge et vert.**

Chapitre 4 : Optimisation des paramètres de dépôt pour les différentes couches du côté cathodique de la pile

La conductivité des échantillons de structure  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  réalisés à 20 et 50 sccm d'argon est présentée en figure 81. La conductivité des échantillons augmente avec la température et semble atteindre un palier à partir de 500°C. La réalisation de test pour différents paramètres comme la modification de la pression partielle d'oxygène révèlent un comportement identique pour l'ensemble des échantillons. Le comportement électrique des échantillons massifs est légèrement différent. Leur conductivité augmente jusqu'à 500°C puis diminue ensuite à cause de la perte d'oxygène de la structure [89, 92, 140]. Le comportement caractéristique de ces dépôts réalisés par pulvérisation cathodique magnétron est peut être dû à une stœchiométrie différente en oxygène, les échantillons massifs présentant une sur-stœchiométrie importante [86, 87-89]. Il pourrait être nécessaire de réaliser des caractérisations plus fines pour évaluer la stœchiométrie réelle des dépôts. Cette figure souligne que la conductivité électrique des films (30–60 S.cm) est du même ordre de grandeur que celle des échantillons massifs dans le domaine d'application des piles à combustible IT-SOFC (i.e.600-800°C). Comme expliqué auparavant, les échantillons déposés à plus faible pression présentent des fissures, et de ce fait ils ont une conductivité électrique légèrement plus faible. Ce comportement pourrait aussi être dû à une orientation préférentielle différente au sein des films (figure 75).



**Figure 81 : Evolution de la conductivité électrique des dépôts cristallisés à 1173 K. Les échantillons déposés à 20 sccm d'argon sont tracés en bleu et ceux déposés à 50 sccm d'argon sont tracés en rouge.**

#### 4) Caractérisations électrochimiques (spectroscopie d'impédance)

Afin de mesurer la résistance de polarisation des échantillons, des dépôts ont été réalisés à partir d'un débit d'argon de 50 sccm sur chaque face d'une pastille d'YSZ puis des recuits à la température de cristallisation de la structure recherchée ont été réalisés. Ces échantillons sont ensuite étudiés par spectroscopie d'impédance électrochimique sous une amplitude 0,1 V avec 11 points par décade sur une gamme de fréquence allant de 10 MHz à 1 Hz. Les mesures ont été effectuées de 500 à 900°C sous un mélange de 70 sccm O<sub>2</sub> et de 30 sccm N<sub>2</sub>. La réponse des électrodes peut être modélisée par des circuits électriques composés de résistances et de capacités phasées (CPE) en série et/ou en parallèle. Le « fit » de ces spectres permet ainsi d'obtenir la réponse de chaque phénomène détecté par les mesures sous forme de résistances et de capacités. La somme des résistances permet le calcul de la résistance de polarisation de l'électrode alors que les capacités permettent de déterminer le type de phénomène détecté. Il est pour cela nécessaire de calculer la capacité équivalente par la relation (11) :

$$C_{eq} = R e^{(1-n)/n} * CPE^{1/n} \quad (eq 11)$$

Avec R la résistance électrique du phénomène, n l'angle de décentrage de la fonction Constant Phase Element (CPE) et CPE la capacité du phénomène.

Et de la normaliser par la relation (12) :

$$C_{eqn} = (2 * C_{eq}) / S \quad (eq 12)$$

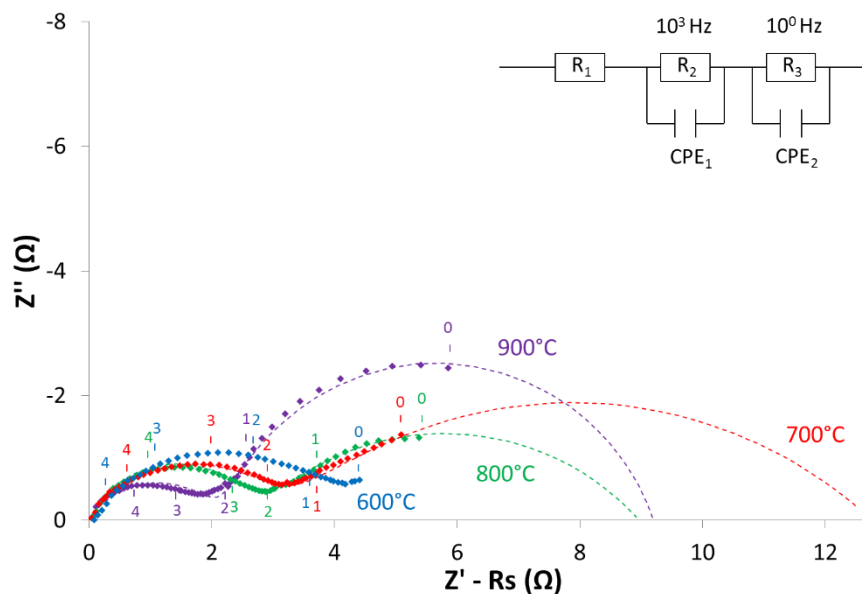
A partir de la formule d'Arrhenius (13), il est possible de calculer l'énergie d'activation du phénomène à partir de la pente de la courbe  $\ln R = f(1000/T)$ .

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (eq 13)$$

Le diagramme de Nyquist de l'échantillon pour des températures allant de 600 à 900°C est reporté dans la figure 82. Généralement, la réponse de l'électrolyte se situe à haute fréquence et celle des électrodes se situe à moyenne et basse fréquence. Dans ce cas, il n'est pas nécessaire de déterminer les caractéristiques de l'électrolyte. Les résistances diminuent avec l'augmentation de la température sur la gamme étudiée mais elles augmentent ensuite. Jusqu'à 800°C, ce comportement est tout à fait normal puisque la conductivité électrique et la diffusion de

l'oxygène dans la couche sont facilitées à plus haute température. Néanmoins, l'augmentation de la résistance après 800°C traduit une dégradation de l'interface ou une modification de la microstructure de l'échantillon.

Le comportement de la cathode peut être modélisé par une résistance (réponse de l'électrolyte  $R_1$ ) et 2 circuits R//CPE en série avec une réponse à 1 kHz et une autre à 1 Hz (figure 82). Dans la littérature, une seule contribution a été identifiée de  $10^4$  à 1 Hz pour un dépôt réalisé par voie chimique [141]. E. Escudero et al. ont identifié trois réponses à basse (1 Hz), moyenne (100 Hz) et haute fréquence (100 kHz) à 800°C [142], les dépôts ayant là aussi été réalisés par voie chimique.



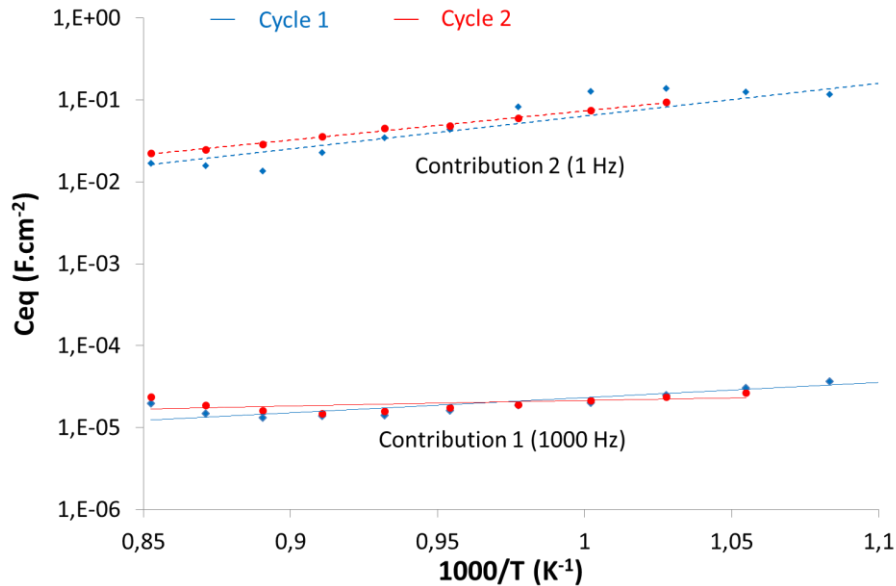
**Figure 82 : Evolution du comportement électrochimique de la cathode  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  en fonction de la température pour une amplitude de 0,1 V**

La figure 83 présente le diagramme de Schouler de l'échantillon de nickelate de lanthane lors de deux cycles de mesures. La mesure à moyenne fréquence (1 kHz) présentant une capacité de l'ordre de  $10^{-2}$ - $10^{-1}$  F.cm<sup>2</sup> semble correspondre à des phénomènes de transfert des ions entre la cathode et l'électrolyte. Ces valeurs sont identiques pour les deux cycles de mesure. La capacité à basse fréquence (1 Hz) présentant une valeur de l'ordre de  $10^{-5}$  F.cm<sup>2</sup> correspond à des phénomènes internes à l'électrode (diffusion ionique et conductivité électrique). J. Dailly et al. ont eux aussi identifié deux phénomènes différents à moyenne et basse fréquence. Ils ont été identifiés comme réaction d'électrode à  $10^{-3}$  F et comme réaction de transfert d'ions à  $10^{-5}$  F [94].



Chapitre 4 : Optimisation des paramètres de dépôt pour les différentes couches du côté cathodique de la pile

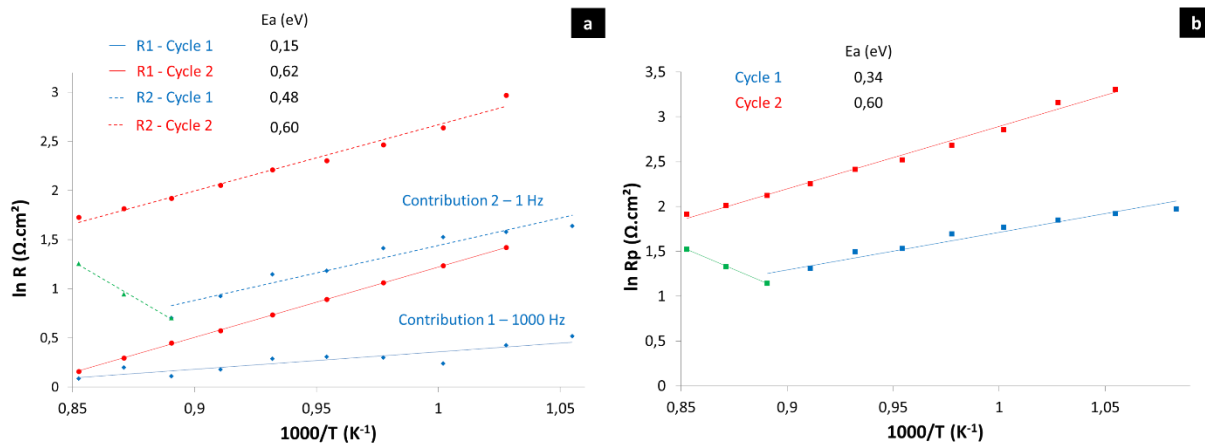
Alors que la capacité à basse fréquence est du même ordre de grandeur, celle à moyenne fréquence est nettement plus importante. Cette différence est probablement due à la différence de contact électrolyte/cathode dans les deux cas.



**Figure 83 : Diagramme de Schouler du matériau La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>**

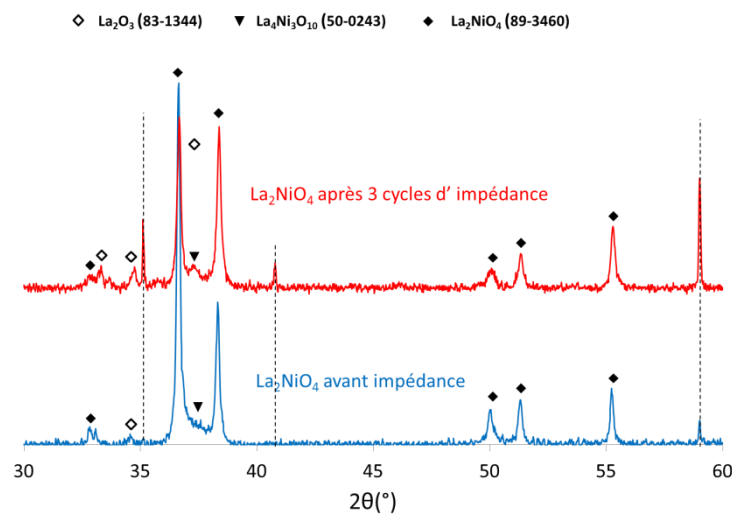
La résistance de polarisation de la couche est analysée (figure 84.a.) puis les différentes contributions sont comparées afin d'expliquer l'évolution de la courbe (figure 84.b). Plusieurs phénomènes sont à noter dans ces différentes courbes. Premièrement, une augmentation de la résistance de polarisation est à noter lors du second cycle de mesure. Deuxièmement, la pente des courbes donc l'énergie d'activation des phénomènes évolue. Troisièmement, la résistance de polarisation augmente à partir de 800°C lors du premier cycle de mesure. Ces valeurs traduisent des changements structuraux, microstructuraux et/ou chimiques (figure 84.a). Afin de comprendre ces changements, la résistance des différentes contributions a été analysée séparément. Les résultats sont présentés figure 86.b. Les résistances des deux contributions ainsi que leur énergie d'activation augmentent lors du deuxième cycle de mesure traduisant la dégradation de l'interface et de la cathode. L'augmentation de la résistance de polarisation à partir de 800°C est due à l'augmentation de la résistance des phénomènes internes à la cathode (1 Hz). La cause la plus probable est la formation de phases non conductrices puisque la résistance augmente ensuite lors du cycle de mesure suivant. Le diagramme des RX avant et après ces tests

d'impédance montre effectivement une croissance de phase  $\text{La}_2\text{O}_3$  isolante mais aussi une différence d'orientation préférentielle (figure 85).



**Figure 84 : Diagramme d'Arrhénius des résistances des différentes contributions (a) et des résistances de polarisation (b).**

Dans la littérature, l'énergie d'activation est de 1,3 eV pour un dépôt réalisé par PVD avec GDC [111], et 0,96 eV pour un dépôt réalisé par PLD et sérigraphie en présence de YDC [141]. Avec le matériau YSZ, les valeurs sont de 1,26 eV, 1,16 eV et 0,96 eV pour les contributions à haute, moyenne et basse fréquence pour la cathode  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  [141] et 1,2 eV pour la cathode  $\text{La}_{1,98}\text{NiO}_4$  [142] par sérigraphie. Ces valeurs semblent meilleures que celles de la littérature (0,6 eV environ pour chaque phénomène de 600 à 900°C).

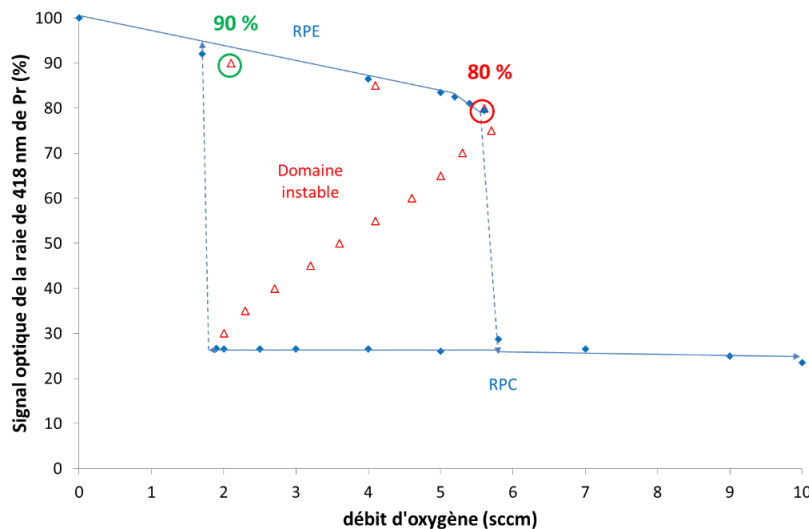


**Figure 85 : Evolution de la structure du dépôt de  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  après 3 cycles de mesures.**

Les résistances de polarisation obtenues sont du même ordre de grandeur mais plus élevées que celles obtenus au début des études de ce matériau par J. Dailly et al. (2010) qui sont de  $2 \Omega \cdot \text{cm}^2$  contre environ  $7 \Omega \cdot \text{cm}^2$  à  $700^\circ\text{C}$  [94] ainsi que les derniers résultats de la littérature pour ces matériaux. Ces résistances se rapprochent de celles du matériau LSCF dense [143].

### b. Dépôt de $\text{Pr}_2\text{NiO}_4$

La figure 86 montre la courbe d'hystérésis caractéristique de l'instabilité des paramètres électriques avec la cible métallique de praséodyme en atmosphère réactive argon-oxygène. Une longueur d'onde d'émission du praséodyme (418 nm) est utilisée par le système de régulation en boucle fermée pour mesurer l'intensité optique. Le régime de pulvérisation bascule du RPE vers le RPC pour un débit de 5,8 sccm d'oxygène introduit et à 1,8 sccm dans le sens RPC vers RPE. Le domaine instable est donc compris entre 1,8 et 5,8 sccm d'oxygène introduit.

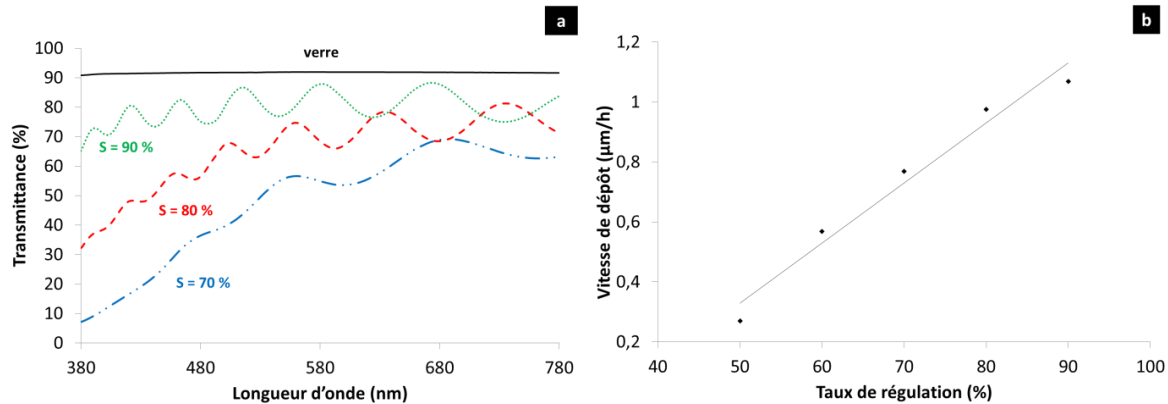


**Figure 86 : Mise en évidence du phénomène d'hystérésis lors de la pulvérisation d'une cible métallique de praséodyme en fonction du débit d'oxygène introduit. Evolution de l'intensité optique du plasma.**

#### 1) Détermination du point de consigne optimal

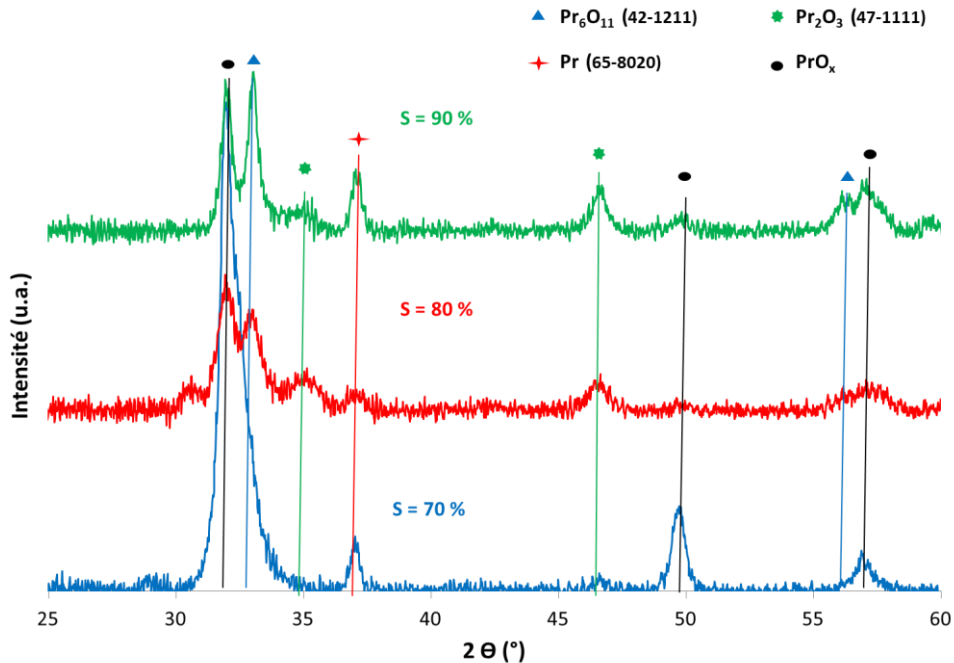
Aucun dépôt ne s'est révélé être transparent. De plus, les dépôts changent de teinte en augmentant le point de consigne de la régulation. L'analyse de la transmittance de ces échantillons permet de visualiser ce comportement (figure 87.a). Le dépôt réalisé à 90 % présente

un signal non-atténué quasi-transparent caractéristique d'un revêtement saturé en oxygène. Les autres taux de régulation produisent des signaux de plus en plus atténués en diminuant le taux de régulation.



**Figure 87 : Influence du taux de régulation sur la transmittance (a) et sur la vitesse de dépôt (b) de Pr-O.**

La figure 88 montre l'analyse par diffraction des rayons X des systèmes Pr-O pour différents types de régulation. Pour un point de consigne S de 70 %, la structure est biphasée avec la présence d'un pic métallique de Pr et d'une structure  $\text{PrO}_x$  qu'il n'a pas été possible d'indexer. La quantité d'oxyde  $\text{PrO}_x$  diminue dans un dépôt effectué à 80 % au profit des phases  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  cubique, qui est la phase la plus stable sous air, et  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  hexagonale. Pour  $S = 90 \%$ , la quantité de phase  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  augmente significativement ce qui pourrait expliquer la quasi-transparence du dépôt (figure 87.a) mais la phase Pr métallique est présente. Ainsi, les différentes pressions partielles d'oxygène permettent la formation de différents oxydes de praséodyme mais la quantité d'oxygène n'est pas suffisante pour oxyder tout le praséodyme. La courbe d'hystérésis confirme cette hypothèse (figure 86) puisque le taux de régulation de 90 % est situé dans le régime de pulvérisation élémentaire (RPE). La condition la plus favorable permettant l'oxydation optimale du praséodyme semble être présente pour un taux de régulation de 80 % avec une vitesse de dépôt d'environ  $1 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$  comme le montre la figure 87.b. De plus, il est important de noter que la vitesse de dépôt évolue de façon linéaire avec le taux régulation et dans tous les cas, du praséodyme métallique est présent mais en quantité trop importante pour le taux de régulation de 90 %.



**Figure 88 : Influence du taux de régulation sur la structure des dépôts de Pr-O.**

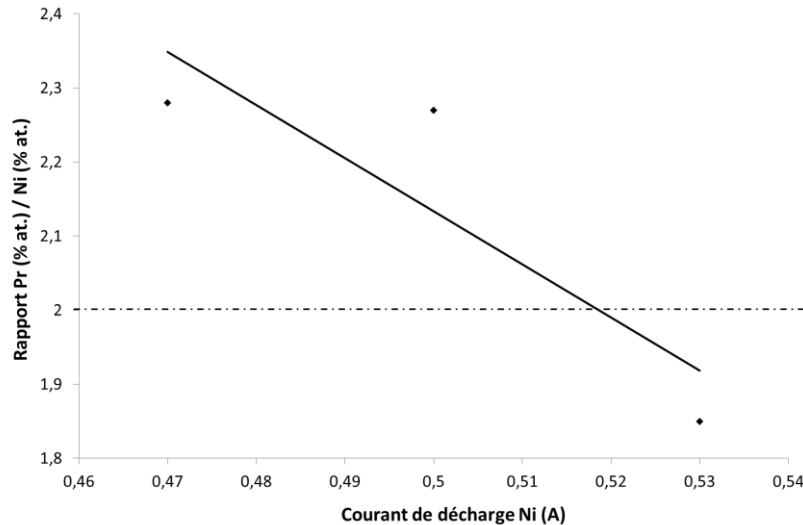
## 2) Elaboration des dépôts de Pr-Ni-O

Les paramètres expérimentaux de la synthèse des films de Pr-Ni-O sont listés dans le tableau 19. Le débit d'argon imposé est de 50 sccm assurant une pression proche de 0,45 Pa avec une intensité de 2,5 A appliquée sur la cible de Pr et une intensité comprise entre 0,47 et 0,53 A sur la cible de Ni.

**Tableau 19 : Paramètres expérimentaux de la synthèse de films de Pr-Ni-O.**

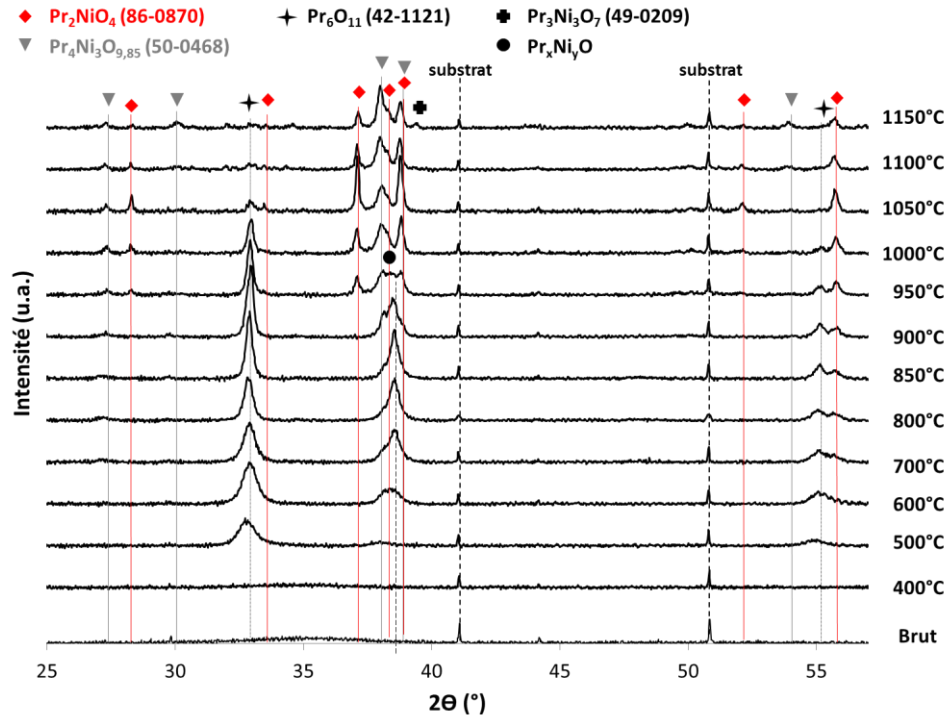
Paramètres	Valeurs
Pression totale (Pa)	0,46
Débit d'argon (sccm)	50
Point de consigne (%)	80
Débit d'oxygène (mL/min)	4,5 – 4,8
Durée du dépôt	2 h
Courant de décharge de La (A)	2,5
Fréquence (Hz) - t <sub>off</sub> (μs)	50 - 5
Courant de décharge de Ni (A)	0,47 – 0,53
Fréquence (Hz) - t <sub>off</sub> (μs)	50 - 5

La figure 89 présente le ratio métallique Pr/Ni en fonction de l'intensité appliquée sur la cible de Ni obtenu par EDS. La composition recherchée est atteinte pour une intensité dissipée sur la cible de Ni comprise entre 0,51 et 0,52 A environ.



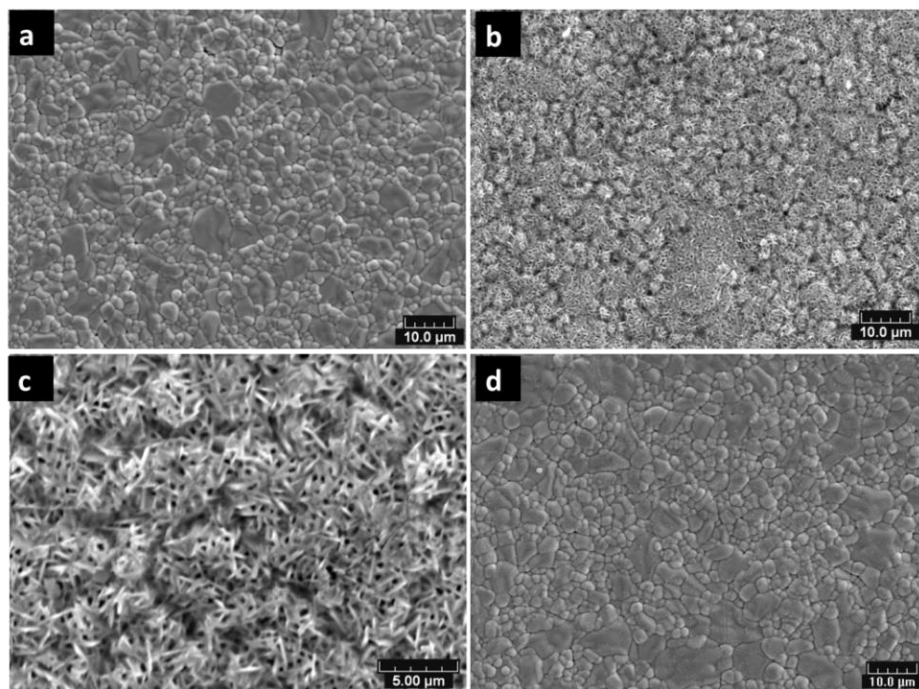
**Figure 89 : Evolution du rapport en éléments métalliques du dépôt mesurés par EDS en fonction du courant dissipé sur la cible de Ni.**

La figure 90 présente l'évolution de la cristallisation de l'échantillon ayant un rapport Pr/Ni proche de 2. Les dépôts bruts d'élaboration sont amorphes. Le film commence à cristalliser à 600°C avec l'apparition d'un système binaire composé des phases  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  et  $\text{Pr}_x\text{Ni}_y\text{O}$ . Cette phase n'a pas pu être identifiée mais les angles de diffraction obtenus sont intermédiaires entre  $\text{Pr}_2\text{NiO}_4$  et  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{9,85}$ . Pour des températures inférieures à 950°C, les phases  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  et  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{9,85}$  sont présentes. En effet, un phénomène similaire a été observé dans la littérature en dessous de 900°C [144-145]. Dans notre cas, la phase  $\text{Pr}_2\text{NiO}_4$  est visible à partir de 950°C. En augmentant la température jusqu'à 1050°C, il est possible de diminuer la proportion de phase  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ . Cependant, augmenter la température jusqu'à 1150°C implique une déstabilisation de la structure de type  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  en phase  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{9,85}$  et  $\text{Pr}_3\text{Ni}_3\text{O}_7$ .

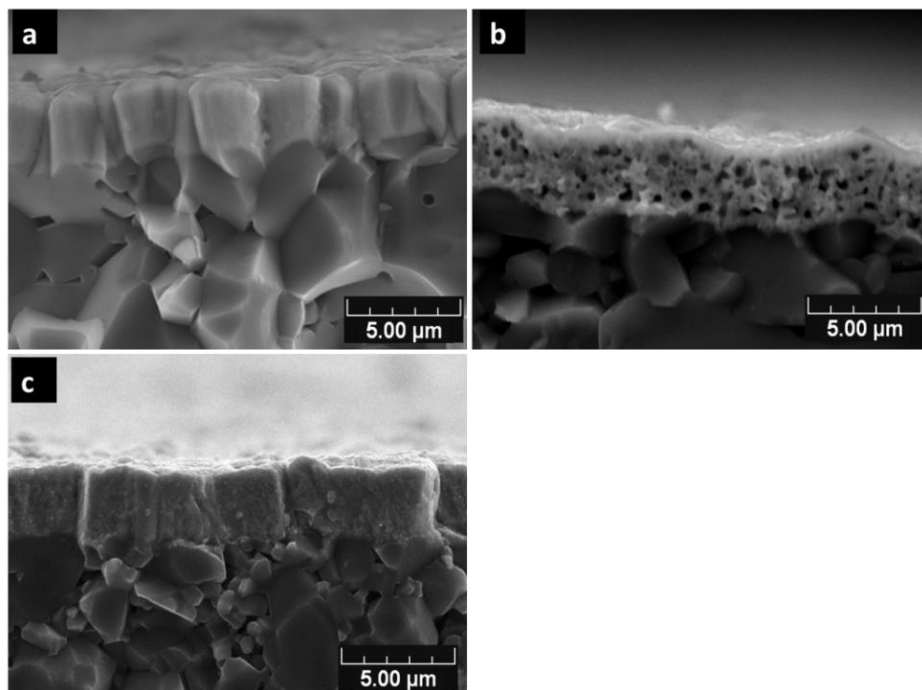


**Figure 90 : Evolution de la cristallisation d'un dépôt de Pr-Ni-O pour un rapport Pr/Ni proche de 2 par DRX.**

Les caractéristiques morphologiques des dépôts déterminées par observation MEB sont présentées en vue de surface (figure 91) et en faciès de rupture (figure 92) après différents traitements thermiques. Les dépôts bruts d'élaboration sont couvrant et adhérents (figure 93.a et figure 92.a) avec un aspect légèrement colonnaire. L'épaisseur des films est de 2,2  $\mu\text{m}$  confirmé par profilométrie 3D avec un capteur inductif. Les films recuits à 1050°C sont poreux en surface mais aussi en épaisseur (figure 92.b) avec la présence de grains en forme d'aiguilles à leur surface (figure 92.b et c).



**Figure 91 : Vue en surface des échantillons déposés sur substrat d'alumine brut d'élaboration (a), recuit sous air pendant 2 h à 1050°C (b, c) et à 950°C (d).**



**Figure 92 : Observation du faciès de rupture des échantillons déposés sur substrat d'alumine brut d'élaboration (a), recuit sous air pendant 2 h à 1050°C (b) et à 950°C (c).**



Chapitre 4 : Optimisation des paramètres de dépôt pour les différentes couches du côté cathodique de la pile

Des mesures EDS ont été réalisées sur les dépôts bruts d'élaboration et recuits à une température de 950°C afin d'expliquer la présence de ces porosités. Ces mesures sont présentées dans le tableau 20. Ainsi, la composition des dépôts évolue lors du traitement thermique à très haute température. En effet, la quantité de praséodyme diminue pour le traitement à 1050°C alors qu'elle est à peu près constante après celui à 950°C comparativement au dépôt brut d'élaboration. Ainsi, cette perte de Pr pourrait expliquer la porosité observée sur les micrographies. Cette hypothèse peut être confirmée puisque les dépôts recuits à 950°C pendant 2 h sont toujours denses (figure 91.d et 92.c).

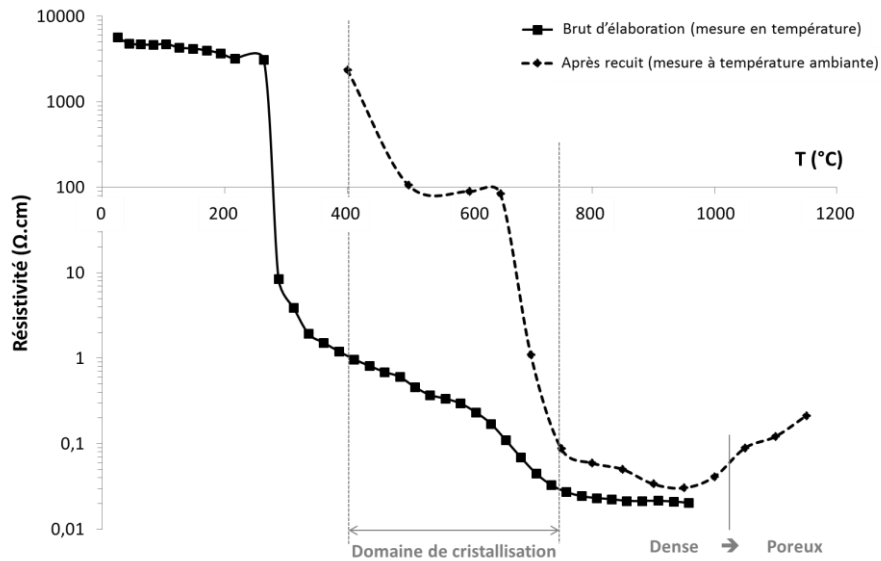
**Tableau 20 : Evolution de la composition des dépôts présentant un rapport Pr/Ni proche de 2 en fonction des traitements thermiques.**

revêtement	Pr (% at.) Ref : PrF <sub>3</sub> - K $\alpha$ <sub>1</sub> LaB <sub>6</sub> -L $\alpha$ <sub>1</sub>	Ni (% at.) Ref : Ni- K $\alpha$ <sub>1</sub>	Pr/Ni
Pr <sub>2</sub> NiO <sub>4</sub> (brut)	69,63 ± 0,22	30,37 ± 0,18	2,29 ± 0,02
Pr <sub>2</sub> NiO <sub>4</sub> (1323 K – 2h)	67,51 ± 0,71	32,49 ± 0,75	2,07 ± 0,07
Pr <sub>2</sub> NiO <sub>4</sub> (1223 K – 2h)	69,45 ± 0,31	30,55 ± 0,32	2,27 ± 0,03

### 3) Caractérisations électriques

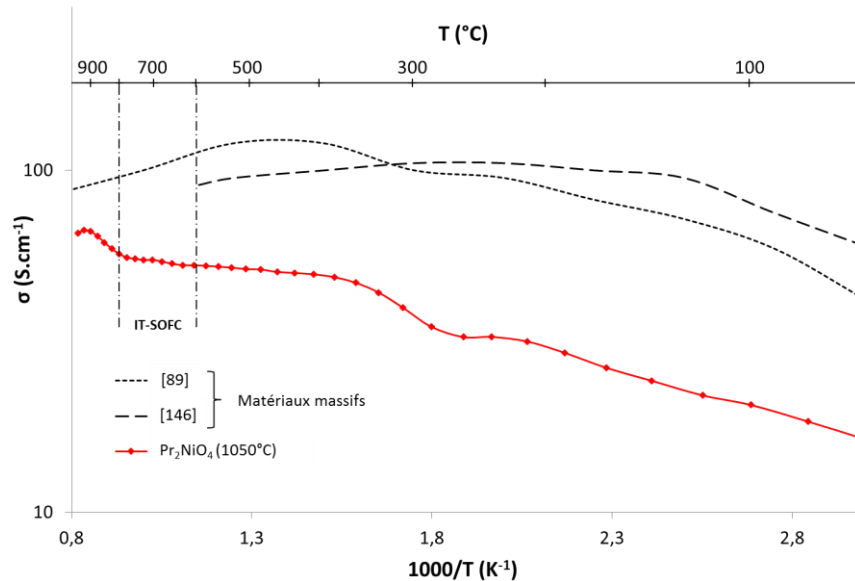
Des mesures de résistance électrique ont été effectuées par la méthode des 4 pointes sur les échantillons présentant un rapport métallique proche de 2 (figure 93). Cette figure montre les mesures en température (en traits pleins) mais aussi au fur et à mesure de la cristallisation à température ambiante (en pointillés) après recuits à différentes températures. Les chutes de résistance et donc de résistivité observées sont dues à des modifications structurales et microstructurales des revêtements. En accord avec les spectres DRX présentés en figure 78, les dépôts amorphes sont très résistifs et la cristallisation des dépôts permet d'augmenter leur conductivité en fonction des phases obtenues. Néanmoins, les recuits successifs réalisés à différentes températures prouvent que la cristallisation ne commence pas avant 400°C. Ainsi, la chute de résistivité la plus importante n'est pas due à la cristallisation mais probablement à la modification microstructurale induite par le chauffage de l'échantillon. Le dispositif de mesure de résistivité présent au laboratoire ne permet pas d'effectuer de mesures au-dessus de 1000°C. Ainsi, les mesures ont été effectuées sur les dépôts recuits dont la résistivité a été mesurée à température ambiante. Sur cette courbe, la résistivité augmente partir d'échantillons recuits à 1000°C au préalable où le dépôt devient poreux. Les valeurs de résistivité sont du même ordre de

grandeur sur les échantillons bruts d'élaboration lors du test et cristallisés mais mesurés à température ambiante. De plus, l'analyse de la résistivité à la température ambiante pour des films cristallisés en fonction de la composition des échantillons montre comme dans le cas de La-Ni-O que la conductivité évolue de façon inverse avec la teneur de Ni dans le revêtement. Cette dernière vaut respectivement 31, 10,7 et 1,7 S.cm pour des rapports en éléments métalliques respectivement de 1,6, 2,1 et 2,8.



**Figure 93 : Résistivité mesurée par la méthode des 4 pointes des dépôts de composition permettant la structure  $\text{Pr}_2\text{NiO}_4$  en température (en traits pleins) et à température ambiante après des recuits successifs ex-situ (en pointillés).**

L'évolution de la conductivité avec la température de l'échantillon présentant un rapport métallique proche de 2, recuit pendant 2 h à 1050°C est tracé figure 94 en fonction des échantillons de la littérature. La conductivité de l'échantillon augmente avec la température. Cependant, le comportement des matériaux massifs est différent puisque leur conductivité chute lorsqu'ils perdent de l'oxygène [89, 94] de manière identique à ce qui a été observé pour les dépôts de  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ . Les mêmes hypothèses sont ainsi émises pour expliquer cette différence de comportement. La conductivité de ces films est d'environ 50–60 S.cm ce qui est du même ordre de grandeur mais plus faible que celle des matériaux massifs dans les conditions de fonctionnement des piles IT-SOFC. La forte porosité des dépôts est un frein à la conductivité électrique des dépôts mais elle peut grandement améliorer la résistance de polarisation de la pile.



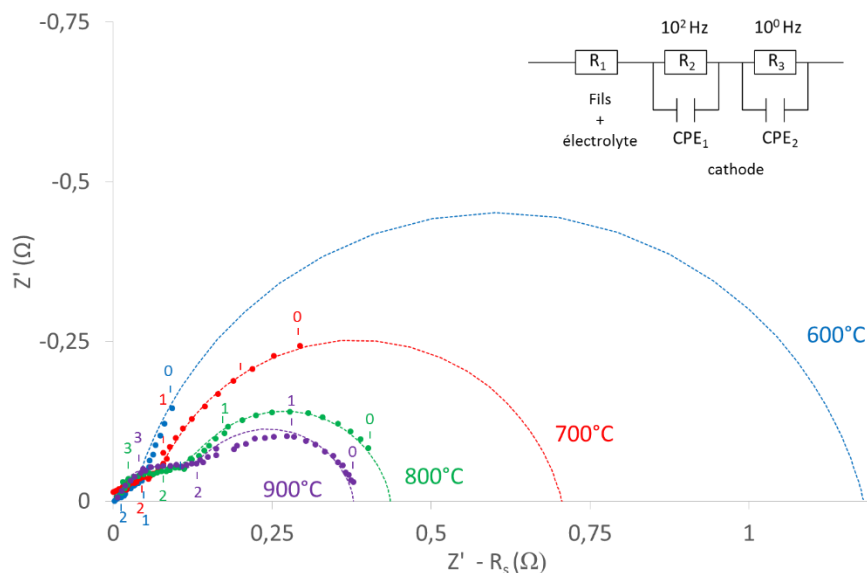
**Figure 94 : Comparaison de la conductivité électrique d'un dépôt cristallisé à 1050°C pendant 2 h avec deux échantillons de la littérature.**

#### 4) Caractérisations électrochimiques

La figure 95 illustre le comportement de la cathode de nickelate de praséodyme en fonction de la température. Les résistances diminuent avec la température. Le comportement de ce matériau peut être modélisé par une résistance (réponse de l'électrolyte  $R_1$ ) et 2 circuits R//CPE en série. Dans la littérature, l'analyse par spectroscopie d'impédance a identifié deux phénomènes différents : Un à haute fréquence relié à des résistances de transfert de charge à l'interface avec l'électrolyte et un autre à basse fréquence lié aux résistances de dissociation et de diffusion à la surface de la cathode [146].

La figure 96 illustre le comportement de la cathode de nickelate de praséodyme en fonction de la température. La résistance série est soustraite aux valeurs de résistance afin de comparer les courbes entre elles. Les résistances diminuent avec la température. Le comportement de ce matériau peut être modélisé par une résistance (réponse de l'électrolyte  $R_1$ ) et 2 circuits R//CPE en série. Dans la littérature, l'analyse par spectroscopie d'impédance a identifié deux phénomènes différents. Un à haute fréquence relatif à des résistances de transfert de charge à l'interface avec l'électrolyte et un autre à basse fréquence lié aux résistances de dissociation et de diffusion à la surface de la cathode [146-147].

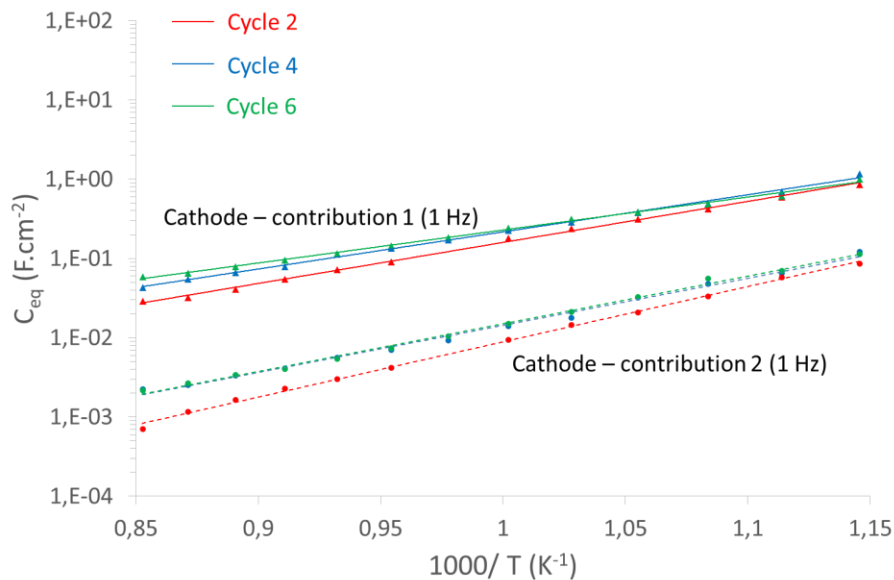
Ainsi, le premier arc serait dû à des phénomènes de transfert de charge entre la cathode et l'électrolyte et le deuxième, beaucoup plus imposant proviendrait des phénomènes d'adsorption et de diffusion de l'oxygène. Cette analyse impliquerait ainsi que le phénomène d'échange de surface de l'oxygène serait le phénomène limitant malgré l'architecture poreuse de ce matériau obtenue lors de la cristallisation à haute température (cf. figure 92). Les diagrammes d'impédance se rapprochent ainsi de ceux observés lors de l'analyse de cathodes de LSCF denses. Néanmoins, la résistance du second arc de cercle est beaucoup moins importante en comparant ces valeurs avec celles de littérature. Les fréquences de relaxation observées sont aussi équivalentes à celles du matériau LSCF dense d'une épaisseur de 1  $\mu\text{m}$  [143]. Dans la littérature, les diagrammes de Nyquist d'une demi-cellule  $\text{Pr}_2\text{NiO}_4/\text{YSZ}/\text{Pr}_2\text{NiO}_4$  réalisée par sérigraphie présentent une morphologie et des fréquences de relaxation équivalentes à celles de notre étude, seulement le deuxième arc de cercle n'est pas du même ordre de grandeur et la résistance finale de notre échantillon est beaucoup plus faible [146-147].



**Figure 95 : Evolution du comportement électrochimique de la cathode  $\text{Pr}_2\text{NiO}_4$  en fonction de la température pour une amplitude de 0,1 V.**

Le diagramme de Schouler permet d'identifier ces différentes contributions comme étant dues à la cathode et non à l'électrolyte (cf. figure 96). Les capacités équivalentes proches de  $10^{-3}$  et  $10^{-1}$   $\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$  sont synonymes de phénomènes d'électrode et sont proches de celles déterminées par P. Philippeau et al. [148]. Le changement de pente de ces courbes semble indiquer une modification

du signal donc de la microstructure, composition et de la structure de la cathode ou de son interface avec l'électrolyte.

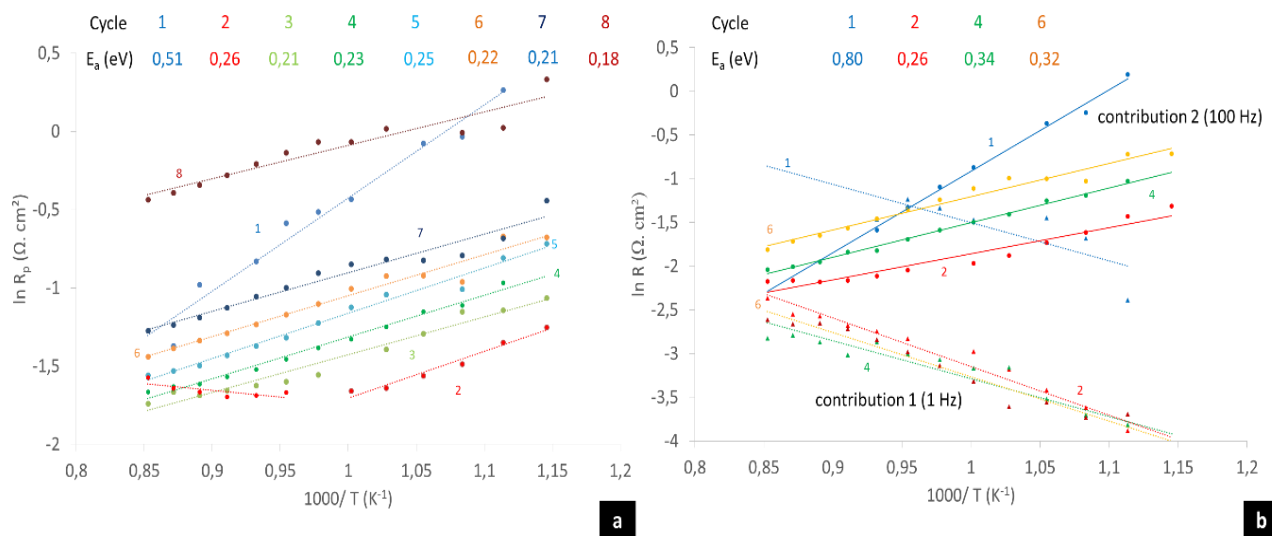


**Figure 96 : Diagramme de Schouler du matériau  $Pr_2NiO_4$ .**

Les mesures présentées ont été réalisées durant 8 cycles de mesures afin de visualiser l'évolution du matériau. Le diagramme d'Arrhenius de ces contributions est ainsi tracé figure 97. La résistance de polarisation de la couche est analysée (figure 97.a.) puis les différentes contributions sont comparées afin d'expliquer l'évolution de la courbe (figure 97.b). Plusieurs phénomènes sont à noter dans ces différentes courbes. Premièrement, une augmentation de la résistance de polarisation a été détectée au fur et à mesure des cycles. Ainsi, à partir du deuxième cycle de mesure, la résistance augmente significativement à partir de  $700^\circ C$ . Cette augmentation traduit des changements structuraux, microstructuraux et/ou chimiques. Deuxièmement, la pente des courbes donc l'énergie d'activation évolue aussi. Afin de comprendre ces changements, la résistance des différentes contributions a été analysée séparément. Les résultats sont présentés figure 97.b. Concernant le phénomène 1 apparaissant à moyenne fréquence (100 Hz) et caractéristique de l'interface électrode-électrolyte, la résistance augmente avec la température impliquant la détérioration de l'interface. La résistance reste constante au fur et à mesure des cycles de montée et descente en température. Ce phénomène disparaît donc à plus faible température. Ceci n'a pas pu être caractérisé puisque les outils à disposition dans cette étude ne permettent pas d'analyser précisément les interfaces. Le phénomène 2, quant à lui, agit de

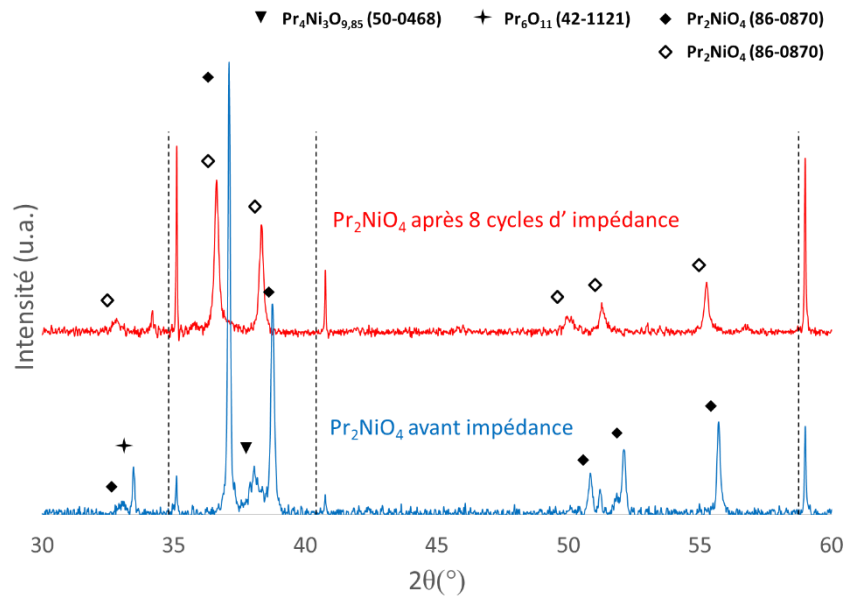
Chapitre 4 : Optimisation des paramètres de dépôt pour les différentes couches du côté cathodique de la pile

manière normale en fonction de la température et l'énergie d'activation du phénomène est grandement améliorée. Seulement, la résistance augmente ensuite. Ainsi, la détérioration de ce phénomène provoque une augmentation de la résistance de polarisation au fur et à mesure des cycles. Chaque cycle est constitué d'une montée et d'une descente en température avec une rampe de 2 degrés par minute. Ce phénomène semble apparaître lors de la diminution de la température. Il faudrait ainsi réaliser des mesures en descendant en température et suivre la structure in-situ pour comprendre ce phénomène. Il ne s'agit probablement pas de la décomposition du matériau apparaissant à des températures de 850 – 900°C puisque ceci n'est pas visible sur les courbes de résistance.



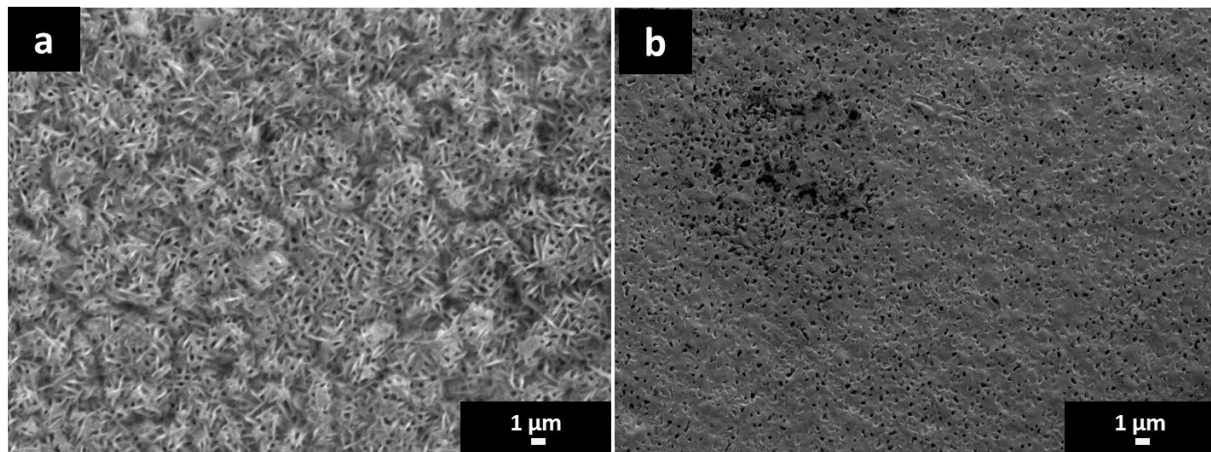
**Figure 97 : Diagrammes d'Arrhénius du matériau Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>. Evolution de la résistance de polarisation (a) et de la résistance des différents phénomènes observés en fonction de la température et du nombre de cycles de mesure.**

La morphologie, la composition et la structure de cette couche ont donc été analysées avant et après ces 8 cycles de mesures. La structure de ces échantillons est présentée en figure 98. Les pics du substrat sont beaucoup plus intenses après le test et les pics sont légèrement décalés vers les plus petits angles de manière homogène impliquant un changement structural. La phase déterminée est identique mais le paramètre de maille est plus important ce qui peut être caractéristique d'une phase plus riche en oxygène.



**Figure 98 : Evolution de la structure du dépôt de Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> après 8 cycles de mesures.**

La microstructure des échantillons réalisée en surface est présentée figure 99. Elle permet de rendre compte d'un changement de morphologie du dépôt. La microstructure dendritique (figure 99.a) a totalement disparu au profit d'une surface plus lisse (figure 99.b).



**Figure 99 : Evolution de la microstructure du dépôt de Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> après 8 cycles de mesures.**

Le phénomène détecté à moyenne fréquence étant nettement moins résistant que celui à basse fréquence, l'énergie d'activation de l'électrode reste positive mais il n'est pas raisonnable de comparer celle-ci avec les valeurs de la littérature. Néanmoins, les résistances de polarisation sont comparables. Dans la gamme de température d'une pile à combustible IT-SOFC (600-800°C), la

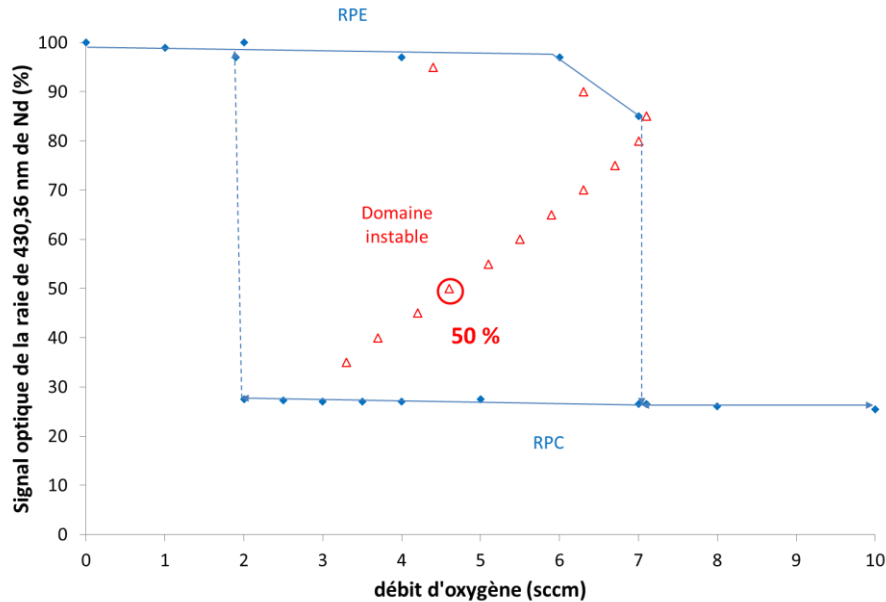
Chapitre 4 : Optimisation des paramètres de dépôt pour les différentes couches du côté cathodique de la pile

résistance de polarisation calculée à partir de la surface active ( $1 \text{ cm}^2$ ) est de  $0,2$  à  $0,4 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$  dans le meilleur des cas et de  $0,8$  à  $1,4 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$  après 8 cycles de montée et descente en température. P. Philippeau et al., dans de récentes études (2013) ont mesuré une résistance de polarisation de  $0,45 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$  à  $700^\circ\text{C}$  mais à la surface d'un électrolyte en GDC. Les résultats obtenus dans cette étude sont donc du même ordre de grandeur que la littérature. Le matériau  $\text{Pr}_2\text{NiO}_4$  déposé par PVD est donc un matériau prometteur pour une utilisation en tant que cathode de pile à combustible sur anode support mais son utilisation en présence d'un support métallique poreux n'est pas recommandée.

c. Dépôt de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$

Des dépôts de  $2 \text{ } \mu\text{m}$  ont été réalisés pour un débit d'argon de  $50 \text{ sccm}$  correspondant à une pression de  $0,4 \text{ Pa}$  environ. La figure 100 montre la courbe d'hystérésis caractéristique de l'instabilité des paramètres électriques de la cible de néodyme. Une longueur d'onde de  $430,36 \text{ nm}$  caractéristique de l'émission du néodyme est utilisée par le système de régulation en boucle fermée. Le basculement du RPE vers le RPC se produit à  $7,1 \text{ sccm}$  d'oxygène introduit et le retour dans le RPE depuis le RPC intervient pour un débit d'oxygène de  $1,9 \text{ sccm}$ .

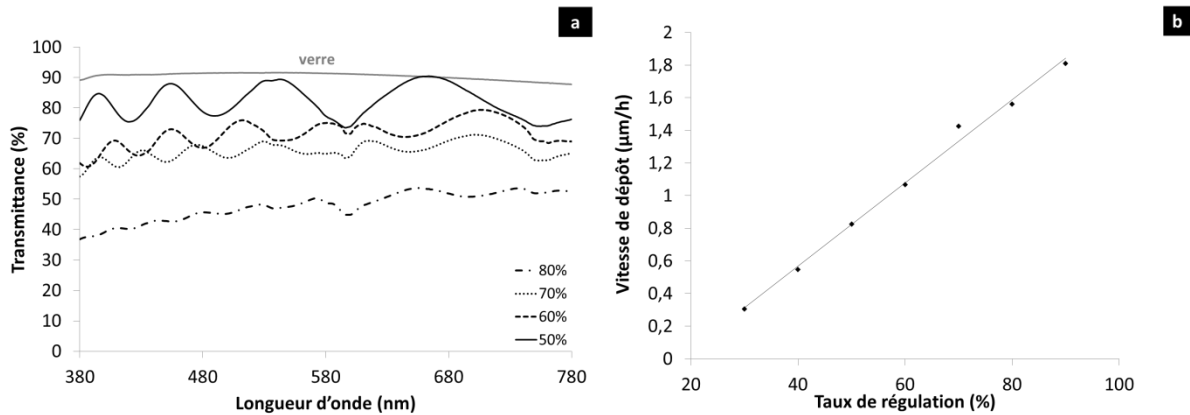




**Figure 100 : Evolution de l'intensité optique de la raie d'émission optique 430,36 nm lors de l'alimentation d'une cible métallique en Nd an fonction du débit d'oxygène.**

### 1) Détermination du point de consigne optimal

Les mesures de transmission optique des dépôts permettent de mettre en évidence que la transparence augmente quand le taux de régulation diminue (figure 101.a). De plus, il apparaît deux absorptions aux longueurs d'onde de 540 et 580 nm certainement liées au caractère photoluminescent du système Nd-O d'où son emploi dans les Diodes Electro-Luminescentes. Ce point n'a pas été approfondi dans le cadre de ce travail. La figure 101.a. montre donc que le signal optique n'est pas atténué pour un taux de régulation  $S = 50 \%$ . L'évolution linéaire de la vitesse de dépôt en fonction du taux de régulation traduit que la quantité d'oxygène est suffisante et qu'il n'y a pas d'évaporation de la cible (figure 101.b). Une vitesse de dépôt de  $0,85 \mu\text{m/h}$  est atteinte pour une consigne  $S$  égale à  $50 \%$  alors que celle-ci est de  $1 \mu\text{m/h}$  pour  $S = 60 \%$ .



**Figure 101 : Influence du taux de régulation sur la transmittance (a) et sur la vitesse de dépôt (b) de Nd-O.**

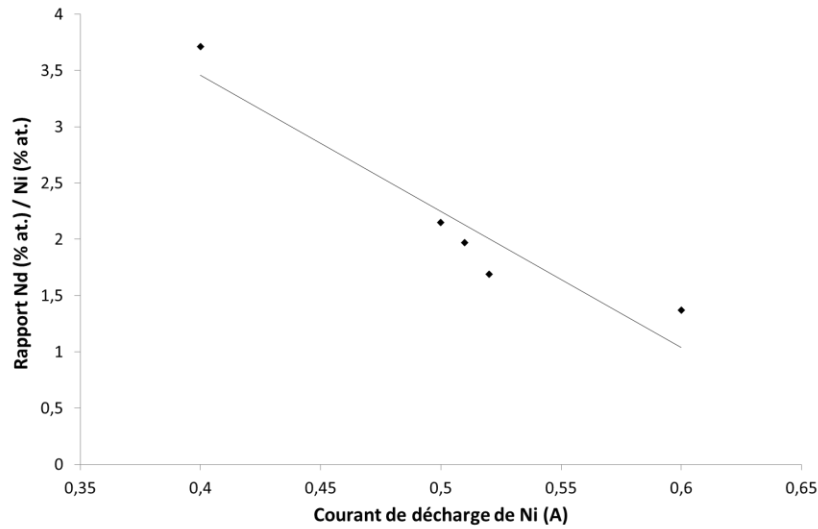
## 2) Elaboration des dépôts de Nd-Ni-O

Les paramètres expérimentaux de la synthèse des films de Nd-Ni-O sont listés dans le tableau 21. Les films sont effectués à une pression proche de 0,45 Pa avec une intensité de 2,5 A appliquée sur la cible de Nd. L'intensité sur la cible est ajustée afin d'obtenir la composition souhaitée à Nd<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>.

La figure 102 représente l'évolution du ratio en éléments métalliques Nd/Ni en fonction de l'intensité appliquée sur la cible de Ni en vue d'obtenir un rapport de 2 pour la composition recherchée. La composition souhaitée est atteinte pour 0,51 A environ. L'évolution linéaire de cette courbe montre que le débit d'oxygène est suffisant pour déposer de l'oxyde de néodyme.

**Tableau 21 : Paramètres expérimentaux de la synthèse de films de Pr-Ni-O.**

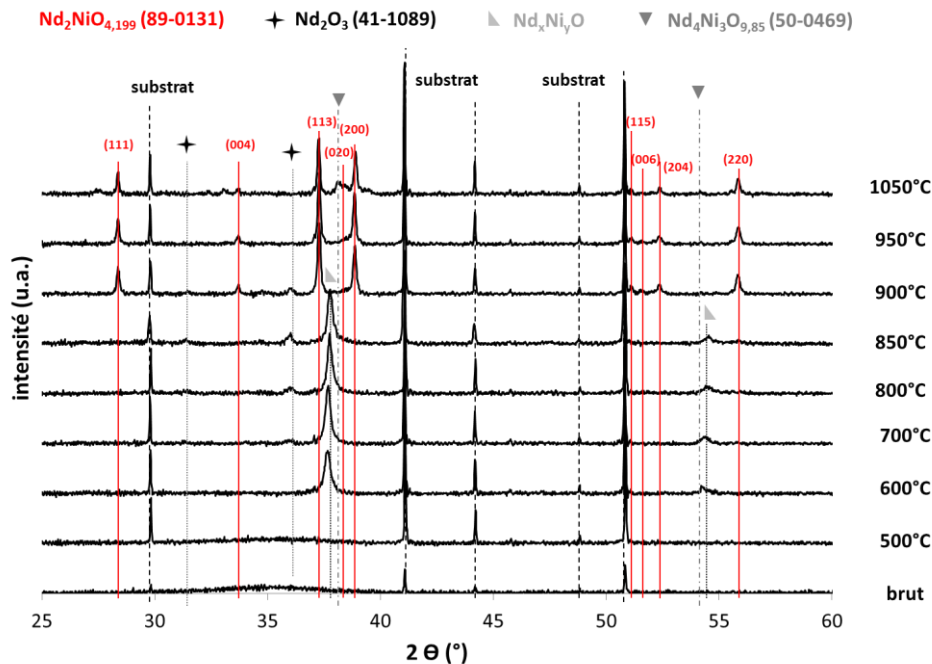
Paramètres	Valeurs
Pression totale (Pa)	0,43 – 0,46
Débit d'argon (sccm)	50
Point de consigne (%)	50
Débit d'oxygène (sccm)	4,5 – 5,2
Durée du dépôt	2 h 30
Courant de décharge de La (A)	2,5
Fréquence (Hz) - t <sub>off</sub> (µs)	50 - 5
Courant de décharge de Ni (A)	0,4 – 0,6
Fréquence (Hz) - t <sub>off</sub> (µs)	50 - 5



**Figure 102 : Evolution du rapport en éléments métalliques Nd/Ni du dépôt mesurés par EDS en fonction du courant dissipé sur la cible de Ni.**

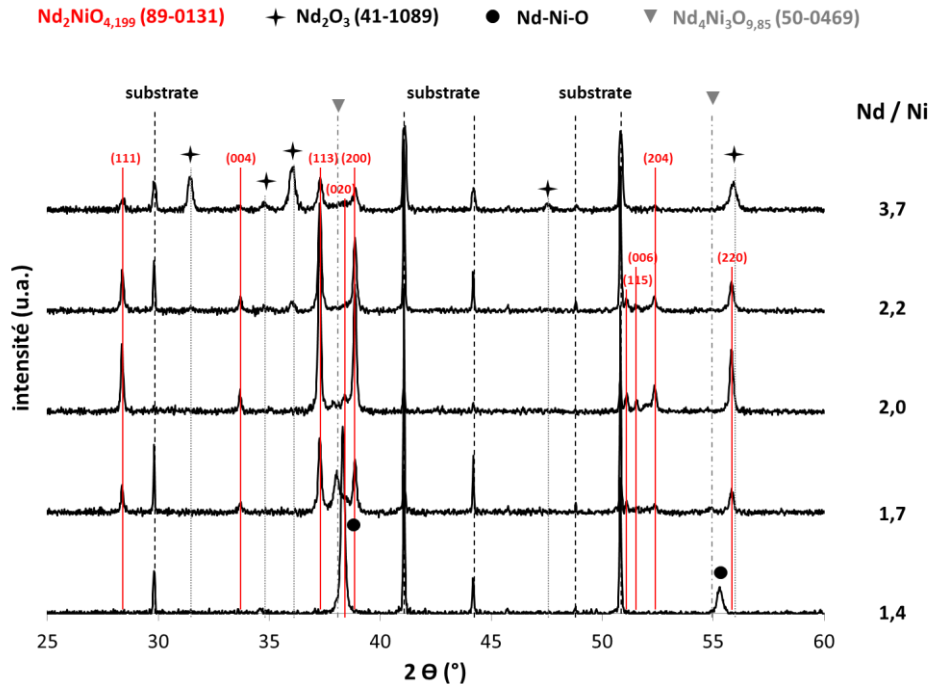
La figure 103 montre l'évolution de la cristallisation du dépôt présentant un rapport métallique proche de 2 (i.e. Nd/Ni = 2,2) après des recuits à différentes températures. Le dépôt brut d'élaboration est amorphe quelle que soit la composition. Le dépôt commence à cristalliser pour une température de 600°C révélant la phase  $Nd_xNi_yO$ . D'après les bases de données, cette phase présente des angles de diffraction proches des phases  $Nd_2NiO_4$  et  $Nd_4Ni_3O_{9,85}$  quadratiques à faces centrées. Cette phase peut ainsi être une solution solide intermédiaire à ces deux phases et elle est observée jusqu'à une température de 850°C. Les pics de diffractions de cette phase se décalent de plus en plus vers les grands angles au fur et à mesure de l'augmentation de la température et cela s'accompagne aussi de l'apparition de l'oxyde de néodyme ( $Nd_2O_3$ ). A 900°C, la structure  $Nd_2NiO_4$  souhaitée apparaît majoritairement mais  $Nd_2O_3$  reste présent. A 950°C, la phase isolante  $Nd_2O_3$  disparaît totalement au profit de la seule phase  $Nd_2NiO_4$ . La structure recherchée reste stable jusqu'à une température inférieure à 1050°C, au-delà la phase perovskite  $Nd_4Ni_3O_{9,85}$  apparaît avec la phase  $K_2NiF_4$  qui reste majoritaire. La température optimale d'obtention de la phase  $Nd_2NiO_4$  est donc de 950°C mais la structure observée après un recuit à 900°C est très similaire car il y a une faible proportion de phase isolante additionnelle. Cet échantillon présentant un rapport métallique Nd/Ni égal à 2,2, l'élément Nd est en léger excès et a tendance à facilement former la phase oxyde  $Nd_2O_3$  comme il a été observé pour les dépôts

La-Ni-O. Avec une proportion de néodyme légèrement plus faible ( $Nd/Ni = 2$ ), la phase isolante disparaît (figure 104). Le traitement thermique optimal pour permettre la cristallisation d'une phase  $Nd_2NiO_4$  pure est de  $900^\circ C$  pendant 2 h.



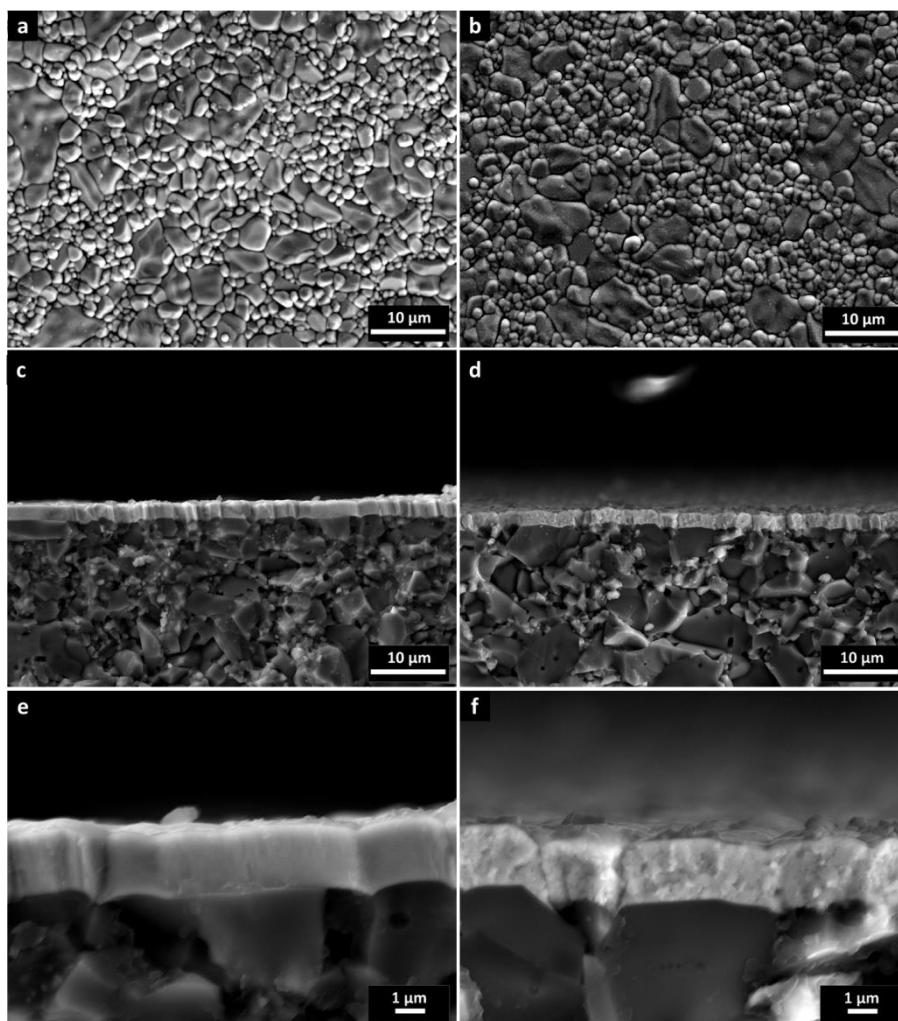
**Figure 103 : Evolution de la cristallisation d'un dépôt de Nd-Ni-O pour un rapport Nd/Ni proche de 2 par DRX.**

La figure 104 présente les diffractogrammes des échantillons recuits à  $900^\circ C$  après dépôt à différents courants de décharge impliquant différents rapports  $Nd/Ni$  métalliques. La structure cristalline des revêtements de Nd-Ni-O évolue avec la proportion de nickel. Lorsque la quantité de nickel est importante ( $Nd/Ni$  inférieur à 1,4), les revêtements cristallisent sous une structure Nd-Ni-O qui n'a pas été identifiée avec les données en présence. Cette phase est intermédiaire entre la phase  $NdNiO_3$  cubique et la phase  $Nd_4Ni_3O_{9,85}$  quadratique. En diminuant le taux de nickel (rapport  $Nd/Ni$  compris entre 1,7 et 2), un mélange de phases  $Nd_4Ni_3O_{9,85}$  and  $Nd_2NiO_4$  a été identifié. La phase  $Nd_2NiO_4$  est la seule phase identifiée pour un rapport métallique de 2. Pour un ratio supérieur à 2, la phase  $Nd_2O_3$  cristallise avec la phase  $Nd_2NiO_4$ . La proportion de phase  $Nd_2O_3$  croît ainsi au détriment de la phase  $Nd_2NiO_4$  qui est néanmoins toujours présente même lorsque la proportion de néodyme est très importante (i. e.  $Nd/Ni = 3,7$ ).



**Figure 104 : Evolution de la structure des dépôts de Nd-Ni-O en fonction du rapport Nd/Ni après un recuit à 900°C pendant 2 h.**

Les caractéristiques morphologiques des dépôts déterminées par l'observation MEB sont présentées en vue de dessus (figure 105.a et b) et en faciès de rupture (figure 105.c, d, e, f). Les dépôts sont couvrants, adhérents avec une morphologie similaire à une pastille d'alumine (figure 105.a et b). Les dépôts bruts d'élaboration sont légèrement colonnaires (figure 105 c, e). Après le recuit, les dépôts ont perdu leur aspect colonnaire au profit d'une morphologie davantage granulaire plus dense. L'épaisseur des dépôts est identique avant et après le recuit de cristallisation (i.e. 2,0  $\mu\text{m}$ ). Contrairement aux dépôts de La-Ni-O recuits dans les mêmes conditions, aucune fissure n'est observée traduisant la bonne tenue de ces dépôts lors du recuit. Des mesures EDS ont permis de confirmer que la composition des dépôts bruts d'élaboration ( $\text{Nd/Ni} = 1,98 \pm 0,04$ ) et recuits ( $2,00 \pm 0,05$ ) étaient identiques.



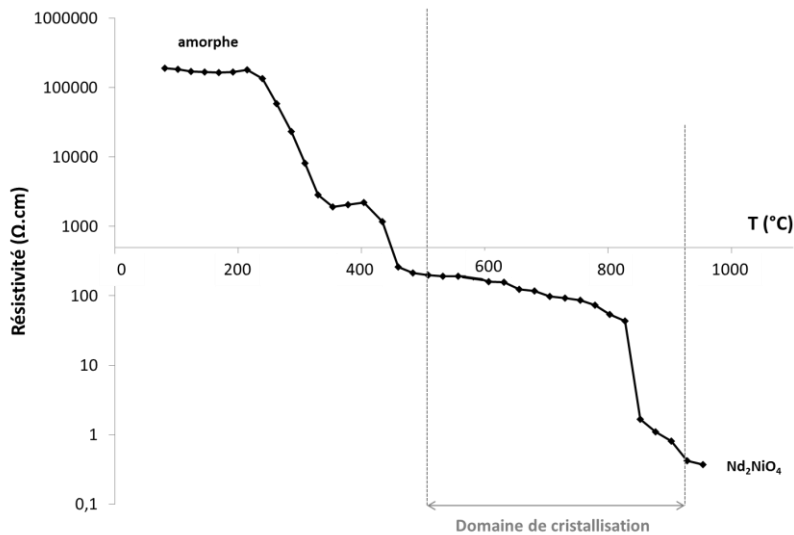
**Figure 105 : Observation des dépôts effectués sur substrat d'alumine brut d'élaboration en surface (a) et du faciès de rupture (c, e), puis recuit sous air pendant 2 h à 1173 K en surface (b) et en coupe (d, f).**

### 3) Caractérisations électriques

Des mesures de résistance électrique ont été effectuées par la méthode des 4 pointes sur les échantillons amorphes présentant un rapport métallique proche de 2 (figure 106). Les chutes de la résistance observées sont dues à des modifications structurales et microstructurales. En accord avec les diagrammes de DRX présentés figure 103, les dépôts amorphes sont très résistifs et la cristallisation des dépôts permet d'augmenter leur conductivité en fonction des phases obtenues. De la même manière qu'avec les échantillons Pr-Ni-O et La-Ni-O, la chute de résistivité la plus importante a été observée avant le début de la cristallisation de l'échantillon qui a lieu à partir de

Chapitre 4 : Optimisation des paramètres de dépôt pour les différentes couches du côté cathodique de la pile

600°C (figure 108). Celle-ci serait donc due à des modifications microstructurales de l'échantillon ou simplement à la température de mesure. D'une manière similaire aux dépôts de Ln-Ni-O, la conductivité électrique des dépôts Nd-Ni-O dépend de la proportion de nickel dans le dépôt de manière exponentielle (tableau 22) mais pas forcément des phases en présence.



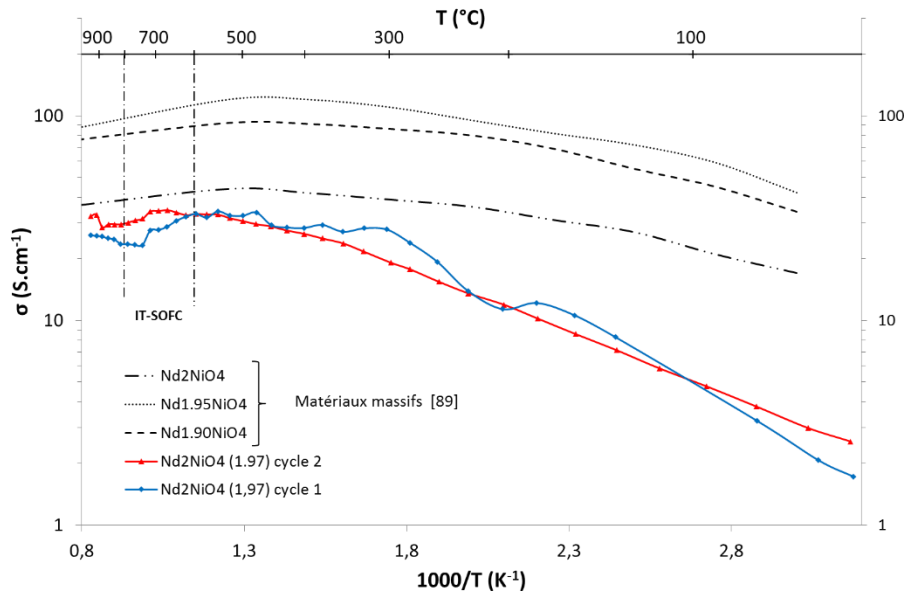
**Figure 676 : Résistivité mesurée par la méthode des 4 pointes des dépôts permettant la structure Nd<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>.**

**Tableau 22 : Evolution de la conductivité des dépôts en fonction du rapport Pr/Ni à température ambiante.**

Rapport Nd/Ni (après recuit à 900°C pendant 2h)	Conductivité à température ambiante des échantillons cristallisés (S.cm)
1,37 ± 0,02	25,9
1,69 ± 0,02	5,4
1,97 ± 0,06	0,9
2,15 ± 0,06	0,4
3,67 ± 0,08	0,06

L'évolution de la conductivité avec la température de l'échantillon présentant un rapport métallique proche de 2 recuit pendant 2 h à 900°C est tracée figure 107 relativement aux résultats de la littérature. La conductivité de l'échantillon augmente avec la température. Cependant, le comportement des matériaux massifs est différent puisque leur conductivité chute lorsqu'ils perdent de l'oxygène [89] de manière identique à ce qui a été observé pour les dépôts de Ln<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>. Les mêmes hypothèses sont ainsi émises pour expliquer cette différence de

comportement. La conductivité de ces films est du même ordre de grandeur mais légèrement plus faible que celle des matériaux massifs  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  dans les conditions de fonctionnement des piles IT-SOFC (environ 30 S.cm). Les conductivités sont similaires après plusieurs cycles de mesures. Des analyses DRX ont montré qu'il n'y avait pas non plus de différence de structure avant et après les tests électriques. Ceci montre la stabilité de la microstructure en surface de l'échantillon ainsi que de sa structure.



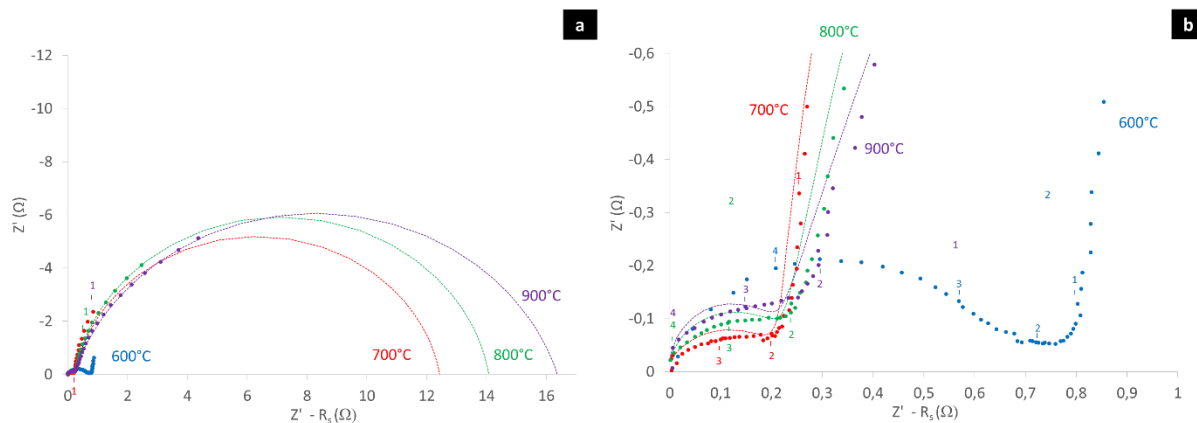
**Figure 107 : Evolution de la conductivité électrique des dépôts cristallisés à 900°C sous 60 sccm O<sub>2</sub> avec un rapport Nd/Ni proche de 2 sur plusieurs cycles de montée en température.**

#### 4) Caractérisations électrochimiques

La figure 108 illustre le comportement de la cathode de nickelate de néodyme en fonction de la température. Les résistances augmentent avec la température. Ce comportement n'est pas normal et implique des énergies d'activation négatives. Le diagramme d'impédance effectué à une température de 600°C n'a pas pu être simulé puisque la pente de la seconde contribution est trop importante. Le comportement de ce matériau peut être modélisé par une résistance (réponse de l'électrolyte  $R_1$ ) et 2 circuits R//CPE en série. Un phénomène à moyenne fréquence et un autre à basse fréquence sont détectés. F. Mauvy et al. ont analysé l'impédance d'une pastille d'YSZ avec  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  déposé par sérigraphie en configuration « sandwich ». Un circuit R//C a été utilisé pour modéliser le comportement de cette électrode. Ce phénomène a lieu à partir de 100 Hz environ

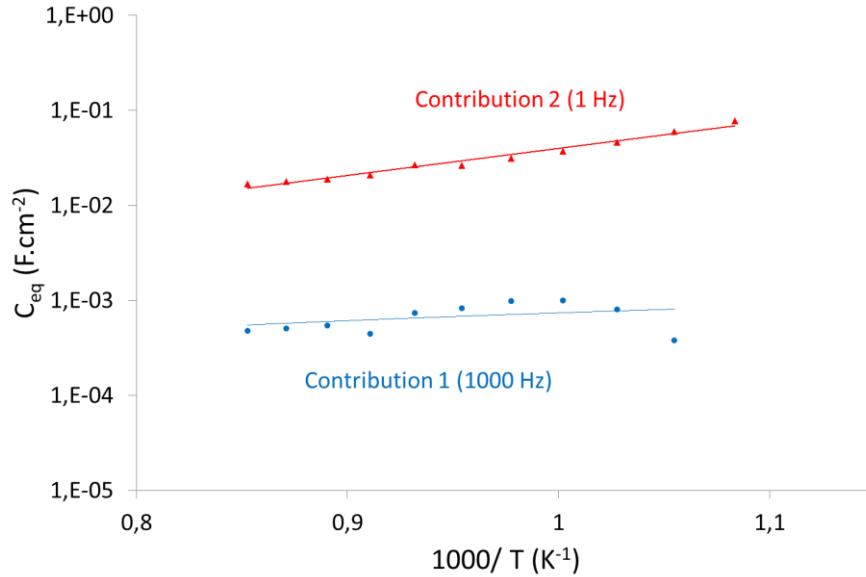


[148]. Le diagramme d'impédance de ce matériau ressemble à celui d'un matériau de LSCF dense [143]. La morphologie du signal et les résistances de polarisation sont du même ordre de grandeur que ces couches denses. L'étude du diagramme de Schouler traçant les capacités équivalentes permet d'affirmer que ces phénomènes sont bien des phénomènes d'électrodes avec  $10^{-3} \text{ F.cm}^{-2}$  à une fréquence de 1000 Hz et  $10^{-2} \text{ F.cm}^{-2}$  pour une fréquence de 1 Hz (figure 109). L'analyse des diagrammes d'Arrhénius permet de mettre en évidence cette augmentation de résistance. Celui-ci est présenté en figure 110. Il montre effectivement que le phénomène apparaissant à 1 Hz devient plus résistif avec la température. Ce phénomène semble réversible puisque la résistance est équivalente lors d'un second cycle de mesure. Cette réponse étant liée aux phénomènes d'adsorption et de diffusion de l'oxygène, il peut s'agir de l'apparition de phases moins conductrices ioniques ou d'un pouvoir réducteur plus faible.



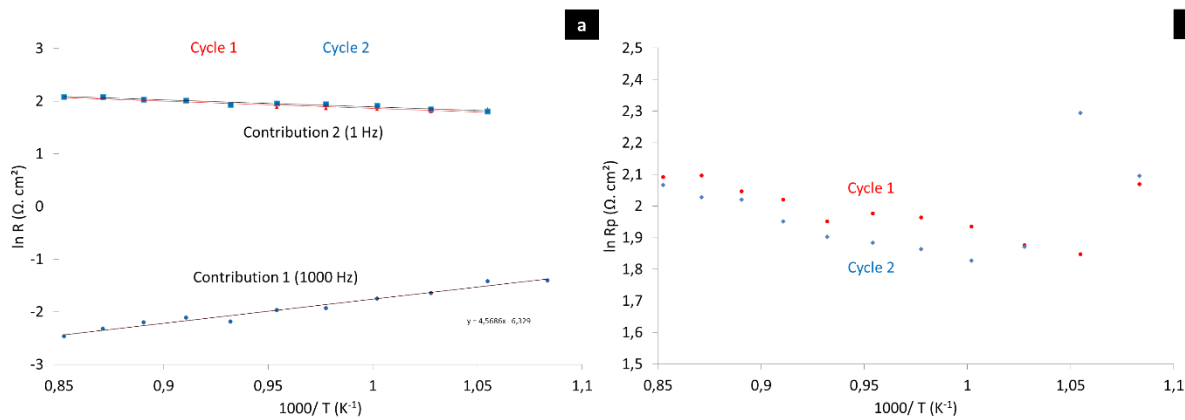
**Figure 108 : Evolution du comportement électrochimique de la cathode  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  en fonction de la température pour une amplitude de 0,1 V.**

L'analyse de ces échantillons à température ambiante n'a pas révélé de changement notable de la structure. La conductivité électrique à la surface des échantillons augmentant en fonction de la température, il ne s'agit probablement pas d'un phénomène d'adsorption de l'oxygène mais plus probablement d'un problème de diffusion de celui-ci ou des électrons dans la structure. Pour identifier ce phénomène, il est nécessaire d'analyser la structure et la morphologie de ces échantillons in-situ en fonction de la température.



**Figure 109 : Diagramme de Schouler (a) du matériau Nd<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>.**

Les résistances de polarisation obtenues sont du même ordre de grandeur que celles obtenues au début des études de ce matériau par P. Mauvy et al. [148] mais elles sont nettement inférieures à celles de la littérature actuelle obtenues par P. Philippeau qui sont désormais à  $1,12 \Omega \cdot cm^2$  à  $700^\circ C$  avec le matériau GDC [147]. Ces résistances se rapprochent de celles du matériau LSCF dense [143].

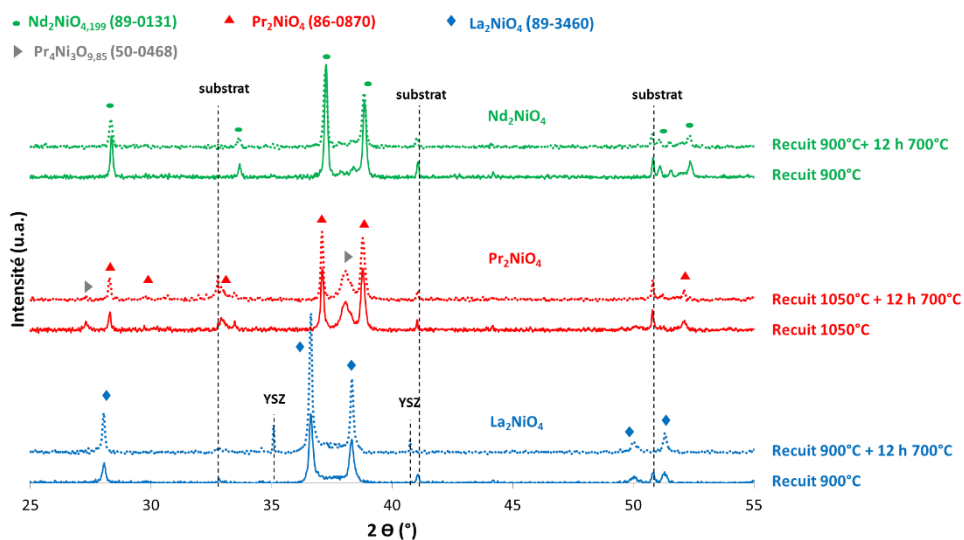


**Figure 110 : Diagrammes d'Arrhénius du matériau Nd<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>. Evolution de la résistance des différents phénomènes observés (a) et de la résistance de polarisation (b) en fonction de la température et du nombre de cycles de mesure.**

Le matériau  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  dense déposé par pulvérisation cathodique magnétron n'est pas adapté à l'utilisation dans une pile à combustible IT-SOFC puisque celui-ci n'est pas stable et que sa résistance de polarisation est très importante.

d. Comparaison des différentes cathodes présentant la structure  $\text{K}_2\text{NiF}_4$

La figure 111 présente la structure des dépôts après un recuit de 12 h à  $700^\circ\text{C}$  sous oxygène. Les structures des échantillons La-Ni-O, Pr-Ni-O ainsi que Nd-Ni-O sont identiques avant et après recuit. Ces phases sont donc stables et peuvent être utilisées à ces températures de fonctionnement. La microstructure est elle aussi restée identique. Il serait nécessaire de réaliser des traitements thermiques de plus longue durée pour vérifier si ces phases n'évoluent pas avec le temps.

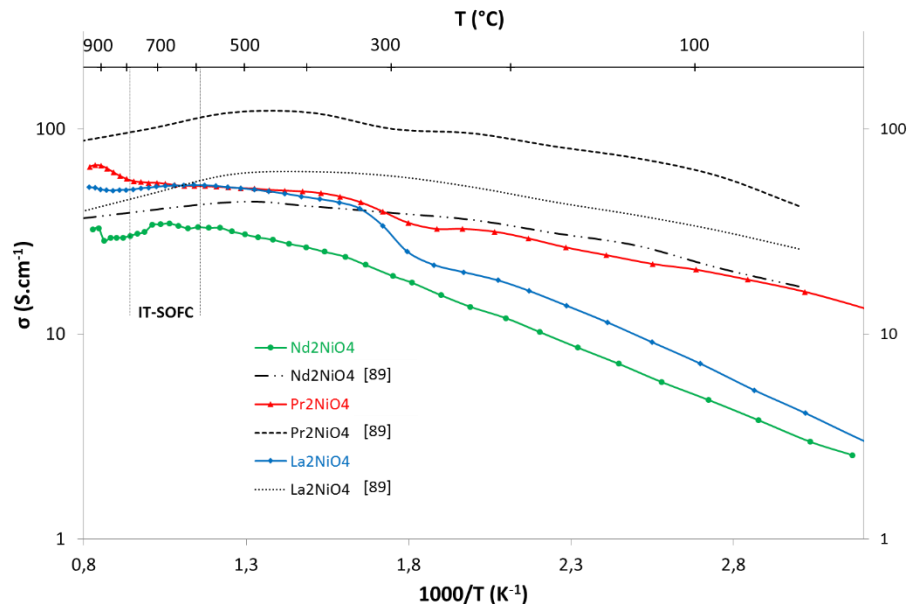


**Figure 681 : Diffraction des rayons X des phases Ln-Ni-O après un traitement thermique de 2 et 12 h à  $700^\circ\text{C}$  sous air.**

1) Comparaison de la conductivité électrique des dépôts

La figure 112 présente la comparaison de la conductivité électrique des différents matériaux cristallisés sous la structure recherchée réalisées par la méthode des 4 pointes. L'écart de conductivité électrique n'est pas très important entre les différents échantillons testés. La conductivité du matériau  $\text{Pr}_2\text{NiO}_4$  est la meilleure malgré sa microstructure très poreuse. La conductivité du matériau  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  est similaire pour les températures de fonctionnement des piles

IT-SOFC mais pour des températures beaucoup moins importantes, cet échantillon est beaucoup moins conducteur. Le matériau  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  est celui qui présente la conductivité la moins importante à toutes les températures testées mais surtout aux températures de fonctionnement des piles. Cette hiérarchie est similaire à celle déterminée pour les matériaux massifs [89, 92].



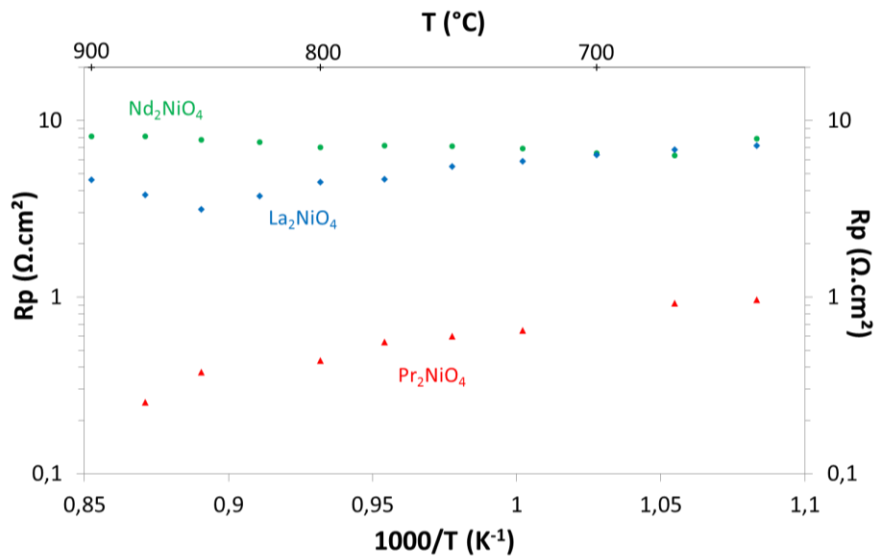
**Figure 112 : Comparaison de la conductivité électrique des matériaux présentant la structure  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ .**

## 2) Comparaison de la résistance de polarisation et des énergies d'activation

La figure 113 permet d'établir une hiérarchie pour les différentes électrodes. Les plus faibles résistances sont obtenues pour le nickelate de praséodyme. Les résistances des matériaux de nickelate de lanthane et de nickelate de néodyme sont équivalentes dans la gamme de température visée. Néanmoins, le fait que la résistance de polarisation augmente avec la température implique un comportement instable de la cathode de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$ . Un comportement similaire est identifié pour la cathode de  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  mais uniquement à partir de  $875^{\circ}\text{C}$ . Cette température ne sera jamais atteinte pour les échantillons cristallisés dans une cellule IT-SOFC. De plus, le matériau  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  est connu pour être plus réactif avec l'électrolyte et moins stable dans les conditions d'utilisation de la pile IT-SOFC.

Malgré le très bon comportement de la cathode  $\text{Pr}_2\text{NiO}_4$ , le fait qu'il faille la cristalliser à  $1050^{\circ}\text{C}$  est un frein très important à son utilisation dans les piles à combustibles IT-SOFC à support

métallique poreux. Le choix sera ainsi porté sur l'utilisation de la cathode  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  dans la cellule.



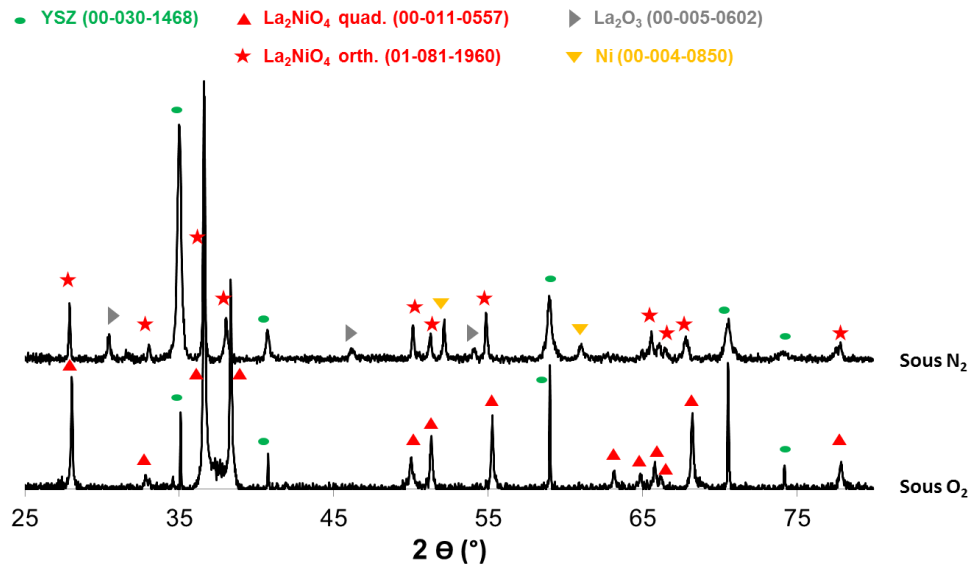
**Figure 113 : Comparaison de la résistance de polarisation des matériaux  $\text{Ln}_2\text{NiO}_4$  lors du premier cycle de mesure.**

e. Caractéristiques du matériau choisi :  $\text{La}_2\text{NiO}_4$

1) Cristallisation en atmosphère neutre

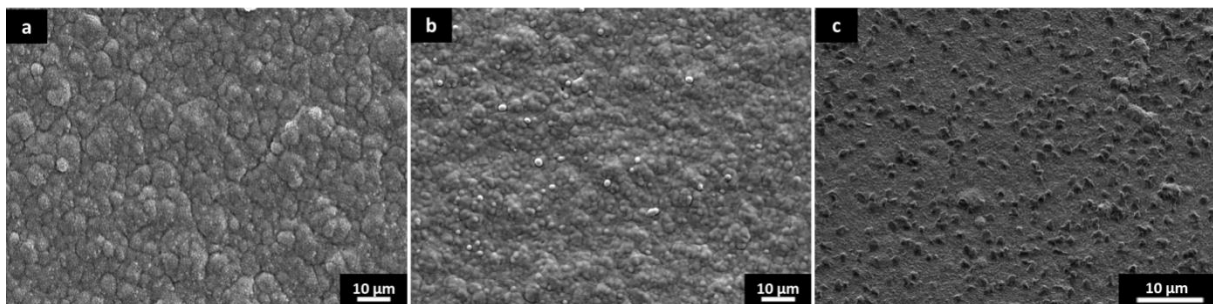
Le paragraphe II.a. a permis de montrer que les dépôts de La-Ni-O réalisés par co-pulvérisation étaient amorphes après dépôt. Un recuit est nécessaire pour cristalliser la phase  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  recherchée. Les recuits effectués dans cette étude ont été réalisés sous une atmosphère oxydante. Seulement, la température visée ( $900^\circ\text{C}$ ) est trop importante pour être réalisée sous atmosphère oxydante. Un tel traitement oxyderait le support métallique ainsi que l'anode. Il apparaît donc nécessaire de cristalliser la cathode sous une atmosphère neutre.

La figure 114 montre la différence de structure obtenue après un recuit sous air et sous azote de 2 h à  $900^\circ\text{C}$ . La structure  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  est cristallisée sous air, un phénomène très différent a lieu sous azote. En effet, la phase  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  orthorhombique cristallise au lieu de la phase quadratique habituelle. De plus, une partie du dépôt a cristallisé en un mélange de phases  $\text{La}_2\text{O}_3$  et nickel métallique.



**Figure 114 : DRX des échantillons La-Ni-O recuit sous une atmosphère oxydante et neutre pendant 2 h à 900°C.**

La surface des échantillons recuits sous atmosphère neutre présente des oxydes La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> confirmés par EDS (phases blanches) alors qu'ils ne sont pas présents après un recuit sous azote (figure 115.a) où la surface est beaucoup plus homogène (figure 115.b).

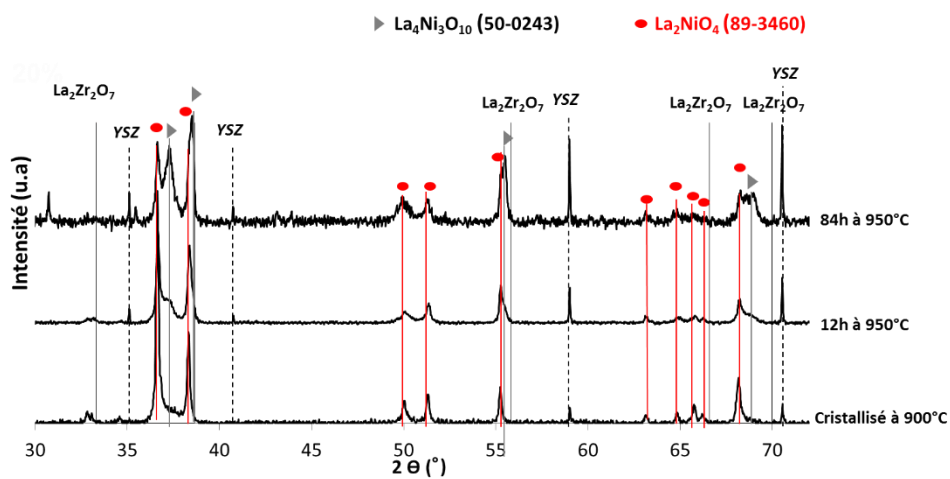


**Figure 115 : Vue en surface des échantillons déposés sur pastille d'YSZ après un recuit sous air (a), après recuit sous azote (b) et après recuit sous air à 1223 K pendant 84 h sous air (c).**

Ainsi, il est impossible de cristalliser la phase K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> recherchée sous atmosphère neutre. La cathode devra ainsi être cristallisée lors du test en pile en complète où la cathode sera sous atmosphère oxydante tandis que le support et l'anode seront sous atmosphère réductrice. Il n'y aura ainsi aucun risque d'oxydation si la couche électrolytique est étanche.

## 2) Compatibilité avec le matériau d'électrolyte

Différentes cellules ont été effectuées avec et sans couche de protection de GDC. Afin de vérifier la réactivité entre le matériau d'électrolyte et le matériau  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ , des tests de longue durée ont été effectués sous air à haute température. Pour accélérer le processus de réactivité, un recuit à une température supérieure à la température de fonctionnement de la pile IT-SOFC a été effectué (figure 116). L'évolution de la structure est à noter (croissance de la phase  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ) mais aucune phase pyrochlore de type  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  due à la réactivité entre la cathode et l'électrolyte n'a été détectée.



**Figure 69 : DRX de la cathode déposé sur pastille de YSZ pour différents temps de maintien à 950°C.**

Une croissance de cristaux a été identifiée à la surface des échantillons recuits pendant 84 h à haute température. Des analyses EDS ont identifié que cette phase ne contient pas de zirconium (figure 113.c). Néanmoins, cette microstructure implique que le dépôt n'est pas stable à haute température sur une longue période. Il sera donc nécessaire d'éviter la réalisation d'un traitement thermique de longue durée.

## Conclusion :

Ce chapitre a permis de présenter l'élaboration du côté cathodique de la pile à combustible IT-SOFC. Toutes les couches ont été élaborées par pulvérisation cathodique magnétron en utilisant le système de régulation en boucle fermée sur une cible alliée Ce-Gd seule ou en co-pulvérisation d'une cible Ln en présence d'une cible de nickel. Ce système a permis de réaliser des films fins et adhérents avec une vitesse de dépôt proche d'un système ne présentant pas d'oxygène. Un dépôt de GDC légèrement déficitaire en oxygène a été réalisé. Après un recuit à 500°C pendant 2 h, la structure a incorporé de l'oxygène, ce qui a permis d'améliorer la densité du dépôt. Des dépôts stœchiométriques de cathode en nickelate de lanthanide ont été effectués par co-pulvérisation de cibles métalliques. L'intensité de la cible de Ln est fixée à 2,5 A alors que l'intensité appliquée sur la cible de Ni varie pour obtenir la composition souhaitée (rapport en élément métallique Ln/Ni = 2). Les dépôts bruts d'élaboration sont amorphes et nécessitent un recuit à haute température (900°C) pour cristalliser sous la phase  $K_2NiF_4$  souhaitée. Le comportement électrique et électrochimique de ces différents matériaux de cathode a été analysé. Globalement, la conductivité électrique des dépôts est légèrement inférieure à la littérature. Les résistances de polarisation et énergies d'activation sont du même ordre de grandeur. Après analyse des différents critères de sélection de la cathode des piles IT-SOFC, la cathode  $La_2NiO_4$  a été retenue malgré des performances plus faibles que le matériau  $Pr_2NiO_4$ . Seulement, l'obligation de cristalliser cette phase à très haute température (1050°C) fait qu'elle ne peut pas être cristallisée sans dégrader les différents matériaux constitutifs du cœur de la pile. La compatibilité du matériau  $La_2NiO_4$  avec l'électrolyte YSZ a été vérifiée lors d'un traitement à haute température pendant 84 h. Aucune phase mixte Zr-La-O n'a été détectée mais la littérature recommande d'utiliser une couche de GDC protectrice pour éviter tout possible désagrément. Afin de ne pas oxyder le support métallique poreux et l'anode, des tests de cristallisation sous atmosphère neutre ont été réalisés. Seulement, la phase recherchée n'est pas cristallisée, la phase nickel métallique et l'oxyde  $La_2O_3$  isolant électrique cristallisent. Il sera donc nécessaire de cristalliser la cathode lors du test en cellule complète réalisé sous flux d'oxygène à la cathode et sous flux d'hydrogène à l'anode.



#### Chapitre 4 : Optimisation des paramètres de dépôt pour les différentes couches du côté cathodique de la pile

Le prochain Chapitre décrit l'élaboration de la cellule « type » composée du support métallique poreux, d'une couche de GDC protectrice, de l'anode bicouche réalisée par APS, de l'électrolyte YSZ, de la couche de protection GDC et enfin de la couche cathodique  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ . Les tests de cellule complète sont aussi présentés dans ce chapitre.

#### Références :

- [139] M. Zinkevich, F. Aldinger, *Journal of Alloys and Compounds* 375 1-2 (2004) 147 – 161 “Thermodynamic analysis of the ternary La-Ni-O system”.
- [140] G. Amow, I.J. Davidson, S.J. Skinner, *Solid State Ionics* 177 (2006) 1205–1210 “A comparative study of the Ruddlesden-Popper series,  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 1, 2$  and  $3$ ), for solid-oxide fuel-cell cathode applications”.
- [141] M.J. Escudero, A. Aguadero, J.A. Alonso, L. Daza, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 611 (2007) 107-116, “A kinetic study of oxygen reduction reaction on  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  cathodes by means of impedance spectroscopy”.
- [142] K. Zhao, Y-P.Wang, M. Chen, Q. Xu, B-H.Kim, D-P. Huang, *International of Hydrogen Energy* 39 (2014) 7120-7130, “Electrochemical evaluation of  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  as a cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells”.
- [143] B.A. Boukamp, N. Hildebrand, P. Nammensma, D.H.A Blank, *Solid State Ionics* 192 (2011) 404-408, “The impedance of thin dense oxide cathodes”.
- [144] A.V. Kovalevsky, V.V. Kharton, A.A. Yaremchenko, Y.V. Pivak, E.N. Naumovitch, J.R. Frade, *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007) 4269-4272, “Stability and oxygen transport properties of  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ceramics”.
- [145] P. Odier, C. Allançon, J. M. Bassat, *Journal of Solid State Chemistry* 153 (2000) 381-385, “Oxygen exchange in  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  at high temperature and direct formation of  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-x}$ ”.
- [146] C. Ferchaud, J.C. Grenier, Y. Zhang-Steenwinkel, M.M.A. van Tuel, F.P.F. van Berkel, J.M. Bassat, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 1872–1879, “High performance praseodymium nickelate oxide cathode for low temperature solid oxide fuel cell”.
- [147] B. Philippeau, F. Mauvy, C. Mazataud, S. Fourcade, J-C. Grenier, *Solid State Ionics* 249-250 (2013) 17-25, “Comparative study of electrochemical properties of mixed conducting  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$  and  $\text{Nd}$ ) and  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  as SOFC cathodes associated to  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ ,  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  and  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$  electrolytes”.
- [148] F. Mauvy, J.-M.Bassat, E. Boehm, J.-P.Manaud, J.-C.Grenier, *Solid State Ionics* 158 (2003) 17-28, « Oxygen electrode reaction on  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  cathode materials : impedance spectroscopy study.”

**Chapitre 5 : Elaboration et tests de la cellule complète..... 170**

**I. Elaboration de la cellule complète 170**

**II. Tests en cellule complète 174**

- a. Cristallisation de la cathode.....174
- b. Réduction de l'anode .....175
- c. Spectroscopie d'impédance.....177
- d. Performance de la cellule (voltamétrie cyclique) .....179
- e. Durabilité de la cellule (potentiométrie galvanostatique) .....181
- f. Caractérisations après les tests de durabilité.....183

**Conclusion : 189**

**Références : 191**

Chapitre 5 : Elaboration et tests de la cellule complète

## Chapitre 5 : Elaboration et tests de la cellule complète

### I. Elaboration de la cellule complète

Les paramètres d'élaboration des différentes couches déterminés dans les chapitres 3 et 4 sont utilisés pour élaborer la cellule. Les paramètres et les caractéristiques de chaque couche sont présentés dans le tableau 23 pour les revêtements obtenus par pulvérisation cathodique magnétron et dans le tableau 24 pour les dépôts élaborés par projection thermique. Les films ont été réalisés à la surface de supports métalliques poreux ITM et sur des anodes commerciales. Des dépôts d'YSZ et de GDC légèrement déficitaires en oxygène ont été réalisés afin d'augmenter la densité de l'électrolyte. Afin d'éviter une possible fissuration de l'électrolyte, le dépôt d'YSZ a donc été effectué en 4 étapes : une première couche de 6,4  $\mu\text{m}$  a été déposée puis recuite à 500°C pendant 2 h puis une couche de 3,7  $\mu\text{m}$  a subi le même traitement. L'épaisseur du dépôt a été mesurée à  $10,4 \pm 0,1 \mu\text{m}$  par observation du faciès de rupture après recuit.

**Tableau 23 : Paramètres et caractéristiques des dépôts réalisés par PVD.**

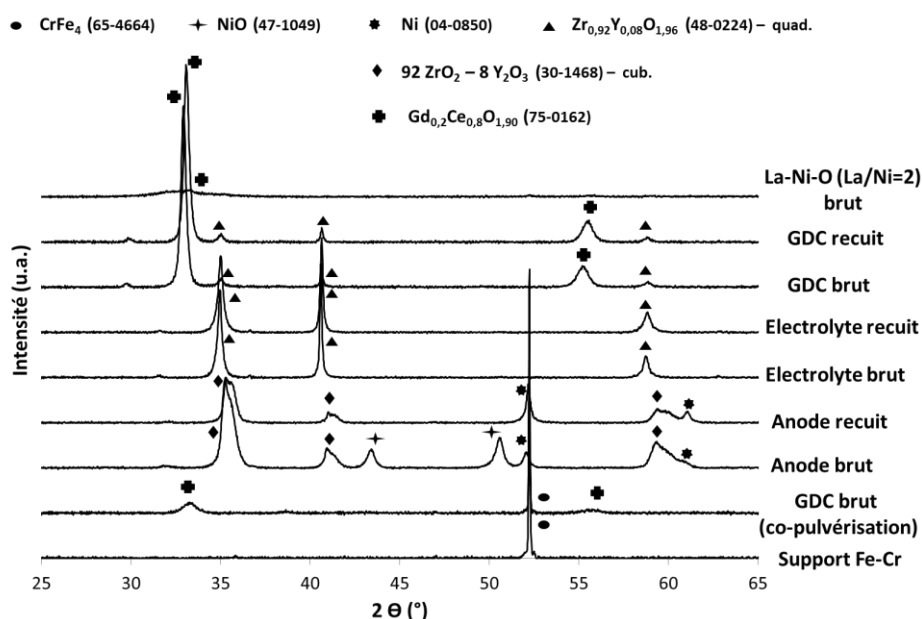
Dépôt (Paramètres et caractéristiques)	GDC sur ITM	YSZ	GDC	La <sub>2</sub> NiO <sub>4</sub>
Cibles	Ce : 50 mm 0,9 A, 50 kHz, 5 $\mu\text{s}$ Gd : 50 mm 0,4 A, 70 kHz, 5 $\mu\text{s}$	Zr/Y 84/16%at. 200 mm - 2,5A, 50 kHz, 5 $\mu\text{s}$	Ce/Gd 80/20%at. 200 mm - 2,5 A, 50 kHz, 5 $\mu\text{s}$	La : 200 mm 2,5 A, 50 kHz, 5 $\mu\text{s}$ Ni : 200 mm 0.54 A, 50 kHz, 5 $\mu\text{s}$
Distance de tir	60	110		
Pression de l'enceinte (Pa)		0,24	0,20	0,44
Débit d'argon (sccm)	120	25	25	50
Point de consigne (%)		40	50	60 sur cible de La
Débit d'oxygène (sccm)	5	6 - 7	4,3 - 4,7	4,8 - 5,0
Vitesse de dépôt ( $\mu\text{m}/\text{h}$ )	0,28	1,13	0,78	0,92
Rapport métallique (EDS) (% at.)	Gd/(Ce+Gd) = 14,3.	Zr/Y = 5,23	Ce/Gd = 4,01	La/Ni = 2,05
Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	1,4	10,4	1,3	2,0
Température / Temps de recuit (°C)	500 / 2 h	500 / 2 h	500 / 2 h	

Afin d'augmenter la porosité et le pourcentage de nickel du dépôt, une poudre de composition à peine différente à celle utilisée lors de l'optimisation des paramètres a été employée. Cette différence de composition n'a pas permis l'amélioration de la porosité ni de la composition. En effet, ces derniers sont similaires aux dépôts précédents respectivement  $27,6 \pm 2,5$  et  $30,9 \pm 1,2$  %.

La figure 117 montre le diffractogramme des rayons X des différentes couches au fur et à mesure de l'élaboration de la cellule. L'anode présente une structure triphasée NiO-Ni-YSZ brut d'élaboration, puis biphasée Ni-YSZ après réduction. L'électrolyte cristallise dans la structure cubique à faces centrées de la zircone (YSZ) dont le paramètre de maille diminue après le recuit à 500°C. La couche protectrice possède la structure cubique à face centrées de la cérine gadolinieé (GDC) avec son paramètre de maille qui diminue, là aussi après le recuit à 500°C sous atmosphère oxydante. Le dépôt La-Ni-O brut d'élaboration est amorphe. Celui-ci sera cristallisé lors du test en cellule complète afin d'éviter la détérioration du substrat pendant le recuit aux alentours de 800°C sous air. L'analyse du support par DRX et par observation MEB à la fin de l'élaboration indique que le support ne s'est pas oxydé lors des 4 traitements thermiques effectués à 500°C pendant 2 h.

**Tableau 24 : Paramètres et caractéristiques des dépôts réalisés par projection thermique.**

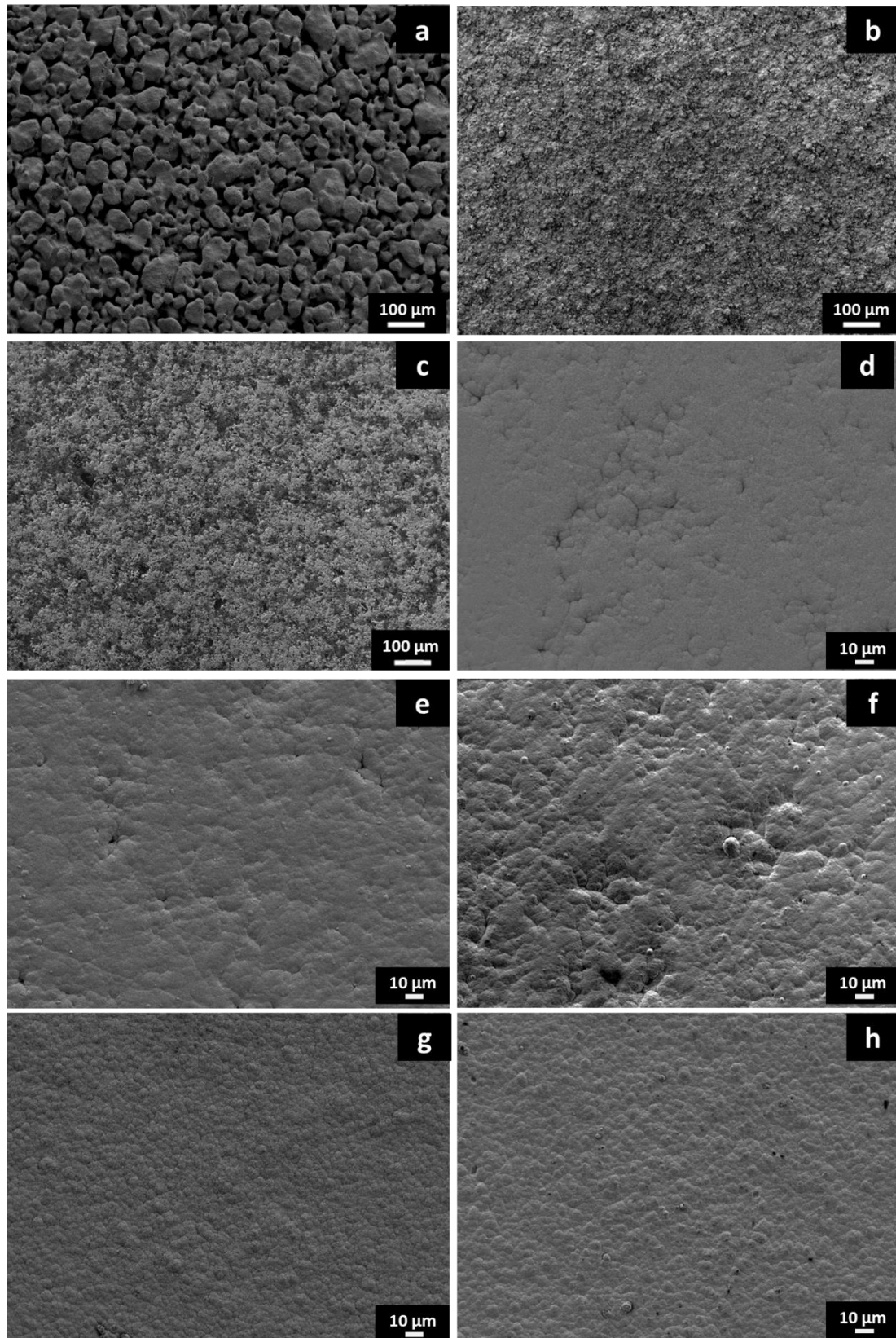
Dépôt (Paramètres et caractéristiques)	Anode couche inférieure	Anode couche supérieure
<b>Poudre</b>	NiO-YSZ : 59,5 – 40,5 % mass.	
<b>Distance de projection</b>	90	90
<b>Flux de gaz d'injection de poudre (L/min)</b>	3,5	3,5
<b>Gaz primaire Ar (L/min)</b>	50	35
<b>Gaz secondaire H<sub>2</sub> (L/min)</b>	3	8
<b>Courant (A)</b>	500	500
<b>Tension (V)</b>	64,8	58,5
<b>Taille moyenne de la poudre d<sub>50</sub> (µm)</b>	79	35
<b>Rapport métallique Ni/Zr (% at.) après réduction</b>	1,91 ± 0,06	1,53 ± 0,04
<b>Pourcentage de porosité (%) après réduction</b>	30,9 ± 1,2	15,2 ± 0,5
<b>Rugosité Ra après polissage (µm)</b>	0,31 ± 0,10	



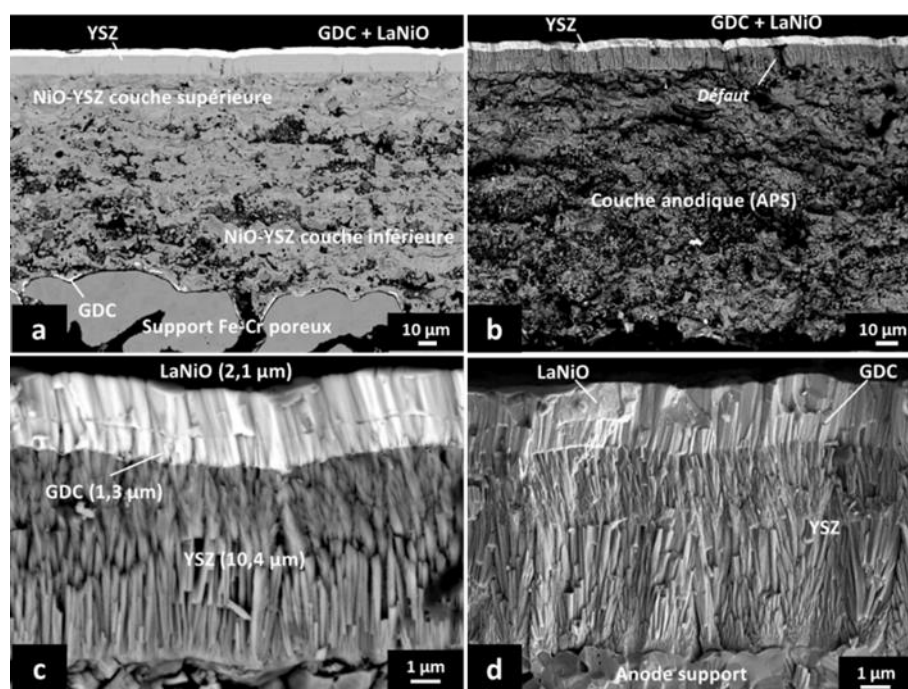
**Figure 117 : Structure des couches après les différentes étapes de l'élaboration de la cellule.**

La figure 118 montre l'observation par MEB de la surface des différentes couches au cours de l'élaboration de la cellule. L'amélioration de la rugosité est clairement visible après le dépôt de l'anode (figure 118.a et b) et après le polissage de l'échantillon (figure 118.b et c). Malgré ce traitement mécanique, il subsiste toujours des défauts où l'épaisseur du dépôt d'électrolyte est moindre et peut provoquer des problèmes d'étanchéité (figure 118.d). L'application de la couche de GDC permet de limiter ces défauts mais pas de les éliminer (figure 118.e) et ces derniers sont toujours visibles à la surface de la cathode amorphe (figure 118.f). Ces défauts sont toutefois absents de la surface d'une anode commerciale (figure 118.g et h).

Le faciès de rupture de ces échantillons est présenté figure 119. Les deux couches anodiques sont clairement identifiables. Les défauts déjà détectés en surface de dépôts réalisés sur support poreux sont présents sur cette micrographie (figure 119.a et b) mais pas avec les dépôts de l'anode commerciale (figure 119.d). Ceci pourrait influencer les performances de la cellule. Les couches de GDC et de LaNiO sont adhérentes et colonnaires sur tous les échantillons (figure 119.c et d).



**Figure 118 : Vue en surface par MEB des différentes couches constitutives de la cellule : GDC (a), anode brut d'élaboration (b), anode polie (c), YSZ après recuit (d), GDC après recuit (e), cathode brute (f), GDC après recuit (g), cathode brute (h). Les images ont été obtenues à partir de l'édifice réalisé à partir du support métallique poreux (a-f) et à partir d'un support anodique commercial (g,h).**



**Figure 119 : observation au MEB de la cellule en coupe polie (a), sur le faciès de rupture de la cellule (b), zoom du faciès de rupture au niveau de l'empilement électrolyte/cathode (c) d'une cellule fabriquée à partir d'un support métallique et empilement électrolyte/cathode à la surface d'une anode commerciale (d).**

## II. Tests en cellule complète

### a. Cristallisation de la cathode

Afin de protéger le support métallique poreux et l'anode de l'oxydation, la cristallisation de la cathode a été réalisée in-situ avant la réduction de l'anode. Pour ne pas endommager la cellule, la partie anodique est maintenue sous un mélange azote / hydrogène (114/6 mL/min), tandis que la cathode a été cristallisée à une température de 800°C pendant 10 h (240 mL/min sous flux d'air air). Une rampe de montée en température de 2°C/min a été utilisée. La figure 120 montre le résultat de cette cristallisation. Les analyses DRX sont effectuées à la surface des échantillons avant et après le test en cellule complète. Il n'y a pas de différence entre la structure présente à la surface des deux échantillons testés. Un recuit à cette température pendant 10 h suffit à faire cristalliser la phase  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  recherchée majoritairement avec quelques impuretés de  $\text{La}_2\text{O}_3$ .



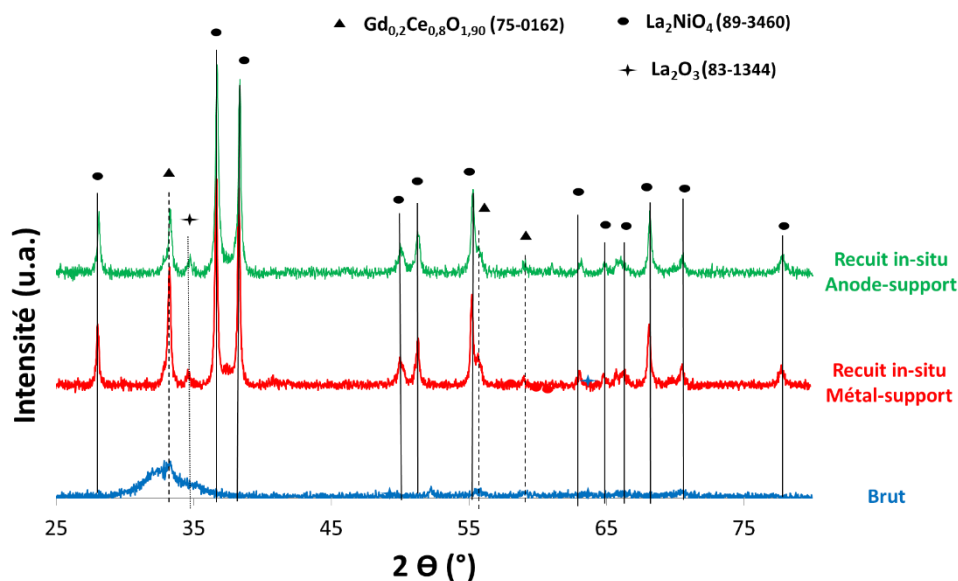
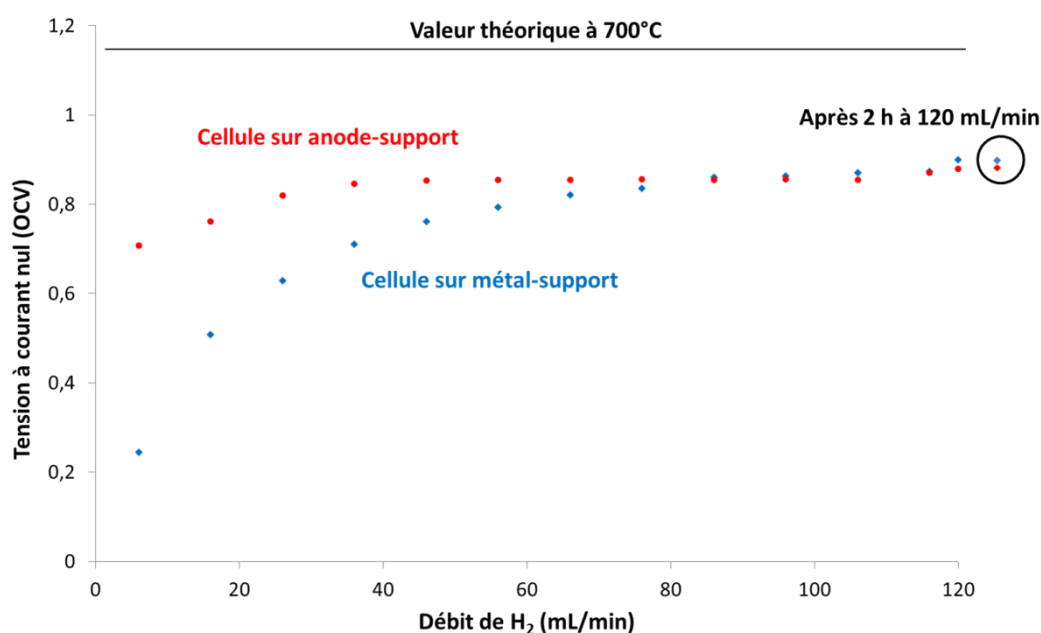


Figure 120 : Evolution de la structure de la cathode après le recuit in-situ.

### b. Réduction de l'anode

La réduction a été effectuée sous 240 mL/min d'air à la cathode et 120 mL/min d'H<sub>2</sub> humidifié (3% H<sub>2</sub>O) à l'anode à 700°C (figure 121). Le débit de H<sub>2</sub> est augmenté progressivement de 10 mL toutes les 30 min en maintenant un débit total de 120 mL/min à partir d'un mélange azote/hydrogène de 114/6 jusqu'à atteindre 120 mL/min d'hydrogène humidifié. Les valeurs de tension de la cellule sont relevées au cours du processus de réduction. L'OCV de départ, après cristallisation de la cathode sous 5% d'hydrogène, est beaucoup plus élevé sur la cellule élaborée à partir du support anodique commercial. Ceci signifie que l'anode commerciale est partiellement réduite contrairement à l'anode élaborée par APS. L'augmentation du débit d'hydrogène provoque l'amélioration de l'OCV impliquant la réduction de l'anode. Cette difficulté à réduire l'anode est probablement due à la présence du support métallique de 1 mm ou à l'insuffisante porosité de l'anode élaborée par APS. A la fin du processus de réduction, la tension en circuit ouvert (OCV) est de 0,9V pour les deux cellules, valeur plutôt basse car la valeur théorique est de 1,15 V. L'OCV s'exprime par la différence de potentiel entre le côté anodique et cathodique de la pile et notamment par la différence de pression partielle entre l'air et l'hydrogène (relation de Nernst). Cet écart indique un problème d'étanchéité de l'électrolyte, de mauvaise diffusion des gaz et/ou de collectage de courant. P. Coddet a réalisé des tests d'OCV sur un empilement Ni-YSZ/YSZ/LSM-YSZ, avec un électrolyte d'une épaisseur de 6 à 7 μm avec l'aide d'une polarisation RF permettant de densifier le dépôt, ces valeurs vont de 0,82 à 1,00 V en fonction

des échantillons à une température de 800°C [118]. Nos résultats sont ainsi du même ordre de grandeur que cette précédente étude. Néanmoins, R. Nédelec et al. ont déposé un électrolyte YSZ de 1  $\mu\text{m}$  incorporé dans une cellule Ni-YSZ (support et couche fonctionnelle)/YSZ/GDC/LSCF en polarisant le porte-substrat, les valeurs d'OCV obtenues à 700°C sont de 1,09 V [150]. Cette polarisation a fait disparaître l'aspect colonnaire de l'électrolyte et a fortement permis d'améliorer sa densité. En considérant que l'OCV soit uniquement dû à l'étanchéité de l'électrolyte, les valeurs obtenues dans cette étude sont éloignées des meilleurs résultats obtenus avec un électrolyte réalisé par PVD. L'observation des micrographies montre un électrolyte dense malgré la présence de quelques défauts ponctuels sur les échantillons réalisés à partir d'un support métallique poreux. Ces défauts présents en faibles quantités (3 sur le faciès de rupture de l'échantillon analysé) ne devraient pas influencer la mesure de l'OCV, d'autant plus que cette valeur d'OCV est identique (0,9 V) pour les édifices construits avec les anodes commerciales où aucun défaut de ce type n'a été détecté. L'hypothèse d'un problème au sein de l'électrolyte ne peut tout de même pas être écartée. Il semblerait y avoir une mauvaise diffusion de l'oxygène provoquée par une cathode dense ou un collectage du courant insuffisant côté cathodique.



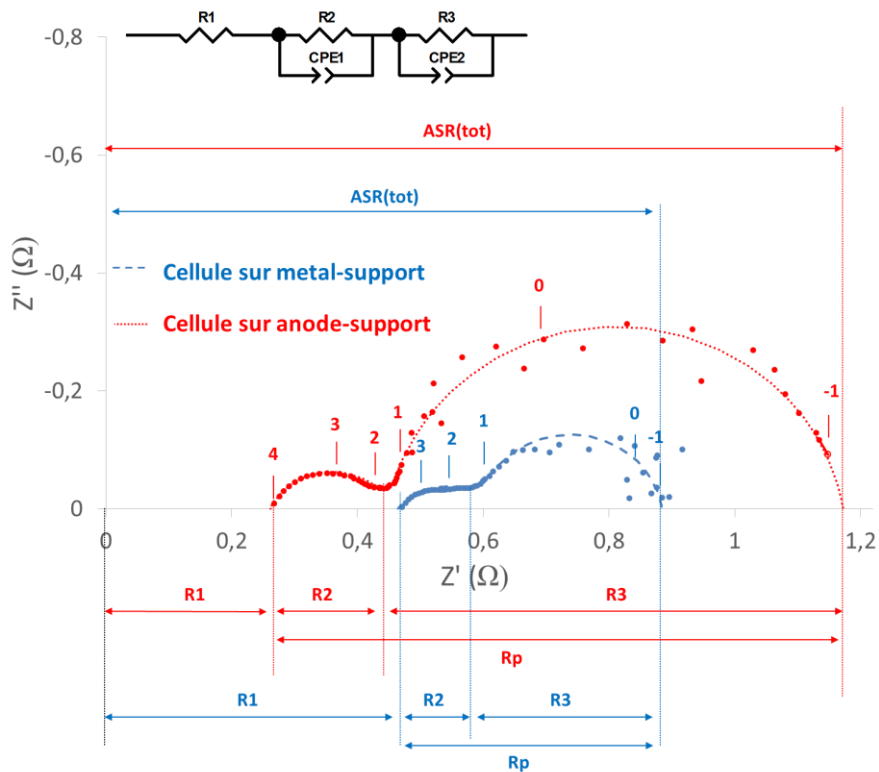
**Figure 121 : Suivi de l'OCV lors de la réduction des échantillons.**

### c. Spectroscopie d'impédance

Les mesures d'impédance ont été effectuées avec une amplitude de 50 mV de 1 MHz à 0,1 Hz avec 10 points par décade à une température de 700°C (figure 122). La réponse de l'électrolyte est présente à haute fréquence jusqu'à  $10^5$ - $10^6$  Hz. Dans le cas des dépôts réalisés par pulvérisation cathodique magnétron, la réponse de l'électrolyte ne contient qu'une seule composante à haute fréquence ( $R_2$ ) [136]. La contribution des électrodes est donnée à moyenne et basse fréquence (cf. Chapitres 3 et 4). Seulement, il est très difficile d'identifier la réponse des différentes couches. Il est pour cela nécessaire de s'appuyer sur l'analyse des demi-cellules côté anodique et cathodique pour identifier les phénomènes.

La figure 122 montre les diagrammes d'impédances des cellules à partir de métal support (en bleu) et du support anodique commercial (en rouge). La résistance série ( $R_s$ ) qui est la résistance  $R_1$  dans cette figure comprend normalement la réponse de l'électrolyte et des fils mais d'autres phénomènes peuvent aussi être présents. En effet, les valeurs de résistance série sont différentes pour les deux échantillons alors que la couche électrolytique est identique puisqu'elle a été élaborée en même temps. La résistance  $R_s$  dépend de beaucoup de paramètres différents telle la conductivité électrique des couches, les résistances de contact avec les grilles de collectage ou éventuellement une délamination des couches. De telles résistances impliquent ainsi des problèmes à l'anode, à la cathode et même probablement à l'électrolyte. De plus, l'ajout d'une interface supplémentaire comparativement à l'anode support crée une résistance de contact supplémentaire.

La différence de résistance de polarisation entre les deux échantillons pour des couches électrolytiques et cathodiques identiques est due à la différence de conductivité électrique entre l'anode support céramique et le support métallique. Le collectage du courant est donc bien meilleur côté anodique pour la cellule métal-support.



**Figure 122 : Spectroscopie d'impédance lors du test en cellule complète. La cellule élaborée à partir du métal-support est représentée en pointillés rouge. La cellule élaborée sur anode-support est en tirets bleus.**

Les caractéristiques électrochimiques des deux échantillons sont présentées dans le tableau 25 et les fréquences de relaxation sont comparées pour déterminer à quoi correspondent les phénomènes observés. Les résistances de tous les phénomènes mesurés sont très importantes comparativement à la littérature et aux pré-requis de la pile à combustible. Les résistances de polarisation sont surtout importantes à cause de la résistance R3. En comparant les fréquences de relaxation déterminées par l'analyse des diagrammes d'impédance par la relation (eq 14), il est possible de déterminer à quelle couche correspond chaque résistance.

$$f_n = 1/2\pi(C_{eq_n}R_n)^{1/n} \quad (eq 14)$$

Ainsi, le premier phénomène semble correspondre au phénomène d'interfaces de l'anode et le second à l'incorporation et la diffusion de l'oxygène de la cathode. Les fréquences de relaxation du premier phénomène sont différentes entre la cellule sur anode support et sur métal support (30 et 200 kHz respectivement) alors qu'elles sont du même ordre de grandeur (0,9 et 2,5 Hz respectivement) pour le second phénomène (tableau 25). La comparaison de ces valeurs avec celles des fréquences de relaxation de la cathode permettent d'identifier le second phénomène comme provenant de la cathode. Cette résistance qui est la plus importante

est due à la résistance lors de l'incorporation et la diffusion de l'oxygène dans la structure dense de la cathode. Néanmoins, le premier phénomène pourrait aussi être dû à la cathode (tableau 25). Il est donc difficile de déterminer la provenance du premier phénomène observé.

**Tableau 25 : Caractéristiques électrochimiques des différents échantillons**

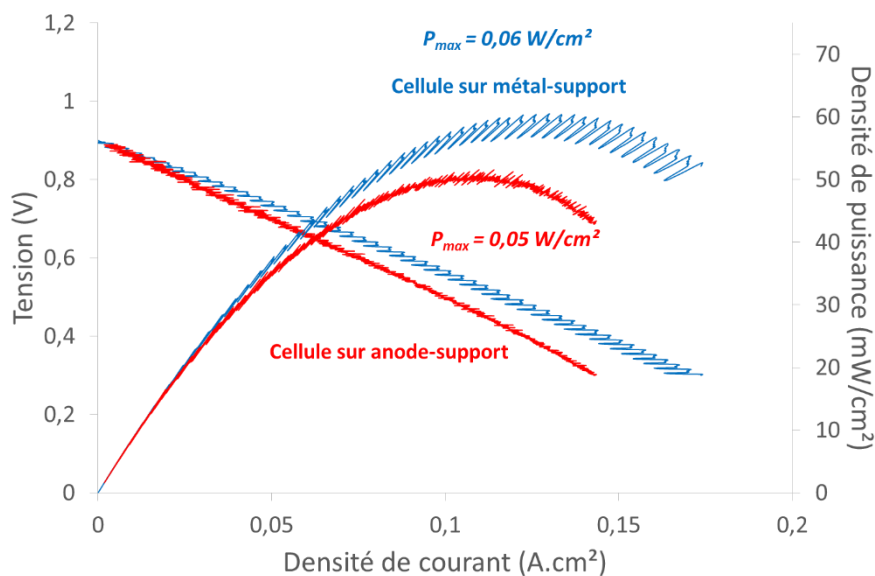
<b>Paramètres</b>	<b>Cellule sur anode-support</b>	<b>Cellule sur métal-support</b>	<b>Demi-cellule cathodique à 700°C</b>
<b>R1 (<math>\Omega.cm^2</math>)</b>	1,08	1,60	
<b>R2 (<math>\Omega.cm^2</math>)</b>	0,79	0,52	
<b>f2 (Hz)</b>	$3,2 \cdot 10^4$	$2,4 \cdot 10^5$	$4,8 \cdot 10^5$
<b>R3 (<math>\Omega.cm^2</math>)</b>	2,99	0,94	
<b>f3 (Hz)</b>	$8,8 \cdot 10^{-1}$	$2,5 \cdot 10^0$	$5,5 \cdot 10^{-1}$
<b>Rp (<math>\Omega.cm^2</math>)</b>	3,78	1,46	
<b>ASR(tot) (<math>\Omega.cm^2</math>)</b>	4,86	3,06	6,38

d. Performance de la cellule (voltamétrie cyclique)

Comme attendu après la mesure d'OCV et les mesures d'impédance, les performances de la pile sont relativement faibles et les performances sont meilleures pour la cellule élaborée à partir du métal-support (figure 123). Il est difficile d'expliquer les oscillations présentes et qui sont davantage visibles à plus forte densité de courant. Ceci pourrait être dû à l'instabilité de la cathode à de faibles fréquences. Le maximum de densité de puissance de la cellule se situe aux alentours de 60 mW/cm<sup>2</sup> sur la cellule métal-support et à 50 mW/cm<sup>2</sup> sur la cellule anode-support. En calculant la pente de la courbe, à partir de la relation  $U = R \times I$ , il est possible de calculer une résistance de polarisation de 3,50 et 4,11  $\Omega.cm^2$  pour la cellule élaborée sur support métallique et sur anode commerciale respectivement. A cause des oscillations, les valeurs sont un peu différentes des valeurs déterminées par le « fit » des diagrammes d'impédances.

Lorsque ces résultats sont comparés avec ceux de la littérature pour des cellules réalisées à partir de métal-support, des électrolytes de 10  $\mu m$  réalisés par pulvérisation cathodique magnétron et des piles complètes réalisées par projection thermique, les densités de puissance maximales se situent plutôt aux alentours de 0,4 W/cm<sup>2</sup> donc dix fois plus importantes [100, 149-152]. De plus, une cellule réalisée avec un électrolyte élaboré dans les mêmes conditions opératoires mais dans une série précédente à partir d'un support anodique et avec une cathode poreuse en LSCF frittée à haute température (1250°C) présente de bien meilleurs résultats

malgré un électrolyte devenu poreux après le frittage (travail issu d'une collaboration mais non accessible). Ce dépôt brut d'élaboration visualisé par MEB à la surface d'une anode commerciale présente les mêmes caractéristiques morphologiques que ceux obtenus lors de cette série de manipulations. Les faibles performances de la cellule seraient donc plutôt attribuables aux électrodes. Ces performances étant faibles et du même ordre de grandeur pour les cellules réalisées à partir d'un support anodique commercial et d'un support métallique poreux, le problème provient principalement de la cathode.

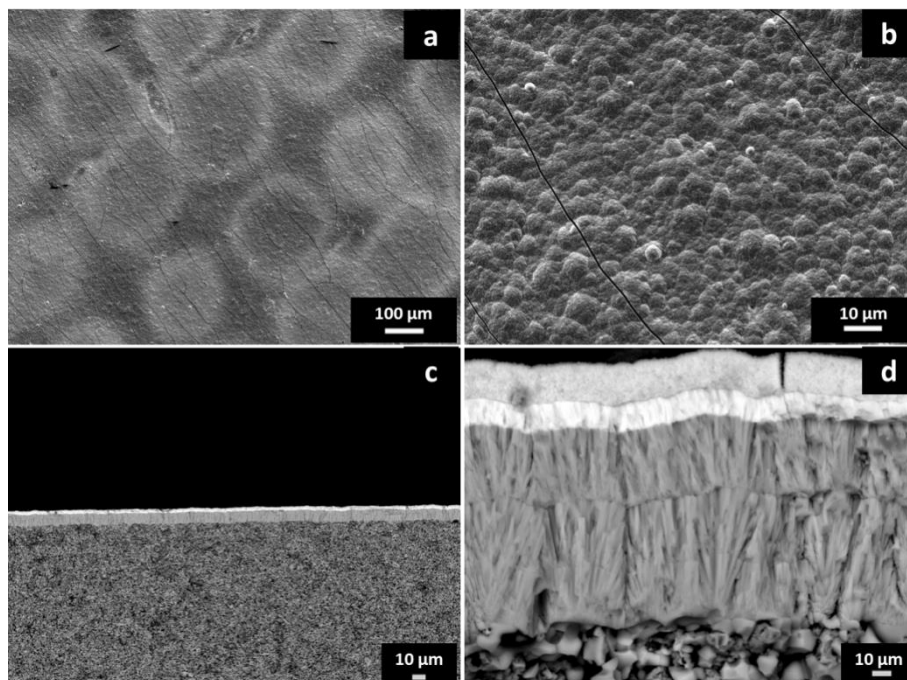


**Figure 123 : Courbe I/V et P/I de la cellule complète sur métal-support en bleu et sur anode-support en rouge (réalisées à partir de l'OCV jusqu'à 0,3 V pour des débits de 240 mL/min d'air et d'hydrogène humidifié).**

L'analyse post-mortem de la cellule fabriquée à partir du support anodique commercial n'a révélé aucune fissure de l'électrolyte ni de délamination de la cathode, seulement sa fissuration (figure 124). Les marques présentes sur la figure 124.a sont laissées par la grille de platine. Les pointés EDS réalisés montrent un rapport métallique La/Ni identique sur ces zones « écrasées » et aux autres endroits de l'échantillon ( $2,46 \pm 0,06$  et  $2,40 \pm 0,05$  respectivement) La conductivité électrique à température ambiante mesurée à la surface de la cellule a déterminé une résistance de 0,3 S/cm de l'échantillon. A titre de comparaison, les dépôts de LaNiO étudiés dans le Chapitre 4 après recuit à 900°C présentaient une conductivité de 2 S/cm à température ambiante. La conductivité est ainsi plus faible après le recuit in-situ. Il est très probable que celle-ci soit aussi plus faible en température mais il a été choisi de ne pas réaliser de test en température pour ne pas modifier les caractéristiques des cellules. Cette conductivité n'est probablement pas suffisante pour collecter le courant et pourrait expliquer

les faibles performances obtenues. Malgré la présence de la structure recherchée, la cristallisation in-situ ne permet pas d'obtenir les caractéristiques électriques voulues. Un recuit effectué à 900°C pendant 2 h n'a pas permis l'amélioration de la conductivité électrique donc ceci est irréversible.

Le rapport métallique La/Ni mesuré par EDS est égal à  $2,42 \pm 0,10$  sur les deux échantillons alors qu'il était de  $2,05 \pm 0,02$  avant le test. Cette perte de nickel pourrait expliquer la faible conductivité électrique de la cellule et la phase  $\text{La}_2\text{O}_3$  observée en DRX (figure 121) donc les fortes résistances observées.

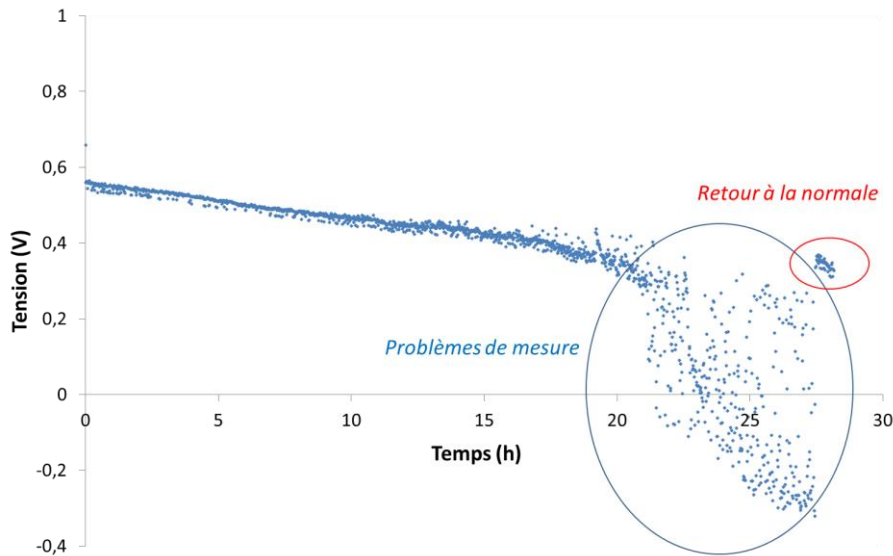


**Figure 124 : Analyse post-mortem de la cellule réalisée sur le support anodique commercial. Vue en surface à différents grossissements (a,b). Observation du faciès de rupture à différents grossissements (c,d).**

#### e. Durabilité de la cellule (potentiométrie galvanostatique)

Pour évaluer la durabilité de la cellule en fonctionnement, des mesures de potentiométrie galvanostatique ont été enregistrées sous un courant de 0,3 A (figure 125) avec la cellule élaborée sur métal-support. La tension de la pile est ainsi mesurée en fonction du temps. Les quinze premières heures, la tension diminue progressivement mais assez lentement puis celle-ci commence à fluctuer et chute aux alentours de la vingtième heure de fonctionnement. La tension devient même négative. Ceci peut indiquer un problème de mesure provoqué par une rupture de(s) fil(s), une perte de contact électrique ou une dégradation brutale de la cellule.

Seulement, après un certain temps de mesure, la tension redevient positive. Il est très difficile d'expliquer ce qui a pu se passer. Ce n'est par contre probablement pas une rupture de la cellule puisque la valeur d'OCV serait plus faible et fluctuante. Après 28 h de vieillissement, la mesure a été stoppée et la tension est revenue à l'OCV de 0,9V ce qui signifie qu'il n'y a pas eu de modification majeure de la cellule.



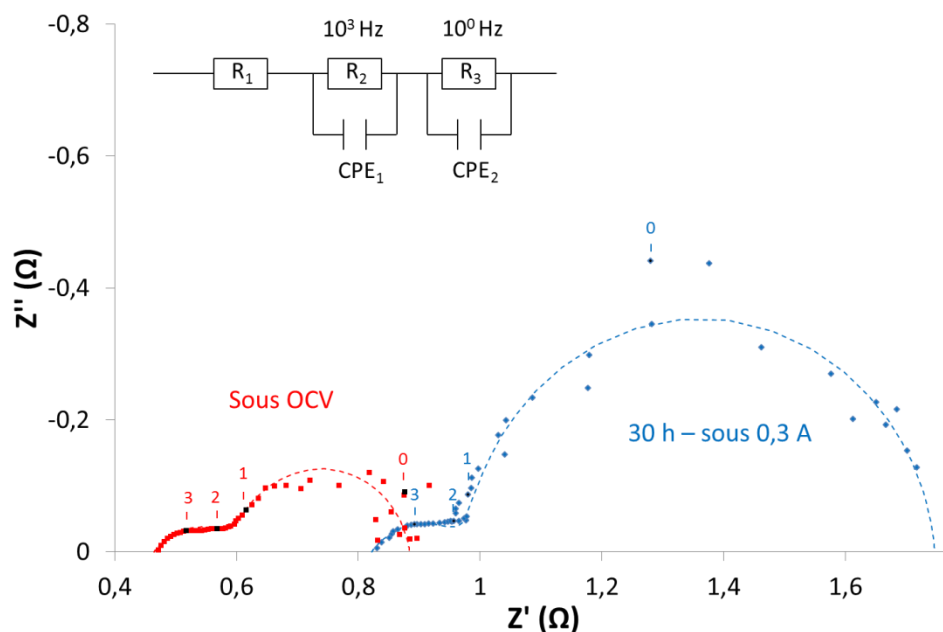
**Figure 125 : Test de durabilité de la cellule.**

Afin de voir la cause de la dégradation de la tension (perte de 0,15 V en 28 h de mesure), une mesure d'impédance a été effectuée juste après ce test de vieillissement. Les résultats sont présentés figure 126. Bien que le test de durabilité n'ait pas eu d'effet sur les pressions partielles d'hydrogène et d'oxygène dans les parties anodiques et cathodiques, celui-ci a eu un effet significatif sur les résistances des différentes couches.

La résistance de série a doublé après le test signifiant une forte dégradation de l'électrolyte et/ou de la possible contribution supplémentaire pouvant être contenue dans le  $R_s$  de 1MHz à 10 kHz. La résistance de polarisation a triplé et la contribution correspondant à la résistance  $R_2$  ne semble pas avoir évolué, au contraire de la résistance  $R_3$  qui a significativement augmenté. Les capacités de ce phénomène indiquent que ce sont les phénomènes internes aux électrodes qui ont évolué. Lors du vieillissement, plusieurs phénomènes peuvent expliquer ces résistances accrues. Des couches isolantes ou très peu conductrices peuvent être formées aux interfaces entre les différentes couches, les plus sensibles étant l'interface support métallique poreux/anode et l'interface électrolyte/cathode. Il peut aussi s'agir d'un changement de microstructure ou de structure des différentes couches amenant une conductivité moins



importante. Une agglomération du nickel de l'anode et/ou une ré-oxydation partielle de l'anode peuvent également expliquer ces phénomènes. Le(s) électrode(s) peuvent aussi être désolidarisées de l'électrolyte



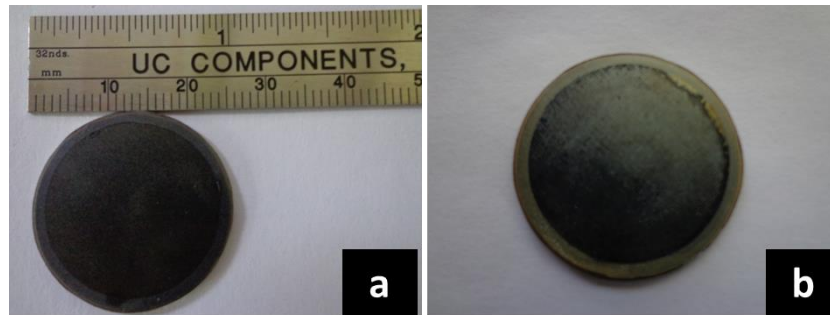
**Figure 126 : Evolution de l'impédance de la cellule après le test de durabilité.**

Avant d'avoir réalisé une nouvelle mesure des performances de la cellule, l'OCV est tombée à 0 indiquant une probable rupture de la cellule. Aucune autre mesure n'a été réalisée et le four a été coupé après avoir été remis sous des débits de 114 mL/min d'azote et 6 mL/min d'hydrogène à la température de 700°C. Il est possible que ce refroidissement rapide ait ajouté des contraintes et provoqué davantage de fissures dans les couches de la cellule. En sortant l'échantillon de la cellule de mesure, une ré-oxydation du support a été observée. Celle-ci a pu se produire lors du refroidissement où la proportion d'hydrogène n'était peut-être pas suffisante, soit pendant le test où de l'oxygène serait passé côté anodique.

#### f. Caractérisations après les tests de durabilité

Afin d'identifier la cause de l'augmentation des résistances, il est nécessaire d'étudier précisément les caractéristiques des différentes couches et de les comparer avec la cellule avant le test.

La figure 127 montre une vue de la cellule avant (a) et après (b) les tests. Il ne semble pas y avoir eu de rupture de la cellule, la cathode ne semble pas être très dégradée. Néanmoins, une partie de la périphérie de la cathode semble s'être délaminiée.

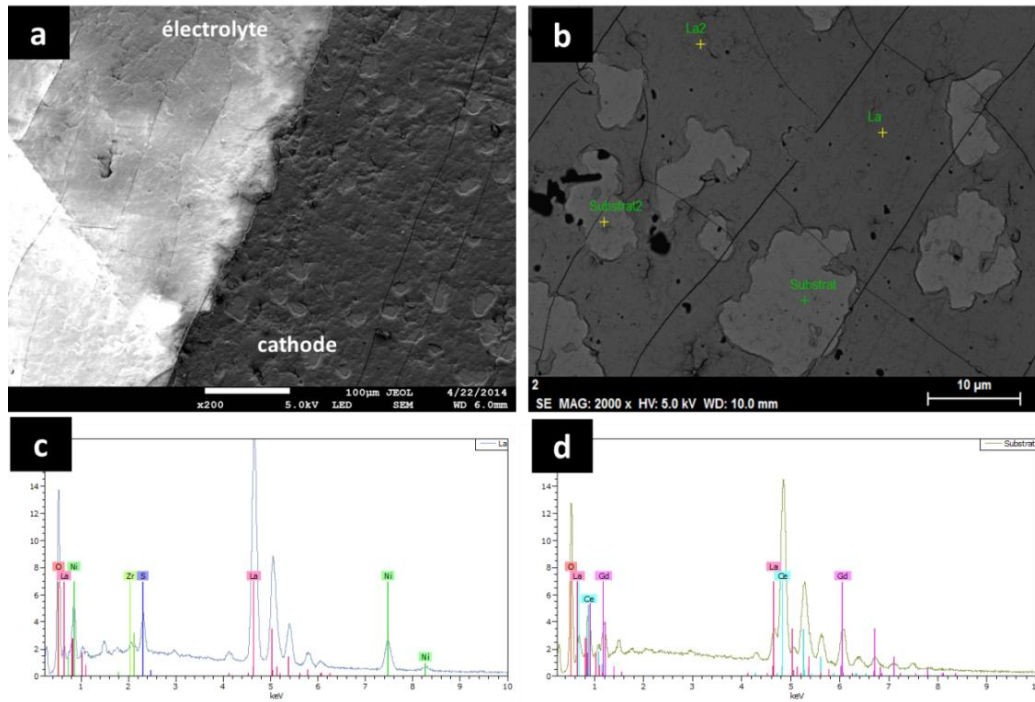


**Figure 127 : Photographie de la cellule avant (a) et après le test (b).**

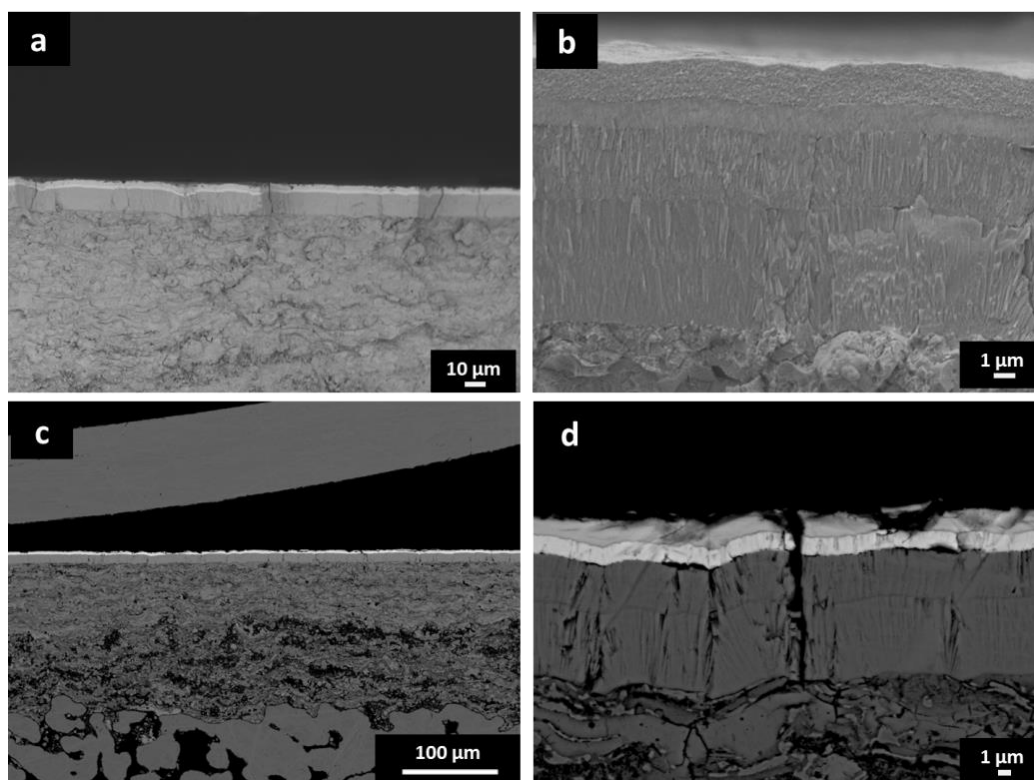
La figure 128 présente les micrographies en surface des échantillons après le test en cellule complète. L'électrolyte est fissuré (figure 128.a). Les fissures sont traversantes et présentes sur tout l'échantillon. Cette fissuration a pu avoir lieu pendant la cristallisation de la cathode, la réduction de l'anode, le vieillissement et même lors du refroidissement de l'échantillon. Il est néanmoins plus probable que cette importante fissuration ait eu lieu après le vieillissement de la cellule puisque l'OCV initiale était tout de même assez élevée (0,9 V). La cause de la chute de l'OCV jusqu'à 0 V après la dernière mesure d'impédance pourrait être provoquée par la présence de fissures dans le film de YSZ. La cathode est, elle aussi, très fissurée principalement à la périphérie (figure 128.a). La mesure par EDS des différentes zones visibles à la surface de la cathode permet de dire que la couche s'est en partie délaminée mais de manière non uniforme (figure 128.b, c et d). La forte augmentation de la résistance mesurée par EIS lors du vieillissement est certainement due au décollement de la cathode de l'électrolyte.

La figure 129 montre le faciès de rupture des échantillons après le test en cellule complète et la vue en coupe polie. De très nombreuses fissures de l'électrolyte sont à noter (figure 129). Ces fissures ne sont pas forcément localisées aux endroits où l'état de surface de l'anode est le moins bon. La porosité de l'anode ne semble pas avoir diminué, mais il est possible que l'épaisseur de la couche supérieure de l'anode nettement moins poreuse soit trop importante et ne permette pas le passage de l'hydrogène et/ou l'évacuation de l'eau au voisinage de l'électrolyte. Ce phénomène peut augmenter les contraintes sur l'électrolyte et provoquer sa fissuration. L'adhérence entre la couche anodique et l'électrolyte et entre le support et la couche anodique est encore bonne contrairement à ce qui a été observé entre la cathode et l'électrolyte. Les différentes couches sont très facilement identifiables figure 129.b. l'électrolyte YSZ bicouche présente une morphologie colonnaire. La couche protectrice GDC

paraît plus dense mais reste aussi colonnaire. La couche cathodique présente une morphologie granulaire après les tests de cellule.



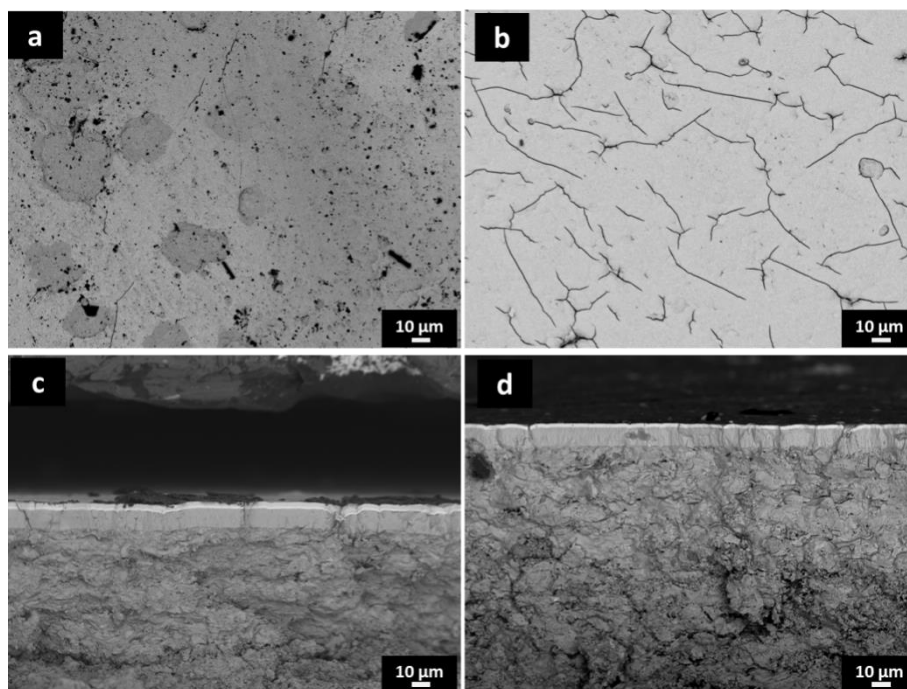
**Figure 128 : Micrographie de la surface de la cellule : interface cathode/électrolyte (a), surface de la cathode (b), mesure EDS de la zone sombre (c) et de la zone claire (d) de la cathode.**



**Figure 129 : Faciès de rupture de la cellule (a), zoom sur l'assemblage électrolyte/GDC/cathode (b), coupe polie de la cellule (c) et zoom sur l'électrolyte (d).**

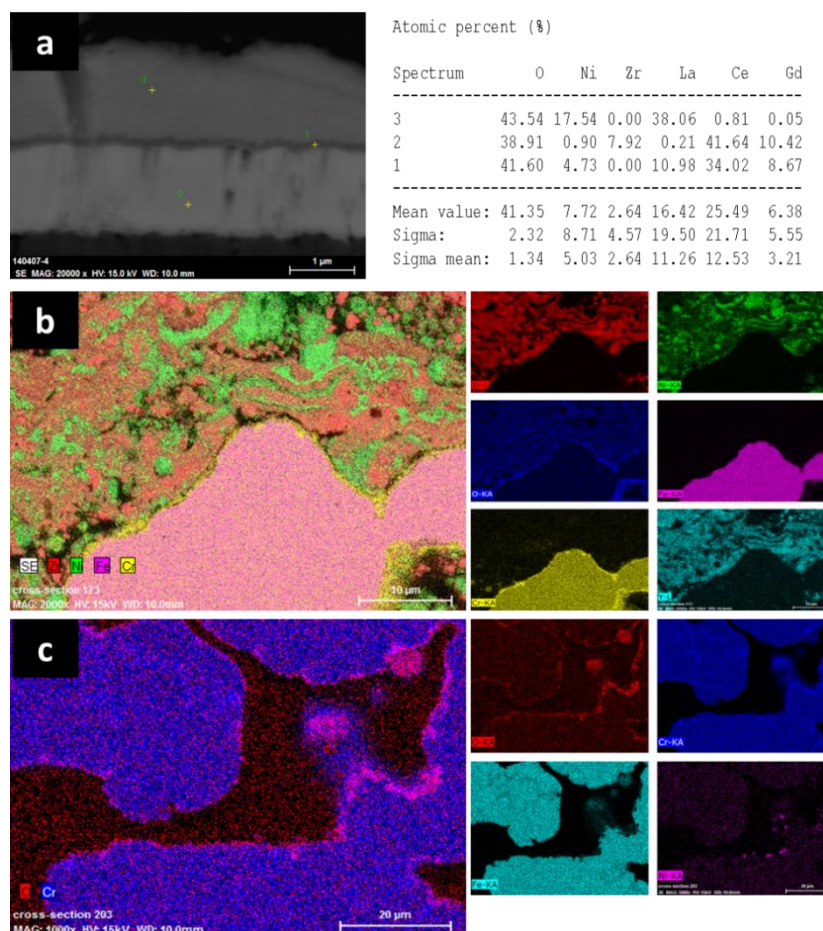
Afin de vérifier la cause des fissures de l'électrolyte et de la délamination de la cathode, des tests simulant le traitement thermique de cristallisation de la cathode ont été réalisés dans un four sous air à une température de 800°C pendant 10 h avec une rampe de montée et de descente en température de 2°C/min. Néanmoins, ceux-ci ont été réalisés sans charges mécanique ou électrique et ne reflètent que partiellement les contraintes subies par l'échantillon. La figure 130 illustre les différents états de surface et faciès de rupture après le test en cellule complète et la simulation thermique. Malgré le grand nombre de fissures présentes à la surface de la cathode, aucune délamination de la cathode n'a été observée (figure 130.b). Cette délamination a donc eu lieu lors du vieillissement de la cellule. La forte résistance de polarisation peut donc provenir de la densité de la cathode ou de la morphologie de l'anode. Le faciès de rupture de la cellule après le test et après la simulation du test est similaire. Des fissures sont présentes dans l'électrolyte mais en plus faible proportion après la simulation. Le faible OCV peut donc être dû à ce début de fissuration de l'électrolyte.

La fissuration a probablement été initiée lors de la cristallisation et a probablement continué lors du test de potentiométrie, jusqu'à la délamination. Ceci expliquerait la forte augmentation de la résistance de polarisation et de la résistance série.



**Figure 130 : Observation de la surface et du faciès de rupture de la cellule après le test en cellule complète (a, c), et après la simulation thermique du test (b, d).**

Il est aussi nécessaire de vérifier l'interface entre les différentes couches et principalement les zones sensibles entre l'électrolyte et la cathode et le support métallique poreux et l'anode. Les interfaces entre les différentes couches sensibles sont présentées figure 131. En comparant l'interface cathode/GDC, il semble qu'une couche d'interdiffusion se soit formée après le test en cellule complète (figure 131.a). La poire d'interaction de la sonde EDS à 15 kV étant plus importante que l'épaisseur de la couche, il est très difficile de mesurer sa composition. Cette couche pourrait en partie expliquer l'augmentation des résistances après le vieillissement de la cellule. Une fine couche de chromine continue est présente à la surface (figure 131.b) et en profondeur dans le support métallique (figure 131.c) qui n'était pas ou peu présente avant le test en cellule complète. Cette couche d'environ 1 µm pourrait en partie expliquer les pertes de performances de la cellule. La formation de cette couche implique la présence d'oxygène du côté anodique de la cellule très loin de la cathode. Il est probable que cette oxydation ait eu lieu lors de la cristallisation de la cathode à 800°C pendant 10 h et/ou lors du refroidissement où le côté anodique de la cellule n'était soumis qu'à une faible proportion d'hydrogène (5 % vol dans de l'azote). De plus, aucune diffusion des éléments de l'anode vers le support et/ou du support vers l'anode n'est observée (figure 132.b).

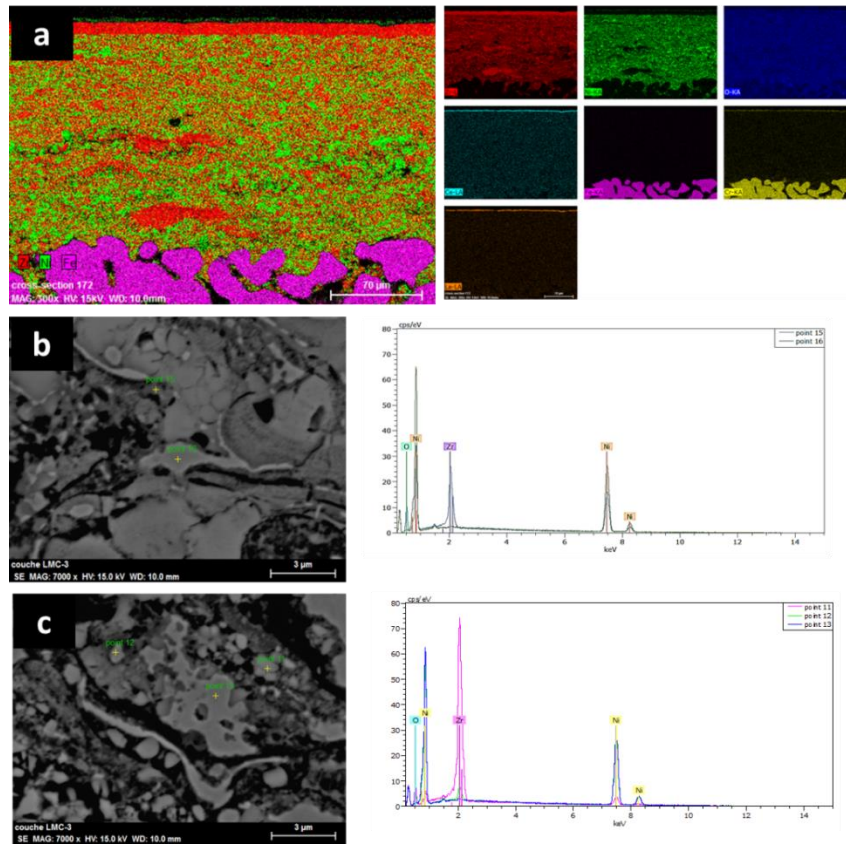


**Figure 131 : Interface entre la cathode et la couche de GDC et mesure EDS (a), Cartographie de l'interface entre le support métallique et l'anode (c), cartographie du support métallique en profondeur (d).**

La figure 132 montre l'effet du test en cellule complète sur la couche anodique. La cartographie EDS de la couche anodique montre une agglomération des phases de la couche inférieure de l'anode (figure 132.a). Cette agglomération peut avoir une influence sur la percolation des phases et donc sur la résistance de polarisation de la cellule. La morphologie des couches supérieures et inférieures de l'anode reste inchangée (figure 132.b, c). Des analyses EDS prouvent que le nickel des couches supérieures (figure 132.b) et inférieures (figure 132.c) de l'anode ne s'est pas oxydé lors du test en cellule complète contrairement au support métallique. Le support métallique poreux s'oxyde facilement contrairement à l'anode. Ceci signifie que la quantité d'oxygène n'a pas été très importante au voisinage de l'anode lors du test. L'oxydation du support a probablement eu lieu lors du refroidissement de la cellule en atmosphère neutre (5 % vol dans de l'azote) et non pas lors de la cristallisation de la cathode ou lors du test de durabilité de la cellule. L'étanchéité de l'électrolyte a donc été



suffisante pour empêcher le passage du gaz lors du test de longue durée. Une mauvaise étanchéité de cette couche aurait provoqué une ré-oxydation totale de l'anode.



**Figure 132 : Evolution des couches anodiques après le test en cellule complète. Cartographie la couche anodique à partir d'une coupe polie de l'échantillon (a), Mesures EDS des zones enrichies en nickel dans la couche supérieure (b) et inférieure de l'anode (c).**

## Conclusion :

L'élaboration de la cellule complète a été effectuée par l'intermédiaire des techniques de projection thermique (bicouche anodique) et de pulvérisation cathodique magnétron (couches de GDC protectrices, électrolyte et cathode). Toutes les couches sont adhérentes. La couche anodique semble posséder les propriétés recherchées, la porosité mesurée par analyses d'images des différentes couches semblent être idéale, la répartition des différents éléments et des porosités semble aussi intéressante. Un des points négatifs pourrait être la faible tenue en Nickel de la couche inférieure et la possible trop grande épaisseur de la couche anodique supérieure. Les couches réalisées par PVD présentent toutes une morphologie colonnaire après dépôt. Après le recuit subi par l'échantillon lors du test en cellule complète (840°C

pendant 10 h puis 700°C pendant 28 h), toutes les couches conservent leur aspect colonnaire mais la cathode présente une morphologie davantage granulaire. Des défauts de croissance de la couche d'électrolyte sont présents à différents endroits de la couche mais en proportions relativement faibles avant le test. La couche de GDC semble en partie couvrir ces défauts et devrait améliorer l'imperméabilité de l'électrolyte. Le traitement thermique de cristallisation de la cathode réalisé pendant le test de la cellule a eu l'effet escompté. Après le test, l'analyse structurale de l'échantillon a permis d'identifier la phase  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  quadratique avec très peu d'impuretés. Néanmoins, la conductivité électrique de la couche est très faible et pourrait expliquer les très fortes résistances obtenues. L'OCV mesuré après la réduction des échantillons est assez faible (0,9 V) et pourrait être dû à la forte densité ou la faible conductivité électrique de la cathode.

Les mesures d'impédances montrent l'importante résistance des différentes couches et des interfaces. La résistance série comprend l'impédance des fils et la résistance de l'électrolyte mais une autre contribution, probablement celle de certaines contributions des interfaces. La résistance de polarisation est elle-aussi significative. Celle-ci est déterminée par 2 contributions différentes à moyenne et basse fréquence. La première contribution est celle de l'anode alors que la seconde semble correspondre à celle de la cathode. Un maximum de densité de puissance de 60 mW/cm<sup>2</sup> a été produit par la cellule métal-support alors qu'une valeur de 50 mW/cm<sup>2</sup> a été mesurée sur la cellule réalisée à partir de l'anode commerciale. Cette différence est due à la meilleure conductivité électrique du support métallique. Ces valeurs sont nettement inférieures à la littérature pour les cellules réalisées à partir de métal-support, par APS ou par l'intermédiaire de la technique PVD. La microstructure et la conductivité électrique de la cathode devrait pouvoir expliquer ces performances.

La cellule réalisée sur métal-support présente une dégradation significative après un test de vieillissement sous 0,3 A pendant 28 h. Les résistances R1 et R3 correspondant aux contributions à haute et basse fréquence ont significativement augmenté signifiant la dégradation des couches et/ou des interfaces et notamment l'électrolyte et la cathode. La délamination de la couche cathodique a probablement eu lieu lors du test de durabilité de la cellule. Ceci expliquerait l'augmentation de la résistance de polarisation due à l'augmentation de la résistance à basse fréquence R3. La diminution de la surface de contact entre l'électrolyte et la cathode provoquée par la délamination partielle de cette couche pourrait augmenter la résistance série. Sinon, plusieurs facteurs pourraient expliquer cette augmentation des résistances comme la partielle oxydation du support, l'agglomération des



phases de l'anode et la possible formation de phases peu conductrices à l'interface électrolyte/cathode. Pour finir, l'analyse des échantillons après le test montre la fissuration des couches déposées par PVD a été initiée lors de la cristallisation, a continué lors du test de durabilité de la cellule. Néanmoins, cette fissuration n'a probablement pas influencé l'étanchéité de la couche électrolytique.

Pour déterminer quel est réellement le phénomène limitant, des tests seront réalisés par la suite sur des cellules présentant une microstructure de cathode poreuse avec et sans couche cathodique réalisée par PVD. Cette cathode d'une épaisseur proche de 4  $\mu\text{m}$  réalisée par pulvérisation cathodique magnétron en conditions réactives, présente une architecture avec un gradient de porosité. Des couches denses et poreuses successives de morphologies différentes ont été déposées par l'intermédiaire de la pulvérisation des cibles de lanthane et de nickel à différentes pressions. Une faible pression dans l'enceinte conduit à des dépôts denses alors qu'une forte pression permet le dépôt de couches poreuses sous formes d'ilôts qui devraient être particulièrement adaptées pour fonctionner en tant que cathode dans la pile.

## Références :

- [149] R. Nédélec, S. Uhlenbruck, D. Sebold, V.A.C. Haanappel, H.P. Buchkremer, D. Stöver, *Journal of Power Sources* 205 (2012) 157-163, "Dense yttria-stabilised zirconia electrolyte layers for SOFC by reactive magnetron sputtering".
- [150] D. Hatiramani, R. Vassen, D. Stöver, R.J. Damani, *Journal of Thermal Spray Technology* 15 (2006) 593-597, "Comparison of atmospheric plasma sprayed anode layers for SOFC using different feedstock".
- [151] C. Metcalfe, J. Kuhn, O. Kesler, *Journal of Power Sources* 243 (2013) 172-180, "Characterization of Ni-YSZ anodes for solid oxide fuel cells fabricated by suspension plasma spraying with axial injection".
- [152] H-S.Noh, K. J. Yoon, H-K.Kim, H-J.Je, H-W.Lee, J-H.Lee, J-W. Son, *Journal of Power Sources* 247 (2014) 105-111, "The potential and challenges of thin film electrolyte and nano-structured electrode for yttria-stabilized zirconia-base anode-supported solid oxide fuel cells".

## Conclusion générale

Le but des énergies renouvelables étant de remplacer les énergies fossiles, il est nécessaire de développer et de produire en masse la pile à combustible à oxyde solide. Il est ainsi nécessaire de produire des cellules à partir de procédés répandus à l'échelle industrielle permettant de bonnes performances et un coût de production intéressant. L'utilisation de deux techniques de dépôt en voie sèche que sont la pulvérisation cathodique magnétron et la projection plasma en conditions atmosphériques s'inscrit dans cette problématique. Ces deux techniques sont en effet très utilisées à l'échelle industrielle et de nombreuses études ont montré qu'elles étaient toutes les deux adaptées à l'élaboration des couches actives de la cellule. La pulvérisation cathodique magnétron permet de déposer des films électrolytiques ainsi que des couches de protection minces et denses permettant de très bonnes performances. La projection thermique en conditions atmosphériques est une des techniques les plus utilisées pour construire des piles à combustible SOFC de troisième génération à partir d'un support métallique poreux. Néanmoins, ces techniques n'ont jamais été couplées pour produire une cellule complète de pile à combustible IT-SOFC. Ce travail s'est ainsi inscrit dans cette problématique.

Une pile à combustible de type IT-SOFC est un système complexe dont l'élaboration nécessite une bonne connaissance des matériaux afin d'obtenir un ensemble chimiquement et thermo-mécaniquement stable qui puisse répondre aux contraintes imposées tout en proposant un rendement élevé. Les performances de ce type de pile sont atteintes grâce à une haute température de fonctionnement (de 600 à 800 °C). Cependant, cette importante température entraîne des difficultés au niveau de la conception et limite leur durée de vie. Pour que la technologie des piles à combustible de type SOFC devienne compétitive et applicable industriellement, il apparaît donc nécessaire d'apporter de nouvelles solutions techniques pour mieux maîtriser leur élaboration afin d'augmenter leur durée de vie et de réduire leur coût. Il apparaît notamment nécessaire d'optimiser et/ou de développer les électrodes et l'électrolyte. L'élaboration des matériaux usuels Ni-YSZ de l'anode et YSZ de l'électrolyte est maîtrisée et les performances sont satisfaisantes. Néanmoins, la compatibilité mécanique entre les techniques de projection thermique et de pulvérisation cathodique magnétron impose l'établissement d'une couche cathodique sous forme de film mince puisque l'adhérence d'un dépôt par APS n'est pas suffisante à la surface d'un dépôt lisse. Il a ainsi été nécessaire de réaliser des films présentant une conductivité mixte ionique et électronique (MIEC) pouvant

### Conclusion générale

être utilisés sous forme de couches minces. L'utilisation de ce type de matériaux permet d'étendre la zone réactive et d'améliorer les performances. Les matériaux de type nickelate de lanthanides  $\text{Ln}_2\text{NiO}_4$  (avec  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$ ) sont les matériaux de cathode les plus étudiés de nos jours (septembre 2014) et ils présentent l'avantage d'être applicables par pulvérisation cathodique magnétron.

Une cellule complète a été élaborée à partir d'un support métallique poreux fourni par PLANSEE SE nommé ITM qui a la particularité de résister aux conditions rencontrées du côté anodique de la pile à combustible SOFC fonctionnant à des températures intermédiaires, ainsi qu'à partir de support anodiques commerciaux. L'utilisation du support métallique poreux a ajouté des contraintes supplémentaires puisque la cathode ne cristallise pas sous faible pression partielle d'oxygène et son importante rugosité doit être limitée.

L'anode de la pile a été construite par projection plasma en conditions atmosphériques. Le matériau conventionnel NiO-YSZ a été déposé à partir d'une poudre agglomérée séchée permettant l'établissement d'une microstructure interconnectée. Il a été nécessaire de faire varier la granulométrie de la poudre et les conditions plasmagènes pour arriver à un bon compromis en termes de microstructure, de porosité et de composition. Une granulométrie plus importante favorise la porosité et une microstructure granulaire au détriment de la rugosité. L'augmentation du rapport de gaz plasmagènes  $\text{Ar}/\text{H}_2$  permet de limiter la quantité d'oxyde de nickel réduit, la quantité de nickel perdue mais permet aussi de favoriser la porosité du dépôt au détriment de son adhérence. Une architecture bicouche apparaît très intéressante pour cette application, la couche inférieure poreuse présente une très bonne conductivité électrique et permet le passage des gaz. La couche supérieure contient un taux plus faible de nickel qui va favoriser la conductivité ionique dans cette couche active où la réaction chimique a lieu. Afin d'obtenir une épaisseur de 150  $\mu\text{m}$  environ permettant de couvrir la rugosité du support et de disposer d'une couche active d'une épaisseur minimale d'une dizaine de microns à différents endroits de l'échantillon, la couche inférieure est réalisée à partir de 9 passes de projection et la couche supérieure à partir de 4 passes. Néanmoins, malgré ces dispositions, la rugosité de l'échantillon est trop importante. Il a ainsi été nécessaire de réaliser un polissage mécanique de la surface pour aplanir cette couche. Cette solution s'est avérée efficace mais il subsiste tout de même des défauts dus à la porosité de la couche. Néanmoins, il est nécessaire de polir au moins 60  $\mu\text{m}$  du dépôt pour limiter efficacement sa rugosité. Le nombre de passes doit donc être augmenté. Le choix de 7 passes lors de l'élaboration de la couche supérieure permet d'obtenir une épaisseur minimale d'une vingtaine de microns à différents endroits de la couche, celle-ci n'étant pas homogène sur

## Conclusion générale

toute la surface de l'échantillon. Ce traitement mécanique permet de déposer une couche électrolytique mince et dense sans trop de défauts de recouvrement.

Les dépôts d'YSZ ont été effectués dans les conditions déterminées suite au travail de thèse de P.L. Coddet. Ils sont réalisés sous 25 sccm d'argon équivalent à 0,24 Pa de pression dans l'enceinte avec une intensité pulsée de 2,5 A est appliquée à la cible de Zr/Y (84/16 % at.). L'utilisation d'un système de contrôle du débit d'oxygène en boucle fermée à partir de l'intensité optique émise par la cible permet d'améliorer significativement la vitesse de dépôt et de réaliser des dépôts déficitaires en oxygène. Après un recuit à 500°C pendant 2 h, ces dépôts de morphologie colonnaire vont incorporer de l'oxygène provoquant leur densification. Des dépôts particulièrement déficitaires en oxygène (35 % de taux de régulation) présentent une bonne résistance à de hautes températures de recuit (jusqu'à 1250°C) seulement les contraintes de compression sont tellement importantes qu'il est impossible de réaliser des dépôts de forte épaisseur sans provoquer leur desquamation. Le choix s'est donc porté sur la synthèse de deux couches d'YSZ de moindre épaisseur (respectivement 6 et 4  $\mu\text{m}$ ) subissant des recuits de densification consécutivement à leur dépôt.

Les tests des demi-cellules ITM/Ni-YSZ/YSZ par spectroscopie d'impédance ont permis de déterminer l'énergie d'activation de l'électrolyte réalisé à la surface du dépôt de projection thermique. Cette valeur est assez importante et pourrait être causée par la faible pression partielle d'oxygène lors de ces mesures. L'énergie d'activation de l'anode est du même ordre de grandeur que dans la littérature. La résistance de l'électrolyte permettant de calculer sa conductivité ionique ainsi que la résistance de polarisation de l'anode n'ont pas pu être déterminées puisque le collectage du courant du côté de l'électrolyte n'est pas optimal. Néanmoins, les électrolytes fabriqués de la même manière ont été testés lors de la thèse de P. Coddet et ont montré de bonnes performances. Il devrait être possible d'améliorer les performances de la couche anodique. Un des axes d'amélioration pourrait être d'augmenter le taux de nickel et la porosité par l'utilisation d'une poudre contenant davantage de nickel. Il est aussi possible de diminuer l'épaisseur de la bicouche anodique ce qui devrait limiter les pertes dues au passage des électrons et des gaz.

Des dépôts stœchiométriques de cathode en nickelate de lanthanide ont été effectués par co-pulvérisation de cibles métalliques. L'intensité de la cible de Ln est fixée à 2,5 A alors que l'intensité appliquée sur la cible de Ni varie pour obtenir la composition souhaitée (rapport en élément métallique Ln/Ni = 2). Les dépôts bruts d'élaboration sont amorphes et nécessitent un recuit à haute température (900°C pour les dépôts de lanthane et néodyme, et 1050°C pour les dépôts de praséodyme) pour cristalliser sous la phase souhaitée. Globalement, la conductivité

## Conclusion générale

électrique et les caractéristiques électrochimiques de ces dépôts est légèrement inférieure à la littérature. Après analyse des différents critères de sélection de la cathode des piles IT-SOFC, la cathode  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  a été retenue malgré des performances nettement plus faibles que le matériau  $\text{Pr}_2\text{NiO}_4$ . Seulement, la nécessité de cristalliser cette phase à très haute température ( $1050^\circ\text{C}$ ) induit une dégradation des différents matériaux constitutifs du cœur de la pile et exclue son usage alors que celle-ci serait parfaitement adaptée à une utilisation sur support anodique commercial. En effet, ses performances sont équivalentes à celles des matériaux les plus récents réalisés par sérigraphie. Néanmoins, sa stabilité au fur et à mesure des cycles thermiques peut poser un problème. Le matériau  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  choisi pour ces tests est compatible chimiquement et thermo-mécaniquement avec le matériau d'électrolyte mais nécessite un traitement thermique sous air pour cristalliser dans la phase recherchée. Cette cristallisation doit être réalisée lors du test en cellule complète pour empêcher la détérioration du support métallique.

Afin d'éviter toute réactivité et pertes de performances en prévision de tests de longue durée, des couches protectrices en matériau GDC conducteur ionique ont été appliquées entre le support métallique et l'anode ainsi qu'entre l'électrolyte et la cathode. Celles-ci ont été réalisées par pulvérisation cathodique magnétron en conditions réactives. La couche de GDC à la surface du support métallique a été déposée par co-pulvérisation de cibles de cérium et de gadolinium métallique dans des conditions stables de pulvérisation (débit d'oxygène de 5 sccm) pour un débit d'argon de 120 sccm afin d'améliorer son adhérence. Ces dépôts présentant un pourcentage de gadolinium de 14 % environ et cristallisant sous la structure GDC20 après dépôt sont couvrants mais présentent des fissures probablement dues à l'état de surface très perturbé du support. La couche de GDC réalisée à la surface de l'électrolyte à partir d'une cible alliée Ce-Gd (80/20 % at.) est effectuée de la même manière que l'électrolyte YSZ. Un dépôt déficitaire en oxygène est synthétisé puis il est densifié par un traitement thermique à température intermédiaire. Cette couche permet non seulement d'éviter les interdiffusions mais elle permet aussi d'améliorer l'étanchéité de la cellule en augmentant légèrement son épaisseur et en couvrant certains défauts.

La cellule complète a ensuite été testée dans les conditions de fonctionnement d'une pile à une température de  $700^\circ\text{C}$  pendant une trentaine d'heures sous un flux d'air à la cathode et un flux d'hydrogène humidifié à l'anode. Avant ce test, la cathode a été cristallisée avec succès et l'anode réduite. La conductivité électrique de cette couche est nettement plus faible que celle mesurée sur pastilles d'alumine prouvant l'efficacité partielle de cette méthode de cristallisation. L'OCV mesuré après la réduction des échantillons est assez faible (0,9 V) et

## Conclusion générale

pourrait être dû à la forte densité de la cathode mais probablement pas à la qualité de l'électrolyte. Les mesures d'impédance de la cellule complète indiquent une importante résistance série qui contient la résistance de l'électrolyte mais aussi la réponse des interfaces et le collectage du courant des différentes couches. Les mesures de spectroscopie d'impédance des demi-cellules cathodiques ont prouvé que la résistance présente à moyenne fréquence est due à l'anode et la résistance à basse fréquence est due à la cathode. Les résistances des électrodes sont elles aussi importantes, la résistance de polarisation est supérieure aux prérequis du cahier des charges de la pile à combustible indiquant un problème lors du passage des électrons ou des ions dans les couches. L'analyse des demi-cellules a prouvé que cette résistance est surtout due à la densité de la cathode. Des tests reproduisant les conditions de mesures ont été réalisés afin de vérifier l'état de la cathode après sa cristallisation in-situ. La cathode se trouve être fissurée ce qui peut influencer les propriétés électrochimiques de la cellule. Un maximum de densité de puissance de  $60 \text{ mW/cm}^2$  a été produit par la cellule élaborée à partir du support métallique poreux meilleure que la cellule réalisée sur support anodique commerciale du fait de sa plus faible conductivité électrique. Cette valeur est nettement inférieure à la littérature pour les cellules réalisées à partir de métal-support, par APS ou par l'intermédiaire de la technique PVD. La microstructure et de la cathode et sa conductivité électrique devrait pouvoir expliquer ces performances. La cellule « métal-support » a aussi été testée en test de plus longue durée afin de rendre compte de sa dégradation. La tension de la cellule est suivie lors de ce test. Celle-ci diminue de manière significative lors du vieillissement de la cellule sous 0,3 A. Les résistances correspondant aux contributions à haute et basse fréquence ont significativement augmenté signifiant la dégradation des couches et/ou des interfaces et notamment l'électrolyte et la cathode. L'analyse du faciès de rupture de cette cellule a prouvé que la couche électrolytique était fissurée et l'analyse de sa surface a montré sa desquamation qui a pu avoir lieu au cours de ce vieillissement ou lors du refroidissement de la cellule. Cette desquamation, si elle a lieu lors du vieillissement pourrait expliquer l'augmentation de la résistance de la cathode déterminée à basse fréquence. Sinon, une oxydation partielle du support, l'agglomération des phases de l'anode et la formation de phases isolantes à l'interface entre l'électrolyte et la cathode pourrait expliquer ces différences. L'électrolyte n'ayant pas subi de transformation microstructurale ni chimique l'augmentation de la résistance série serait due à des résistances d'interfaces entre différentes couches probablement au voisinage de la cathode. Afin de déterminer l'efficacité de l'assemblage métal-support / anode, une cellule réalisée dans les mêmes conditions a été testée à partir d'un support anodique commercial. La différence

### Conclusion générale

majeure entre ces deux échantillons réside dans la différence de résistance série caractéristique des résistances de l'électrolyte, de l'influence de la porosité de l'anode et de l'épaisseur du support métallique poreux mais aussi du collectage de courant. Les résistances des deux phénomènes identifiés après impédance ainsi que les performances obtenues étant similaires, ceci montre le bon comportement électrochimique de l'anode synthétisée par projection plasma en conditions atmosphériques. Ces résultats identifient aussi la cathode dense comme étant le phénomène limitant puisqu'elle présente une forte résistance due à l'incorporation et la diffusion de l'oxygène dans sa structure.

La microstructure de la cathode dense semblant être le problème majeur de cette cellule, une couche d'une épaisseur proche de 4  $\mu\text{m}$  présentant des gradients de porosité a été élaborée par pulvérisation cathodique magnétron en conditions réactives. Des couches denses et poreuses successives de morphologies différentes ont été déposées par l'intermédiaire de la pulvérisation des cibles de lanthane et de nickel à différentes pressions. Une cellule contenant cette cathode optimisée a été élaborée sur support anodique commercial. Son test, présenté en Annexe 6 a permis de prouver que les performances sont bien majoritairement dues à la densité de la cathode. L'empilement complet, à partir de support métallique poreux, a aussi été testé en présence d'une couche de cathode en sérigraphie réalisée au laboratoire ICMCB. Le test d'une cellule, avec et sans couche d'accroche réalisée par PVD, est présenté en Annexe 7 et montre que cette configuration n'améliore pas significativement les performances.

## **Annexe 1 : Quantification de la porosité**

La quantification des porosités de l'anode est réalisée par analyse d'images à partir du logiciel ImageJ.

Le contraste de l'image est augmenté et les traits sont affinés pour bien visualiser les porosités et ne pas les confondre avec les différentes phases (option sharpen). L'image est seuillée pour ne sélectionner que les porosités, cette valeur est vérifiée sur chaque image afin de prendre en compte les détails sans sélectionner des phases indésirables. Le bruit de fond est enfin supprimé (option noise – despeckle). Le taux de porosité surfacique est ensuite calculé à partir de dix micrographies réalisées sur toute la surface de l'échantillon de manière aléatoire.

Le grossissement nécessaire à l'obtention de ce pourcentage de porosité a été déterminé après le test de plusieurs grossissements (x500, x1000, x2000). Ainsi, un grossissement de 1000 a été choisi lorsque celui-ci est possible puisque celui-ci permet de visualiser les fines porosités intra-lamellaires sans pour autant favoriser les larges porosités. Néanmoins, un grossissement de 2000 sera choisi pour les couches fines. Pour compenser cet aspect, les calculs ont été effectués à partir de vingt photos.



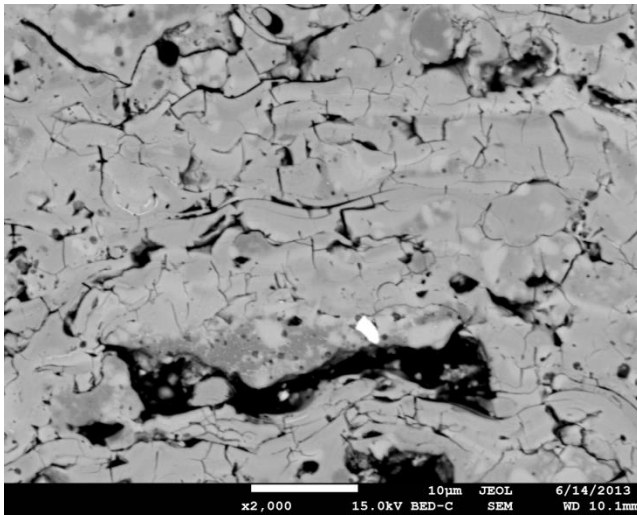


Image brute

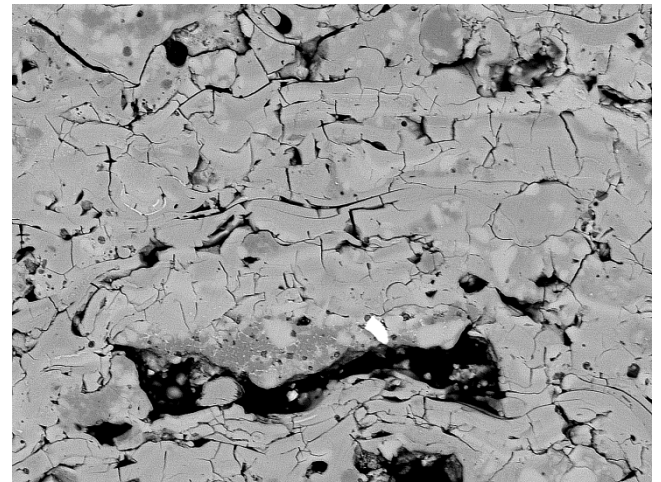


Image affinée

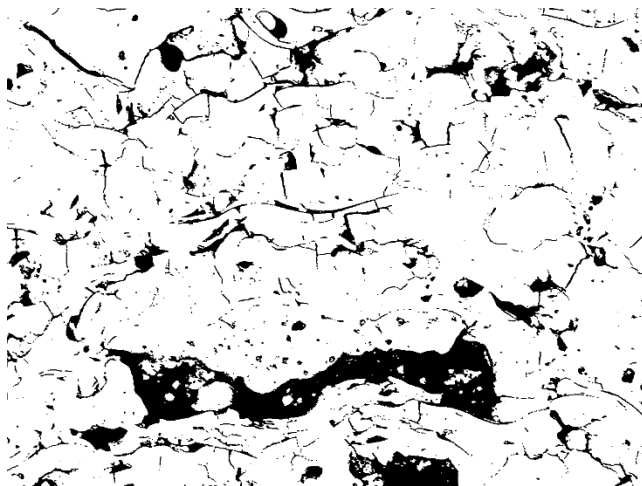


Image débruitée

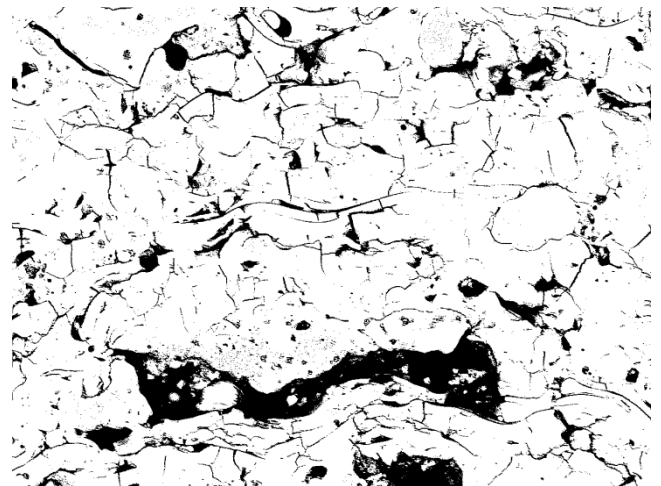


Image finale

**Figure 133 : Traitement de l'image avant quantification de la porosité**

## Annexe 2 : Performances de Ni-YSZ en fonction de la technique de dépôt

Technique de dépôt de Ni-YSZ	assemblage	Informations principales	Autres résultats	Densité de courant à 0.7V (A/cm <sup>2</sup> ) et puissance maximale (W/cm <sup>2</sup> )	référence
<b>Projection thermique (APS)</b>	Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ni-YSZ/YSZ/LSM	Ni-YSZ = 50 µm Poudre agglomérée NiO 5 µm, YSZ 10 µm	900°C : R <sub>pol</sub> = 0.8 Ωcm <sup>2</sup>	900°C : 0.36 A/cm <sup>2</sup>	[113]
<b>APS</b>	MS/Ni-YSZ/ScSZ/LSM-YSZ/LSCF	Ni-YSZ = 35 µm Poudre agglomérée séchée	ASR = 0.4-0.7 Ωcm <sup>2</sup>	809-817°C : 0.32-0.42 A/cm <sup>2</sup>	[126]
<b>APS</b>	MS/Ni-YSZ/YSZ/LSCF		800°C ASR = 0.4-0.6 Ωcm <sup>2</sup>	800°C 0.7 A/cm <sup>2</sup> ; 0.5 W/cm <sup>2</sup>	[153]
<b>APS</b>	Ni/Ni-YSZ/LSGM/LSCF	Ni-YSZ = 20 µm Cathode frittée à 1000°C Poudre nanostructurée	800°C R <sub>pol</sub> (demi-cellule) = 0.25 Ωcm <sup>2</sup>	800°C 0.6 A/cm <sup>2</sup> ; 0.44 W/cm <sup>2</sup>	[128]
<b>Tape casting</b>	AS/Ni-YSZ/YSZ/LSM-YSZ	Frittage à 1350°C 35% porosité		800°C 0.7 A/cm <sup>2</sup> ; 0.65 W/cm <sup>2</sup>	[154]

Annexe

Technique de dépôt de Ni-YSZ	assemblage	Informations principales	Autres résultats	Densité de courant à 0.7V (A/cm <sup>2</sup> ) et puissance maximale (W/cm <sup>2</sup> )	référence
<b>Projection plasma de suspensions</b>	AS/Ni-YSZ/YSZ/LSM-YSZ/LSM	Frittage à 1250°C		800°C 1.05 A/cm <sup>2</sup> ; 0.92 W/cm <sup>2</sup>	[138]
<b>Tape casting</b>	AS/Ni-YSZ-YSZ/GDC/LSCF/Pt	Ni-YSZ = 24 µm 6-4 % mass. NiO-YSZ	750°C R <sub>pol</sub> =0.35 Ωcm <sup>2</sup>	750°C 1.5 A/cm <sup>2</sup> ; 0.8 W/cm <sup>2</sup>	[155]
<b>Dépôt électrophorétique</b>	AS/Ni-YSZ/YSZ/LSM-YSZ	Frittage à 1400°C Ni-YSZ = 9.8 µm 6-4 % mass. NiO-YSZ	800°C R <sub>pol</sub> = 0.29 Ωcm <sup>2</sup>	800°C 1.30 A/cm <sup>2</sup> ; 1.15 W/cm <sup>2</sup>	[40]
<b>Spin-coating</b>	AS/Ni-YSZ/YSZ/LSM-SDC	Ni-YSZ = 5 µm 6-4 % mass. NiO-YSZ		800°C 2.50 A/cm <sup>2</sup> ; 2.63 W/cm <sup>2</sup>	[156]
<b>Die-pressing</b>	AS/Ni-YSZ/YSZ/Pt	Ni-YSZ : 2 couches 60-40% mass – 50-50% mass 40 µm	800°C Demi-cellule : R <sub>pol</sub> = 0.25 Ωcm <sup>2</sup>	800°C 0.40 A/cm <sup>2</sup> ; 0.46 W/cm <sup>2</sup> max	[60]
<b>Dip coating</b>	Pt/AS/Ni-YSZ/YSZ/YSZ-LSM/Pt	Frittage à 1400°C Ni-YSZ : 1 couche	Perméabilité : 2.63 10 <sup>-2</sup> cm <sup>2</sup> /cmHgs	700°C : 0.40 A/cm <sup>2</sup> ; 0.44 W/cm <sup>2</sup> 800°C : 0.50 A/cm <sup>2</sup> ; 0.57 W/cm <sup>2</sup>	[157]

Technique de dépôt de Ni-YSZ	assemblage	Informations principales	Autres résultats	Densité de courant à 0.7V (A/cm <sup>2</sup> ) et puissance maximale (W/cm <sup>2</sup> )	référence
<b>Projection thermique de suspensions (SPS)</b>	MS/Ni-YSZ/YSZ/LSCF-SDC	Poudre agglomérée séchée + agents porogènes 50 % vol. Ni après réduction 42% vol. de porosité	750°C R <sub>pol</sub> = 0.13 Ωcm <sup>2</sup> Taux de fuite : 4.3 sccm/kPa	750°C 0.70 A/cm <sup>2</sup> 0.63 W/cm <sup>2</sup> max	[128]
<b>SPS</b>	MS/ Ni-YSZ/YSZ/LSCF-SDC	Poudre agglomérée séchée + 40 % mass. agents porogènes 57 % vol. Ni après réduction	R <sub>pol</sub> = 0.18, 0.11, 0.09 Ωcm <sup>2</sup> à 700, 750 et 800°C	0.55, 0.70, 1.00 A/cm <sup>2</sup> 0.46, 0.72, 0.92 W/cm <sup>2</sup> max A 700, 750 et 800°C	[151]
<b>Projection thermique en solution précurseur (SPPS)</b>	MS/ Ni-YSZ/YSZ/LSCF-SDC	54 % vol. Ni après réduction	R <sub>pol</sub> = 0.20, 0.25, 0.35, 0.63 Ωcm <sup>2</sup> à 650, 700, 750 et 800°C à 0.7 V	0.20, 0.40, 0.65, 0.90 A/cm <sup>2</sup> 0.19, 0.34, 0.52, 0.71 W/cm <sup>2</sup> max A 650, 700, 750 et 800°C	[158]
<b>Pulvérisation cathodique magnétron (RMS)</b>	Electrolyte support : Ni-YSZ/YSZ	Recuit à 900°C Ni-YSZ = 0.7 μm ; 31 % de porosité OCV = 0.55 V à 700°C		700°C 0.38 mW/cm <sup>2</sup> max	[59]
<b>RMS</b>		Ni-YSZ = 5 μm 42% vol. de Ni ; OCV = 1.06 V		800°C 0.21 W/cm <sup>2</sup>	[123]

Annexe

### Annexe 3 : Caractéristiques des couches minces d'YSZ fabriquées par différentes techniques de dépôt

Technique de dépôt de YSZ	assemblage	Caractéristiques principales	Autres résultats	Puissance maximale W/cm <sup>2</sup>	Densité de courant à 0.7V A/cm <sup>2</sup>	référence
Sol-gel	AS/Ni-YSZ/YSZ/YSZ-LSM	YSZ = 18 μm	Ea = 0.95 eV	850°C 0.35	850°C 0.35	[159]
Sol-gel	AS/Ni-YSZ/YSZ/GDC/LSCF (16 cm <sup>2</sup> )	YSZ = 1 μm	Résistance ohmique : 77, 44, 25, 17, 12 mΩ/cm <sup>2</sup>	1.0, 1.6, 2.0, 2.5, 2.7 A 600, 650, 700, 750 et 800°C	1.0, 1.7, 2.3, 2.8, 3.2 A 600, 650, 700, 750 et 800°C	[85]
Pulvérisation cathodique magnétron en conditions réactives (RMS)	AS/Ni-YSZ/YSZ/GDC/LSCF	Sans polarisation : colonnaire 0.5 W/cm <sup>2</sup> dense	0.5 W/cm <sup>2</sup> ASR à 0.7 V 0.64, 0.40, 0.23, 0.18, 0.16 Ωcm <sup>2</sup>	0.4, 0.7, 0.9, 1.2 A 600, 650, 700, 750 et 800°C	0.5, 0.7, 1.3, 1.6, 1.9 A 600, 650, 700, 750 et 800°C	[149]
ablation laser (PLD)	AS/Ni-YSZ/YSZ/GDC/LSC	YSZ = 1 μm Cathode en film mince	ASR de YSZ/GDC (m Ω/cm <sup>2</sup> ) 600°C : 30 650°C : 12	600°C : 1.48 650°C : 2.05	600°C : 1.70 650°C : 2.60	[83]

Annexe

Technique de dépôt de YSZ	assemblage	Caractéristiques principales	Autres résultats	Puissance maximale W/cm <sup>2</sup>	Densité de courant à 0.7V A/cm <sup>2</sup>	reference
<b>Spin-coating (voie liquide)</b>	AS/Ni-YSZ/YSZ/GDC/LSCF	YSZ = 400-500 nm  Film granulaire  Cathode en film mince	OCV = 1.07 V	600°C: 0.42	600°C: 0.36	[82]
<b>RMS avec système de contrôle en boucle fermée (PEM)</b>	AS/YSZ	YSZ = 2-16 µm	Ea = 0.88 eV			[81]
<b>PLD 800°C</b>	Si/YSZ		Dépôt ALD est le moins bien cristallisé  Dépôt PVD a la plus forte rugosité (Rq = 2.8 nm)			[160]
<b>CVD (ALD) 250°C</b>	Si/YSZ					[160]
<b>Pulvérisation RF : 400°C</b>	Si/YSZ					[160]
<b>RMS 550-600°C</b>	AS/YSZ/LSM	Légèrement colonnaire	12 µm/h  OCV = 1-1.06 V	600°C : 0.11  700°C : 0.31  800°C : 0.60	600°C : 0.10  700°C : 0.26  800°C : 0.52	[123]
<b>RMS avec polarisation</b>	AS/YSZ  Si/YSZ	YSZ = 0.5-1 µm	Films texturés  Films colonnaires			[128]

Annexe

Technique de dépôt de YSZ	assemblage	Caractéristiques principales	Autres résultats	Puissance maximale W/cm <sup>2</sup>	Densité de courant à 0.7V A/cm <sup>2</sup>	reference
<b>Pulvérisation cathodique (HiPiMS) avec polarisation</b>	AS/YSZ Si/YSZ	YSZ = 0.5-1 µm	Films texturés  Grains fins  Films non colonnaires à 75V de polarisation			[161]
<b>Pulvérisation de flux de gaz (GPS) (PVD)</b>	MS/GDC/Ni-YSZ/YSZ/GDC/ LSCF	Monocouche oxyde (4µm)  Bicouche oxyde (3.5 µm) -métal (0.5 µm) à la surface  8 multicouches métal (0.5 µm) -oxyde (0.5 µm)			1 cm <sup>2</sup> : 850°C  Monocouche : 0.9  Bicouche : 1.6  Multicouche : 1.3  A 0.8 V	[33]
<b>RMS avec PEM</b>	AS/YSZ/LSM-YSZ	YSZ = 6.1 µm	ASR = 0.32 Ω.cm <sup>2</sup>	800°C : 0.56	800°C : 0.8	[118]
<b>CVD</b>	Cathode support LSM/GDC/YSZ	YSZ = 4 µm	Ea = 1.50 eV au dessus de 600°C,  Ea= 0.95 eV en dessous de 500°C			[162]
<b>EB-PVD 600-700°C</b>	AS/Ni-YSZ/LSM	YSZ = 1-3 µm  Dépôt colonnaire		0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.6  A 600, 650, 700, 750 et 800°C		[163]



Annexe

## Annexe 4 : Performances des couches de $\text{La}_2\text{NiO}_4$ fabriquées par différentes techniques de dépôt

Technique de dépôt de $\text{La}_2\text{NiO}_4$	assemblage	Caractéristiques principales	ASR ( $\Omega\text{cm}^2$ )	Energie d'activation (eV) de l'ASR	reference
Projection thermique de suspensions (SPS)	MS/LNO		A 800°C : 0.45		[164]
Pulvérisation cathodique magnétron en conditions réactives (RMS)	LNO/GDC/LNO	Recuit 800°C		1.3 de 300 à 800°C	[111]
Ablation laser (PLD) et sérigraphie	LNO/ LNO/YDC/YSZ/YDC/ LNO/LNO	LNO (dense) : 200 (non couvrant), 400, 800 nm  LNO : 50 $\mu\text{m}$  Frittage 1000°C		200 nm : 0.90-0.98  400 nm : 0.99  800 nm : 0.96	[142]
sérigraphie	LNO/ YDC/YSZ/YDC/ LNO	LNO : 50 $\mu\text{m}$  Frittage 1000°C		0.88-0.91	[142]
sérigraphie	LNO/LNO/GDC/LNO/LNO	LNO : 12 $\mu\text{m}$  Frittage 1100°C	A 700°C ; 7.4  A 800°C ; 4.5	0.92 de 450 à 650°C  0.53 de 650 à 800°C	[97]

Annexe

Technique de dépôt de $\text{La}_2\text{NiO}_4$	assemblage	Caractéristiques principales	ASR ( $\Omega\text{cm}^2$ )	Energie d'activation (eV) de l'ASR	reference
sérigraphie	Pt/LNO/LNO/GDC /LNO/LNO/Pt	LNO : 12 $\mu\text{m}$ Pt = 5 $\mu\text{m}$ Frittage 1100°C	A 700°C ; 1.0 A 800°C ; 0.22	1.23 de 450 à 800°C	[97]
sérigraphie	LNO/LNO/GDC/LNO/LNO	LNO = 1-2 $\mu\text{m}$ + 12 $\mu\text{m}$ Couche poreuse Frittage 1100°C	A 700°C ; 1.0 A 800°C ; 0.48	1.11 de 450 à 650°C 0.63 de 650 à 800°C	[97]
sérigraphie	LNO/YSZ/LNO	Frittage 1000°C	A 800°C ; 2.48	1.2 eV de 600 à 800°C	[141]
sérigraphie	$\text{L}_{1.98}\text{NO}/\text{YSZ}/\text{LNO}$	LNO : 30 $\mu\text{m}$ Frittage 900°C	A 800°C ; 1.16	0.70 de 450 à 800°C	[165]
sérigraphie	Pt/LNO/20CSO2Co /LNO/Pt	Frittage 1000°C	A 800°C ; 0.60		[165]
sérigraphie	LNO/GDC/LNO	Frittage 1150°C	Rpol : A 700°C; 0.42 $\Omega\text{cm}^2$ A 800°C; 0.15 $\Omega\text{cm}^2$		[147]
sérigraphie	Pt/LNO/LNO/SDC/ LNO/LNO/Pt	Poudre calcinée à 900 Frittage 950°C	Rpol : A 800°C; 0.38 $\Omega\text{cm}^2$	1.07 de 600 à 800°C	[142]

## Annexe 5 : Couches d'interdiffusion en GDC élaborées par différentes techniques de dépôt

Technique de dépôt de GDC	assemblage	Caractéristiques principales	Autres résultats	Puissance maximale W/cm <sup>2</sup>	Densité de courant à 0.7V A/cm <sup>2</sup>	reference
<b>RMS avec polarisation</b> Substrat : 800°C	AS/Ni-YSZ/YSZ/GDC/LS CF	GDC ≈ 1 μm Film dense même après 1080°C OCV = 1.1 V		650°C : 0.79 700°C : 0.90 800°C : 1.05	650°C : 1.00 A 0.9V : 650°C : 0.38 700°C : 0.55 800°C : 0.80	[166]
<b>Sérigraphie</b> 1100°C	Demi-pile LSM/GDC/YSZ	GDC = 4 μm Dépôt poreux	Ea = 1.50 eV : YSZ/GDC			[167]
<b>Sérigraphie</b> 1080°C	AS/Ni-YSZ/YSZ/GDC/LS CF	GDC = 4 μm Dépôt poreux SrZrO <sub>3</sub>			700°C : 1.0 800°C : 1.8	[104]
<b>RMS</b> Substrat : 800°C	AS/Ni-YSZ/YSZ/GDC/LS CF	GDC = 500 nm Dépôt dense Après 1080°C dépôt légèrement poreux : SrZrO <sub>3</sub>			Recuit 1080°C : 700°C : 1.3 800°C : 2.1	[104]

Annexe

Technique de dépôt de GDC	assemblage	Caractéristiques principales	Autres résultats	Puissance maximale W/cm <sup>2</sup>	Densité de courant à 0.7V A/cm <sup>2</sup>	reference
<b>RSDT (projection réactive)</b>	AS/Ni-YSZ/YSZ/GDC/LS C	GDC = 450 nm	A 600°C : Rohm : 0.25 Rpol : 0.29 Rtot : 0.54  Ω/cm <sup>2</sup>	Recuit 1000°C :  600°C : 0.65	Recuit 1000°C :  600°C : 0.7	[106]
<b>Sérigraphie 1080°C</b>	AS/Ni-YSZ/YSZ/GDC/LS C	GDC = 1.5 μm	A 600°C : Rohm : 0.34 Rpol : 0.28  Rtot : 0.62 Ω/cm <sup>2</sup>	Recuit 1000°C :  600°C : 0.54	Recuit 1000°C :  600°C : 0.58	[106]
<b>Sérigraphie 1300°C</b>	AS/Ni-YSZ/YSZ/GDC/LS CF	Dépôt poreux  SrZrO <sub>3</sub>			Après frittage à 0.9V  800°C : 0.68	[167]
<b>RMS Substrat : 800°C</b>	AS/Ni-YSZ/YSZ/GDC/LS CF	GDC = 500 nm  Colonnes fines			Après frittage à 0.9V  800°C : 1.05	[167]

Annexe

Technique de dépôt de GDC	assemblage	Caractéristiques principales	Autres résultats	Puissance maximale W/cm <sup>2</sup>	Densité de courant à 0.7V A/cm <sup>2</sup>	reference
<b>EB-PVD</b>	AS/Ni-YSZ/YSZ/GDC/LS CF	GDC = 500 nm  Colonnes fines			Après frittage à 0.9V  800°C : 1.00	[167]
<b>RMS</b>  <b>Substrat 400-800°C</b>	MS/GDC/Ni-YSZ/YSZ/GDC/LS CF	GDC = 1-2 µm			1 cm <sup>2</sup>  850°C : 1.6	[33]
<b>Tape-casting</b>	MS/GDC/Ni-YSZ/YSZ/GDC/BS CF			Frittage 850°C :  700°C : 0.40  800°C : 0.64	Frittage 850°C :  700°C : 0.25  800°C : 0.72	[168]
<b>PLD</b>	AS/Ni-YSZ/YSZ/GDC/LS C	GDC = 200 nm	ASR de YSZ/GDC (m Ω/cm <sup>2</sup> )  600°C : 30  650°C : 12	600°C : 1.48  650°C : 2.05	600°C : 1.70  650°C : 2.60	[83]
<b>PLD</b>	AS/NiYSZ/YSZ/GDC/LSC			600°C : 0.42	600°C : 0.38	[82]
<b>Voie liquide</b>  <b>(spin-coating)</b>		GDC = 320 nm  Dépôt granulaire	A 650°C  Rohm : 0.11  Rpol : 0.65	Frittage 1050°C :  600°C : 0.45  650°C : 0.80	Frittage 1050°C :  600°C : 0.55  650°C : 0.90	[169]

Annexe

Technique de dépôt de GDC	assemblage	Caractéristiques principales	Autres résultats	Puissance maximale W/cm <sup>2</sup>	Densité de courant à 0.7V A/cm <sup>2</sup>	reference
<b>sérigraphie</b>	AS/Ni-YSZ/YSZ/GDC /SSC	GDC = 5 µm Dépôt poreux Faible dégradation des performances avec GDC	Rohm= 0.50, 0.30, 0.21 à 680, 730 et 800°C Rpol= 1.3, 0.80, 0.70 à 680, 730 et 800°C	630°C : 0.18, 0.21 680°C : 0.38, 0.40 730°C : 0.55, 0.60 780°C : 0.80, 0.80	630°C : 0.18, 0.25 680°C : 0.42, 0.50 730°C : 0.55, 0.90 780°C : 0.80, 1.05	[107]
<b>CVD</b>	Ni/Ni-YSZ/YSZ/GDC/ LSCF/Au	GDC = 1 µm Dépôt poreux	A 750°C LSCF/GDC /YSZ Rohm = 0.18 Rpol = 0.26	A 750°C 0.95	A 750°C 1.20	[170]
<b>Voie liquide (spin-coating)</b>	Ni/Ni-YSZ/YSZ/GDC/ LSCF/Au	GDC = 1 µm Dépôt dense	A 750°C LSCF/GDC /YSZ Rohm = 0.11 Rpol = 0.18	A 750°C 1.25	A 750°C 1.65	[170]

Annexe

Technique de dépôt de GDC	assemblage	Caractéristiques principales	Autres résultats	Puissance maximale W/cm <sup>2</sup>	Densité de courant à 0.7V A/cm <sup>2</sup>	reference
<b>PLD</b>	Ni/Ni-YSZ/YSZ/GDC/ LSCF/Au	GDC = 1 µm Dépôt dense	A 750°C LSCF/GDC /YSZ Rohm = 0.11 Rpol = 0.18	A 750°C 1.30	A 750°C 1.70	[170]
<b>RMS</b> <b>Substrat 300°C</b> <b>Avec polarisation</b>	MS/Ni-YSZ/ScYSZ/GDC/ GDC-LSC	GDC = 0.6 µm Dépôt colonnaire Efficace pour empêcher les diffusions	ASR = 0.34 Ω/cm <sup>2</sup>		A 650°C 1.10	[171]
<b>RMS</b> <b>Système de contrôle en boucle fermée</b>	Demi-cellule YSZ/GDC/LSCF	GDC = 110 nm Dépôt colonnaire Faible dégradation des performances avec GDC	A 700°C Rohm = 41, 71 Ω/cm Rpol = 0.18, 0.35 Ω/cm <sup>2</sup>  Avec et sans GDC			[108]



## Annexe 6 : Test d'une cellule anode-support en présence de la cathode à l'architecture optimisée

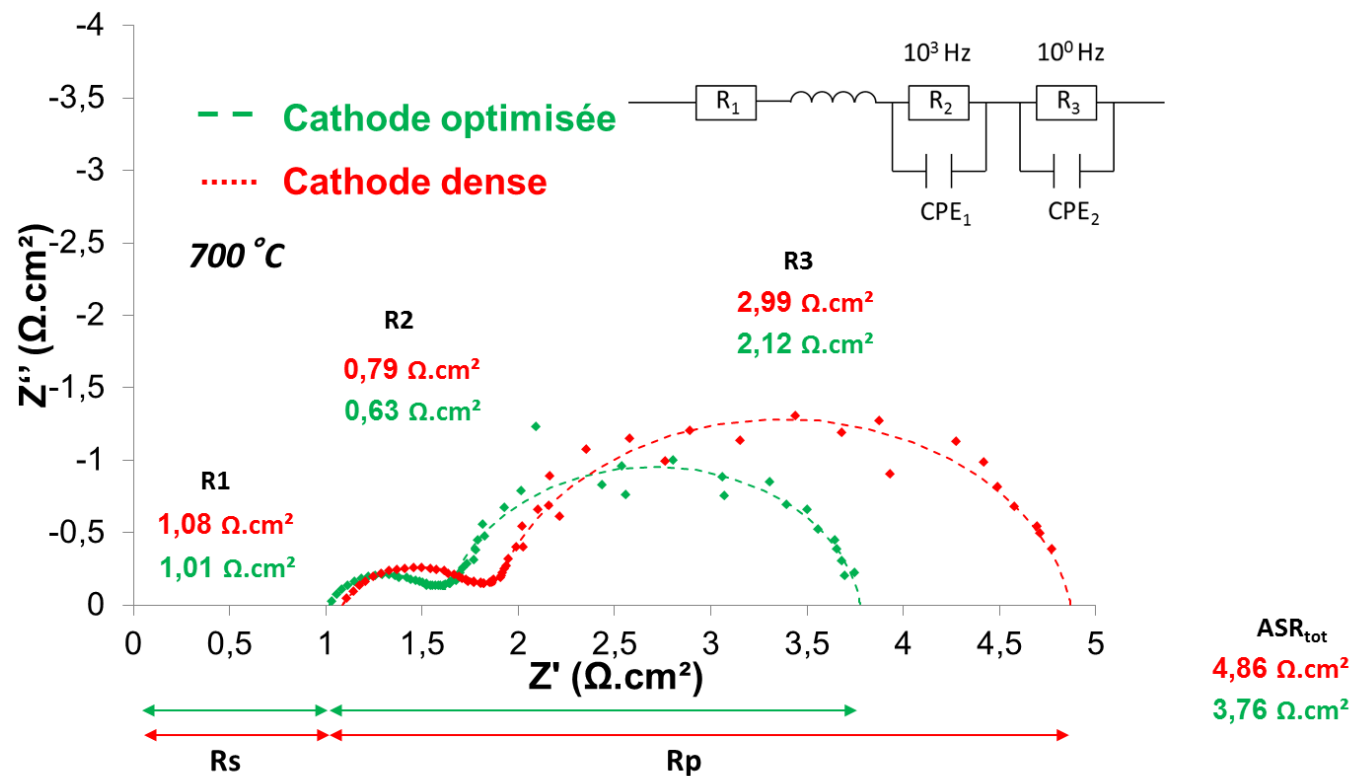


Figure 134 : Comparaison de l'impédance des cellules réalisées sur anode support en présence de la cathode dense (rouge) et la cathode optimisée (vert)

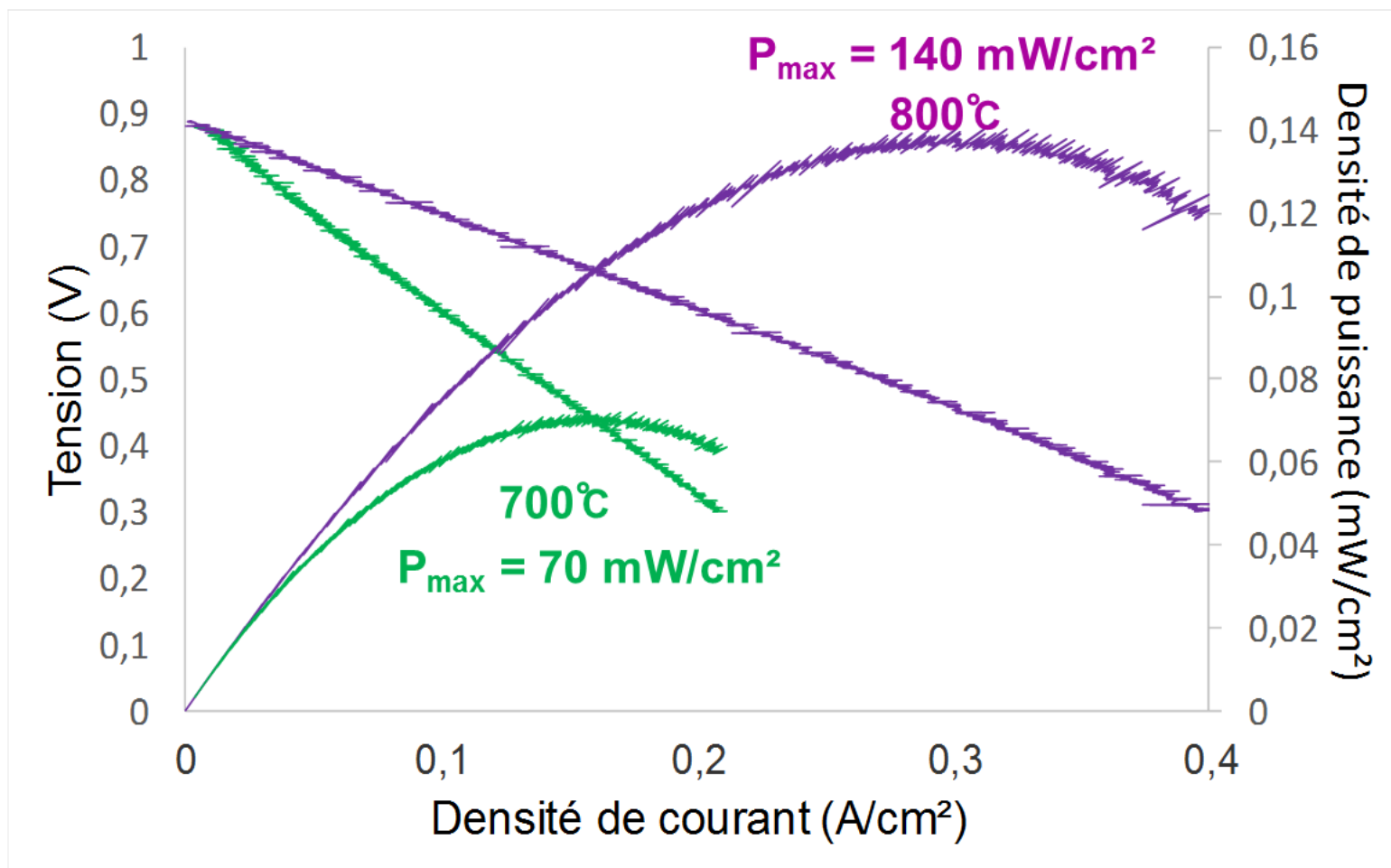


Figure 135 : Performances de la cellule réalisées avec la cathode à l'architecture optimisée à 700 (vert) et 800°C (violet)

## Annexe 7 : Test de cellules métal-support en présence de la cathode sérigraphiée avec et sans couche d'accroche en PVD

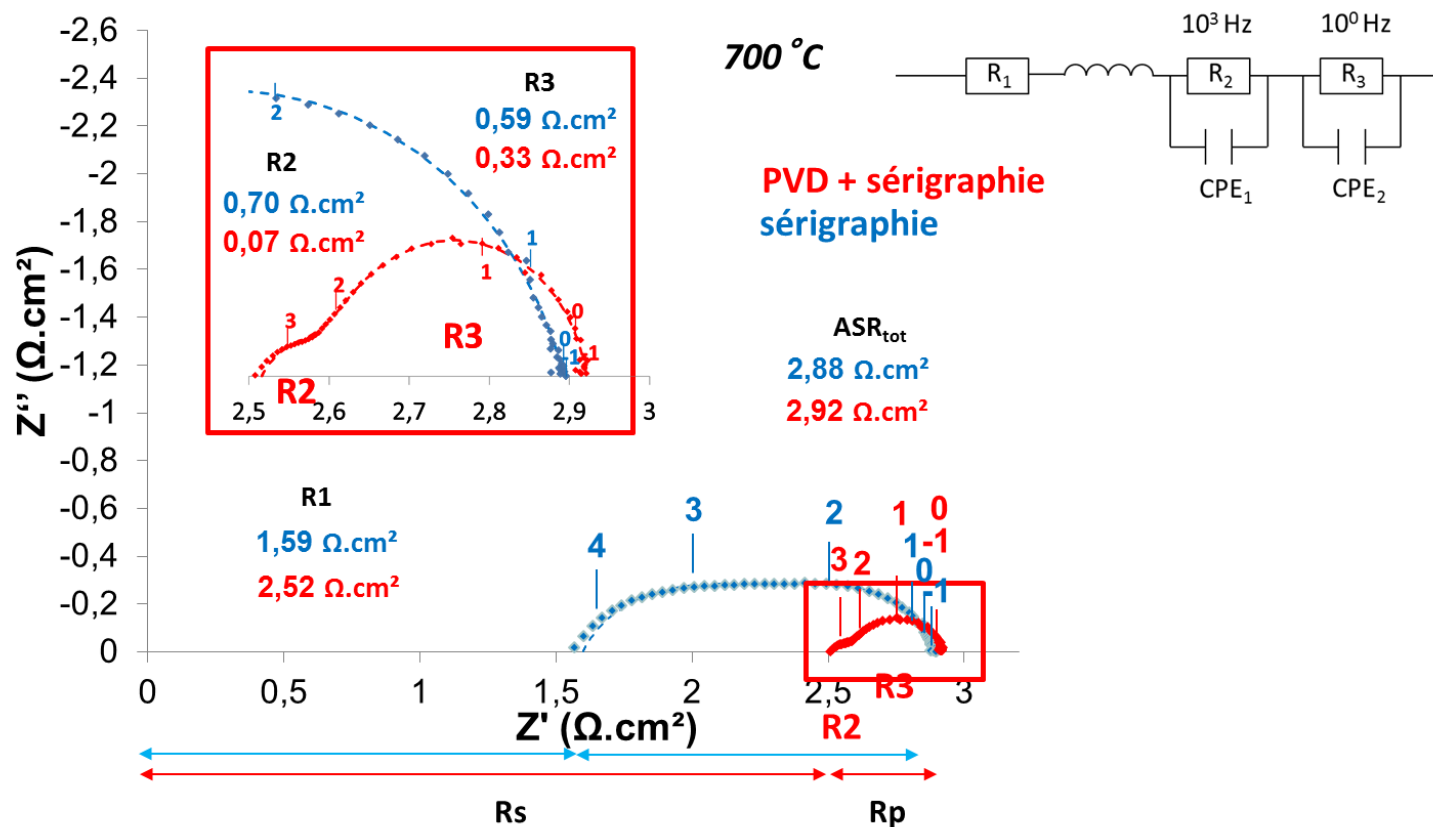


Figure 136 : Comparaison de l'impédance des cellules réalisées sur métal support en présence de la cathode sérigraphiée avec (rouge) et sans couche d'accroche en PVD (bleu)

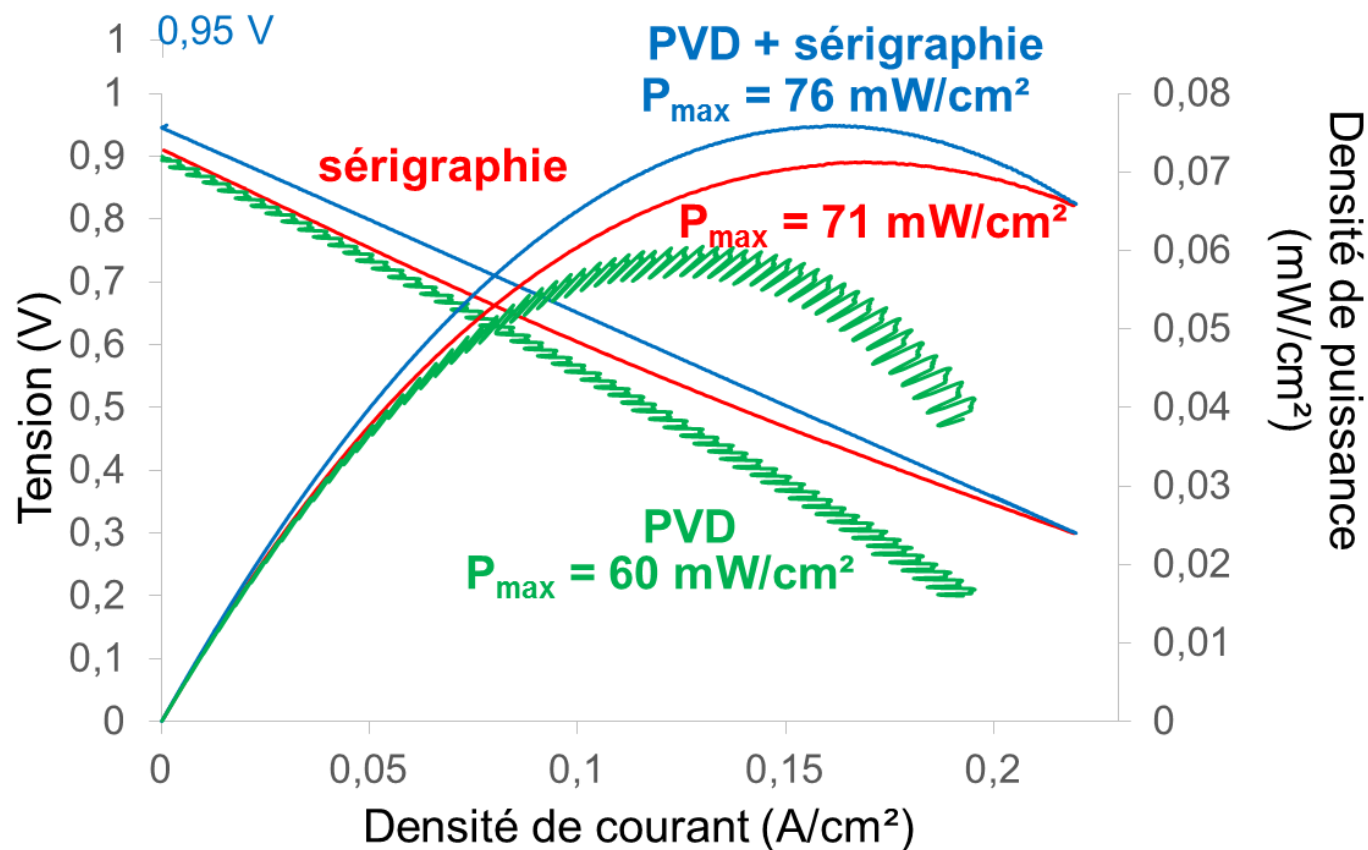


Figure 137 : Comparaison des performances des cellules réalisées sur métal support en présence de la cathode sérigraphiée avec (bleu) et sans couche d'accroche en PVD (rouge), et avec la cathode dense seule (vert)

## Références :

- [153] D. Stöver, D. Hatiramani, R. Vaßen, R. Damani, *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 2002-2005, “Plasma-sprayed components for SOFC applications”
- [154] J-H Myung, HJ Ko, H-G Park, M. Hwan, S-H Hyun, *International journal of hydrogen energy* 37 (2012) 498-504 “Fabrication and characterization of planar-type SOFC unit cells using the tape-casting/lamination/co-firing method”
- [155] Y.M. Park, H.J Lee, H.Y. Bae, J.S. Ahn, H. Kim, *International Journal of Hydrogen Energy* (2012), doi:10.1016/j.ijhydene.2011.11.152, “Effect of anode thickness on impedance response of anode-supported solid oxide fuel cells”
- [156] K Chen, X Chen, Z Lü, N Ai, X Huang, W Su, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 7825–7830 “Performance of an anode-supported SOFC with anode functional layers”
- [157] T.W. Eom, H.K. Yang, K.H. Kim, H.H. Yoon, J.S. Kim, S.J. Park, *Ultramicroscopy* 108 (2008) 1283-1287, “Effect of interlayer on structure and performance of anode-supported SOFC single cells”
- [158] C. Metcalfe, E. Lay-Grindler, O. Kesler, *Journal of Power Sources* 247 (2014) 831-839, “Characterization of Ni-YSZ anodes for solid oxide fuel cells fabricated by solution precursor plasma spraying with axial feedstock injection”
- [159] E. Courtin, P. Boy, T. Piquero, J. Vuillet, N. Poirot, C. Laberty-Robert, *Journal of Power Sources* 206 (2012) 77-83, “A composite sol-gel process to prepare a YSZ electrolyte for solid oxide fuel cells”
- [160] J.Y. Paek, I. Chang, J.H. Park, S. Ji, S.W. Cha, *Renawable Energy* 65 (2014) 202-206, “A study on properties of yttrium-stabilized zirconia thin films fabricated by different deposition techniques”
- [161] S. Sønnderby, A. Aijaz, U. Helmersson, K. Sarakinos, P. Erklund, *Surface and Coatings Technology* 240 (2014) 1-6, “Deposition of yttria-stabilized zirconia thin films by high power impulse magnetron and pulsed magnetron sputtering”
- [162] J. Seydel, M. Becker, E. Ivers-Tiffée, H. Hahn, *Materials Science and Engineering B* 164 (2000) 60-64, “Granular nanocrystalline zirconia electrolyte layers deposited on porous SOFC cathode substrate”
- [163] N.S. Sochugov, A.A. Soloviev, A.V. Shipilova, V.P. Rotshtein, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 5550-5556, “An ion-plasma technique for formation of anode-supported thin electrolyte films for IT-SOFC applications”
- [164] N. Hildebrand, P. Nammensma, D.H.A. Blank, H.J.M. Bouwmeester, B.A. Boukamp, *Journal of Power Sources* 238 (2013) 442-453, « Influence of configuration and microstructure on performance of  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  intermediate-temperature solid oxide fuel cells cathodes »
- [165] D. Pérez-Coll, A. Aguadero, M.J. Escudero, L. Daza, *Journal of Power Sources* 192 (2009) 2-13, “Effect of DC current polarization on the electrochemical behavior of  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  and  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7+\delta}$ -based systems”
- [166] F.C. Fonseca, S. Uhlenbruck, R. Nedélec, H.P. Buchkremer, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 1599-1604, “Properties of bias-assisted sputtered gadolinia-doped ceria interlayers for solid oxide fuel cells”
- [167] S-W. Baek, J. Jeong, Y-M. Kim, S. Shin, J. Bae, *Solid State Ionics* 192 (2011) 387-393, « Metal-supported solid oxide fuel cells with barium-containing in-situ cathodes »
- [168] E-O. Oh, C-M. Whang, Y-R. Lee, S-Y. Park, D.H. Prasad, K.J. Yoon, B-K. Kim, J-W. Son, J-H. Lee, H-W. Lee, *Ceramics International* 40 (2014) 8135-8142, “Fabrication of thin-film gadolinia-doped ceria (GDC) interdiffusion barrier layers for intermediate-temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs) by chemical solution deposition (CSD)”

- [169] P. Plonczak, M. Joost, J. Hjelm, M. Sogaard, M. Lundberg, P.V. Hendriksen, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 1156-1162, “A high performance ceria based interdiffusion barrier layer prepared by spin coating”
- [170] S. Sonderby, T. Klementso, B.H. Christensen, K.P. Almqvist, J. Lu, L.P. Nielsen, P. Eklund, *Journal of Power Sources* (2014) doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.05.101., “Magnetron sputtered gadolinia-doped ceria diffusion barriers for metal-supported solid oxide fuel cells”
- [171] S. Uhlenbruck, N. Jordan, D. Sebold, H.P. Buchkremer, V.A.C. Haanapel, D. Stöver, *Thin Solid Films* 515 (2007) 4053-4060, “Thin film coating technologies of (Ce,Gd)O<sub>2-δ</sub> interlayers for application in ceramic high-temperature fuel cells”

## **Elaboration et test d'une pile à combustible IT-SOFC à support métallique poreux par l'intermédiaire de techniques de dépôt en voie sèche : projection thermique et pulvérisation cathodique magnétron**

L'un des enjeux relatif au déploiement des piles à combustible à oxyde solide comme système de production d'une énergie propre relève de la température de fonctionnement qui est actuellement autour de 1000°C. Abaisser cette température tout en préservant les performances afin de réduire les coûts de fabrication et d'augmenter la durée de vie des systèmes a été l'objectif de ce travail de doctorat.

Un cœur de pile à combustible (anode-électrolyte-cathode) élaboré avec des procédés physiques de dépôts (projection par plasma atmosphérique et pulvérisation cathodique magnétron) a été développé et optimisé sur un support métallique poreux. Les matériaux étudiés ont été un cermet en Nickel-Zircone stabilisée à l'Yttrium (Ni-YSZ) pour l'anode, un électrolyte en YSZ avec une couche de cérite gadolinée (GDC) protectrice et les nickelates de terres rares comme cathode. La maîtrise des procédés de revêtements a permis de réduire les épaisseurs de chaque couche et d'assurer la cohésion de l'ensemble des 3 couches avec des caractéristiques cristallographiques, microstructurales et de porosité adaptées. Les performances électrochimiques ont été étudiées pour chaque élément du cœur de pile puis pour l'ensemble du système élaboré sur métal poreux. Même si les performances atteintes ne sont pas encore suffisantes, les procédés de revêtements optimisés pour recouvrir un support métallique poreux ont confirmé leur potentiel.

**Mots clés :** Pile à combustible, IT-SOFC, Films minces, Projection thermique, Pulvérisation cathodique magnétron

### **Manufacturing of Intermediate Temperature - Solid Oxide Fuel Cell on porous metal support by dry surface treatment processes : Atmospheric Plasma Spray and Reactive magnetron sputtering**

Energy production by clean and environmental processes is a real challenge. Fuel cell technology is a good candidate to answer this objective. The major problem of the Solid Oxide Fuel Cell is their high operating temperature (around 1000°C) for a massive industrialisation. Decreasing this temperature to 700°C allows a reduction of cost manufacturing and increases the lifetime, in this case the new challenge is to avoid the performance losses.

During this Ph.D work, dry surface treatment processes are employed to produce the fuel cell's core. The reduction of the thickness of each layer limits the decrease of performances generated by the modification of the temperature. The used materials is a Ni-Yttria stabilised zirconia cermet (Ni-YSZ) for the anode, YSZ with a protective gadolinia doped ceria (GDC) as electrolyte material and rare earth nickelate as cathode component. Each material are usually employed in the SOFC's technology. Each coating are synthesized and characterized separately. Then, a third generation of fuel cell is realized on ITM porous metal support produced by PLANSEE. The anode has been deposited by atmospheric plasma spraying, the electrolyte and cathode have been synthesized by reactive magnetron sputtering.

**Keywords :** Fuel Cell, IT-SOFC, Thin film, Thermal spraying, Reactive magnetron sputtering





— SPIM