



HAL
open science

Modification de la porosité de $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ par traitement laser : application pile SOFC mono-chambre

Mariana Mariño Blanco

► To cite this version:

Mariana Mariño Blanco. Modification de la porosité de $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ par traitement laser : application pile SOFC mono-chambre. Autre. Université de Lyon, 2016. Français. NNT : 2016LYSEM035 . tel-01665184

HAL Id: tel-01665184

<https://theses.hal.science/tel-01665184>

Submitted on 15 Dec 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.



N°d'ordre NNT : 2016LYSEM035

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de
l'Ecole des Mines de Saint-Etienne

Ecole Doctorale N° 488
Sciences, Ingénierie, Santé

Spécialité de doctorat : Génie des Procédés

Soutenue publiquement le 19/12/2016, par :
Mariana Mariño

Modification de la porosité de
 $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$ par traitement laser :
application pile SOFC mono-chambre

Devant le jury composé de :

Maître, Alexandre	Professeur UNILIM - SPCTS	Président
Bertrand, Ghislaine	Professeur ENSIACET - CIRIMAT	Rapporteur
Briois, Pascal	Maître de conférences UBFC - UTBM	Rapporteur
Viricelle, Jean-Paul	Directeur de recherche ENSM-SE	Directeur de thèse
Garrelie, Florence	Professeur UJM - LHC	Co-directrice de thèse
Rieu, Mathilde	Chargé de recherche ENSM-SE	Encadrante
Breuil, Philippe	Ingénieur de recherche ENSM-SE	Invité

Spécialités doctorales	Responsables :	Spécialités doctorales	Responsables
SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX	K. Wolski Directeur de recherche	MATHEMATIQUES APPLIQUEES	O. Roustant, Maître-assistant
MECANIQUE ET INGENIERIE	S. Drapier, professeur	INFORMATIQUE	O. Boissier, Professeur
GENIE DES PROCEDES	F. Gruy, Maître de recherche	IMAGE, VISION, SIGNAL	JC. Pinoli, Professeur
SCIENCES DE LA TERRE	B. Guy, Directeur de recherche	GENIE INDUSTRIEL	X. Delorme, Maître assistant
SCIENCES ET GENIE DE L' ENVIRONNEMENT	D. Graillot, Directeur de recherche	MICROELECTRONIQUE	Ph. Lalevée, Professeur

EMSE : Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'Etat ou d'une HDR)

ABSI	Nabil	CR	Génie industriel	CMP
AUGUSTO	Vincent	CR	Image, Vision, Signal	CIS
AVRIL	Stéphane	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
BADEL	Pierre	MA(MDC)	Mécanique et ingénierie	CIS
BALBO	Flavien	PR2	Informatique	FAYOL
BASSEREAU	Jean-François	PR	Sciences et génie des matériaux	SMS
BATTON-HUBERT	Mireille	PR2	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BEIGBEDER	Michel	MA(MDC)	Informatique	FAYOL
BLAYAC	Sylvain	MA(MDC)	Microélectronique	CMP
BOISSIER	Olivier	PR1	Informatique	FAYOL
BONNEFOY	Olivier	MA(MDC)	Génie des Procédés	SPIN
BORBELY	Andras	MR(DR2)	Sciences et génie des matériaux	SMS
BOUCHER	Xavier	PR2	Génie Industriel	FAYOL
BRODHAG	Christian	DR	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BRUCHON	Julien	MA(MDC)	Mécanique et ingénierie	SMS
BURLAT	Patrick	PR1	Génie Industriel	FAYOL
CHRISTIEN	Frédéric	PR	Science et génie des matériaux	SMS
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR1	Génie Industriel	CMP
DEBAYLE	Johan	CR	Image Vision Signal	CIS
DELAFOSSE	David	PR0	Sciences et génie des matériaux	SMS
DELORME	Xavier	MA(MDC)	Génie industriel	FAYOL
DESRAYAUD	Christophe	PR1	Mécanique et ingénierie	SMS
DJENIZIAN	Thierry	PR	Science et génie des matériaux	CMP
DOUCE	Sandrine	PR2	Sciences de gestion	FAYOL
DRAPIER	Sylvain	PR1	Mécanique et ingénierie	SMS
FAVERGEON	Loïc	CR	Génie des Procédés	SPIN
FEILLET	Dominique	PR1	Génie Industriel	CMP
FOREST	Valérie	MA(MDC)	Génie des Procédés	CIS
FOURNIER	Jacques	Ingénieur chercheur CEA	Microélectronique	CMP
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
GAVET	Yann	MA(MDC)	Image Vision Signal	CIS
GERINGER	Jean	MA(MDC)	Sciences et génie des matériaux	CIS
GOEURIOT	Dominique	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GONDRAN	Natacha	MA(MDC)	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences et génie de l'environnement	SPIN
GROSSEAU	Philippe	DR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	PR1	Génie des Procédés	SPIN
GUY	Bernard	DR	Sciences de la Terre	SPIN
HAN	Woo-Suck	MR	Mécanique et ingénierie	SMS
HERRI	Jean Michel	PR1	Génie des Procédés	SPIN
KERMOUCHE	Guillaume	PR2	Mécanique et Ingénierie	SMS
KLOCKER	Helmut	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	MR(DR2)	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
LERICHE	Rodolphe	CR	Mécanique et ingénierie	FAYOL
MALLIARAS	Georges	PR1	Microélectronique	CMP
MOLIMARD	Jérôme	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
MOUTTE	Jacques	CR	Génie des Procédés	SPIN
NIKOLOVSKI	Jean-Pierre	Ingénieur de recherche	Mécanique et ingénierie	CMP
NORTIER	Patrice	PR1		SPIN
OWENS	Rosin	MA(MDC)	Microélectronique	CMP
PERES	Véronique	MR	Génie des Procédés	SPIN
PICARD	Gauthier	MA(MDC)	Informatique	FAYOL
PIJOLAT	Christophe	PR0	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean Charles	PR0	Image Vision Signal	CIS
POURCHEZ	Jérémy	MR	Génie des Procédés	CIS
ROBISSON	Bruno	Ingénieur de recherche	Microélectronique	CMP
ROUSSY	Agnès	MA(MDC)	Microélectronique	CMP
ROUSTANT	Olivier	MA(MDC)	Mathématiques appliquées	FAYOL
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences et génie des matériaux	SMS
TRIA	Assia	Ingénieur de recherche	Microélectronique	CMP
VALDIVIESO	François	PR2	Sciences et génie des matériaux	SMS
VIRICELLE	Jean Paul	DR	Génie des Procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR1	Génie industriel	CIS
YUGMA	Gallian	CR	Génie industriel	CMP



N°d'ordre NNT : 2016LYSEM035

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de
l'Ecole des Mines de Saint-Etienne

Ecole Doctorale N° 488
Sciences, Ingénierie, Santé

Spécialité de doctorat : Génie des Procédés

Soutenue publiquement le 19/12/2016, par :
Mariana Mariño

Modification de la porosité de
 $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$ par traitement laser :
application pile SOFC mono-chambre

Devant le jury composé de :

Maître, Alexandre	Professeur UNILIM - SPCTS	Président
Bertrand, Ghislaine	Professeur ENSIACET - CIRIMAT	Rapporteur
Briois, Pascal	Maître de conférences UBFC - UTBM	Rapporteur
Viricelle, Jean-Paul	Directeur de recherche ENSM-SE	Directeur de thèse
Garrelie, Florence	Professeur UJM - LHC	Co-directrice de thèse
Rieu, Mathilde	Chargé de recherche ENSM-SE	Encadrante
Breuil, Philippe	Ingénieur de recherche ENSM-SE	Invité

Remerciements

Les pages qui suivent cherchent à remercier toutes les personnes qui sont intervenues, tant au niveau professionnel qu'humain et personnel, pour la réussite de ce doctorat. Mon stage pré-thèse à l'école de Mines m'a permis de connaître davantage la plupart des personnes avec qui j'aurais travaillé pendant un peu plus de trois ans. Je fais un remerciement général à toutes les personnes, circonstances et évènements qui m'ont conduit et m'ont aidé à commencer et à finir cette épreuve et qui m'ont apporté de nombreux apprentissages et expériences tant au niveau professionnel que personnel !

Ce travail a été réalisé grâce au soutien financier du LABEX MANUTECH-SISE, je remercie Monsieur Christophe DONNET et toute l'équipe du Labex.

Je tiens à remercier Madame Ghislaine BERTRAND et Monsieur Pascal BRIOIS d'avoir accepté d'être mes rapporteurs et également Alexandre MAITRE d'avoir accepté d'être le président du jury (mais aussi de m'avoir donné l'opportunité de réaliser mon Master à Limoges, le point de départ de cette aventure...). Je leur suis reconnaissante pour leurs lectures et remarques constructives concernant le manuscrit et pendant la discussion scientifique de la soutenance.

Je tiens à remercier Jean-Paul VIRICELLE, mon directeur de thèse, pour m'avoir fait confiance dès mon stage de master jusqu'à la fin de mon doctorat, dans la gestion de ce projet. Je te remercie beaucoup pour m'avoir toujours encouragée et pour tous les apports scientifiques et personnels durant ces presque 4 ans ! Merci de ta bonne humeur et de ta bienveillance. Je te remercie aussi pour toutes les relectures et remarques pour finir le manuscrit, ainsi que pour tous les commentaires et aides pour mes préparations à toutes les conférences tout comme pour la soutenance.

Je tiens à remercier également Florence GARRELIE ma co-directrice de thèse. Merci pour tous tes conseils, tes analyses et interprétations scientifiques. Merci de m'avoir poussée à toujours aller un peu plus loin et à être plus exigeante et scientifique dans mon travail. Je te remercie également pour ton aide lors de l'écriture et le perfectionnement de

ce manuscrit, ainsi que pour ton encouragement et ton aide à chaque fois que je devais aller en conférence (où j'avais toujours peur). J'ai appris beaucoup de choses de toi.

Je pense que je n'aurais pas pu finir cette thèse sans l'encadrement de Mathilde RIEU... Je te remercie énormément pour toutes les connaissances et les aides que tu m'as apportés pendant cette période. Merci de m'avoir laissé te déranger chaque fois que j'avais une question (assez souvent et pratique vu que mon bureau était à côté du tiens), merci pour relire, corriger, écouter mes répétitions encore et encore jusqu'à ce que je me sente sûre de moi. Merci de m'avoir écoutée quand ça n'allait pas, quand j'étais trop stressée, merci de ta gentillesse et ta sincérité en même temps, merci pour tous les moments où l'on a rigolé ensemble, etc !!! Pour moi, tu étais plus qu'une chef, tu étais une amie... Merci pour tout Mathilde !

Je tiens à remercier Philippe BREUIL, personne qui a apporté une partie très importante dans ce travail. Merci d'avoir eu la patience de m'apprendre tous ces détails concernant la modélisation et d'avoir consacré beaucoup de temps à développer tous les différents modèles. Sans toi, le quatrième chapitre de ce manuscrit n'existerait pas ! Merci de ta bonne humeur et de ta disponibilité pour toujours répondre mes questions.

Je tiens à remercier également toutes les personnes du centre SPIN mais également du centre SMS qui m'ont aidé à la réalisation de mes expériences et à l'interprétation de mes résultats : M. Gilles BLANC, Maryline, Sergio, Albert, Vincent, Olivier V, Marc, Eric, Marie-Claude (merci d'être toujours si gentille avec moi), Huguette BRUYAS, Nathalie PEILLON ainsi que toutes les personnes ayant toujours collaboré avec moi.

Je remercie également toutes les personnes de la reprographie, de l'administration et de l'informatique et les bibliothèques de l'école des Mines.

Je tiens à remercier toutes les personnes du département PRESSIC pour toutes les remarques constructives lors de nos réunions et de la bonne humeur autour de bons gâteaux : Laetitia, Véronique, Loïc, M. Soustelle, Christophe, Michèle...

Je pense que j'ai eu beaucoup de chance de me retrouver dans le couloir C1 de l'EMSE. J'ai passé de très bons moments avec vous, merci de m'avoir fait rire, de passer dans mon bureau pour voir si je dormais ou pas, de frapper à la porte toutes les 5 min

(Guy), de me donner à manger, la meilleure équipe ! Merci Nathalie de ta gentillesse et ton amabilité, merci Guy pour me faire rire à chaque fois, me demander dix mille fois sur quoi je travaillais et bien sûr de m'avoir encouragé en me disant « ça ne marchera jamais » ! Merci Maxime pour toutes les pause-café, tous les moments où l'on a rigolé (ou même parfois s'engueulé...) les moments de gourmandises et pour ton aide pour la réalisation de mes manips (même si vous disiez que je n'en avais pas fait beaucoup...). Merci Mohamad pour me faire rire avec toutes tes impertinences, tes histoires bizarres et ton français copié de Guy ! Richard (même si tu es de CO), merci pour ta bonne humeur et ton aide pour certaines manips ! Finalement merci à mon co-bureau Didier pour avoir partagé ces trois ans avec moi et les nombreuses conversations interminables (la plupart du temps sur des sujets un peu bizarres et incohérents). Merci de m'avoir aidé pour tous les problèmes informatiques que j'ai pu rencontrer ainsi que pour m'avoir trouvé toutes les publis que je n'arrivais pas à trouver, on a beaucoup rigolé mais on s'est aussi soutenu dans les moments de « souffrance et de stress ».

Je tiens à remercier tous les doctorants et post-doctorants de l'école que j'ai connu tout au long de ces 4 ans, pour toutes les pause-café, les soirées que l'on a faite ensemble ou simplement des conversations dans les couloirs, conférences, cours... : Pauline, Ivan, Franck, Omar (David), Omar, Olivier, Sylvain, David T, Klervi, Hervé, Fayssal, Shayenne, Mathilde, Juan, Larysa, Joao, Baptiste, Xavier et beaucoup d'autres que j'ai eu la chance de connaître à l'EMSE. Je remercie en particulier Maxym et Xie, mes deux petits, pour votre amitié et tous les moments partagés !

La thèse en collaboration avec le laboratoire Hubert Curien m'a aussi permis de connaître et de travailler avec des personnes de différents domaines. Merci à tous les personnes qui sont intervenues dans ce projet comme Damien JAMON qui m'a beaucoup aidé pour les mesures optiques et d'autres permanents qui, d'une manière ou une autre, ont apporté une collaboration dans ce projet. Je remercie aussi tous les doctorants et post docs que j'ai connu pour tous les moments sympas dans les couloirs du labo ou dans les conférences.

Je remercie également toutes les personnes de Manutech USD qui ont permis la réalisation de toutes les expériences avec le laser IR. Egalement toutes les personnes que j'ai connu au pôle optique et lors des différents séminaires du LABEX.

Merci à Saint – Etienne, ville merveilleuse que j'ai appris à aimer et toutes les bonnes choses qu'elle m'a apporté : amis, danse, culture, neige...

Je veux aussi remercier la famille Thiebaut Bonnet, ma famille française. Merci de m'avoir accueilli et intégré dans votre famille, de me faire connaître votre culture et votre pays, merci d'être si chaleureux et de me faire sentir en famille quand je suis avec vous, ça compte beaucoup pour moi !

Gracias infinitas a mi familia. Separarme de ustedes ha sido una de las cosas más difíciles que he hecho en mi vida y les agradezco mucho por apoyarme siempre en todo lo que he querido ser y hacer. Gracias a Fredy, Ana, Manuel, Manuela, Pablo, abuela Ana, abuelo Leufo, a mis dos hermanos Luis y Samuel, a mis otros viejitos que me cuidan desde el cielo y al resto de la familia que siempre está pendiente de mí. Los amo! Quiero principalmente agradecer a mi mamá y a mi papá. Ustedes han sido el ejemplo más grande que he tenido en la vida y su apoyo y amor ha sido siempre incondicional, gracias a ustedes soy la mujer que soy hoy en día, se los debo todo! Gracias por la oportunidad de estar los cinco reunidos para el día de mi defensa y por soportarme en mis momentos de locura y estrés. Sus abrazos fueron los que lograron mantener la cordura en toda ésta locura. Los amo y los extraño cada día de mi vida...

Gracias igualmente a mis amigos Jesús, Joel, Alexander y Claudia.

Finalment, et non des moins importants, je tiens à remercier Martin, mon compagnon de vie, pour TOUT. Pour ton soutien, pour relire mon manuscrit mainte et mainte fois, pour corriger mes mails, présentations, etc. Merci d'être tel que tu es, pour m'accepter comme je suis et pour me prouver que je peux relever tous les défis que je me lance... je suis une meilleure personne avec toi... Gracias !!!

Même si cette épreuve fut très dure à la fin, j'ai passé de merveilleux moments et la réussite n'aurait pas été possible sans vous, merci merci merci à tous ! Bonne lecture

Table des Matières

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART	5
1.1 PILE À COMBUSTIBLE SOFC.....	5
1.2 PILE À COMBUSTIBLE SOFC MONOCHAMBRE (SC-SOFC)	6
1.3 MATÉRIAUX DE L'ÉLECTROLYTE : CÉRINE GADOLINÉE (CGO)	12
1.4 PRINCIPE DE TRAITEMENT LASER POUR LA DENSIFICATION DES CÉRAMIQUES	16
1.5 INTERACTION LASER-MATIÈRE	18
1.5.1 Absorption du faisceau laser dans le matériau	21
1.5.2 Modélisation thermique	23
1.5.3 Absorption de rayonnement laser des matériaux diélectriques et isolants	28
1.6 CONCLUSION.....	30
CHAPITRE 2 : MATÉRIAUX ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES	33
2.1 MATÉRIAUX ET MISE EN FORME DES PILES SC-SOFC	33
2.1.1 Mise en forme de l'anode.....	33
2.1.2 Electrolyte : caractérisation de la poudre et mise en forme	34
2.1.3 Traitement thermique des demi-cellules électrolyte/anode	37
2.1.4 Dépôt de la cathode.....	38
2.1.5 Dépôt du collecteur de courant.....	39
2.2 LES LASERS UTILISÉS POUR LE TRAITEMENT DE SURFACE	39
2.2.1 Laser UV : laser Excimère KrF.....	40
2.2.2 Laser IR : Laser à fibre dopée à l'ytterbium	43
2.3 CARACTÉRISATIONS MICROSTRUCTURALES ET CHIMIQUES DES REVÊTEMENTS.....	45
2.3.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)	45
2.3.2 Diffraction des Rayons X (DRX) en incidence rasante.....	46
2.3.3 Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)	46
2.4 TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION DE PERFORMANCES DES PILES.....	47
2.4.1 Test de perméation.....	47
2.4.2 Spectroscopie d'impédance complexe	48

2.4.3	Mesure électrique de la pile	49
2.5	CONCLUSION.....	50
CHAPITRE 3 : TRAITEMENT LASER SUR LA SURFACE DES ÉLECTROLYTES DE CGO		51
3.1	MODIFICATIONS EN SURFACE INDUITES PAR LE LASER UV	52
3.1.1	Fluences supérieures à 1 J.cm^{-2}	54
3.1.2	Fluences inférieures à 1 J.cm^{-2}	59
3.2	MODIFICATIONS EN SURFACE INDUITES PAR LE LASER IR.....	60
3.3	ECHANTILLONS SÉLECTIONNÉS	65
3.4	ETUDE DES MODIFICATIONS STRUCTURALES PAR DIFFRACTION DE RAYONS X (DRX)	66
3.5	ETUDE DES MODIFICATIONS PHYSICO-CHIMIQUES PAR SPECTROMÉTRIE DE PHOTOÉLECTRONS INDUITS PAR RAYONS X (XPS).....	69
3.6	CONCLUSIONS	75
CHAPITRE 4 : MODÉLISATION THERMIQUE DU TRAITEMENT LASER SUR LA SURFACE DE CGO.....		77
4.1	PROPRIÉTÉS OPTIQUES ET THERMIQUES DU CGO	77
4.1.1	Ellipsometrie spectroscopique	78
4.1.2	Mesures expérimentales des propriétés optiques de CGO	80
4.1.3	Propriétés thermiques de CGO.....	87
4.2	MODÈLE THERMIQUE.....	89
4.2.1	Modèle thermique : cas limites et estimation par l'approche analytique.....	91
4.2.2	Développement du modèle thermique.....	94
4.2.3	Température atteinte par le matériau électrolyte pour une seule impulsion laser.....	97
4.2.4	Limitations du modèle	106
4.2.5	Modèle avec impulsions laser successives	107
4.2.6	Modèle incluant les changements de phase du CGO	111
4.3	CONCLUSIONS	116
CHAPITRE 5 : APPLICATION AUX PILES À COMBUSTIBLE MONOCHAMBRES		119
5.1	PERFORMANCES DE PILES AVEC ÉLECTROLYTE RECUIT À $1350 \text{ }^\circ\text{C}$	119
5.1.1	Perméation de gaz à travers la couche de CGO	119

5.1.2	Conductivité de l'électrolyte.....	121
5.1.3	Performances des piles en configuration monochambre	125
5.1.4	Conclusions	128
5.2	PERFORMANCES DE PILES AVEC UN ÉLECTROLYTE RECUIT À 1200 °C.....	128
5.2.1	Perméation de gaz à travers la couche de CGO.....	128
5.2.2	Conductivité de l'électrolyte.....	131
5.2.3	Performances des piles en configuration monochambre	134
5.2.4	Bilan	137
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES		139
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES		143
ANNEXES		153

Introduction générale

La recherche de nouvelles énergies différentes du pétrole est un sujet qui préoccupe la communauté internationale depuis quelques années. La plupart de la consommation des énergies est basée sur les énergies fossiles, dont les réserves sont limitées, et dont l'utilisation conduit à des émissions massives de gaz, en particulier de CO₂ responsable d'un changement climatique de grande ampleur. Pour le moment, aucune alternative remplaçant totalement le pétrole ne s'est imposée sur le marché. Cependant, dans ce contexte de double crise énergétique et environnementale, les dernières années ont vu émerger de nouvelles technologies visant à réduire les impacts environnementaux et à exploiter les multiples sources d'énergies renouvelables.

Un des candidats au remplacement des énergies fossiles est la pile à combustible. Les piles à combustible sont des générateurs électrochimiques qui convertissent directement l'énergie chimique d'un combustible (hydrogène, hydrocarbure, biomasse...) en électricité et en chaleur avec des rendements de conversion élevés [1,2]. En outre, les rejets ne contiennent que de l'eau lorsque l'hydrogène est utilisé comme combustible, promettant une méthode de production d'électricité respectueuse de l'environnement [1,3].

Différents types de pile à combustible existent. Pour les applications stationnaires, une des plus développée est la pile à combustible avec un électrolyte céramique conducteur d'ion oxygène « Solid Oxide Fuel Cell » (SOFC). Les points forts de ces piles SOFC sont leur flexibilité au niveau des combustibles et leur efficacité énergétique globale. Toutefois, ces piles travaillent à températures élevées (600-1000°C) et imposent de nombreux défis en matière de fiabilité et de stabilité à long terme [2,4]. Au cours des dernières années, un nouveau type de pile à combustible SOFC, appelé « monochambre », a été développé. Ce type de pile ne nécessite plus de séparation étanche entre un compartiment anodique et cathodique et conduit à des densités de puissance élevées à des températures relativement basses (500-700°C). Celui-ci permet également de concevoir des dispositifs plus simples et moins coûteux, et de travailler directement avec des mélanges d'hydrocarbures/oxygène [2,4,5].

A partir des années 2000, dans le département PRESSIC (Procédés et réactivité des systèmes solide-gaz, instrumentation et capteurs) de l'Ecole de Mines de Saint-Etienne, des recherches ont été réalisées au sujet des piles à combustible monochambre afin d'améliorer leurs rendements et de les rendre compétitives. Les premiers travaux réalisés par David Rotureau en 2005 [6] ont exposé la faisabilité d'une pile monochambre sous un mélange méthane/oxygène. La thèse suivante soutenue par Sorina Udriou [1] en 2009 a été orientée principalement vers la caractérisation des matériaux de cathode et de nouveaux matériaux pour l'électrolyte comme des poudres d'oxyde de cérium enrichies au gadolinium et au samarium. Ensuite, Geoffroy Gadacz [7] a travaillé sur le développement d'une anode cermet NiO-CGO pour une pile à combustible monochambre fonctionnant sous un mélange oxygène/propane.

En 2012, Damien Rembelski [2] a développé des piles monochambre anode support Ni-CGO/CGO/LSCF-CGO fonctionnant sous un mélange air/méthane. Et finalement, Pauline Briault [8] a travaillé sur le développement d'une cellule SOFC de type monochambre pour la conversion en électricité des gaz d'échappement d'un moteur thermique ainsi que des cellules en stack.

Cependant il existe encore un certain nombre de verrous scientifiques. Dans les études (thèses) précédentes, étant donné que les piles SOFC monochambre fonctionnent sous un mélange air-hydrocarbure, la densification totale de l'électrolyte n'a pas été jugée nécessaire. Ceci a permis d'utiliser la technologie de sérigraphie simple et peu coûteuse, pour déposer l'électrolyte sous forme de couches de l'ordre de 20 μm d'épaisseur, sur l'anode support. Cependant, les couches déposées par sérigraphie sont relativement poreuses et Damien Rembelski, entre autre, a montré la limite d'utilisation d'un électrolyte poreux.

En effet, même si l'anode et la cathode ne sont pas séparées physiquement dans la configuration monochambre, et donc en contact avec le carburant (hydrocarbure) et le carburant (air), la diffusion à travers l'électrolyte, de l'hydrogène produit localement à l'anode s'avère préjudiciable pour les performances de la pile. Une densification de l'électrolyte par traitement thermique conventionnel est évidemment possible, mais cela

entraîne aussi une densification non souhaitée du matériau support (anode le plus souvent).

Afin de résoudre cette difficulté, nous proposons dans cette étude, de densifier l'électrolyte par un traitement laser, technique qui permet d'effectuer des modifications localisées sur les matériaux sans affecter l'ensemble d'une structure. L'idée de densification de l'électrolyte à partir d'un matériau poreux d'une pile à combustible par laser a déjà été proposée dans la thèse de Quentin Lonné en 2011 au Laboratoire SPCTS de l'Université de Limoges avec des matériaux de type carbures ZrB_2-SiC [9]. Le sujet proposé ici est une étude prospective pour la densification d'oxydes poreux par traitement laser.

La thèse, financée par le Labex Manutech Sise, s'est déroulée en collaboration étroite entre le département Procédés et Réactivité des Systèmes Solide-gaz, Instrumentation et Capteurs (PRESSIC) du centre Sciences des Processus Industriels et Naturels (SPIN) de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, et le laboratoire Hubert Curien de l'Université Jean Monet de Saint-Etienne. En effet, le département PRESSIC a une large expérience sur les piles SOFC de type monochambre comme expliqué précédemment. Le laboratoire Hubert Curien possède quant à lui une compétence forte et reconnue sur la mise en œuvre de laser comme outil de modification et contrôle de microstructure de divers matériaux.

Ce projet consiste donc en la densification, par traitement laser, de la couche d'un électrolyte de cériine gadolinée $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$ (CGO) pour des piles à combustible monochambres sur anode support. Deux types de laser ont été étudiés dans cette étude : un laser UV excimère KrF ($\lambda = 248$ nm) et un laser IR à fibre dopée à l'ytterbium ($\lambda = 1064$ nm). Les modifications induites par ces lasers et leurs influences sur les performances des piles à combustible monochambre ont été ensuite analysées. Pour atteindre ces objectifs, l'étude a été structurée en 5 chapitres.

Dans le premier chapitre, un état de l'art sur les piles à combustible monochambre est présenté ainsi que les caractéristiques principales de la cériine gadolinée (CGO). Ce chapitre est complété avec une introduction sur l'interaction laser-matière ainsi que les notions nécessaires pour développer un modèle thermique pour

simuler la température atteinte due au chauffage laser. Le deuxième chapitre résume l'ensemble des techniques et méthodes expérimentales : matériaux, techniques de mise en forme, caractéristiques des lasers, méthodes de caractérisation et méthodes de mesure utilisées pendant ce projet.

Le troisième chapitre expose les résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisation des matériaux utilisés. Nous présentons dans un premier temps les modifications morphologiques induites par les traitements laser sur la surface de CGO, puis, les modifications structurales et chimiques de l'électrolyte observées par différentes techniques (Diffraction des Rayons X, Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X).

Le quatrième chapitre présente dans un premier temps les propriétés optiques et thermiques du CGO, dont la connaissance est nécessaire pour le développement d'un modèle thermique. Dans un second temps, le modèle thermique est développé pour mieux comprendre l'interaction laser-matière et pour prédire les températures atteintes en surface pendant les impulsions laser est exposé.

Finalement, le chapitre 5 aborde l'influence des modifications induites par les lasers sur la perméation de gaz au sein de la couche d'électrolyte, sur les propriétés électriques de celui-ci et sur les performances des piles à combustible monochambre. Ce chapitre permet également de mettre en relation l'ensemble des résultats obtenus avec les performances de piles.

Chapitre 1 : Etat de l'art

L'objectif d'une pile à combustible est de transformer l'énergie chimique de la réaction entre l'hydrogène et l'oxygène, en énergie électrique. Il existe divers types de piles à combustible différenciés principalement par la nature de leur électrolyte mais les piles les plus connues et les plus développées, notamment pour leurs performances prometteuses, sont les piles à membrane polymère PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) fonctionnant à basse température (100-200°C) et les piles à électrolyte solide SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*) fonctionnant à plus haute température (700-1000°C). Les piles à combustible SOFC sont considérées comme une technologie de génération d'énergie de grand intérêt grâce à leur flexibilité du carburant et du rendement global élevé en raison de l'utilisation éventuelle dans un système de cogénération [1,4]. C'est dans cette dernière catégorie que se situe la pile monochambre, sujet de ce projet de recherche. Cependant, ces types de piles présentent encore divers verrous à lever.

Dans ce chapitre, seront tout d'abord présentées les piles à combustible SOFC et les piles monochambres, en portant une attention particulière à l'analyse de leur performance. Puis les matériaux de l'électrolyte, communément utilisés sur les piles à combustible monochambres seront exposés en mettant l'accent sur les caractéristiques de la céramique gadolinée, matériau utilisé dans ce projet.

Dans une deuxième partie, nous exposerons le principe de traitement laser pour la densification des céramiques, procédé utilisé dans ce projet pour la densification de l'électrolyte. Finalement, une introduction sur l'interaction laser-matière et quelques bases sur la modélisation thermique de traitements lasers seront présentées.

1.1 Pile à combustible SOFC

Les piles à combustible conventionnelles se composent de deux compartiments : un compartiment anodique et un compartiment cathodique, séparés par un électrolyte dense. Dans chacun de ces compartiments circule un gaz réactif (oxygène ou hydrogène)

permettant à la pile de fonctionner. Sa température de fonctionnement est généralement comprise entre 700 et 1000 °C [1,4,9].

Le principe de fonctionnement est illustré sur la Figure 1.1. Du côté cathodique, l'oxygène s'adsorbe en surface et se réduit sous forme O^{2-} . Les ions oxygène diffusent ensuite de la cathode à l'anode à travers l'électrolyte. Le compartiment anodique est quant à lui le siège de l'oxydation de l'hydrogène. Ces réactions induisent la formation d'eau et permettent la circulation d'électrons créant ainsi un courant électrique dans un circuit externe [1,2,4,8].

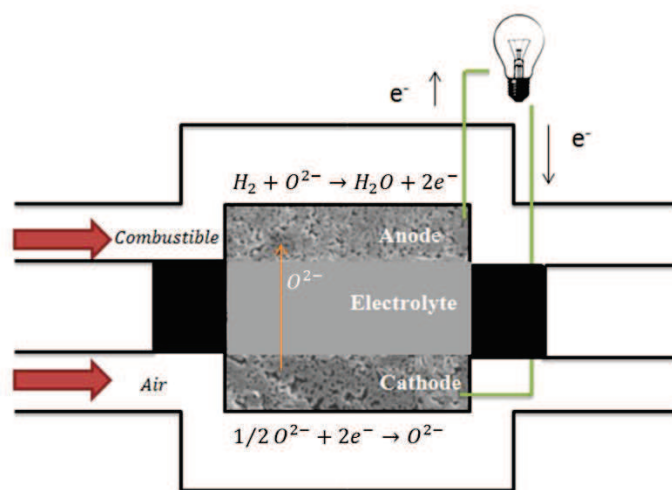


Figure 1.1. Schéma de fonctionnement d'une pile SOFC.

En circuit ouvert, la différence de pression partielle de l'oxygène entre les deux compartiments séparés conduit à l'obtention d'une tension en circuit ouvert appelée OCV (Open Circuit Voltage). Pour assurer les performances de la pile, les compartiments par où circulent le comburant et le combustible doivent être complètement étanches pour éviter le mélange de gaz. En plus, l'électrolyte doit être totalement dense pour éviter tout transport de gaz entre les compartiments anodique et cathodique[4].

1.2 Pile à combustible SOFC monochambre (SC-SOFC)

Une pile à combustible monochambre (Single Chamber Solid Oxide Fuel Cell SC-SOFC) peut être définie comme une pile à combustible SOFC conventionnelle, avec un seul compartiment de gaz à l'intérieur duquel le comburant et le combustible sont

mélangés et y circulent. La principale différence avec une pile à deux chambres est que les électrodes sont en contact simultanément avec le comburant et le combustible [2,4,5]. Celui-ci ne peut pas être l'hydrogène pour des raisons d'explosivité ; des gaz hydrocarbures sont donc utilisés.

Le principe de fonctionnement d'une SC-SOFC est donc basé sur la sélectivité des électrodes pour les différentes réactions électrochimiques qui s'y produisent. L'anode doit être sélective et active par l'oxydation électrochimique du combustible afin de produire l'hydrogène et être inerte pour la réduction de l'oxydant, tandis que la cathode doit être sélective pour la réduction de l'oxygène et inerte vis-à-vis du combustible. Ainsi, l'activité électrocatalytique et la sélectivité des électrodes conduisent à la génération d'une tension en circuit ouvert (OCV) et permettent à la pile de produire de l'électricité [2,4]. L'avantage principal de ce type de pile est que les chambres ne sont pas séparées, ce qui simplifie considérablement le système et réduit son volume, son poids et son coût [10,11]. La Figure 1.2 présente le principe de fonctionnement d'une pile monochambre.

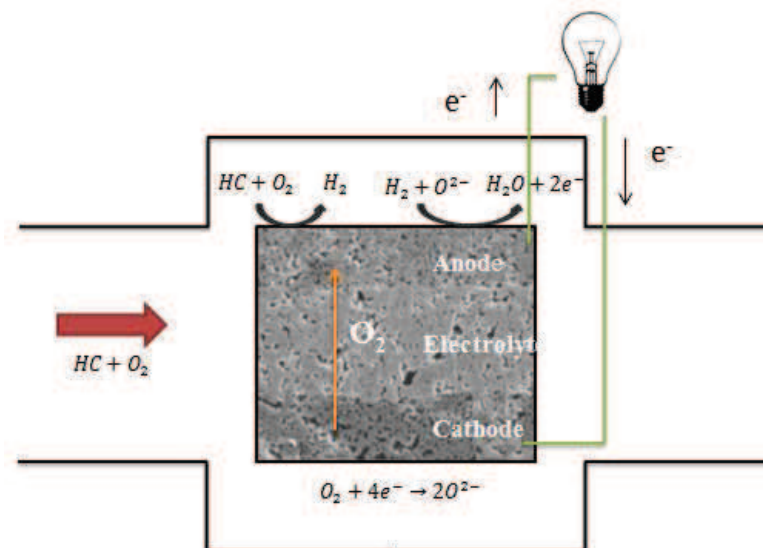
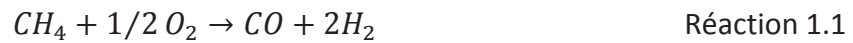


Figure 1.2. Schéma de fonctionnement d'une pile monochambre SOFC.

Comme indiqué précédemment, afin de réduire les risques d'explosion, le combustible est généralement un hydrocarbure. L'hydrogène est alors obtenu par l'oxydation partielle des hydrocarbures. Le méthane est le combustible le plus utilisé

dans les SC-SOFC, d'où son utilisation dans ce projet. Les principales réactions à l'anode sont représentées par les relations 1.1, 1.2 et 1.3 [5] :



La réaction 1.1, représente l'oxydation partielle de l'hydrocarbure à l'anode produisant l'hydrogène. Pour le méthane le rapport stœchiométrique CH_4 / O_2 est égal à deux.

Les ions oxygène produits au cours de la réaction de réduction à la cathode (réaction 1.4), traversent l'électrolyte pour réagir avec l'hydrogène et le monoxyde de carbone (réactions 1.2 et 1.3) afin de former de l'eau, du dioxyde de carbone et générer des électrons. Ces réactions se produisent à l'anode [2,4].



Le rapport CH_4 / O_2 , appelé dans la littérature R_{mix} (mixture ratio), joue un rôle important dans les piles monochambres. A faible R_{mix} , l'oxydation totale peut également se produire (réaction 1.5).



Comme le fonctionnement d'une pile monochambre est basé sur la sélectivité des électrodes, un électrolyte dense n'est pas indispensable, comme dans le cas des piles conventionnelles, pour maintenir la différence de pression partielle d'oxygène entre les électrodes. De ce fait, cela permet l'utilisation de techniques simples et peu coûteuses pour le dépôt de l'électrolyte qui peut être poreux ainsi qu'une diminution de la température de fabrication (par exemple la couche d'électrolyte déposée par sérigraphie sur l'anode suivi d'un traitement thermique à plus basse température que pour une pile conventionnelle nécessitant le frittage de l'électrolyte [4])

Riess [12–14], a développé différents modèles d'architectures possibles de cellules monochambres à électrolyte support entièrement poreux, dont un exemple est

présenté en Figure 1.3. Il a considéré que les performances des systèmes proposés dépendent entièrement de la sélectivité des électrodes. Donc, les faibles performances d'un tel système ne proviendraient pas de la porosité de l'électrolyte mais d'un manque de sélectivité des matériaux d'électrodes qui catalyseraient des réactions parasites comme la réaction d'oxydation directe de l'hydrogène (réaction 1.6) [8,12].

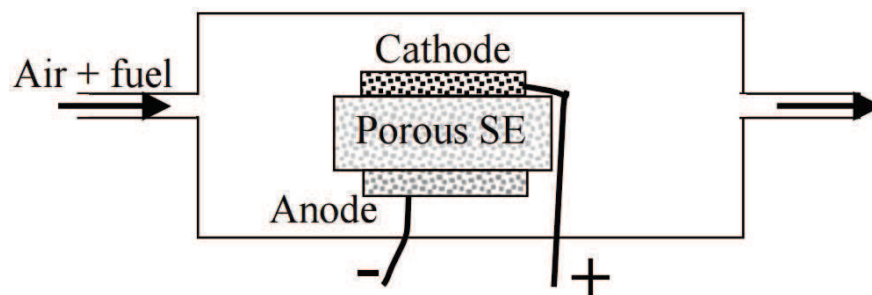


Figure 1.3. Schéma d'une pile à combustible électrolyte-support entièrement poreuse d'après Riess et al. [13].

Cependant, Suzuki et al. [10] ont comparé les performances de piles monochambres anode - support entre des électrolytes YSZ dense et poreux. La pile avec un électrolyte dense montre une OCV supérieure à 0,8 V tandis que la pile avec un électrolyte poreux montre une OCV comprise entre 0,68 V et 0,78 V en fonction du débit de gaz, à la même température de fonctionnement (Figure 1.4). L'auteur suppose que la diffusion de l'hydrogène vers la cathode à travers l'électrolyte poreux peut consommer l'oxygène du côté de la cathode et diminuer la pression partielle d'oxygène, ce qui conduit à une diminution de l'OCV.

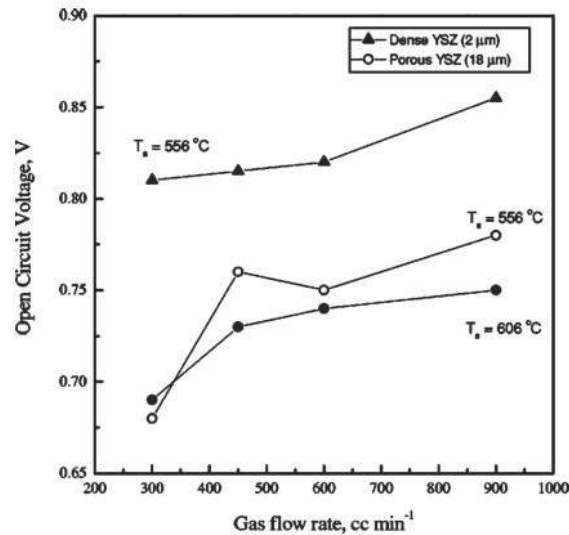


Figure 1.4. Valeurs de l'OCV en fonction de débit de gaz d'une SC-SOFC avec un électrolyte dense et poreux [10].

D'autre part, D. Rembelski [2], a travaillé avec des piles à combustible supportées par l'anode avec des électrolytes poreux de différentes épaisseurs. La Figure 1.5 présente deux micrographies MEB des SC-SOFCs dont la différence est l'épaisseur de l'électrolyte, 20 μm et 50 μm, respectivement Figure 1.5.a et 1.5.b.

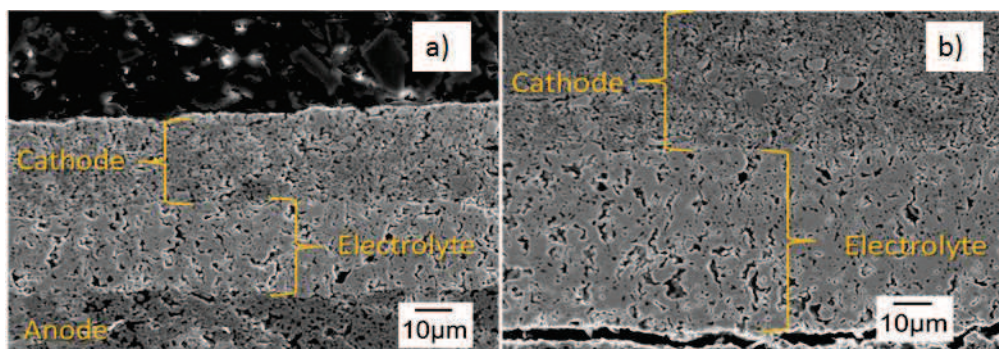
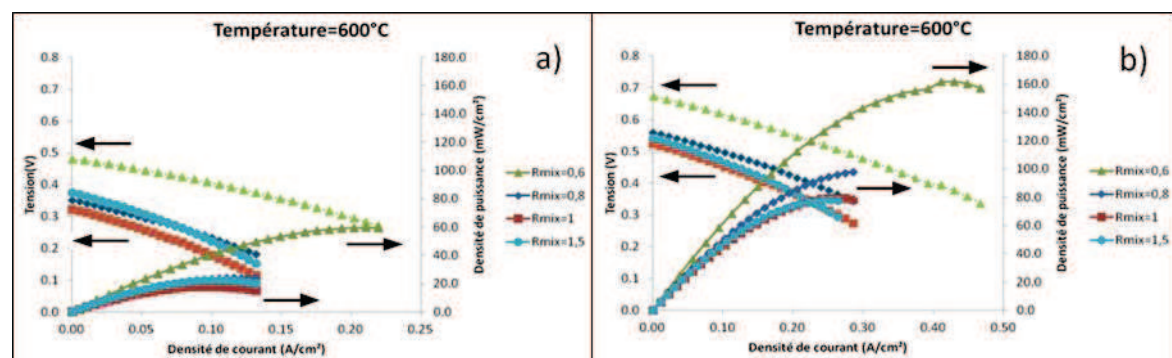


Figure 1.5. Images MEB des piles à combustible monocouche avec une épaisseur d'électrolyte de a) ≈ 20 μm, b) ≈ 50 μm [2].

La Figure 1.6 représente la tension ainsi que la densité de puissance, en fonction de la densité de courant en fonctionnement à 600°C, des piles montrées dans la Figure 1.5. Les piles ont été soumises à différents rapport CH₄ / O₂ (R_{mix}). Dans le cas présent, la pile avec l'électrolyte le plus épais présente les meilleures performances. Or, plus l'électrolyte est épais, plus la résistance devrait augmenter, et plus les performances de

la pile devraient être faibles. Les résultats de la Figure 1.6 ont été expliqués par la diffusion d'hydrogène de l'anode vers la cathode à travers un électrolyte poreux. Même si la résistance de l'électrolyte augmente dans la pile de l'électrolyte de 50 μm , le chemin que doit parcourir l'hydrogène vers la cathode est plus long et la diffusion de l'hydrogène est donc plus difficile.

Le phénomène est aussi visible en comparant les résultats obtenus avec les différents R_{mix} . Les meilleures valeurs d'OCV et de densité de puissance ont été obtenues pour les essais réalisés avec un $R_{\text{mix}} = 0,6$, par rapport aux R_{mix} de 0,8 ; 1 et 1,5. Si la quantité d'hydrocarbure est plus faible, la quantité d'hydrogène produite sera également plus faible, donc une quantité moindre diffusera vers la cathode, pouvant limiter la diminution des performances de la pile, ainsi les meilleures performances sont obtenues pour une faible valeur de R_{mix} .



D'après les résultats évoqués par Suzuki et al.[10] et D. Rembelski [2], il est établi que la porosité liée à l'électrolyte peut permettre le transport de l'hydrogène, produit localement à l'anode (réaction 1.1) vers la cathode, ce qui peut engendrer une chute de l'OCV et une diminution des performances de la pile. Il est donc préférable d'avoir un électrolyte dense pour prévenir le transport de l'hydrogène vers la cathode. Toutefois, les électrodes doivent être suffisamment poreuses de manière à pouvoir acheminer le combustible à l'interface électrolyte – anode mais également pour évacuer l'eau formée sous forme de vapeur. Un compromis reste donc à trouver et fait l'objet des développements de ce travail.

1.3 Matériaux de l'électrolyte : Cérine Gadolinée (CGO)

Le matériau le plus utilisé comme électrolyte dans les SOFC est la zircone stabilisée avec l'yttrium 8mol%Y₂O₃-ZrO₂ (YSZ) [3]. Ce matériau, d'une structure cristallographique type fluorite, est très stable et présente une bonne conductivité ionique (0,1 S.cm⁻¹) mais à températures élevées de l'ordre de 1000 °C. La gamme de température de fonctionnement des SOFC avec un électrolyte d'YSZ est relativement élevée ce qui entraîne des contraintes considérables dans les autres matériaux [15,16]. Travailler à des températures égales à 1000 °C peut engendrer le frittage des électrodes et par conséquent l'élimination de la porosité, mais aussi des réactions interfaciales électrolyte / électrode qui diminuent l'efficacité et la stabilité de la pile, et des contraintes mécaniques dues aux différents coefficients de dilatation thermique [17,18].

Une des problématiques dans les piles à combustible, conventionnelles et monochambres, est de diminuer la température d'opération tout en conservant les densités de puissance obtenues à hautes températures [19]. Deux solutions peuvent être appliquées : diminuer l'épaisseur de la couche d'YSZ pour diminuer la résistance de l'électrolyte, et/ou utiliser un matériau alternatif avec une conductivité ionique supérieure à plus basses températures [20–23].

Les électrolytes à base de cérine représentent les meilleurs candidats pour leur utilisation sur des piles à combustible qui fonctionnent à plus basses températures. En effet, ils présentent une conductivité ionique plus élevée que les électrolytes d'YSZ entre 400 et 800 °C [5]. Par exemple, à 700 °C la cérine gadolinée (CGO) présente des valeurs de conductivités similaires à un électrolyte d'YSZ à 900°C, comme il est possible de le constater sur la Figure 1.7 [15,24,25].

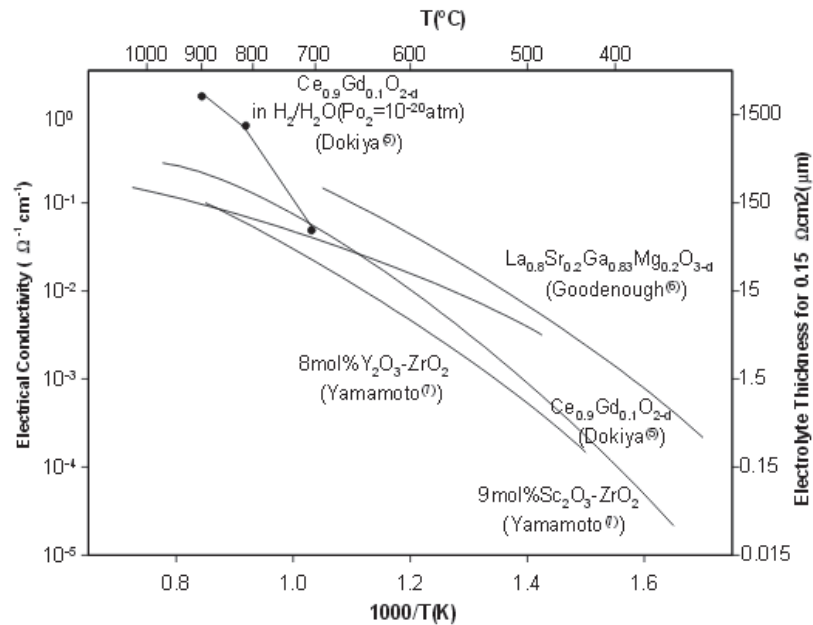
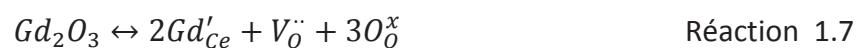


Figure 1.7. Conductivité de différents matériaux d'électrolyte en fonction de la température [25].

La diminution de la température d'opération des piles SOFC fournit des avantages économiques ainsi que la diminution des problèmes de dégradation. De plus, les électrolytes à base de cériine ont une bonne compatibilité avec les matériaux utilisés généralement pour la cathode, contrairement à YSZ où il peut se produire l'apparition de phases isolantes à l'interface cathode/électrolyte [19,24].

Dans les électrolytes à base de cériine, les cations Ce^{4+} sont remplacés par des cations divalents ou trivalents comme Ca^{2+} , Sr^{2+} , Gd^{3+} , Sm^{3+} , Y^{3+} ou La^{3+} . Les oxydes à base de cériine ont une structure de type fluorite ; l'addition de tels cations à ces oxydes donne lieu à la création de lacunes en oxygène, qui sont responsables de la conduction ionique. Ces cations augmentent la stabilité chimique, la conductivité ionique et limitent la réduction de la cériine [18,24].

L'augmentation de la conductivité ionique est liée à la création de lacunes d'oxygène dans le réseau cristallin. En effet, ces dernières aident à la conduction des ions oxygène [26]. Cette réaction peut être écrite avec la notation Kröger et Vink [27,28] (réaction 1.7).



Les substitutions les plus efficaces correspondent aux oxydes de Gd_2O_3 et Sm_2O_3 , probablement dû au fait que le rayon ionique est plus proche de ceux des cations Ce^{4+} et que les changements de paramètre de la maille ne sont pas très significatifs [5,29]. Ce phénomène peut être observé sur la Figure 1.8.a. De même, la cérine substituée avec des cations Gd^{3+} et Sm^{3+} présente les valeurs de conductivités plus élevées comme observé sur la Figure 1.8.b en raison d'une faible enthalpie d'association entre le cation dopant et les lacunes d'oxygène dans la maille de la fluorite [23,30].

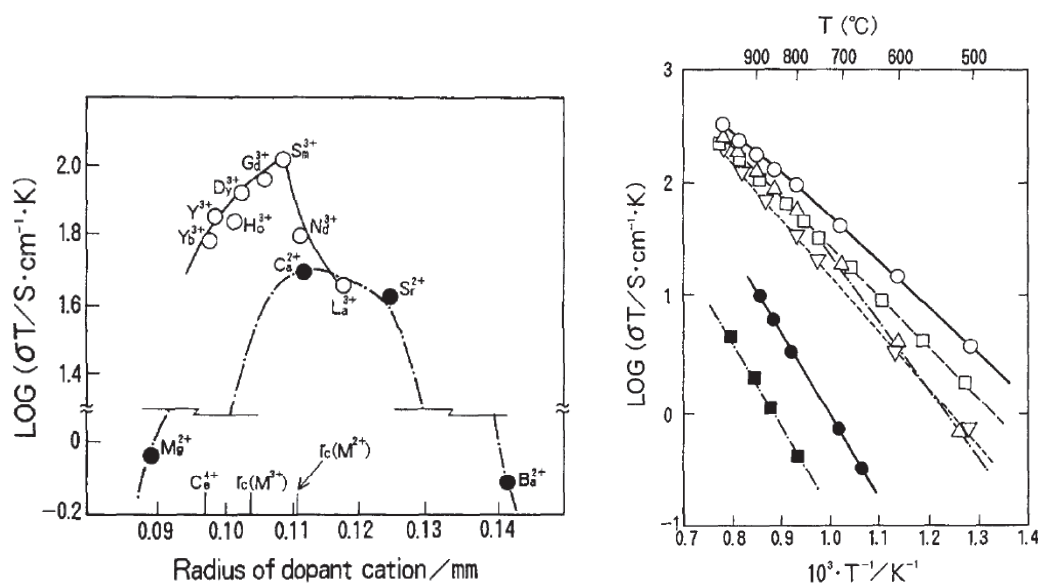
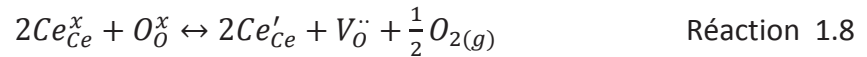


Figure 1.8. a) Conductivité ionique à 1073 K de différents oxydes à base de cérine en fonction de rayon ionique des dopants, b) Conductivité ionique de différents oxydes à base de cérine : $O(CeO_2)_{0,8}(SmO_{1,5})_{0,2}$, $\Delta(CeO_2)_{0,8}(GdO_{1,5})_{0,2}$, $\nabla(CeO_2)_{0,8}(YO_{1,5})_{0,2}$, $\square(CeO_2)_{0,8}(SmO_{1,5})_{0,2}$, $\bullet CeO_2$, $\blacksquare (ZrO_2)_{0,85}(YO_{1,5})_{0,15}$ [18].

Les matériaux à base de cérine sont des conducteurs mixtes ioniques – électroniques, qui transportent les électrons via des sauts des polarons n-type et les ions d'oxygène par l'intermédiaire des lacunes d'oxygène. Le comportement ionique ou électronique de la cérine dépend fortement de la température et de la pression partielle d'oxygène [31]. A basse pression partielle d'oxygène et température élevée, la cérine se réduit partiellement : les ions Ce^{4+} se réduisent en Ce^{3+} , et des lacunes d'oxygène ainsi que des électrons sont formés dans le but de maintenir la neutralité de la charge. La réaction peut être décrite par la réaction 1.8 [2,27,28,32].



Les cations Ce^{3+} sont représentés par Ce'_{Ce} selon la notation de Kröger et Vink[28]. Ce phénomène peut également être observé sur la Figure 1.9 qui représente la variation de la conductivité totale de $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{2-\delta}$ en fonction de la pression partielle d'oxygène entre 1100 et 1400 °C. Lorsque la pression partielle d'oxygène diminue, une conductivité électronique s'ajoute à la conductivité ionique. Cette conductivité électronique peut entraîner un court-circuit et une diminution des performances [27,31,33]. La déviation de la courbe à 1400 °C est plus prononcée. Ceci est dû à la formation supplémentaire de lacunes d'oxygène générées par la réduction de la cériine à hautes températures induisant une diminution de la conductivité ionique [27].

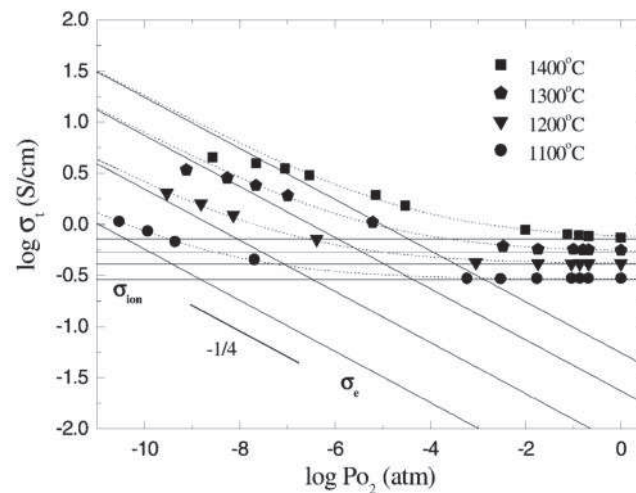


Figure 1.9. Conductivité totale de $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{2-\delta}$ en fonction de $P(O_2)$ à différentes températures [27].

Un autre inconvénient des électrolytes à base d'oxyde de cérium est la difficulté à obtenir des électrolytes denses à des températures inférieures à 1600 °C. Des traitements thermiques à des températures supérieures à 1500 °C impliquent des coûts élevés à la fois pour les fours et l'énergie nécessaire. Comme mentionné précédemment, les piles à combustible nécessitent des électrodes poreuses pour leur fonctionnement. Les hautes températures de recuit pour densifier le CGO empêchent la possibilité de co-recuire les électrolytes avec d'autres matériaux tout en conservant leur porosité, comme l'anode dans le cas d'une pile en configuration anode-support [24].

Par conséquent, plusieurs travaux ont été effectués, pour diminuer la température de frittage de CGO et optimiser la mise en œuvre de différentes techniques pour le dépôt de l'électrolyte. Ces techniques comprennent le gel-casting [24], le dépôt chimique en phase vapeur organométallique aérosol assisté (AA-MOCVD)[34], les techniques PLD (pulsed laser deposition) [35], electron beam deposition [19] entre autres. Cependant, ces méthodes de fabrication sont généralement coûteuses, et impliquent des réacteurs et des systèmes de vide [34].

L'enjeu de ce projet de recherche est d'avoir un électrolyte dense, tout en conservant la porosité des électrodes. Afin de résoudre cette difficulté, on propose la densification par une technique différente, le traitement laser, d'un électrolyte de CGO élaboré par une technique bas coût.

1.4 Principe de traitement laser pour la densification des céramiques

Les lasers ont été utilisés sur des pièces céramiques pour réaliser différents procédés, notamment la découpe, l'ablation, etc. [9,36]. L'usinage laser présente de multiples avantages : c'est un procédé sans contact donc il y a pas des efforts de coupe, d'usures des outils ou de vibrations liées à la machine. De plus, c'est un procédé flexible qui permet de traiter des pièces de géométries spéciales [36].

Au cours de ces dernières années, un intérêt grandissant a également été montré concernant les traitements laser pour la densification des céramiques afin d'améliorer leurs propriétés et leurs caractéristiques microstructurales et leurs performances [37–47]. Il est aussi possible de contrôler la densification des films de microstructures différentes en choisissant les paramètres optimaux de traitement, et donc l'opportunité d'avoir un même film avec des propriétés et modifications microstructurales différentes. De grandes surfaces de films peuvent être densifiées directement par un rayonnement laser dans une échelle de temps plus rapide [48]. Une des caractéristiques les plus importantes de la densification laser reste l'opportunité d'induire des modifications localisées sur un matériau à haute température en minimisant le réchauffement du substrat [44,48,49].

Il existe différents types de lasers (excimère, à fibre, CO₂, etc.) qui peuvent être utilisés suivant 2 modes : soit en mode continu CW (continuous wave), soit en mode

pulsé PM (pulsed mode). Dans les lasers CW, le pompage continu du laser émet un faisceau ininterrompu, alors que dans un laser pulsé, il y a un intervalle de temps entre deux impulsions laser [26].

La plupart des recherches sur la densification des céramiques par traitement laser se sont focalisées sur les carbures, les bromures et les céramiques réfractaires. Ces recherches montrent, la plupart du temps, des résultats positifs avec des lasers continus [37,40,45,46,50]. Q. Lonné [9] dans sa thèse a réussi à synthétiser l'électrolyte d'une pile à combustible directement sur, et à partir, de l'électrode de ZrB_2 -39 mol.% SiC en utilisant un laser à fibre dopée à l'ytterbium (Yb^{3+}) émettant un faisceau continu d'une longueur d'onde de 1072 nm (Figure 1.10.a). A. Bacciochini et al. [37] ont densifié, avec un laser du même type, une couche d'environ 53 μm de ZrC laser en régime continu (Figure 1.10.b).

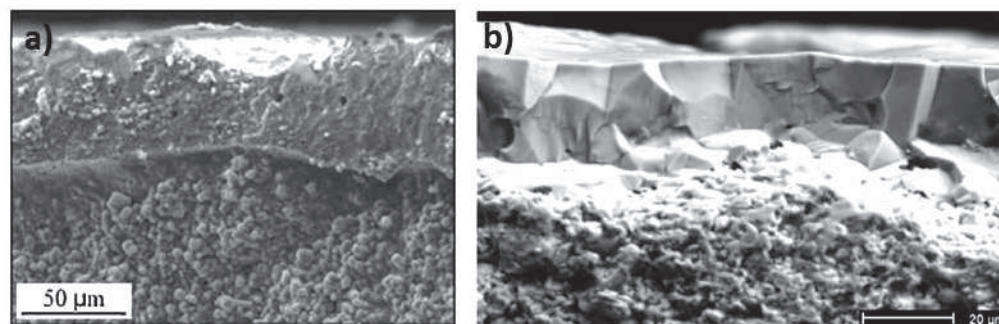


Figure 1.10. Micrographies des matériaux traités avec un laser à fibre dopée à l'ytterbium (Yb^{3+}) : a) ZrB_2 -39 mol.% SiC [40], b) ZrC [37].

Cependant, il a été montré que l'irradiation avec des lasers pulsés offre une alternative attractive pour la densification des oxydes [42,43]. La densification de surface des couches de $BaTiO_3$ a été réalisée par un laser UV pulsé excimère XeCl d'une longueur d'onde de 308 nm. Les auteurs ont obtenu des couches denses avec des surfaces libres de défauts d'une épaisseur approximative de 20 μm en utilisant une fluence entre 60 et 80 $mJ\ cm^{-2}$ pour dix impulsions laser [43].

Sandu et al. [42] ont reporté la cristallisation et la densification des couches de $SnO_2 : Sb$ déposée par sol-gel en utilisant deux types de laser excimère, KrF ($\lambda=248\ nm$) et ArF ($\lambda=193\ nm$). Les fluences se situent, respectivement, entre 46-94 $mJ\ cm^{-2}$ et 18-44

mJ cm^{-2} . Entre 10 et 1000 impulsions laser ont été appliquées dans l'air, permettant d'obtenir des zones de cristallisation d'épaisseur allant de 30 à 90 nm (Figure 1.11). Ces résultats dépendent des paramètres du laser : longueur d'onde, fluence laser et nombre d'impulsions [42].

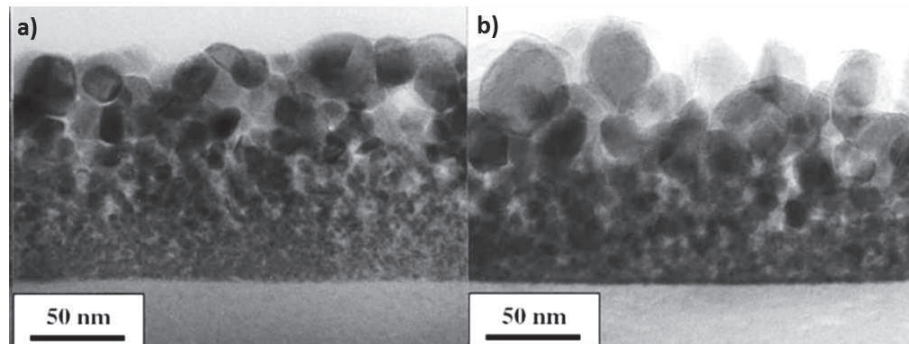


Figure 1.11. Micrographies de couches de $\text{SnO}_2 : \text{Sb}$ traitées par un laser excimère ArF : a)100 tirs, b)1000 tirs[42].

L'intérêt de l'utilisation des lasers impulsions est qu'ils permettent de faire des irradiations localisées sur des régions spécifiques dans de courtes échelles de temps et avec un recuit à haute température, tout en minimisant le chauffage du substrat [43,51].

1.5 Interaction laser-matière

L'interaction laser-matière est complexe car elle fait intervenir de nombreux mécanismes physiques et chimiques. En effet, la description d'une telle interaction nécessite la prise en compte d'une part des propriétés thermophysiques et optiques du matériau (densité, émissivité, conductivité thermique, chaleur spécifique, diffusivité thermique, absorption optique), les dimensions de l'échantillon (épaisseur) et des caractéristiques du laser (énergie, longueur d'onde, etc.) [36,51,52].

De cette interaction et de la distribution de la température au sein du matériau traité par le laser, différents effets physicochimiques peuvent intervenir dans le matériau tels que la fusion, la sublimation, la vaporisation, la dissociation, la formation du plasma et/ou de l'ablation (Figure 1.12) [36].

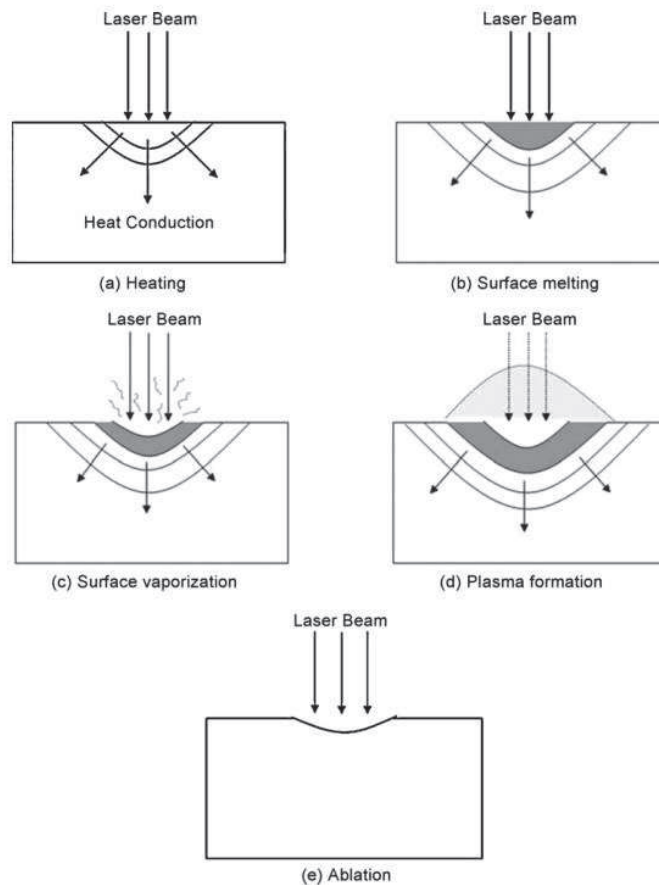


Figure 1.12. Différents phénomènes physiques pendant l'interaction laser – matière :
 a) chauffage, b) fusion de la surface, c) vaporisation, d) formation de plasma,
 e) ablation [36].

Le type d'interaction laser-matière, dépendra fortement aussi de la longueur d'onde du laser et la durée de son impulsion comme observé sur la Figure 1.13. Deux cas génériques de l'interaction laser – matière peuvent être considérés : l'interaction de type thermique et l'interaction de type photo-ablatif [52].

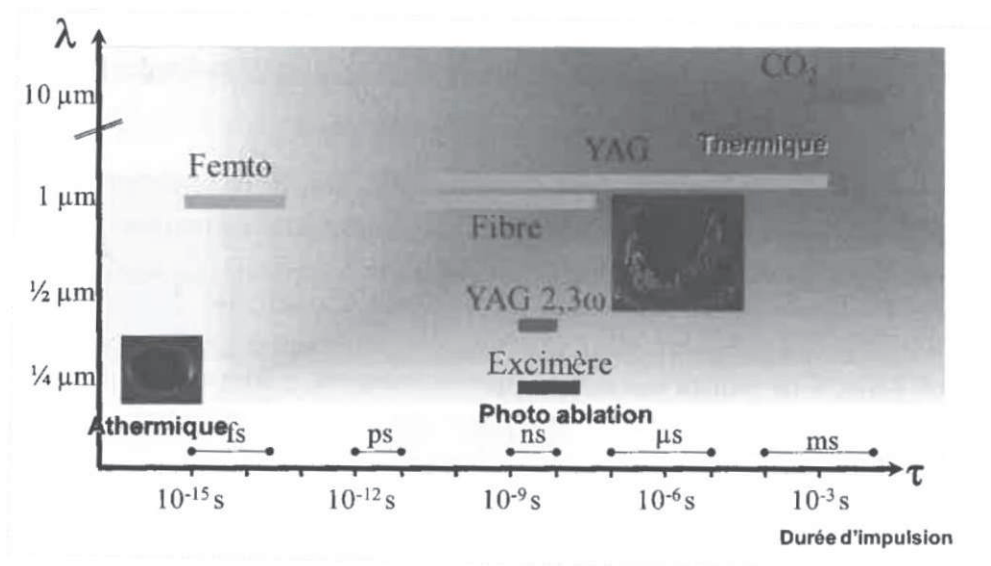


Figure 1.13. Types d'interactions laser-matière [52].

Dans le cas de l'interaction thermique, l'énergie électromagnétique du laser est convertie en chaleur. La conduction de la chaleur apportée par le faisceau laser, partiellement ou totalement absorbé, est le mécanisme principal pendant le traitement laser (Figure 1.14) [52].

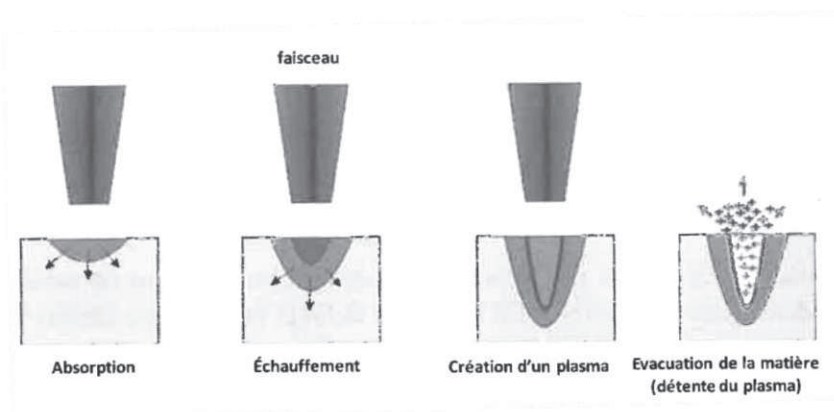


Figure 1.14. Interaction laser – matière de type thermique [52].

L'interaction de type photo-ablatif met en œuvre des lasers de courte longueur d'onde (UV) et de très faible durée d'impulsion (femto seconde) car les photons sont plus énergétiques. La principale caractéristique de ce type d'interaction est la quasi-absence d'effets thermiques. L'énergie du faisceau laser est absorbée sur des temps très courts par les électrons du matériau et permet d'arracher les électrons des couches

périphériques (Figure 1.15). Des changements de phase comme la fusion ou la sublimation du matériau sont généralement observés [52].

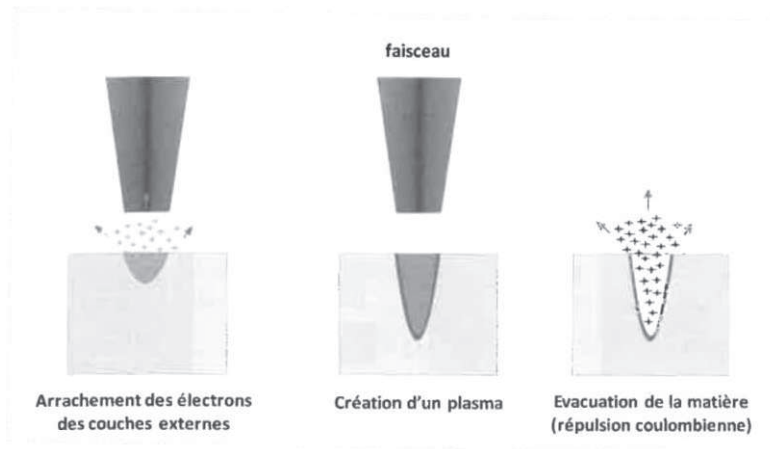


Figure 1.15. Interaction laser – matière de type photo-ablatif [52].

1.5.1 Absorption du faisceau laser dans le matériau

Lorsque le faisceau laser interagit avec la matière, différents phénomènes physiques comme la réflexion, l'absorption et/ou la diffusion, se produisent (Figure 1.16) [53].

Avant de pénétrer et d'être absorbée dans le matériau, une partie du rayonnement laser peut être réfléchi par la surface. Ce coefficient de réflexion (R) varie en fonction de l'énergie du faisceau laser et des propriétés optiques du matériau. L'absorption, correspond à l'interaction du rayonnement avec les électrons du matériau. Elle dépend de la longueur d'onde du laser et des caractéristiques du matériau traité. La capacité d'absorption est aussi influencée par l'orientation de la surface du matériau par rapport à la direction du faisceau. Elle atteint une valeur maximum pour des angles d'incidence supérieur 80° [36,52,53]. Ensuite, l'énergie absorbée va être diffusée dans le matériau, dans des conditions dépendant du laser et du matériau.

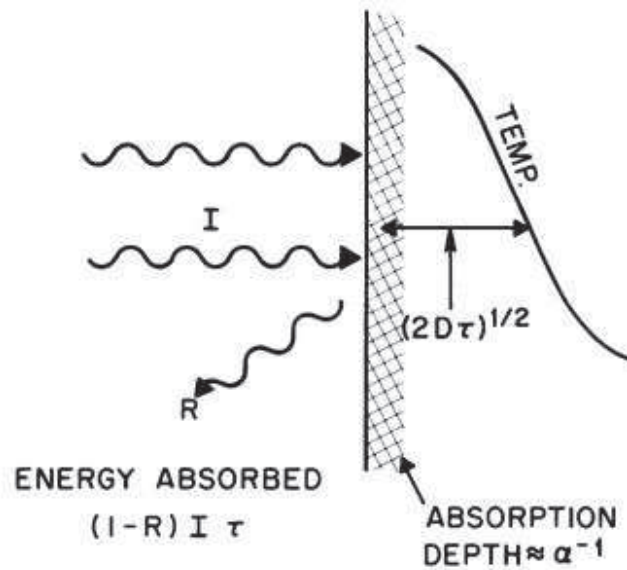


Figure 1.16. Principaux effets physiques de l'interaction laser-matière [53].

On définit deux longueurs caractéristiques : la profondeur d'absorption et la longueur de diffusion thermique.

La profondeur d'absorption ou « épaisseur de peau » (l_α) peut être calculée à partir de l'équation 1.1. Cette équation décrit l'épaisseur de peau comme étant l'inverse du coefficient d'absorption (α), qui dépend lui-même de la longueur d'onde du matériau [53–55]. C'est aussi la profondeur à laquelle le laser a perdu 63 % de sa puissance (hors réflexion).

$$l_\alpha = \frac{1}{\alpha} \quad \text{Équation 1.1}$$

La longueur de diffusion thermique peut être calculée par l'équation 1.2. D est la diffusivité thermique du matériau et τ un temps caractéristique, qui peut être la durée de l'impulsion. C'est aussi la distance à laquelle on peut observer une diffusion thermique significative pendant une durée de temps déterminée [51,55].

$$l_\tau = 2\sqrt{D\tau} \quad \text{Équation 1.2}$$

La diffusivité thermique du matériau dépend de la conductivité thermique κ , la capacité calorifique C_p et de la masse volumique du matériau (ρ)(équation 1.3).

$$D = \frac{\kappa}{\rho C_p} \quad \text{Équation 1.3}$$

1.5.2 Modélisation thermique

Les modifications induites sur la surface d'un matériau traité par un laser, dépendent fortement de la quantité d'énergie absorbée par le matériau. Pour obtenir les résultats souhaités, il est important de connaître la température atteinte en surface et sa distribution au sein du matériau. Cependant, il est difficile de mesurer la température « *in situ* » pendant un traitement laser [56,57]. Par conséquent, il est utile et important de faire une analyse théorique pour mieux comprendre l'interaction laser-matière.

Plusieurs auteurs ont travaillé sur la modélisation de l'interaction laser-matière [47,51,56–59]. Ces modèles, entre autres, permettent de faire une estimation de la température en surface pendant un traitement laser (Figure 1.17.a.) ainsi que de la distribution de la chaleur dans le matériau (Figure 1.17.b).

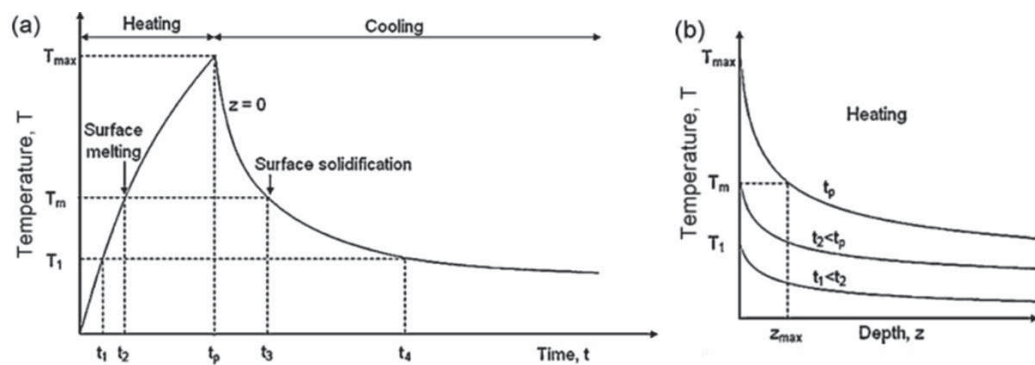


Figure 1.17. a) Exemple de la température en surface en fonction du temps d'un matériau traité par un laser, b) Distribution de la température en fonction de l'épaisseur[36].

L'énergie fournie par le laser sur le matériau va conduire à un échauffement du solide, pouvant être suivi d'une fusion et d'une évaporation si l'énergie apportée est suffisante (Figure 1.17.a.). L'évolution spatiale et temporelle de la température dépend de différents paramètres tels que la taille du faisceau laser, l'épaisseur de peau, l'épaisseur du substrat, la longueur de diffusivité thermique, etc.

Le cas général décrit une distribution de la chaleur en trois dimensions (3D) qui considère une diffusion radiale et axiale de chaleur. Cependant, selon les valeurs

relatives des paramètres mentionnés avant, la distribution de la température peut être approximée à un problème unidimensionnel (1D).

La condition principale à évaluer pour déterminer si l'approximation unidimensionnelle est valide, est la comparaison entre la longueur de diffusivité thermique (l_τ) et la taille du faisceau laser (d). Si la longueur de diffusivité thermique est petite par rapport à la taille de faisceau ($l_\tau \ll d$), la diffusion radiale de la chaleur peut être négligée. Le gradient de température est essentiellement perpendiculaire à la surface et la chaleur diffuse suivant la direction x (profondeur de l'échantillon). La distribution de température peut être donc considérée comme unidimensionnelle [47,51,57]. Cette condition est représentée par la Figure 1.18.

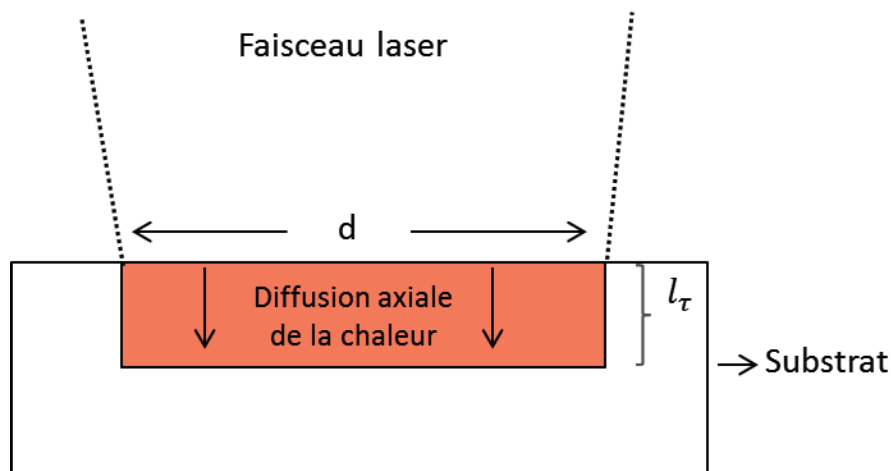


Figure 1.18. Représentation schématique des conditions limites $l_\tau \ll d$ pour une diffusion de la chaleur dans une dimension (1D).

Dans cette hypothèse, la distribution de température dans le matériau induite par l'absorption de l'irradiation laser peut être décrite par l'équation de la chaleur 1D (équation 1.4) qui dépend des paramètres optiques et thermiques du milieu [47,51,57].

$$\rho(T)C_p(T) \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left(\kappa(T) \frac{\partial T(x,t)}{\partial x} \right) = Q(x,t) \quad \text{Équation 1.4}$$

La partie gauche de l'égalité représente la distribution temporelle et spatiale de la température. La distribution temporelle de la température est déterminée par la densité du matériau $\rho(T)$ et la capacité calorifique $C_p(T)$, alors que l'évolution spatiale

dépend de la conductivité thermique $\kappa(T)$ et détermine aussi la diffusion de la chaleur dans le matériau [47,51,55].

La partie droite de l'équation 1.4, $Q(x, t)$, est la puissance volumique qui correspond à l'énergie laser absorbée par le matériau. Cela dépend des propriétés optiques du matériau, de la puissance et de la longueur d'onde du rayonnement et du type d'impulsion laser [36,47].

Quand un faisceau laser pénètre dans un matériau de propriétés optiques homogènes, une partie du rayonnement est alors absorbée par des vibrations et/ou des excitations électroniques. Si nous supposons que l'intensité de laser I se propage dans la direction x , il convient de modéliser l'intensité lumineuse par la loi de Beer-Lambert . Cette loi peut être écrite sous forme différentielle par l'équation 1.5 [47,51,60].

$$\frac{dI(x)}{dx} = -\alpha I(x) \text{ [W m}^{-3}\text{]} \quad \text{Equation 1.5}$$

Où $I(x)$ est le flux lumineux (en W cm^{-2}) en x et α le coefficient d'absorption. Si α est constant, $I(x)$ peut être écrit par l'équation 1.6.

$$I(x) = I_o \exp(-\alpha x) \text{ [W m}^{-2}\text{]} \quad \text{Equation 1.6}$$

Où $I_o = I_L(1 - R)$, avec R la réflectivité et I_L est la densité de puissance du laser. Donc la puissance volumique (Q) absorbée par le matériau est représentée par l'équation 1.7.

$$Q(x) = \alpha I(x) = \alpha I_o \exp(-\alpha x) = \alpha I_L(1 - R) \exp(-\alpha x) \text{ [W m}^{-3}\text{]} \quad \text{Equation 1.7}$$

Si l'impulsion laser dépend du temps, on introduit le profil temporel $q(t)$, homogène à l'inverse d'un temps et d'intégrale unitaire (gaussienne ou rectangle) et la source de puissance volumique $Q(x, t)$ peut être décrite par l'équation 1.8, où F est la fluence du laser (en J m^{-2}) tel que $F = I_L/q(t)$.

$$Q(x, t) = F(1 - R)q(t)\alpha \exp(-\alpha x) \text{ [W m}^{-3}\text{]} \quad \text{Équation 1.8}$$

Cette équation est décrite pour des matériaux avec des propriétés optiques non-dépendantes de la température. Cependant, les matériaux isolants et semi-conducteurs peuvent montrer une forte dépendance de propriétés optiques en fonction de la

température, qui doit être évaluée et prise en compte pour les modélisations théoriques réalisées [51].

D'autre part, les deux longueurs caractéristiques l_α et l_τ permettent de déterminer si la zone affectée pendant l'irradiation laser est limitée à l'épaisseur peau ou s'il y a eu de la diffusion thermique dans le matériau pendant une durée de temps déterminée. Deux cas limites de régime de chauffage peuvent être définis [53,55,61] :

Cas 1 : l_τ non négligeable devant l_α . Pas de diffusion radiale mais diffusion axiale pendant la durée d'impulsion laser quand l_τ n'est pas négligeable par rapport à l_α . Dans ce régime de chauffage, l'absorption se fait sur des profondeurs faibles et l'énergie absorbée dans le volume d'épaisseur l_α est restituée en chaleur qui diffuse dans le matériau pendant l'impulsion laser suivant les lois habituelles du transfert thermique [55,62]. La Figure 1.19 montre la représentation schématique de ce cas.

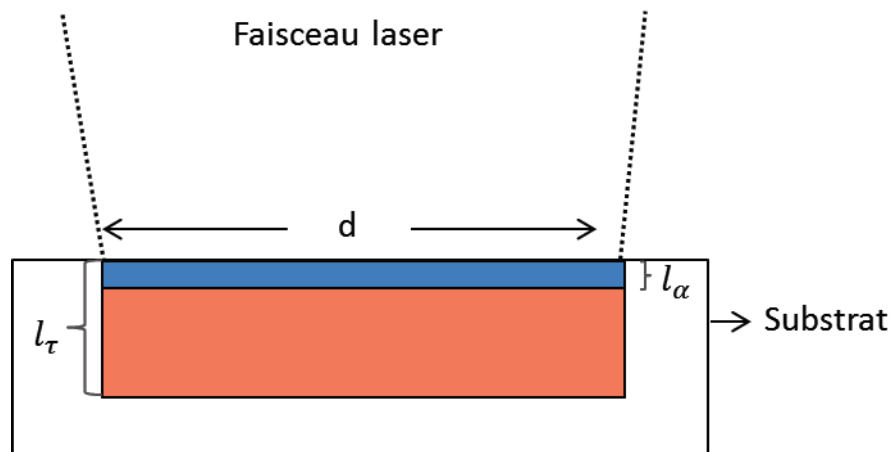


Figure 1.19. Représentation schématique des conditions limites pour une diffusion unidimensionnelle, cas 1 : l_τ n'est pas négligeable par rapport à l_α .

Dans le cas 1, la température en surface est proportionnelle à l'intensité du faisceau et augmente en fonction de la racine du temps de chauffage (τ). La température à la surface est donnée par l'équation 1.9 [55].

$$\Delta T = \frac{2I_0\sqrt{D\tau}}{\kappa\sqrt{\pi}} = \frac{2I_L(1-R)\sqrt{D\tau}}{\kappa\sqrt{\pi}} \quad \text{Equation 1.9}$$

Où $F = I_L \tau$ si on considère un chauffage temporel uniforme de durée τ . Plus de détails sur la résolution de cette équation peuvent être trouvés dans l'annexe A.1.

Cas 2 : $l_\tau \ll l_\alpha$. Pas de diffusion radiale ni axiale pendant la durée d'impulsion laser quand la longueur de diffusivité thermique est très petite devant la profondeur d'absorption optique ($l_\tau \ll l_\alpha$). Dans ce cas, le profil de température dans le matériau pendant l'impulsion laser est essentiellement décrit par les propriétés optiques du matériau et la diffusion thermique est négligeable à cette échelle temporelle. L'énergie contenue dans l_α n'a pas le temps de diffuser pendant la durée de l'impulsion laser dans le reste du matériau et l'augmentation de température qui en résulte peut conduire à la fusion/vaporisation de la matière [55,62]. La représentation schématique de cette condition peut être visualisée sur la Figure 1.20.

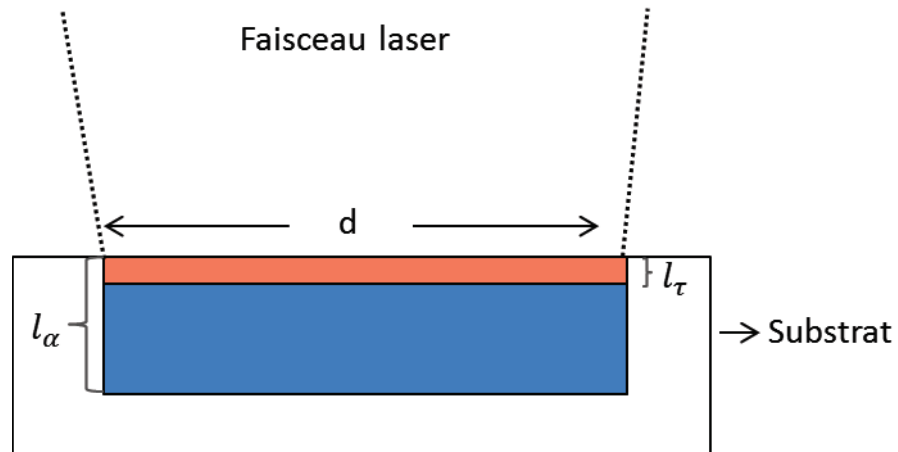


Figure 1.20. Représentation schématique des conditions limites pour une diffusion unidimensionnelle, cas 2 ($l_\tau \ll l_\alpha$).

Dans ce cas où $l_\tau \ll l_\alpha$, la température en surface de l'échantillon pendant le traitement laser peut être calculée par une solution analytique de l'équation de conservation de la chaleur où on néglige la diffusion pendant la durée de l'impulsion laser [51,55]. Cette solution est représentée par l'équation 1.10 [51,55].

$$\Delta T(x, t) = \frac{I_0 \alpha \tau}{\rho C_p} \exp(-\alpha x) = \frac{I_L (1-R) \alpha \tau}{\rho C_p} \exp(-\alpha x) \quad \text{Equation 1.10}$$

Pour une impulsion ayant un profil temporel uniforme, comme évoqué précédemment, la fluence F est $F = I_L \tau$, la température atteinte à la fin de l'impulsion

est donc directement proportionnelle à la fluence. L'élévation de température de la surface du matériau ($x = 0$) s'écrit ainsi par l'équation 1.11 [55].

$$\Delta T = \frac{F(1-R)\alpha}{\rho C_p} \quad \text{Equation 1.11}$$

1.5.3 Absorption de rayonnement laser des matériaux diélectriques et isolants

L'interaction laser-matière va dépendre du type de matériau qui est traité par le laser. Par exemple, les céramiques ioniques présentent de hautes intensités de couplage électron-réseau ce qui favorise des excitations non thermiques localisées, tandis que des mécanismes de relaxation thermique sont plus fréquents dans les métaux en raison de mécanismes de diffusion électron-réseau [60].

La cérine gadolinée (CGO), matériau utilisé dans ce projet, est considérée comme une céramique isolante. Les matériaux isolants se caractérisent par une bande de valence pleine de sorte que les premières excitations possibles nécessitent l'absorption d'énergies supérieures à l'énergie d'un photon [62]. Avec des isolants et semi-conducteurs inorganiques, une forte absorption se produit lorsque l'énergie des photons du laser est supérieure à l'énergie de bande interdite [51]

La Figure 1.21 montre l'énergie de bande interdite de différents oxydes de cérium substitués avec différents taux de gadolinium. La valeur de l'énergie de bande interdite est d'environ 3,7 eV, donc des lasers avec un énergie de photon supérieure à cette valeur seront fortement absorbés par le CGO [62–64].

L'énergie de photon du laser (E) dépend de la longueur d'onde selon la relation de Planck-Einstein (équation 1.12), où h est la constante de Planck, c la célérité de la lumière et λ la longueur d'onde.

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Équation 1.12}$$

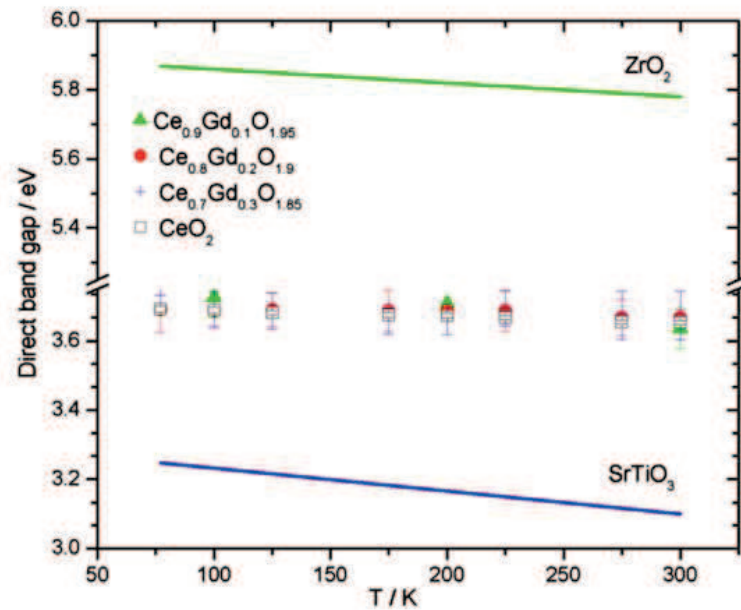


Figure 1.21. Variation de la bande de valence en fonction de la température d'oxydes de cérium substitués avec différents taux de gadolinium [64].

Les lasers infrarouges, de longueurs d'ondes entre 800 et 2000 nm, correspondent à des énergies de photon entre 1,5 et 0,6 eV respectivement. Les lasers UV comprennent des longueurs d'onde entre 157 nm et 351 nm donc des énergies de photon entre 7,9 et 3,5 eV respectivement. En conséquence, les lasers UV seront plus absorbés par CGO que les lasers infrarouges. Ce phénomène peut être observé sur la Figure 1.22 qui représente le coefficient d'absorption d'oxydes de cérium substitués avec différents taux de gadolinium en fonction de l'énergie de photon. Par exemple, pour des valeurs élevées autour de 5 eV qui correspondent au domaine spectral UV, le coefficient d'absorption des oxydes oscille entre $3 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ à $4 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$. En revanche, pour de plus faibles valeurs de l'énergie (laser infrarouge), le coefficient d'absorption est inférieur à $0,5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$.

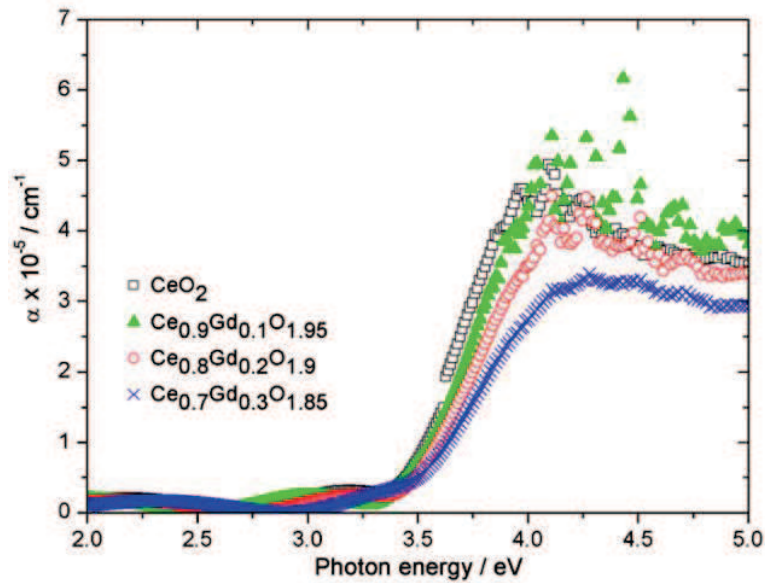


Figure 1.22. Coefficient d'absorption en fonction de l'énergie de photon pour des films minces de $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ [64]

Le coefficient d'absorption de ce matériau avec le laser UV utilisé étant supérieur à celui du laser IR, l'épaisseur de peau est donc plus faible avec le laser UV. Donc, avec ce type de laser, la majorité de photons incidents (et transmis dans le matériau) est absorbée dans les 25 premiers nanomètres du matériau. L'énergie de ces photons (5 eV) est beaucoup plus élevée que le gap indirect du CGO ($E_g = 3,7$ eV). L'énergie en excès sera alors convertie en chaleur [65].

1.6 Conclusion

Les piles à combustible monochambre ne nécessitent pas d'électrolyte dense comme les piles à combustible conventionnelles. Cependant, ce chapitre nous a permis de mettre en évidence une problématique directement liée à la porosité de l'électrolyte : la diffusion de l'hydrogène produit à l'anode vers la cathode pouvant ainsi générer une chute de la tension de la pile. Dans ce projet, nous abordons alors une technique permettant de densifier la couche de l'électrolyte tout en conservant la porosité de l'anode : le traitement laser. Ce projet propose donc la densification d'un électrolyte de cériine gadolinée par traitement laser, à l'aide de deux lasers impulsionnels de longueurs d'onde et de durées d'impulsions différentes. Etant donné la complexité de l'interaction laser-matière combinée à la très large gamme de paramètres, une introduction à la modélisation thermique a été abordée. Cette dernière

a pu mettre en évidence l'importance et l'influence des propriétés optiques et thermiques du CGO sur les résultats obtenus. A partir de l'ensemble des observations et informations évoquées précédemment, les résultats obtenus par les traitements laser pourront donc être traités et analysés afin d'améliorer les performances des piles à combustibles monochambre.

Chapitre 2 : Matériaux et méthodes expérimentales

Le but de ce chapitre est de décrire les différents matériaux et outils employés lors des différentes expériences effectuées. La première partie présentera les matériaux utilisés pour l'élaboration des piles à combustible monochambre et les procédés utilisés pour la mise en forme. Une deuxième partie explicitera les caractéristiques et principe de fonctionnement des deux lasers utilisés pour atteindre l'objectif de ce projet : la densification en surface de l'électrolyte. Ensuite, les techniques utilisées pour caractériser les modifications en surface de l'électrolyte induites par les lasers sont présentées. Enfin, nous aborderons les différentes méthodes d'analyse employées pour la caractérisation des piles à combustible comme la spectroscopie d'impédance complexe et les mesures électriques.

2.1 Matériaux et mise en forme des piles SC-SOFC

Les matériaux choisis pour ce projet ont été largement étudiés au cours des années précédentes au sein du centre SPIN de l'EMSE [1,2,7,8]. Trois matériaux pulvérulents d'origine commerciale ont été principalement utilisés pour constituer la pile à combustible monochambre : un oxyde de nickel (NiO), la cérine gadolinée $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ (CGO) et un oxyde de lanthanide $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF). Cette section présente les caractéristiques principales de ces matériaux et les différents procédés pour la mise en forme des électrodes et de l'électrolyte.

2.1.1 Mise en forme de l'anode

Basée sur le protocole de D. Rembelski [2], l'anode est composée d'un mélange de poudre de NiO, qui sera réduit en nickel métallique lors du premier fonctionnement de la pile, et de poudre de CGO. Les matériaux à base de Ni sont communément utilisés pour l'élaboration des anodes de piles à combustible en raison de leur bonne activité catalytique pour l'oxydation des hydrocarbures[4]. Les poudres utilisées pour la mise en forme de l'anode ont été le NiO et le CGO de Fuel Cell MaterialsTM avec un rapport massique de 60/40, respectivement.

L'anode support a été préparée par pressage uniaxial. Deux diamètres différents ont été utilisés pour différentes caractérisations. Des pastilles de 10 mm de diamètre ont été mises en forme par une presse uniaxiale de modèle LR 50k de Loyd Instruments. 0,55 grammes ont été pressés à 200 MPa pour obtenir une pastille d'une épaisseur d'environ 1 mm. Des pastilles de 22 mm de diamètre ont également été aussi utilisées. 1,5 grammes sont compressés sur une presse uniaxiale modèle Instron 3343 à 200 MPa pour obtenir, de la même manière, une épaisseur d'environ 1 mm. Les anodes ont été soumises à un co-recuit après le dépôt de l'électrolyte (cf § 2.1.3).

2.1.2 Electrolyte : caractérisation de la poudre et mise en forme

Le matériau utilisé comme électrolyte est la cérine gadolinée $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$ (CGO) sous forme de poudre de la société Fuel Cell MaterialsTM. Les électrolytes à base d'oxyde de cérium sont considérés comme des candidats sérieux pour les piles à combustible de basse température (400-600 °C) car ils présentent une conductivité ionique 4 à 5 fois supérieure à celle de la zircone yttrée, le matériau d'électrolyte le plus utilisé [5,19,64].

2.1.2.1 Caractérisation de la poudre commerciale de CGO

La poudre utilisée a été soumise à différentes techniques de caractérisation. Des essais de granulométrie laser ont été réalisés pour déterminer la taille des particules. La granularité des poudres a été mesurée avec l'appareil Mastersizer 2000 de la société MalvernTM. La poudre a été soumise à des vibrations ultrasoniques pour casser des agglomérats. Le résultat présenté sur Figure 2.1, montre que la population de poudre se trouve entre 0,1 μm et 10 μm ce qui peut signifier son agglomération, car la taille moyenne de particules donnée par le fournisseur est entre 0,3 et 0,5 μm .

Des mesures de surface spécifique ont été effectuées par la méthode Brunauer Emmett Teller (BET) sous azote avec l'appareil ASAP 2020 de la société MicromeriticsTM et donnent une valeur de 5,7 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, valeur similaire à celle donnée par le fournisseur (5,9 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$).

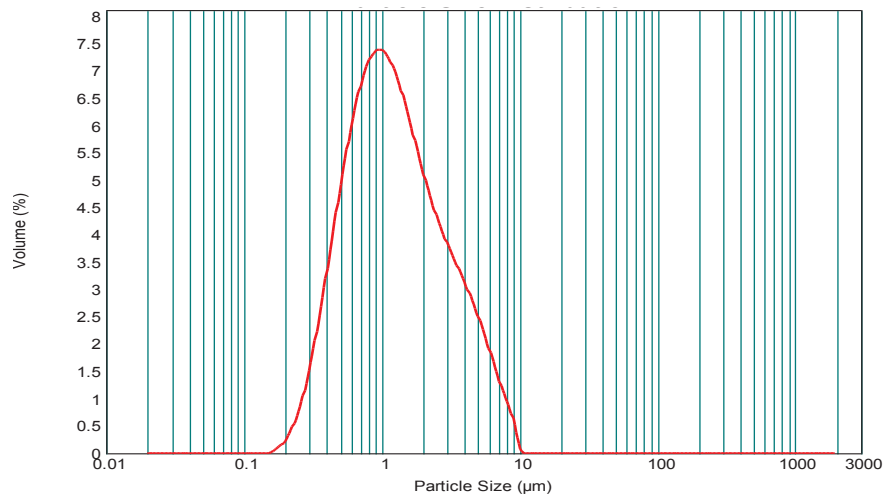


Figure 2.1. Granulométrie laser de la poudre CGO soumise à 7 min d’ultrasons.

Les études par diffraction des rayons X (DRX), effectuées grâce à un appareil D5000 de la société Siemens, ont été utilisées principalement pour connaître la taille des cristallites des différentes poudres, mais également pour vérifier la structure cristallographique du matériau. Les mesures ont été réalisées pour des valeurs d’angles 2θ comprises entre 25° et 70° . Le diffractogramme obtenu, présenté sur la Figure 2.2, montre une structure cristalline cubique ; la taille des cristallites étant estimée à 95 ± 3 nm.

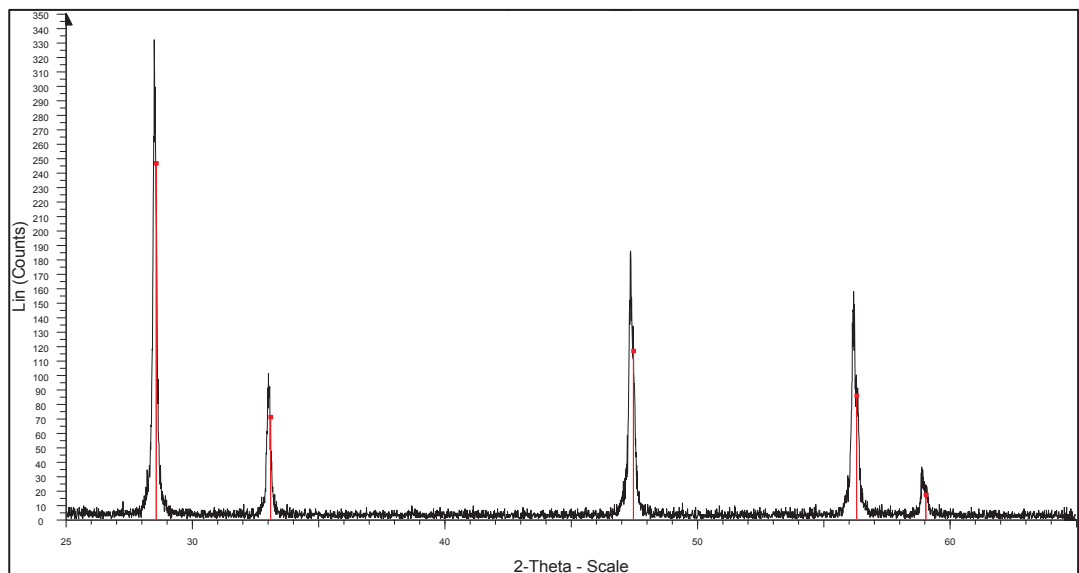


Figure 2.2. Diffractogramme de diffraction des rayons X de la poudre commerciale de CGO.

La poudre a aussi été analysée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Les images ont été acquises à l'aide d'un MEB Jeol JSM 6500 F en mode électrons secondaires. Les observations ont été faites sur une goutte récupérée d'une solution CGO/éthanol après vibrations ultrasoniques pour éviter l'agglomération de la poudre. Cependant, sur la micrographie de la Figure 2.3, plusieurs agglomérats ont été observés. La poudre est constituée de particules plus fines d'environ 150 nm.

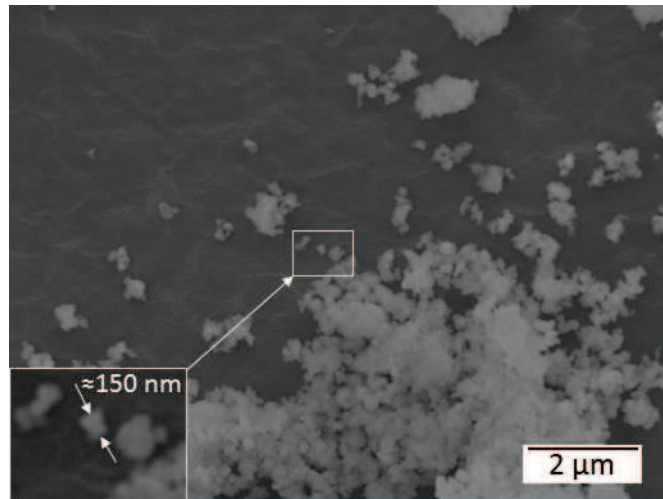


Figure 2.3. Micrographie de la poudre de GCO.

2.1.2.2 Mise en forme de l'électrolyte

L'électrolyte a été déposé par sérigraphie sur les pastilles d'anode crues. La sérigraphie est une technique d'impression qui permet le dépôt de couches d'épaisseur contrôlée et de manière reproductible. Le principe de fonctionnement, représenté dans la Figure 2.4, consiste à transférer l'encre formulée sur le substrat à l'aide d'une raclette qui se déplace latéralement avec une charge appliquée sur le motif de l'écran.

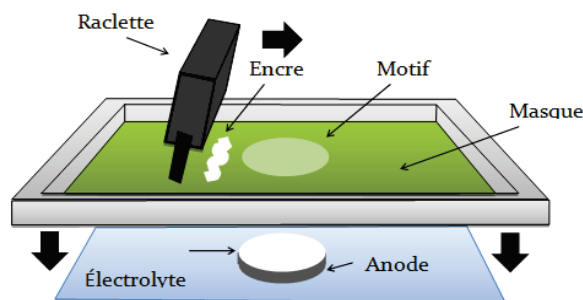


Figure 2.4. Schéma de fonctionnement de la sérigraphie.

La composition initiale de l'encre de l'électrolyte a été basée sur la formulation réalisée par D. Rembelski [2]. L'encre est composée d'un mélange de la poudre CGO avec un liant organique commercial ESLTM V400 avec un rapport massique de 67/33, respectivement. Ensuite, un solvant commercial ESLTM T404 est ajouté, à raison de 8 gouttes par gramme de poudre afin d'obtenir la viscosité souhaitée d'environ 5×10^5 mPa s [66]. L'encre est passée dans un laminoir tricylindre de type 80E de la société ExakTM, afin de désagglomérer la poudre. Trois passages successifs de la poudre ont été réalisés, en diminuant l'écart entre les cylindres entre chaque passage : 30 μm , 15 μm et 5 μm .

Le maillage du masque utilisé est de 325 mesh sur un appareil Aurel C890. Deux dépôts d'encre de CGO ont été effectués sur toute la surface de l'anode crue afin d'obtenir des couches d'épaisseur comprises entre 15 et 20 μm . Entre chaque couche, une étape de séchage à l'étuve à 125 °C pendant 10 minutes a été réalisée afin d'éliminer le solvant.

2.1.3 Traitement thermique des demi-cellules électrolyte/anode

Après le dépôt de la couche d'électrolyte sur l'anode, un traitement thermique est réalisé afin d'éliminer la partie organique de l'encre d'électrolyte, lier les particules entre elles et faire adhérer la couche sérigraphiée avec l'anode. Un lot de demi-cellules électrolyte/anode a été recuit à 1350°C. Le traitement thermique se compose d'une montée à 1350 °C à raison de 100 °C par heure, suivie d'un palier de 3 heures à cette température et d'un refroidissement de 200 °C par heure. Un deuxième lot de demi-piles a été recuit à 1200 °C pour obtenir des surfaces possiblement plus réactives au traitement laser (frittage moins avancé et taille des particules plus petites). La microstructure de la demi-cellule après un traitement thermique à 1350 °C est présentée sur la Figure 2.5. On constate que les deux couches, électrolyte et anode, sont poreuses.

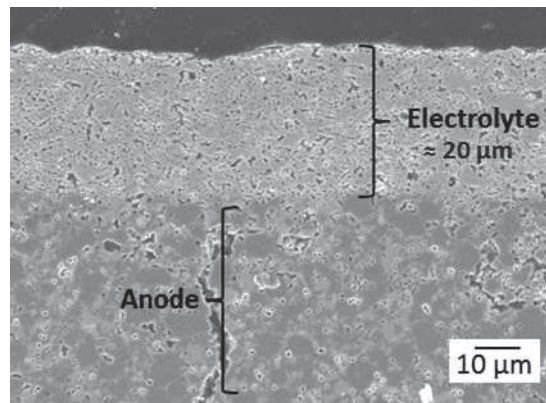


Figure 2.5. Micrographie demi-cellule anode/électrolyte recuite à 1350 °C.

Les différents traitements laser ont été réalisés sur la surface des électrolytes de demi-cellules recuites (cf. paragraphe 2.2).

2.1.4 Dépôt de la cathode

Après avoir réalisé les traitements laser sur la surface de l'électrolyte, la cathode est déposée par sérigraphie afin de terminer l'élaboration de la pile monochambre. La cathode utilisée dans cette étude est $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF). Ce matériau est amplement utilisé dans les piles à combustible monochambres pour ses propriétés de conductivité mixte. LSCF présente une forte capacité pour réduire l'oxygène et présente une bonne conductivité ce qui améliore le transport d'ions d'oxygène à l'interface cathode/électrolyte [1,4,8,67]. La conductivité de cathodes de $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ varie de 0,8 à 2000 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 600 °C selon la composition [2].

L'encre de la cathode est composée de 70% de la poudre de LSCF (Fuel Cell Materials™) et de 30% de la poudre de CGO. Un liant organique commercial ESL™ V400 a ensuite été ajouté au mélange homogène des poudres pour avoir un rapport massique poudre/liant de 67/33. Enfin, le solvant commercial ESL T404 est ajouté à raison de 8 gouttes par gramme de poudre.

Deux couches de la cathode ont été déposées par sérigraphie sur la surface de l'électrolyte, en réalisant une étape de séchage à l'étuve (100°C) entre chaque couche. Afin d'éviter un court-circuit en cas de contact avec l'anode, la taille de la cathode est inférieure à celle de la demi-cellule anode/électrolyte (11 mm). L'échantillon a été ensuite recuit à 1100 °C pendant 3 heures.

2.1.5 Dépôt du collecteur de courant

Une grille d'or, qui fonctionne comme collecteur de courant, a également été déposée par sérigraphie. Une seule couche de l'encre commerciale ESL 8880H a été mise sur la surface de la cathode. La cellule complète a été recuite à 850 °C pendant 1 heure. Cette dernière est représentée sur la Figure 2.6.

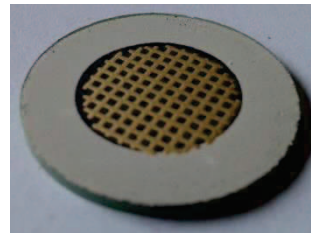


Figure 2.6. Pile à combustible complète.

Le procédé expérimental pour la réalisation de piles à combustible monochambres dans ce projet peut être résumé par la Figure 2.7.

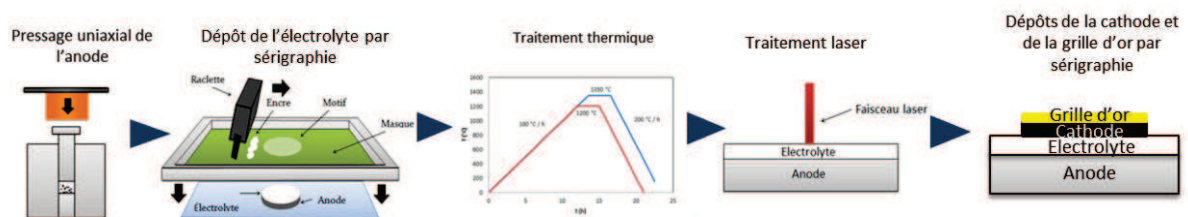


Figure 2.7. Procédé expérimental d'élaboration des piles SOFC monochambres.

2.2 Les lasers utilisés pour le traitement de surface

Deux types de laser impulsions ont été utilisés dans le but de densifier l'électrolyte de CGO : un laser UV excimère KrF fonctionnant à une longueur d'onde de 248 nm, et un laser infrarouge à fibre dopé à l'ytterbium de longueur d'onde 1064 nm.

Les paramètres laser qui ont été explorés sont la fluence laser et le nombre d'impulsions laser. La fluence laser (F) est le rapport entre l'énergie d'une impulsion laser (E) et la surface sur laquelle est répartie cette énergie (S) (équation 2.1).

$$F = \frac{E}{S} \quad \text{Équation 2.1}$$

Une très large gamme de fluence et de nombre de tirs a été étudiée. Les différentes expériences avec les deux types de lasers seront présentées dans le chapitre 3.

2.2.1 Laser UV : laser Excimère KrF

Les lasers excimères sont des lasers à gaz qui travaillent en régime pulsé, et qui émettent un rayonnement ultraviolet à partir de décharges électriques de forte puissance pendant un temps très court (quelques dizaines de nanosecondes). Ceci permet d'obtenir un faisceau très énergétique. Le mot «excimère» est une contraction du terme «dimer excité». Ceci décrit une molécule diatomique, composée d'un atome de gaz rare et d'un atome d'un halogénure. Le milieu actif dans un laser excimère est un plasma à haute pression comprenant de l'hélium et/ou du néon et un mélange d'un gaz rare (argon, krypton ou xénon) avec un halogénure (fluor, chlore ou brome). Etant donné que chacun de ces mélanges binaires a une longueur d'onde d'émission caractéristique, le laser excimère est généralement désigné par le nom du mélange [60]. La stimulation électrique du mélange de ces deux gaz émet un rayonnement d'une longueur d'onde dans le domaine des ultraviolets entre 157 et 351 nm [51,60].

Les lasers excimères disposent d'une énergie de photon élevée entre 3,5 et 7,9 eV (faible longueur d'onde) et une courte durée d'impulsion, généralement entre 10 et 40 ns. La forte énergie de photon permet la photodissociation directe de nombreuses molécules et une forte absorption optique sur nombreux matériaux [51]. Ces lasers sont généralement utilisés avec une fréquence d'impulsion de l'ordre de 1 à 100 Hz. Cependant des lasers excimère récents peuvent fonctionner à fréquence d'impulsion supérieurs à 1kHz [51].

Dans ces travaux, l'halogène est le fluor et le gaz rare le krypton. Le mélange entre le krypton et le fluor forme des molécules diatomiques appelées exciplexes qui, avec une stimulation électrique entre 20 et 30 kV, deviennent électroniquement excitées. Ces molécules se dissocient pour revenir à l'état initial en formant des photons fortement énergétiques de longueur d'onde UV de 248 nm. Les photons se trouvent dans une cavité laser qui permet d'avoir un faisceau cohérent.

Le laser excimère utilisé dans cette étude est un laser KrF de la société Lambda Physics émettant donc une longueur d'onde de 248 nm, ce qui se traduit par une énergie de photon de 5 eV. La Figure 1.22 de la section 1.5.1.1. qui représente le coefficient d'absorption de CGO en fonction de l'énergie de photon, révèle un fort coefficient d'absorption autour de $4 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ pour ce type de laser.

2.2.1.1 Dispositif expérimental d'irradiation laser

Le montage du laser pour les différentes expériences comprend (Figure 2.8) :

- la cavité laser,
- deux lentilles convergentes (montées en un système afocal légèrement convergent afin de compenser la divergence du faisceau laser et avec un filtrage spatial au plan focal afin de minimiser les aberrations et ainsi d'obtenir une distribution uniforme de l'intensité du faisceau à la sortie du laser,
- une lentille optique de distance focale 15 cm (avec une distance lentille-échantillon variable permettant ainsi la focalisation du faisceau),
- deux platines motorisées de translation qui permettent de déplacer l'échantillon,
- un ensemble de protections optiques permettant d'assurer la sécurité des utilisateurs,
- L'énergie du faisceau laser en sortie est de 400 mJ. Afin de diminuer l'énergie par impulsion jusqu'à une dizaine de mJ, nous avons utilisé des miroirs, des lames semi-réfléchissantes, des diaphragmes et/ou des filtres. Le laser fonctionne à une fréquence entre 1 et 10 Hz avec une durée d'impulsion de 20 ns.

La fluence laser peut être modifiée en ajustant plusieurs paramètres indépendamment ou simultanément : la distance entre la lentille et l'échantillon (variation de la taille de l'impact laser), la tension d'excitation appliquée sur la cavité laser, l'utilisation de miroirs ou de lames semi-réfléchissantes, de filtres et/ou diaphragmes. L'énergie par impulsion, E , est mesurée dans l'enceinte après réflexion sur

les miroirs, grâce à un calorimètre. La surface de l'impact est mesurée par microscopie optique en mesurant la zone affectée par le laser.

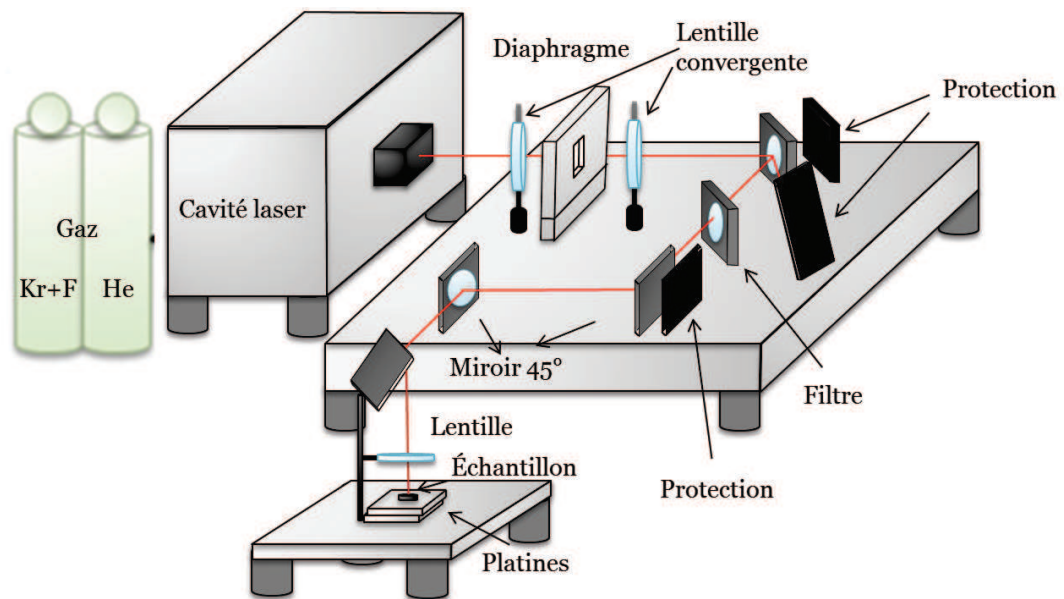


Figure 2.8. Montage du laser UV utilisé (Laboratoire Hubert Curien).

2.2.1.2 Balayage de la surface de CGO par le laser UV

La taille du spot laser peut être modifiée par la distance entre la lentille de focalisation et la surface de l'échantillon. Comme déjà décrit dans l'équation 2.1, la fluence laser dépend de la taille du faisceau laser. Pour obtenir les fluences souhaitées, différentes tailles de faisceau du laser UV ont été utilisées.

Le recouvrement entier de l'électrolyte a été effectué par la réalisation d'impacts successifs sur la surface comme le montre la Figure 2.9. La distance de séparation entre les spots a été ajustée en fonction de la taille du spot qui a été utilisé. Un traitement homogène de la surface a été assuré par la superposition des impacts.

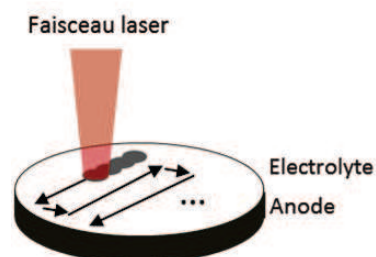


Figure 2.9. Principe de recouvrement de la surface de l'électrolyte CGO par le laser UV.

2.2.2 Laser IR : Laser à fibre dopée à l'ytterbium

Les lasers à fibre entrent dans la classification des lasers infrarouges. Le laser repose toujours sur trois éléments : un milieu amplificateur, un système de pompage et une cavité. Dans un laser à fibre, le milieu amplificateur est une fibre optique dopée avec des ions de terres rares comme l'ytterbium, l'erbium ou le thulium, en émettant une longueur d'onde comprise entre 1050 et 2100 nm. Ils peuvent être impulsionnels ou continus. Les lasers à fibre permettent d'atteindre un diamètre focal particulièrement petit, ce qui fait que leur intensité est jusqu'à 100 fois plus élevée que les lasers CO₂ de même puissance moyenne délivrée [68].

Le laser est composé d'un oscillateur, de plusieurs étages d'amplification et d'une tête optique. Le milieu dans lequel l'émission laser est produite est désigné comme milieu actif ou milieu amplificateur (Figure 2.10) [9,69]. Les impulsions sont générées par l'étage oscillateur à une fréquence de répétition donnée. Le laser utilisé dans ces travaux, appartenant à l'Equipex Manutech-USD, est un laser à fibre dopée à l'ytterbium YLIA M20EG d'une longueur d'onde de 1064 nm. Les étages d'amplification sont réalisés avec une double fibre dopée à l'ytterbium pompée par une diode laser à semi-conducteurs. La tête optique inclue un collimateur, un isolateur et peut inclure également des lentilles de focalisation et des extenseurs du rayonnement optique [69].

Le laser fonctionne en régime pulsé avec une durée d'impulsion laser de 100 ns à une fréquence de 25kHz. L'énergie de photon de ce laser est de 1,1 eV, énergie qui représente une faible absorption dans le CGO, selon les études de Ruiz-Trejo, et. al [64] (Figure 1.22). Malgré la faible absorption de ce laser par la couche de CGO, celui-ci a été choisi pour évaluer l'influence de la valeur du coefficient d'absorption, de la longueur d'onde et de la fréquence du laser sur la densification de la couche de CGO. Par ailleurs, comme présenté dans le chapitre 1, de nombreux travaux de densification de céramiques ont été effectués avec des lasers IR [9,37].

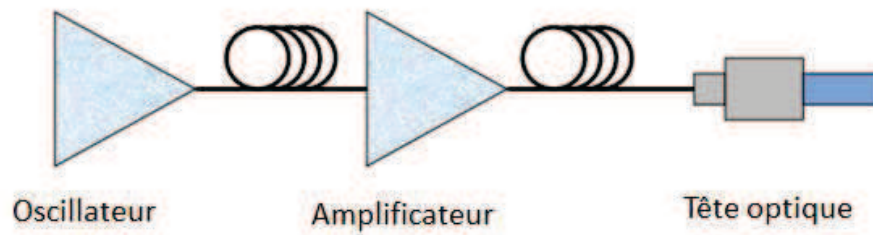


Figure 2.10. Principe de fonctionnement d'un laser à fibre dopée à l'ytterbium [69].

2.2.2.1 Dispositif expérimental d'irradiation laser

Le montage opérationnel est constitué du laser, de 4 miroirs de renvoi, d'une tête scanner permettant un balayage du faisceau et d'un porte échantillon sur un montage en translation. Ce laser a une distribution gaussienne de l'énergie comme le montre la Figure 2.11. La zone centrale de couleur verte indique la plus forte énergie.

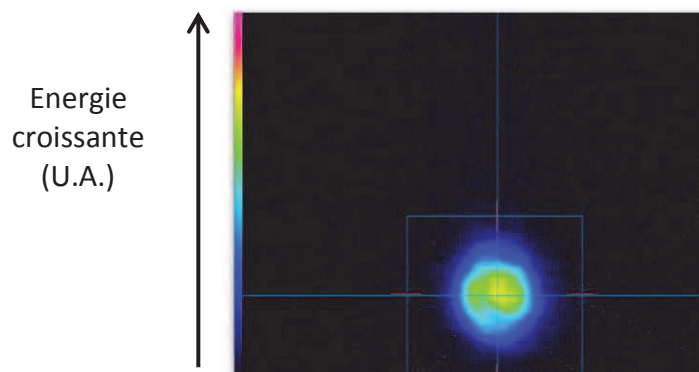


Figure 2.11. Distribution spatiale de l'énergie du laser à fibre dopée à l'ytterbium (l'analyse de faisceau a été réalisée après le plan focal d'une lentille de 100 mm).

2.2.2.2 Traitement laser IR sur la surface de CGO

Le recouvrement des impacts laser avec ce laser IR a été réalisé sur le même principe de la superposition de spots. Dans ce cas, la partie plus énergétique du spot a été mesurée à l'aide d'une caméra infrarouge. Afin de recouvrir la plus grande surface possible, le déplacement a été réalisé en quinconce comme le montre la Figure 2.12.

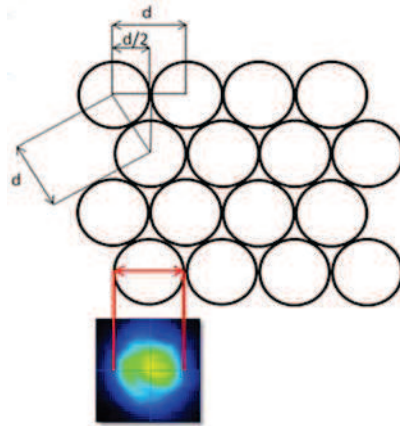


Figure 2.12. Principe de recouvrement de la surface de l'électrolyte CGO par le laser IR.

2.3 Caractérisations microstructurales et chimiques des revêtements

Après avoir accompli les différents traitements laser sur la surface de CGO, différentes caractérisations ont été réalisées pour déterminer la présence de modifications structurales et/ou chimiques.

2.3.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les modifications en surface induites par les traitements laser ont été observées par Microscopie électronique à balayage (MEB). Le MEB utilisé est le même que celui utilisé pour la caractérisation des poudres, soit un Jeol JSM 6500 F. Les échantillons sont métallisés à l'or afin de les rendre conducteurs et permettre ainsi l'observation MEB.

Pour déterminer l'épaisseur de la couche modifiée, la caractérisation sur la section de l'échantillon a été effectuée. Les pastilles ont été coupées en deux parties. Pour permettre une observation nette des revêtements, les morceaux de pastilles ont été enrobés puis polis. Le procédé consiste à remplir un moule, contenant l'échantillon coupé, avec un mélange d'une résine époxy commerciale Epothin[®] 20-8140-032 Buehler et d'un durcisseur Epothin[®] 20-8142-016 Buehler. Après 24 heures de polymérisation, les résines contenant l'échantillon sont retirées des moules. Une étape de polissage est ensuite réalisée à l'aide de divers papiers abrasifs, de cristaux de diamant et de silice colloïdale jusqu'à obtenir une surface polie et homogène.

2.3.2 Diffraction des Rayons X (DRX) en incidence rasante

La diffraction des rayons X a été effectuée sur les surfaces modifiées des échantillons pour déterminer les changements sur la structure cristalline après les traitements laser. En prenant en compte que les couches pourraient avoir une épaisseur de l'ordre nanométrique, l'étude a été effectuée en incidence rasante. Des angles d'incidence, entre 0,5 et 4° permettent d'évaluer l'extrême surface des échantillons entre 100 nm et 700 nm. L'appareil qui a été utilisé est un XPERT PRO avec la radiation K_{α} du cuivre à 45kV et 40mA.

2.3.3 Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

Les irradiations laser peuvent induire des modifications chimiques sur le CGO. La spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS), technique d'analyse chimique de surface, a permis l'étude de ces modifications.

Le principe réside dans la mesure de l'énergie cinétique des photoélectrons qui sont émis par l'échantillon sous l'impact de rayons X. L'échantillon est irradié par un flux de photons monoénergétiques d'énergie $h\nu$ connue. L'énergie cinétique des électrons excités émis (E_c) est mesurée ce qui donne le spectre de l'intensité des électrons en fonction de l'énergie mesurée [70–72].

L'éjection d'un électron du matériau et son bilan énergétique se traduit par la relation d'Einstein : $h\nu = E_B + E_c$, où E_B est l'énergie de liaison de l'électron et E_c son énergie cinétique après éjection [71].

L'énergie de liaison de l'électron est l'énergie nécessaire pour arracher cet électron au système, c'est donc la différence entre l'énergie totale finale E_f et l'énergie totale initiale E_i du système $E_B = E_f - E_i$. Les différents états finaux vont donner lieu à diverses structures sur le spectre comme des multiplets ou des satellites du pic principal. Les électrons de cœur émis par photoémission et n'ayant pas subi de pertes au cours du transport vers la surface, permettent d'étudier la nature de l'atome. Le déplacement chimique des pics permet de caractériser les différents environnements chimiques d'un atome dans un matériau.

L'appareil qui a été utilisé pour faire l'étude de Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X est un spectromètre Thermo VG Thetaprobe avec une source monochromatique $Al_{K\alpha}$ ($h\nu = 1486,68$ eV et une surface d'analyse de $400 \mu\text{m}$).

2.4 Techniques de caractérisation de performances des piles

2.4.1 Test de perméation

Afin de mesurer la perméation des gaz au travers de la couche de CGO, un test de perméation a été réalisé. Le dispositif expérimental, représenté sur la Figure 2.13, est constitué de deux cavités entre lesquelles est placée la demi-cellule anode/électrolyte. Dans la cavité inférieure, un débit de 10 NL.h^{-1} d'hélium est envoyé. Ce dernier est utilisé pour sa taille similaire à celle de l'hydrogène afin de pouvoir simuler la perméation à travers la couche de CGO. Dans la cavité supérieure, le même débit, mais d'azote, est envoyé. Le pourcentage d'hélium ayant traversé la couche de CGO est analysée à la sortie de la cavité contenant l'azote par chromatographie (SRA instruments) au bout de 30 minutes.

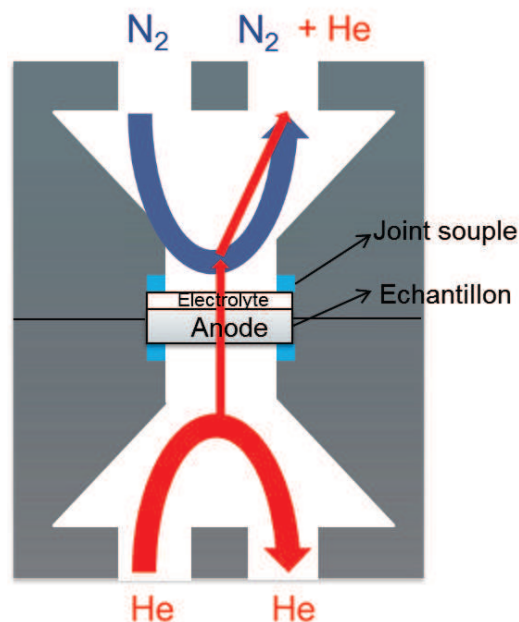


Figure 2.13. Dispositif de test de perméation.

2.4.2 Spectroscopie d'impédance complexe

La résistance et la conductivité électrique de l'électrolyte ont été déterminées par Spectroscopie d'impédance complexe. Cette technique consiste à analyser le courant alternatif résultant de l'application d'une tension électrique alternative.

L'impédance électrique $Z(\omega)$ d'un élément de circuit, dans ce cas l'électrolyte étudié, est le rapport entre la tension sinusoïdale appliquée $U = U_0 \exp(i\omega t)$ et le courant résultant $I = I_0 \exp(i\omega t + \phi)$. L'impédance peut être représentée par ses coordonnées polaires ou cartésiennes par $Z(\omega) = \text{Re}(Z) + i\text{Im}(Z) = Z' + iZ''$ [2,8,73]. Les diagrammes de Nyquist permettent de représenter les différents phénomènes électriques qui apparaissent lorsque la fréquence du signal alternatif d'entrée varie.

Pour mesurer uniquement la contribution de l'électrolyte et la variation de sa résistance en fonction des modifications induites par le traitement laser, une configuration avec des électrodes coplanaires a été réalisée (Figure 2.14). Deux électrodes en platine (encre commerciale ESLTM 5545) ont été déposées par sérigraphie sur la surface d'une demi-cellule électrolyte/anode de 10 mm de diamètre. Ensuite la demi-cellule a été recuite à 850°C pendant 1 heure.

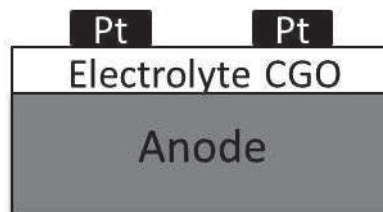


Figure 2.14. Configuration des électrodes pour les mesures par spectroscopie d'impédance complexe.

Le banc de mesure est constitué d'un tube en quartz inséré dans un four tubulaire par où circule un débit d'air de 10L.h^{-1} (Figure 2.15.a). La collecte de courant a été effectuée sur une configuration 4 fils. Les mesures ont été faites à différentes températures entre 400°C et 800°C avec un impédance-mètre VersaSTAT3 de Princeton Applied Research. La gamme de fréquence est comprise entre 1 Mhz et 10 mHz, à une tension de 50 mV.

2.4.3 Mesure électrique de la pile

Les performances de la pile s'évaluent en faisant débiter le courant électrique (i) à travers une résistance (R) qui varie entre $+\infty$ (circuit ouvert) et 0 (court-circuit). Les valeurs d'OCV sont obtenues en circuit ouvert. Ensuite, la densité de puissance (\mathcal{P}) peut être calculée à partir de l'équation 2.2 :

$$\mathcal{P} = U(i) \times i \quad \text{Équation 2.2}$$

Avec $U(i)$ la tension mesurée pour une densité de courant i .

Le banc de test utilisé pour l'étude électrique de piles complètes est le même que celui utilisé pour les mesures de conductivité décrit précédemment. Cependant, dans ce cas précis, les collecteurs de courant ont été positionnés sur les électrodes en faces opposées, comme montré sur la Figure 2.15.b.

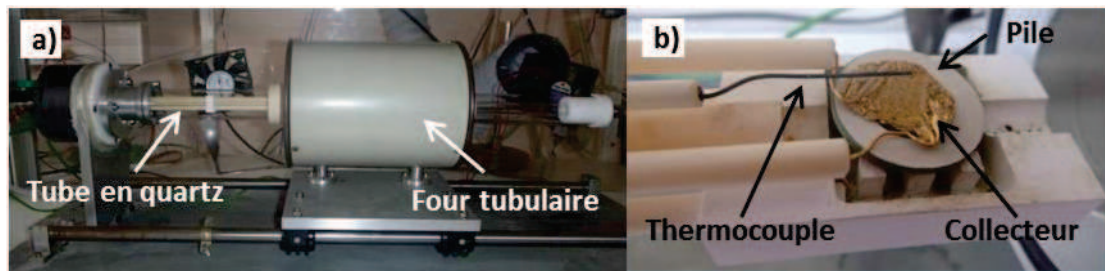


Figure 2.15. a) Banc de mesure pile à combustible, b) Porte échantillon.

La pile est positionnée sur un support d'alumine entre deux grilles d'or et un thermocouple entouré d'une gaine d'alumine est placé au-dessus de la pile (Figure 2.15.b.). L'ensemble est positionné dans le tube en quartz à l'intérieur duquel circule le mélange de gaz.

Avant chaque mesure, les piles sont placées sous une atmosphère d'azote contenant 10% de méthane pendant 5 minutes à 600 °C afin de réduire l'anode. Ensuite, les piles sont testées sous un mélange méthane / oxygène contenant un pourcentage volumique d'oxygène égal à 10 % avec un débit de 30 L.h⁻¹. Trois rapports différents méthane/oxygène (R_{mix}), contrôlés par des débitmètres massiques de la société Brooks Instruments, ont été étudiés $R_{\text{mix}} = 2$, $R_{\text{mix}} = 1$, $R_{\text{mix}} = 0,67$. Les mesures électriques ont été réalisées en utilisant un multimètre Keithley 2400.

2.5 Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter l'ensemble des méthodes utilisées pour mener à bien le travail expérimental. Dans un premier temps nous avons présenté les matériaux et les techniques de mise en forme pour permettre l'élaboration des demi-cellules électrolyte / anode et des piles à combustible monochambre anode – support.

Dans un deuxième temps nous avons présenté les deux dispositifs laser utilisés pour le traitement de la surface de l'électrolyte de CGO : un laser UV d'une longueur d'onde de 248 nm et un laser IR d'une longueur d'onde de 1064 nm. Ensuite, la microscopie électronique à balayage, la diffraction des Rayons X et la spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X ont été utilisées pour caractériser les surfaces modifiées par les lasers.

Enfin, trois techniques de caractérisation des piles ont été employées. Tout d'abord, un test de perméation mesurant la diffusion de gaz à travers la couche de l'électrolyte, puis, un test de spectroscopie d'impédance complexe permettant d'évaluer le comportement électrique des électrolytes, et enfin les mesures électriques des piles afin de tester l'influence des traitements laser sur les performances des piles à combustible monochambre.

Chapitre 3 : Traitement laser sur la surface des électrolytes de CGO

Différents traitements avec les lasers ont été effectués pour essayer de densifier la couche de l'électrolyte des demi-piles. Lors d'études précédentes sur les SC-SOFC en configuration anode support au centre SPIN de l'Ecole de Mines de Saint-Etienne l'électrolyte était recuit à 1350 °C [2]. Cette température permet de maintenir la porosité de l'anode et de consolider le CGO. Cependant, les expériences dans cette étude ont été menées sur des échantillons recuits à 1350 °C et 1200 °C. Une température de recuit plus faible peut donner un matériau plus poreux mais également plus réactif au traitement laser. En effet, les surfaces de CGO recuites avec chaque température, présentent des différences comme on l'observe sur la Figure 3.1. Les grains de l'échantillon recuit à 1350 °C semblent être plus gros par rapport à l'échantillon recuit à 1200 °C.

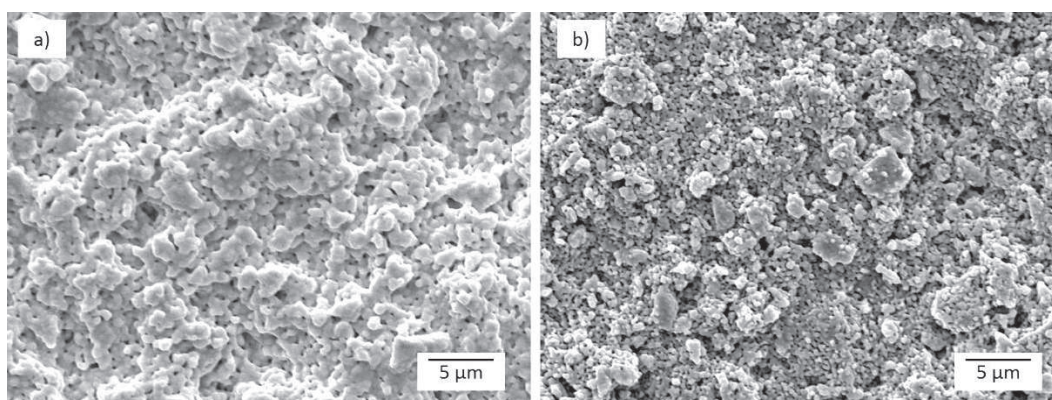


Figure 3.1. Micrographies MEB de la couche de CGO recuite à : a) 1350 °C et b) 1200 °C.

Les traitements laser ont été effectués sur des demi-cellules électrolyte/anode avec différentes combinaisons fluence- nombre d'impulsions laser. Ensuite, diverses caractérisations ont été réalisées sur la surface de l'échantillon pour étudier les modifications microstructurales, physiques et/ou chimiques induites par les traitements laser. La première partie de ce chapitre révèle les modifications observées par microscopie électronique à balayage (MEB). Puis, nous détaillerons les modifications

structurales et physicochimiques observées par diffraction des rayons X (DRX) et spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS).

3.1 Modifications en surface induites par le laser UV

Pour étudier les modifications en surface induites par le laser, un seul point d'impact laser a été utilisé pour chaque combinaison fluence-impulsions laser. La taille de l'impact laser dépend de la fluence (équation 2.1) et peut être modifiée par la distance entre la lentille de focalisation et l'échantillon. Pour les fluences plus faibles, on a utilisé sur le trajet optique du laser un diaphragme et un filtre qui transmet seulement 20 % de l'énergie.

Les valeurs des fluences testées se situent entre 0,06 et 10,5 J.cm⁻² et le nombre d'impulsions laser entre 2 et 10200. Les faibles fluences ont été choisies en référence aux valeurs utilisées dans les publications où les auteurs utilisent des fluences entre 0,02 et 0,08 J.cm⁻² [42,43]. Aussi, nous avons réalisé des traitements laser à plus fortes fluences pour constater l'effet de l'énergie sur le matériau. Le nombre de tirs a également été un paramètre étudié, en considérant la possibilité d'une accumulation de la chaleur entre chaque tir qui puisse influencer les résultats finaux.

De nombreuses expériences ont été réalisées sur des échantillons recuits à 1350°C, balayant ainsi une large gamme de fluences, de 0,06 à 10,5 J.cm⁻², et des nombre de tirs de 2 à 6000. Des combinaisons fluence-nombre de tirs plus spécifiques ont été choisies pour traiter les échantillons recuits à 1200 °C, avec un essai avec une fluence supérieur à 1 J.cm⁻² et les autres avec des faibles fluences et un nombre de tirs élevé (600 à 6000 impulsions). Les différents traitements sont exposés sur la Figure 3.2.

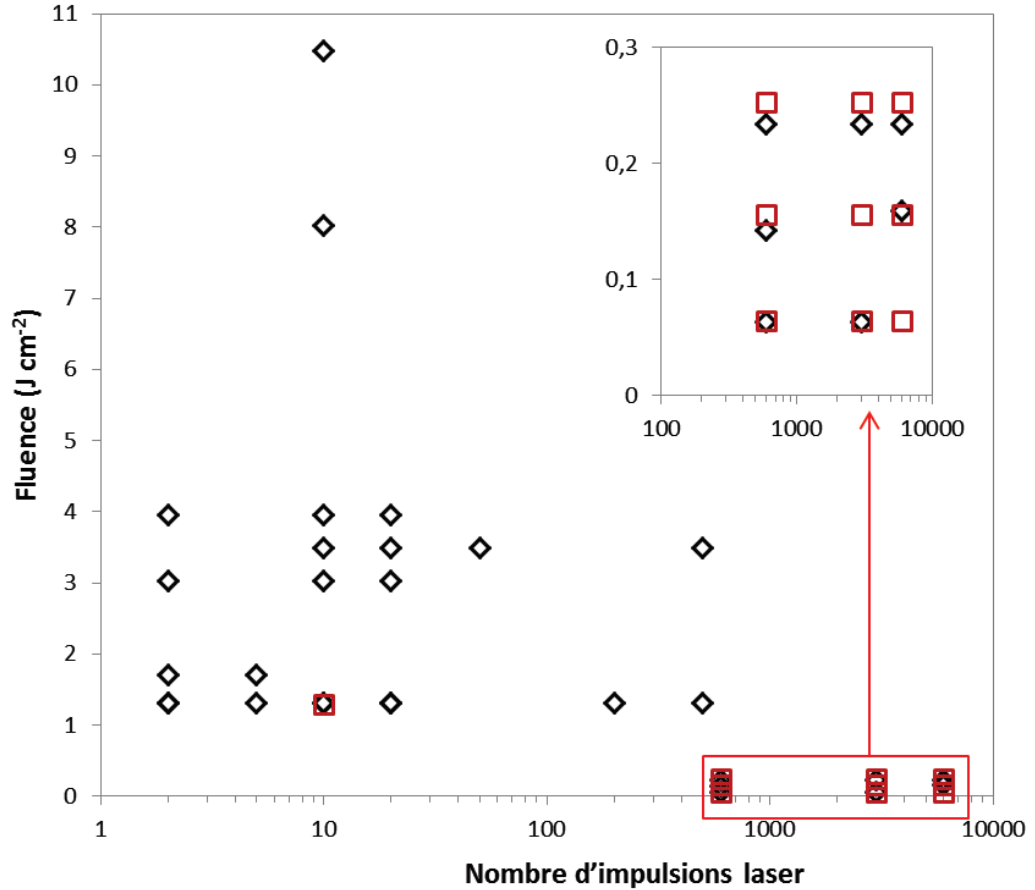


Figure 3.2. Combinaisons fluence-impulsions laser UV réalisées sur la surface de CGO recuite à 1350°C (diamants noirs) et 1200°C (carrés rouges).

Les modifications sur la couche de l'électrolyte après le traitement laser ont pu être observées par microscopie optique. Lorsque l'on augmente la fluence du laser les modifications semblent être plus homogènes (Figure 3.3.a. versus Figure 3.3.b). Cependant, quand on réalise un plus grand nombre d'impulsions, la couche semble être fondue (Figure 3.3.c). Des effets similaires ont été observés pour la plupart des essais réalisés avec des fluences entre 1 et 4 J.cm⁻².

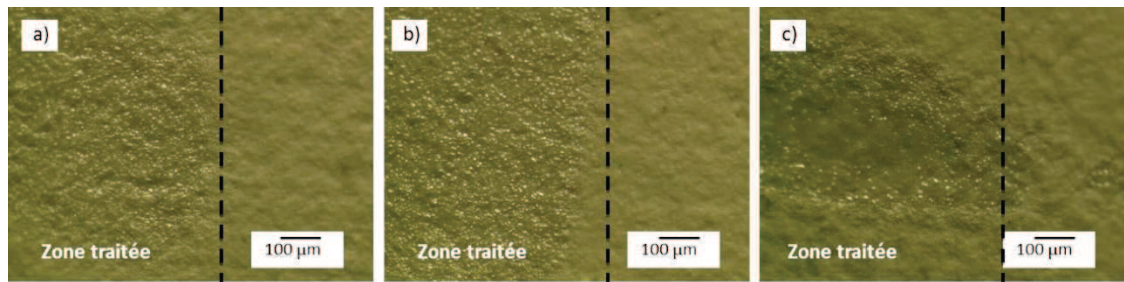


Figure 3.3. Images en microscope optique de la couche de CGO recuite à 1350°C après l'irradiation du laser UV (côté gauche avec le traitement, côté droit sans le traitement):

a) $1,3 \text{ J.cm}^{-2}$, 10 tirs, b) $3,5 \text{ J.cm}^{-2}$, 20 tirs et c) $3,5 \text{ J.cm}^{-2}$ 50 tirs

Quand le nombre d'impulsions est trop élevé et/ou la fluence est supérieur à 4 J.cm^{-2} des effets de fusion ou d'ablation de l'électrolyte peuvent être observés, comme constaté sur la Figure 3.4. Selon ces résultats, on peut distinguer l'influence de la fluence et du nombre d'impulsions laser sur les modifications induites par le laser.

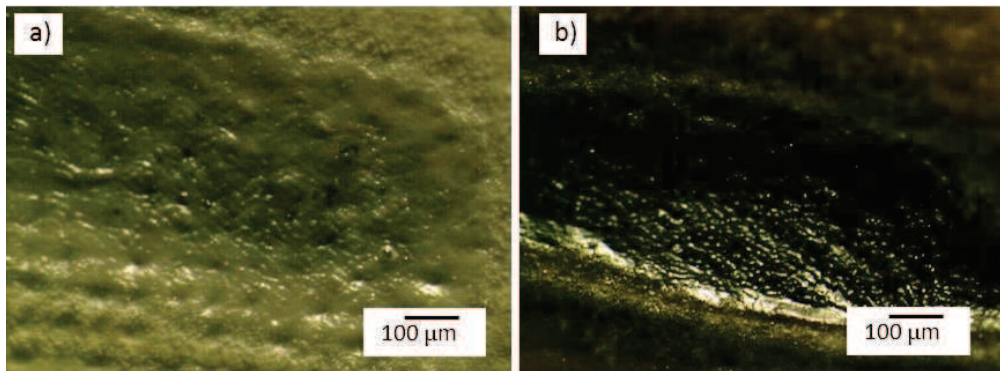


Figure 3.4. Images en microscope optique de la couche de CGO recuite à 1350 °C après l'irradiation du laser UV : a) $10,5 \text{ J.cm}^{-2}$ 10 tirs, b) $1,3 \text{ J.cm}^{-2}$ 500 tirs.

Les observations en microscopie optique des échantillons traités avec les plus faibles fluences n'ont pas donné de résultat visible. Nous avons donc approfondi la caractérisation en surface par l'observation en microscopie électronique à balayage (MEB). Ces résultats sont présentés ci-dessous en fonction de la fluence laser.

3.1.1 Fluences supérieures à 1 J.cm^{-2}

Les effets observés sur les surfaces traitées à fortes et faibles fluences sont très différents, donc nous discuterons d'abord des résultats obtenus par des fortes fluences, c'est à dire, supérieures à 1 J.cm^{-2} .

La Figure 3.5 montrent les modifications observées en surface des échantillons traités par le laser UV à une fluence de $1,3 \text{ J.cm}^{-2}$ et différents nombres d'impulsions laser. Dans toutes les expériences, on a pu observer des modifications en surface par rapport à un échantillon sans traitement laser (Figure 3.5.a). Ces modifications peuvent être interprétées comme une densification sur la couche de CGO, qui peut signifier soit le frittage soit la fusion du matériau. Il convient de dire qu'un nombre d'impulsions plus important, conduit à une surface modifiée plus homogène comme on peut l'observer par exemple sur la surface traitée avec 2 impulsions (Figure 3.5.b) et la surface traitée avec 10 impulsions (Figure 3.5.d).

Cependant, l'observation à plus fort grandissement (Figure 3.5.f) indique que toutes les couches densifiées présentent un grand nombre de fissures. La surface de l'échantillon peut atteindre des températures très élevées tandis que le reste de la couche qui n'a pas absorbé de l'énergie laser reste à une température plus faible. Les différences de dilatation thermique entre la surface traitée et le support non chauffé produit des contraintes dans le matériau qui peuvent générer des fissures [39,50]. Elles peuvent être aussi attribuées à des chocs thermiques durant le chauffage ou à la relaxation des contraintes résiduelles dans le matériau pendant le refroidissement [9]. Ces fissures pourraient fragiliser et diminuer l'adhérence de la couche au substrat ainsi que nuire à la barrière de diffusion de gaz qu'on souhaite créer sur la surface de l'électrolyte.

Les fissures sur les surfaces de céramiques traitées par laser ont été déjà observées par d'autres auteurs [9,46,74]. Ce phénomène semble difficile à éviter à cause de propriétés de céramiques (dilatation, choc thermique, etc). Cependant, certains auteurs proposent de faire des traitements de préchauffage des échantillons pour éviter ces défauts. Par exemple, Bradley et al. [74] ont utilisé une flamme oxygène/acétylène pour préchauffer la surface des échantillons de Al_2O_3 avant de réaliser un traitement avec un laser continu CO_2 .

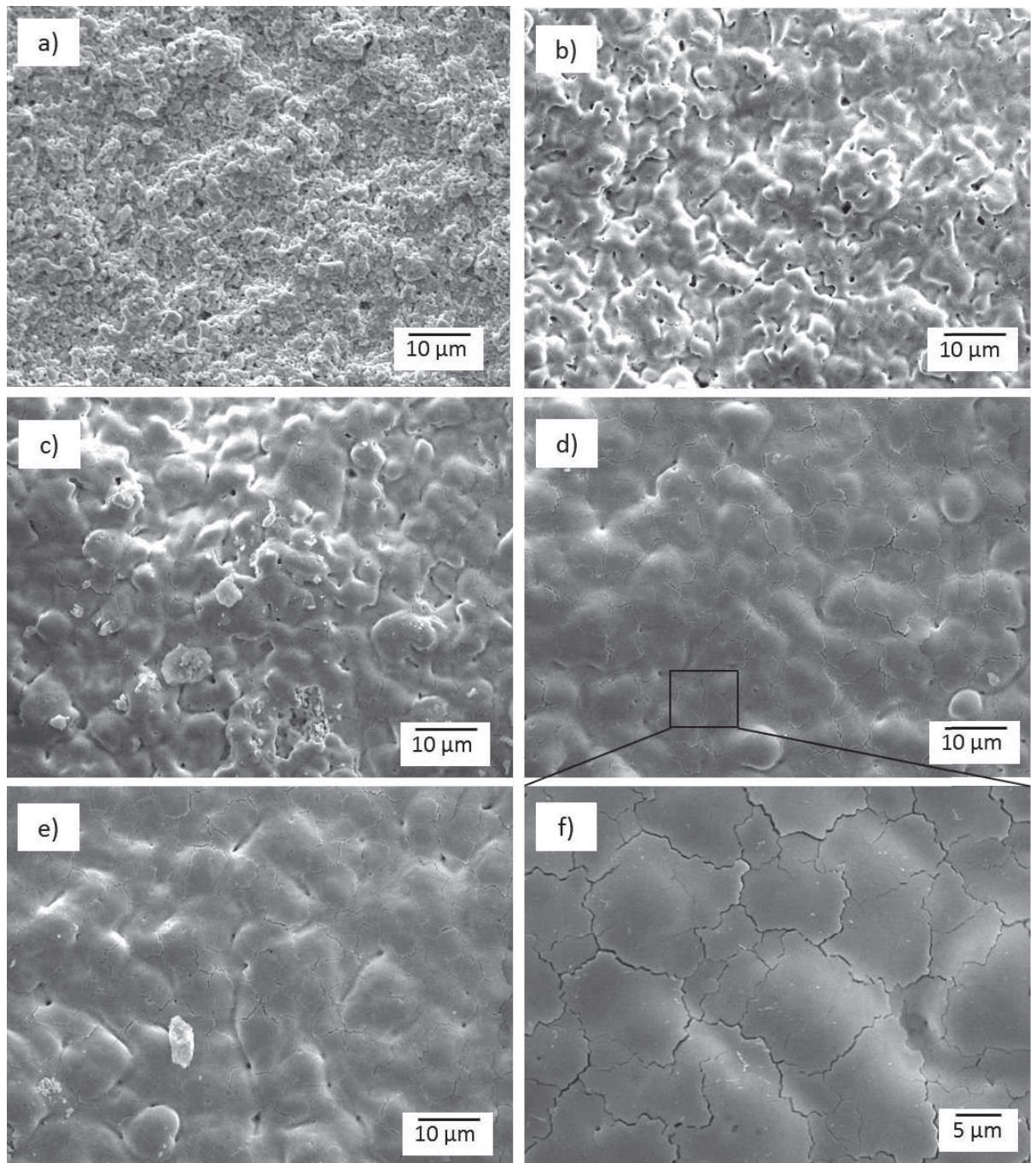


Figure 3.5. Micrographie MEB de la couche de CGO recuites à 1350°C a) sans traitement laser, b à f) traitées par le laser UV avec une fluence de $1,3 \text{ J.cm}^{-2}$: b) 2 tirs, c) 5 tirs, d) 10 tirs, e) 20 tirs, f) zoom sur Figure 3.5.d.

D'autre part, en augmentant la fluence, les modifications en surface sont plus homogènes. Par exemple, la Figure 3.6 montre une surface traitée avec une fluence de $1,7 \text{ J.cm}^{-2}$ et 2 impulsions laser. La densification observée est très homogène sur la

surface avec seulement 2 impulsions, tandis que dans le cas de $1,3 \text{ J.cm}^{-2}$ il a fallu au moins 10 impulsions pour obtenir des résultats similaires (Figure 3.5.d).

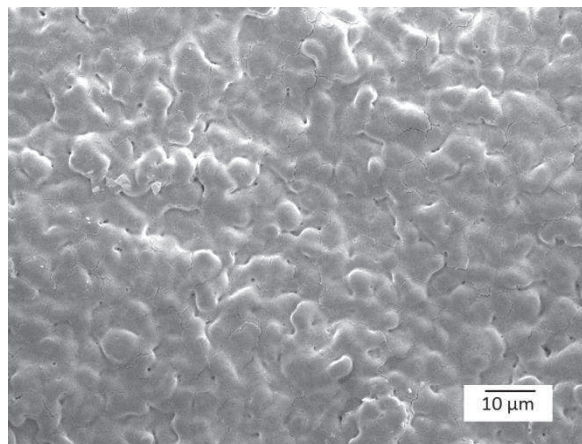


Figure 3.6. Micrographie MEB d'une couche de CGO avec un traitement thermique à 1350°C traité par le laser UV avec une fluence de $1,7 \text{ J.cm}^{-2}$ et 2 tirs.

Pour confirmer les effets du laser sur la couche de CGO, la tranche des échantillons a été observée par microscopie électronique à balayage. Sur la micrographie de la Figure 3.7 correspondant à l'échantillon traité par une fluence de $1,3 \text{ J.cm}^{-2}$ et 10 impulsions (Figure 3.5.d), aucun effet du laser n'est observé. Des résultats similaires ont été obtenus pour les échantillons où on a observé une modification en surface. Ceci pourrait s'expliquer du fait de la très faible épaisseur d'absorption du laser dans la couche, autour de 25 nm, valeur qui correspond à la profondeur d'absorption optique calculée théoriquement dans le chapitre 1. De plus, les manipulations postérieures au traitement laser (découpage des pastilles, enrobage et polissage) peuvent enlever la couche modifiée, de quelques nanomètres, et empêcher ainsi leur observation sur la tranche.

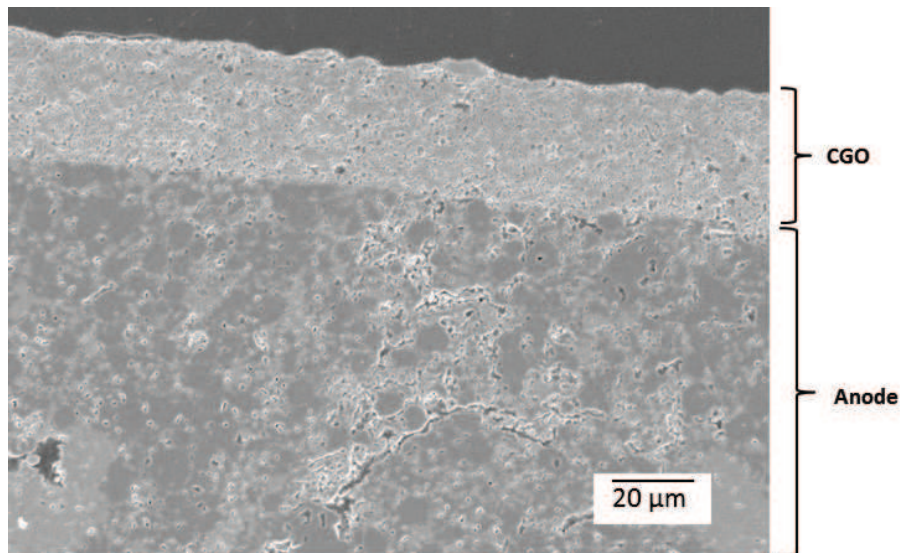


Figure 3.7. Micrographie MEB sur la tranche d'un échantillon recuit à 1350°C traité par un laser UV à une fluence laser de $1,3 \text{ J.cm}^{-2}$ et 10 tirs.

Concernant les échantillons soumis à un nombre de tirs plus important (≥ 200) et des fluences égales ou supérieures à 4 J.cm^{-2} , l'effet du laser sur la tranche est visible ; en effet, il y a ablation de la couche de CGO, arrivant parfois jusqu'à l'anode comme observé sur la Figure 3.8. Plusieurs auteurs ont démontré que si la fluence du laser UV était trop forte, celui-ci favorise la rupture des liaisons moléculaires et l'enlèvement de l'oxygène en surface des matériaux conduisant à l'ablation de matière plutôt qu'à la densification ou la fusion. Le laser enlève donc de fines couches de matière en surface [43,75].

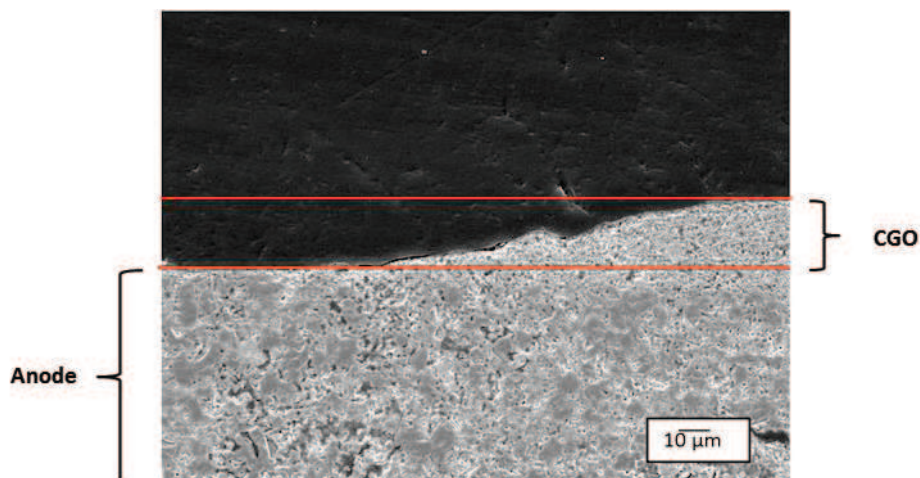


Figure 3.8. Effets de l'ablation (dénotté par les lignes rouges) par le laser UV sur la couche de CGO recuite à 1350°C traitée avec $1,3 \text{ J.cm}^{-2}$ et 500 tirs.

3.1.2 Fluences inférieures à 1 J.cm^{-2}

Les faibles fluences ont été combinées avec un nombre d'impulsions élevé. Les fluences testées se trouvent entre $0,06$ et $0,25 \text{ J.cm}^{-2}$ et le nombre d'impulsions entre 600 et 6000 .

Les effets du laser sur les échantillons traités par une faible fluence, inférieure à 1 J.cm^{-2} sont moins évidents. Seuls les échantillons traités avec une fluence de $0,2 \text{ J.cm}^{-2}$ et ≥ 3000 impulsions, présentent des modifications en surface. Les modifications observées, présentées dans la Figure 3.9, indiquent un grossissement de grains, par rapport à la référence non traitée par le laser. Cependant, pour le cas de 1350°C , la surface n'est pas homogène (Figure 3.9.b). Dans le cas de 1200°C (Figure 3.9.d), la surface est plus homogène et le grossissement de grains est plus évident. Cela peut indiquer que les pastilles recuites à une plus faible température sont plus réactives au traitement laser, phénomène qui a été observé dans la littérature [76].

Ce grossissement de grains peut indiquer le possible début du procédé de frittage de l'oxyde où la porosité ouverte commence à diminuer[77,78]. Si la porosité en surface diminue, la couche modifiée par le laser pourrait empêcher le transport de l'hydrogène, un des objectifs pour ce projet. Cependant, il faut vérifier l'étanchéité de ces couches par des autres techniques qui seront discutées dans le chapitre 5.

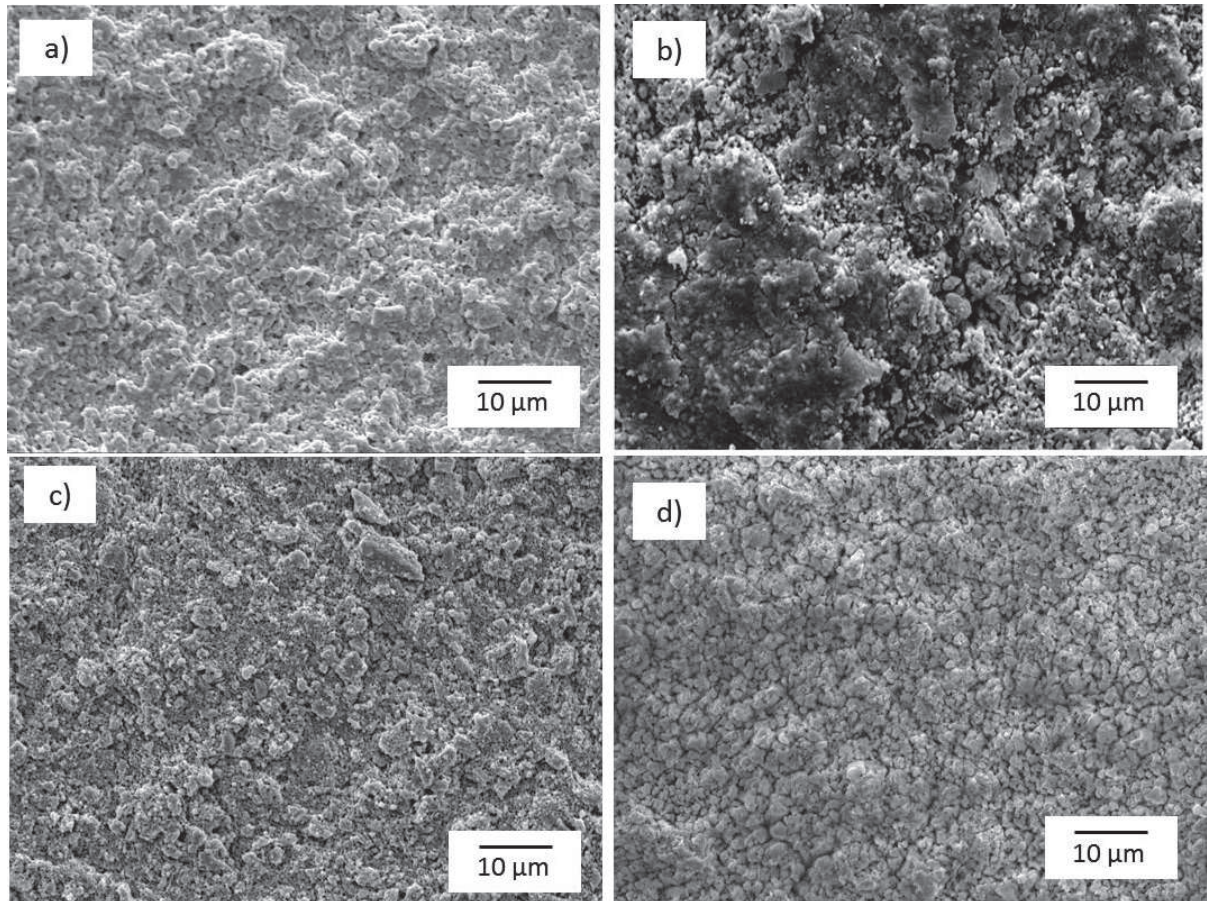


Figure 3.9. Micrographie MEB d'une couche de CGO : a) recuite à 1350 °C, sans traitement laser, b) recuite à 1350°C, traitées par le laser UV avec $0,2 \text{ J.cm}^{-2}$ et 6000 tirs, c) recuite à 1200°C sans traitement laser, d) recuite à 1200°C, traitées par le laser UV avec $0,2 \text{ J.cm}^{-2}$ et 6000 tirs.

3.2 Modifications en surface induites par le laser IR

La principale différence entre le laser UV et le laser IR est la longueur d'onde. Ce paramètre va définir l'absorption de l'énergie dans le matériau et aussi la profondeur d'absorption optique comme expliqué dans le chapitre 1. Une autre différence entre ces deux lasers utilisés est la cadence des impulsions. Le laser IR fonctionne avec une fréquence d'impulsions de 25 kHz à la différence du laser UV qui fonctionne entre 1 et 10 Hz. Etant donné que les impulsions du laser IR se passent dans une période de temps plus court, il existe la probabilité qu'entre chaque impulsion la zone traitée ne revienne pas à la température initiale avant une deuxième impulsion laser. Cette accumulation de la chaleur pourra entraîner des températures plus élevées et notamment des

modifications en surface différentes par rapport au laser UV. Cette hypothèse sera approfondie dans le chapitre 4.

A la différence du laser UV, les impacts du laser IR ont une taille constante (80 μm). La fluence est donc modifiée en faisant varier l'énergie du laser. La gamme de fluences testées avec le laser IR se situe entre 0,4 et 3,6 $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ et dans ces cas le nombre de tirs est beaucoup plus faible par rapport à celui utilisé avec le laser UV, entre 1 et 10. Les différentes expériences réalisées sont représentées dans la Figure 3.10.

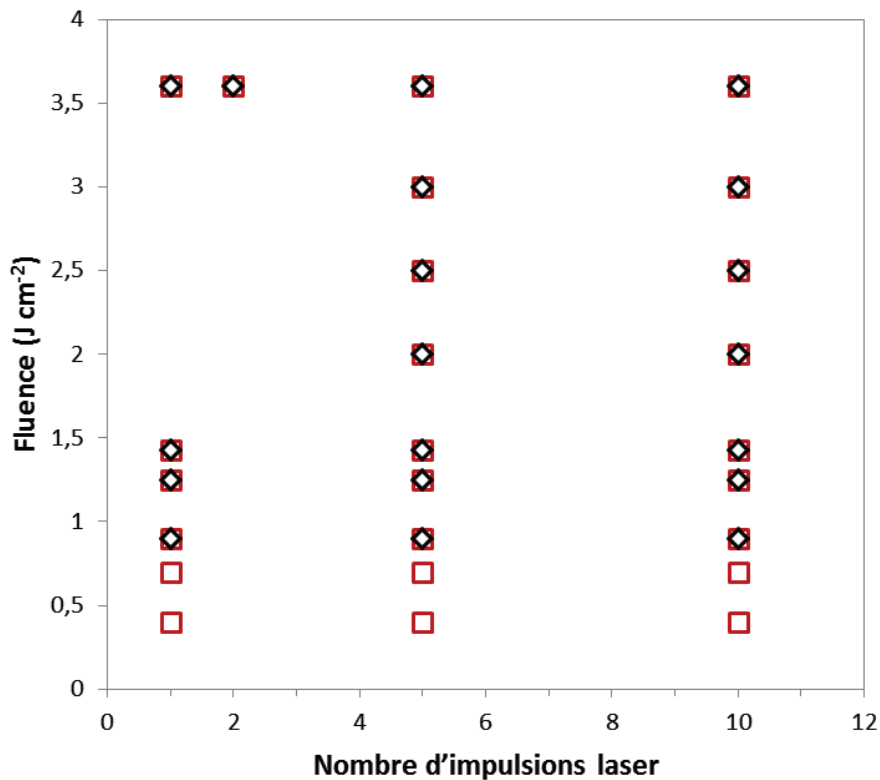


Figure 3.10. Combinaisons fluence-impulsions laser IR réalisées sur la surface de CGO recuite à 1350°C (diamants noirs) et 1200°C (carrés rouges).

Les surfaces modifiées ont été également caractérisées par MEB. Les échantillons traités avec des fluences inférieures à 0,9 $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ n'ont pas présenté de changements évidents. Les modifications ont commencé à être visibles avec la combinaison 0,9 $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ et 10 tirs, présentées dans la Figure 3.11.b. Dans ces micrographies on observe des zones qui semblent être densifiées par le laser, cependant la surface traitée n'est pas homogène. En augmentant la fluence, on commence à observer des surfaces densifiées

plus importantes et homogènes comme on l'observe sur la surface traitée avec une fluence de $1,4 \text{ J.cm}^{-2}$ et 10 impulsions (Figure 3.11.c).

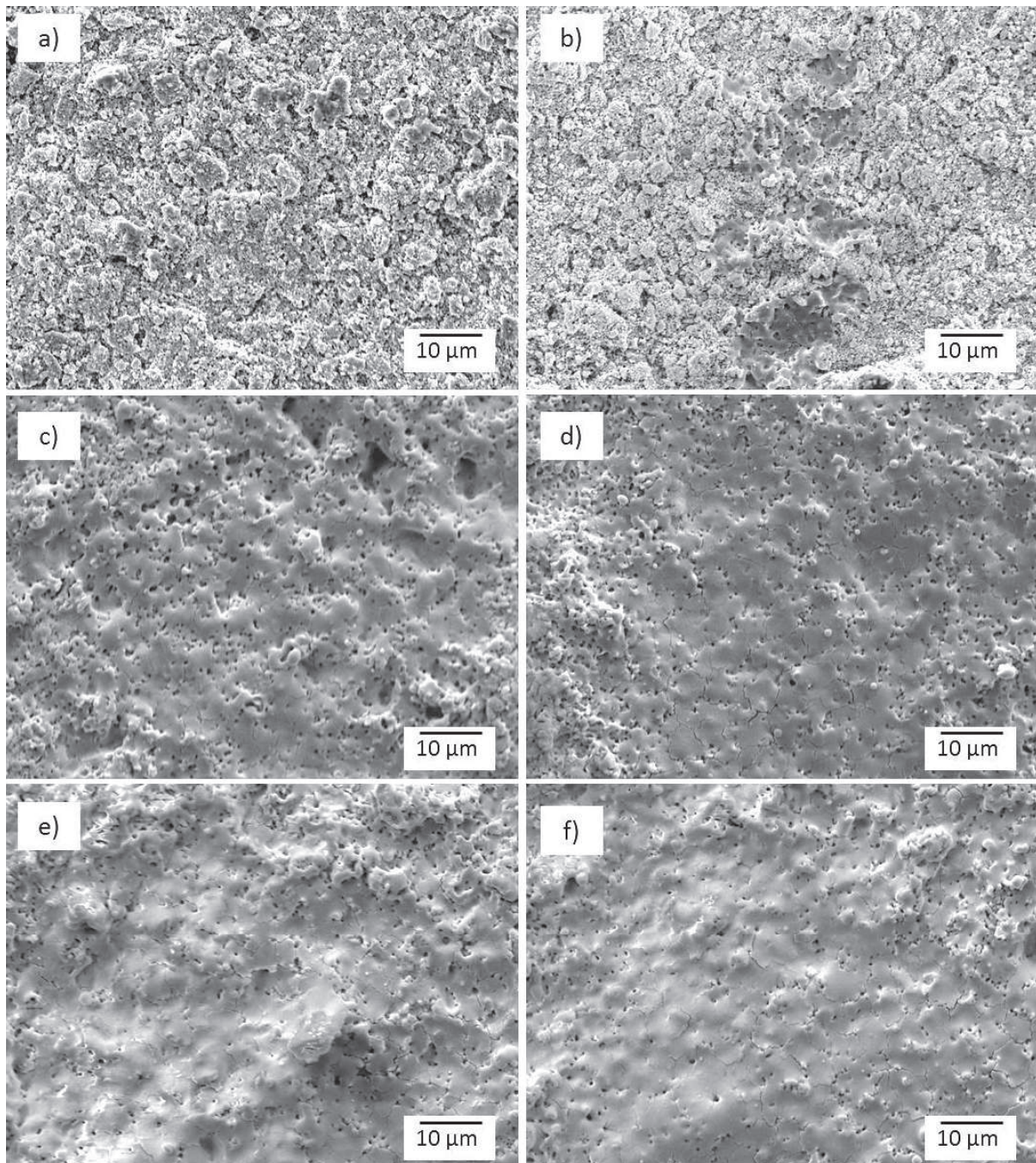


Figure 3.11. Micrographies MEB de la couche de CGO recuite à 1350 °C : a) sans traitement laser, traitement laser IR : b) $0,9 \text{ J.cm}^{-2}$ et 10 tirs ; c) $1,4 \text{ J.cm}^{-2}$ et 10 tirs, d) $2,5 \text{ J.cm}^{-2}$, e) $3,5 \text{ J.cm}^{-2}$ et 5 tirs, f) $3,5 \text{ J.cm}^{-2}$ et 10 tirs.

En travaillant avec des fluences $\geq 2 \text{ J.cm}^{-2}$ et 5 ou 10 impulsions laser, la surface traitée commence à devenir plus homogène (Figure 3.11.d-f). Cet effet peut être

observé dans les Figure 3.11.e et f, où le CGO a été traité avec $3,5 \text{ J.cm}^{-2}$ et 5 et 10 tirs. Pour la plus forte fluence de $3,5 \text{ J.cm}^{-2}$, les surfaces modifiées deviennent encore plus homogènes. Cependant, ont été observées dans toutes les couches densifiées des multiples fissures comme dans les expériences réalisées avec le laser UV (Figure 3.5.f). Il convient de remarquer que le nombre de fissures observées avec le laser IR semble supérieur à celui observé sur les échantillons traités avec le laser UV.

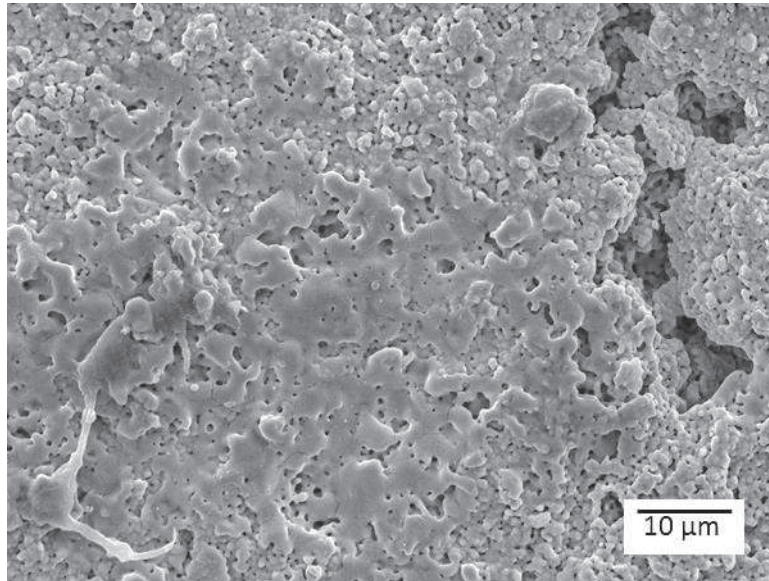


Figure 3.12. Microstructure en surface de CGO recuite à 1350 °C traitée avec une impulsion du laser IR avec $3,5 \text{ J.cm}^{-2}$.

Les modifications en surface avec une seule impulsion laser sont seulement visibles en travaillant avec des fluences $\geq 3,5 \text{ J.cm}^{-2}$ et les changements observés ne sont pas homogènes (Figure 3.12) probablement dû au fait que l'énergie du faisceau laser n'est pas distribuée uniformément sur la couche lorsqu'il n'y a qu'un seul tir ou que la température n'est pas assez élevée pour générer des changements dans toute la couche.

Les modifications observées sur les échantillons traités à 1200°C sont similaires : densification mais avec présence de nombreuses fissures. Cependant, si on observe les micrographies de la Figure 3.13 les surfaces semblent moins homogènes par rapport aux surfaces recuites à 1350°C .

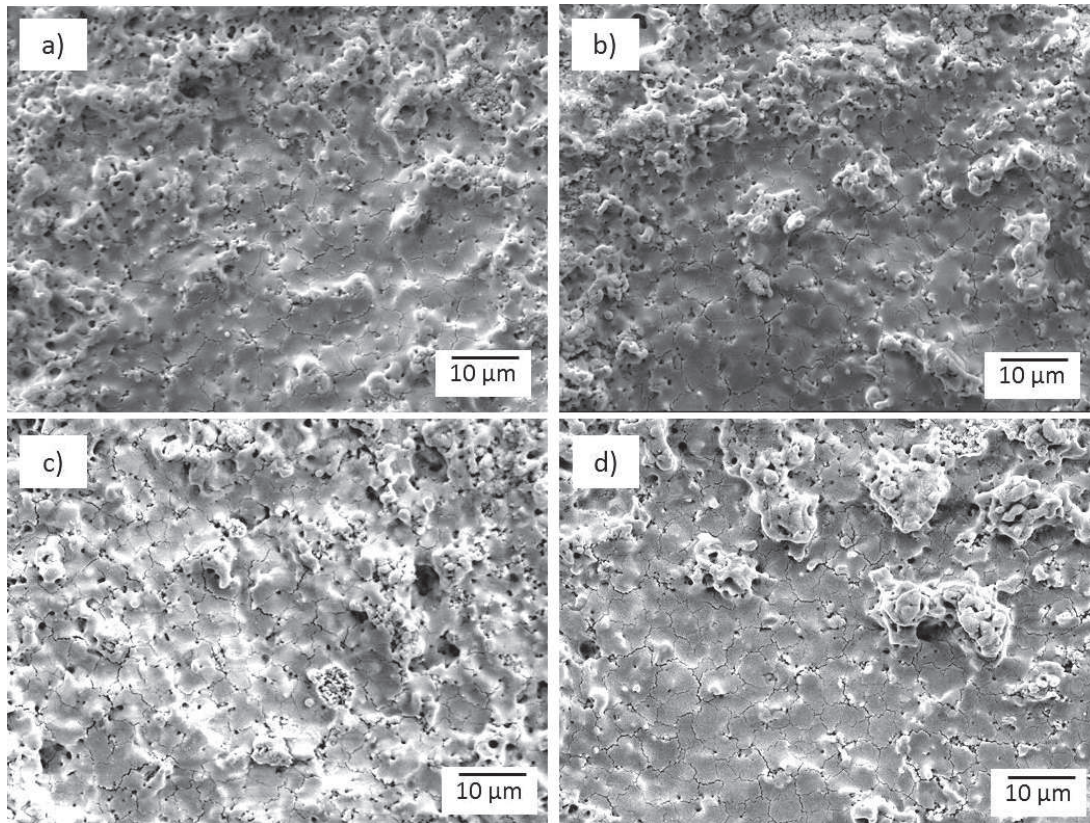


Figure 3.13. Micrographies MEB des traitements laser IR sur la couche de CGO recuite à 1200°C : 2,5 J.cm⁻² et a) 5 tirs, b) 10 tirs; 3,5 J.cm⁻² : c) 5 tirs, d) 10 tirs.

En résumé les surfaces traitées par des fluences $\geq 2 \text{ J cm}^{-2}$ et 5 ou 10 impulsions présentent des densifications homogènes, et plus élevés sont la fluence et le nombre d'impulsions, plus homogène sera la couche. En plus, les échantillons recuits à 1350 °C semblent avoir des modifications plus homogènes par rapport aux échantillons recuits à 1200 °C.

D'un autre côté, la combinaison des fortes fluences et d'un nombre d'impulsions élevé peut générer d'autres modifications comme l'ablation de la couche. A titre d'exemple, la micrographie de la Figure 3.14 représente la surface de CGO traitée par 3,5 J.cm⁻² et 50 tirs. A la différence du laser UV, il suffit de travailler avec une fluence relativement forte et un nombre de tirs faible pour obtenir ce phénomène. Avec le laser UV le même effet peut être observé mais en utilisant des fluences supérieurs à 10 J.cm⁻² ou un nombre d'impulsions supérieurs à 200. Cette observation semble contradictoire avec le fait que le CGO absorbe plus le laser UV.

La différence pourrait s'expliquer du fait que la cadence du laser IR est beaucoup plus importante que la cadence du laser UV, 25 kHz contre 10Hz respectivement. Une fréquence de tirs plus élevée implique que le temps de refroidissement entre chaque tir est plus court et que le matériau aura moins de temps pour revenir à la température initiale avant l'impulsion suivante. Cette possible accumulation de chaleur entre chaque tir conduit à une élévation de la température plus importante lors de l'impulsion suivante.

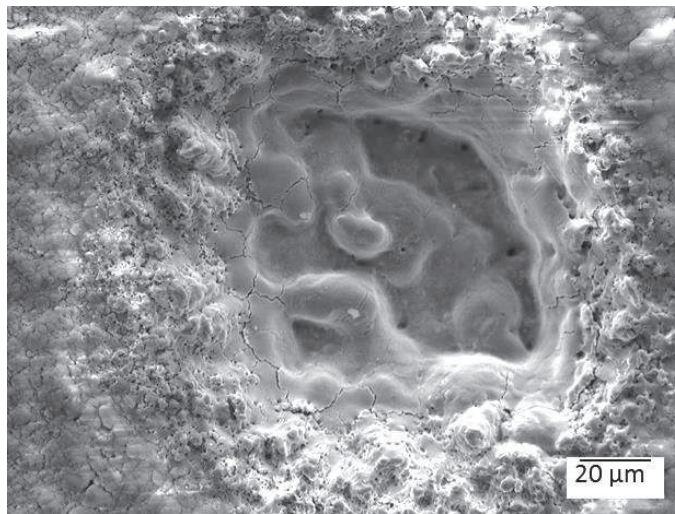


Figure 3.14. Traitements laser IR sur la couche de CGO recuite à 1350 °C , 3,5 J.cm⁻² et 50 tirs.

3.3 Echantillons sélectionnés

A la suite de l'étude sur les modifications induites en surface par le laser, nous avons choisi certaines combinaisons fluence-nombre de tirs pour approfondir la caractérisation microstructurale et chimique. Le choix a été basé sur la densification obtenue en surface : soit des surfaces densifiées mais fissurées, soit la présence de grossissement de grains. Le tableau 3.1 présente les expériences choisies.

Tableau 3.1. Traitements laser choisis pour les caractérisations en surface.

Echantillon	Laser	Température de recuit (°C)	Fluence (J.cm ⁻²)	Nombre d'impulsions	Modification observée
1	UV	1200	0,2	6000	Grossissement de particules
2	UV		1,3	10	Densification + fissures
3	IR		2,5	5	Densification + fissures
4	IR		3,5	10	Densification + fissures
5	IR	1350	2,5	5	Densification + fissures
6	IR		3,5	10	Densification + fissures

3.4 Etude des modifications structurales par Diffraction de rayons X (DRX)

Les traitements laser peuvent générer des changements structuraux sur la surface de CGO. Afin de confirmer si de tels changements ont lieu, nous avons analysé les surfaces modifiées par DRX. Comme les épaisseurs des couches sont très faibles, les études ont été réalisées avec un DRX en mode incidence rasante qui a permis d'évaluer l'extrême surface du matériau. Les résultats montrés dans la suite correspondent à un angle d'incidence de 0,5° qui analyse une épaisseur voisine de 100 nm.

L'étude des surfaces par DRX n'a révélé que la présence d'une phase cubique fluorite pour tous les échantillons, similaire aux phases trouvées sur les échantillons de référence et dans la littérature [24,26,79,80]. Aucune nouvelle phase ou des pics différents n'ont été observés comme montré, par exemple, dans la Figure 3.15. Les modifications en surface n'induisent donc pas de modifications de phase détectables. Les différents traitements laser n'affectent pas la structure cristalline de l'oxyde.

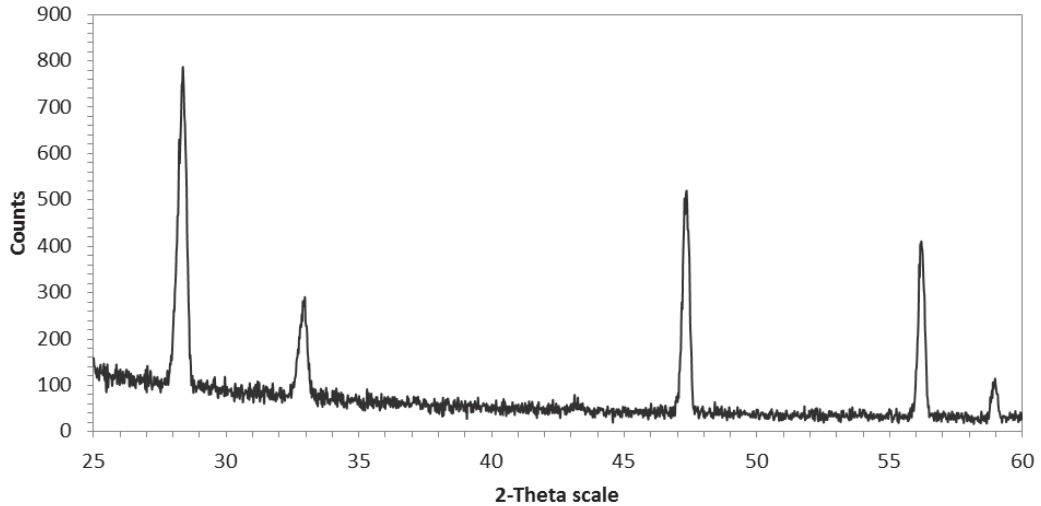


Figure 3.15. Diffractogramme de diffraction des rayons X à une angle d’incidence de $0,5^\circ$ d’une couche de CGO recuite à 1200°C et traitée avec le laser IR avec une fluence de $2,5\text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ et 5 tirs.

Dans le cas de surfaces densifiées mais fissurées, on aurait pu imaginer la fusion du matériau et s’attendre à une phase différente du matériau. Cependant, nous avons observé des phases cubiques également. Il est possible que le matériau ait subi un changement de phase lors du traitement laser, mais qu’au moment de refroidissement la structure cristalline soit de nouveau reconstituée.

Cependant, nous avons observé des différences sur la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics en fonction des échantillons étudiés. Selon l’équation de Scherrer (équation 3.1), la taille moyenne de cristallites (τ) est inversement proportionnelle à la largeur du pic (β), où λ est la longueur d’onde de l’onde incidente, θ est l’angle de Bragg et K un facteur de forme. Les pics plus fins peuvent donc indiquer des cristallites plus larges.

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Equation 3.1}$$

Le pic le plus intense de CGO correspond au plan (111) [24,64,81], donc nous avons comparé les largeurs à mi-hauteur de ces pics qui se trouvent vers $2\theta = 28^\circ$. Les valeurs sont présentées dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2. Largeur à mi-hauteur FWHM du pic (111) $2\theta = 28^\circ$ des échantillons de CGO, étudiée sur DRX avec un angle d'incidence de $0,5^\circ$.

Echantillon	Laser	Température de recuit ($^\circ\text{C}$)	Fluence ($\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Nombre d'impulsions	Modification observée	FWHM ($^\circ$)
Ref 1	-	1200	-	-	-	0,288
1	UV		0,2	6000	Grossissement de particules	0,288
2	UV		1,3	10	Densification + fissures	0,336
3	IR		2,5	5		0,380
4	IR		3,5	10		0,400
Ref 2	-	1350	-	-	-	0,240
5	IR		2,5	5	Densification + fissures	0,313
6	IR		3,5	10		0,303

Les largeurs à mi-hauteur (FWHM) des deux échantillons référence sont du même ordre de grandeur. Cependant, l'échantillon recuit à 1350°C (Ref 2) a une valeur plus faible, en indiquant que la taille de cristallites est plus importante. La taille des cristallites n'a pas pu être calculée dû au fait que le facteur de forme nous est inconnu en incidence rasante.

Les valeurs de FWHM obtenues montrent que la largeur à mi-hauteur des surfaces densifiées mais fissurées est plus grande par rapport aux références. L'augmentation de ces valeurs peut indiquer que les surfaces traitées sont arrivées jusqu'à la fusion du matériau, et lors de l'étape de refroidissement, qui se passe très vite dans ce cas car les échantillons sont en contact direct avec l'air ambiant (20°C), la recristallisation a lieu avec des tailles de cristallites plus faibles que celles initiales. En effet, plus la vitesse de montée et/ou descente de la température est rapide, plus faible sera la taille de grains dans la céramique, comme reporté dans le cas du laser IR [78]. La fusion du matériau et sa postérieure recristallisation peuvent générer des changements de la taille de grains. La cinétique de densification dans le cas de traitement laser est très rapide, et par conséquent les tailles de cristallites sont plus faibles[82].

Inversement, l'échantillon qui présente le grossissement de particule sur la surface présente la même valeur de largeur à mi-hauteur que la référence correspondante. Ceci pourrait donc bien indiquer uniquement un début de frittage.

3.5 Etude des modifications physico-chimiques par Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS).

L'étude chimique des surfaces traitées avec le laser peut donner des informations par rapport au comportement électrochimique des électrolytes. Un des requis essentiel des matériaux d'électrolyte est leur conductivité ionique. En effet, la quantité de cérium, gadolinium et oxygène peut modifier le comportement électrique du CGO.

Les spectres les plus étudiés dans la littérature [26,79,83–85] sur le CGO correspondent aux niveaux Ce3d, Gd4d et O1s qui correspondent aux spectres de niveau de base pour les éléments avec la plus haute photoionisation.

C1s est également étudié pour vérifier les impuretés et les effets de charges. La présence de carbone sur les échantillons peut s'expliquer par deux facteurs : l'adsorption du CO₂ de l'environnement (contamination carbone) et les résidus organiques à partir de matières premières organiques (incorporation de carbone) [32]. Les effets de charges peuvent modifier la position de pics des autres éléments donc les spectres XPS ont été déplacés linéairement de telle sorte que le pic principal de C1s corresponde à la valeur théorique de 285 eV [34].

Ensuite, nous avons étudié les niveaux correspondant à chaque élément et à partir de ces résultats nous avons observé les modifications chimiques induites par le laser.

La Figure 3.16 montre les spectres obtenus du niveau Ce3d de tous les échantillons analysés et des références sans traitement laser après avoir utilisé un fond inélastique des électrons secondaires ou « background » de type Shirley. A première vue, nous observons qu'il existe des différences entre tous les spectres, surtout dans les zones distinguées par les cercles rouges comme le montre la Figure 3.16.a.

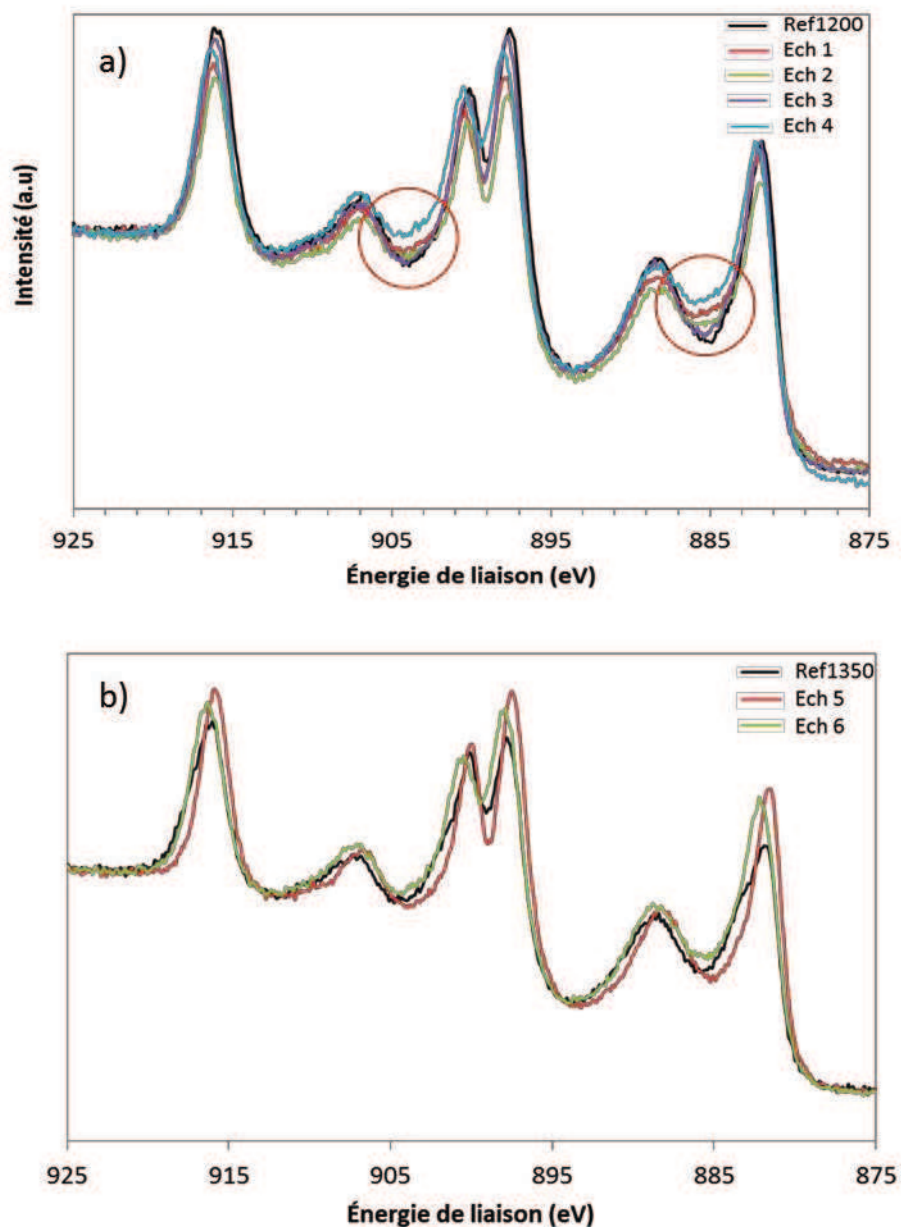


Figure 3.16. Spectre de Ce3d : a) échantillons recuits à 1200 °C, b) échantillons recuits à 1350 °C.

Le spectre Ce3d peut être décomposé en plusieurs pics qui dénotent la présence de deux degrés d'oxydation de cérium. Dans la littérature [26,79,83,86], on trouve que l'état tétravalent Ce^{4+} présente trois paires de doublet orbitale-spin appelées (v, u), (v'', u''), et (v''', u'''), alors que l'état trivalent Ce^{3+} présente seulement deux paires (v₀, u₀) et (v', u') comme on l'observe par exemple sur la Figure 3.17. Ces pics sont le résultat du fractionnement de multiplets des niveaux d'énergie $3d_{5/2}$ et $3d_{3/2}$. Pour clarifier l'origine

des différentes structures, les pics appartenant à $Ce\ 3d_{3/2}$ sont étiquetés avec u et ceux appartenant à $Ce\ 3d_{5/2}$ avec v [87,88].

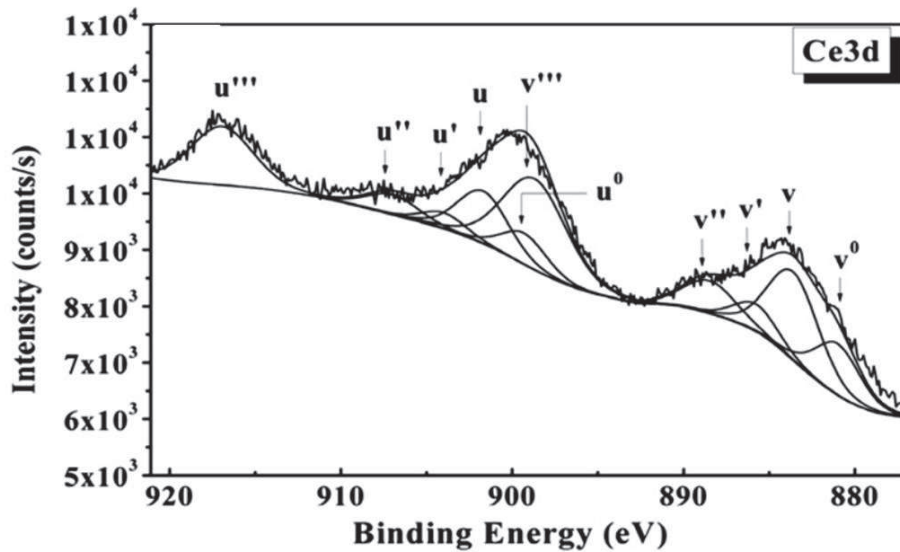


Figure 3.17. Spectre Ce3d d'analyse XPS sur des surfaces de CeO_2 dopée avec 10 mol% de gadolinium [84].

Les différences dans les zones rouges observées dans la Figure 3.16.a peuvent indiquer des variations sur le pourcentage de Ce^{4+} et Ce^{3+} présent à la surface, étant donné que dans ces zones se trouvent les pics de Ce^{3+} . Comme discuté dans le chapitre 1, le cérium peut se réduire à haute température ou à faible pression d'oxygène, conditions qui sont présentes pendant les traitements thermiques et les traitements laser. A partir des résultats observés dans la Figure 3.16, on peut déduire que le rapport stœchiométrique Ce^{4+}/Ce^{3+} varie ; cependant, l'identification exacte de chaque pic est une approche assez complexe, comme on peut observer dans la figure 3.18. En effet, pour connaître les pourcentages exacts de Ce^{4+} et Ce^{3+} il faut identifier chaque pic en considérant certaines contraintes, comme par exemple la distance entre les orbitales-spin autour 18,6 eV pour les doublets de Ce^{4+} et 18,2 eV pour les doublets de Ce^{3+} [87,88] ainsi que le rapport des intensités $I(3d_{5/2})/I(3d_{3/2})$ fixé à 1.5 [88]. Les spectres correspondants aux échantillons traités par le laser ont été analysés mais nous avons décidé de ne pas calculer les pourcentages de Ce^{4+} et Ce^{3+} à cause de la complexité du spectre Ce3d et des contraintes nombreuses qu'il faut fixer et qui peuvent induire des erreurs.

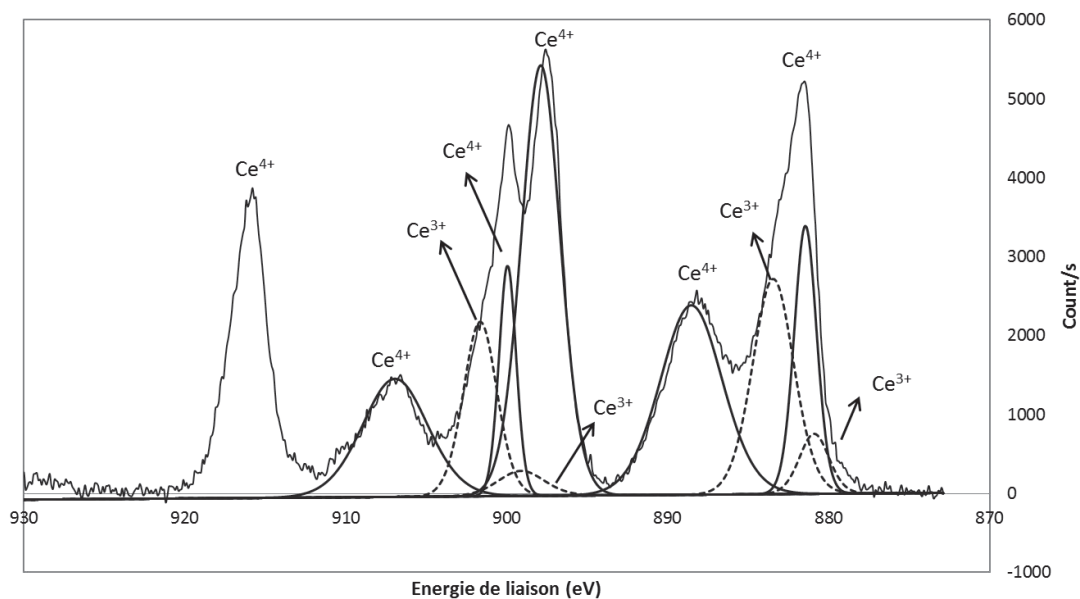


Figure 3.18. Déconvolution des pics correspondants au Ce^{4+} et au Ce^{3+} du spectre $Ce3d$ d'analyse XPS sur la surface du CGO recuit à 1350 °C.

Malgré tout, il est possible d'estimer les pourcentages atomiques de Ce, Gd et O présents sur la surface de l'échantillon. Les résultats sont présentés sur le tableau 3.3.

Tableau 3.3. Composition élémentaire en surface (% atomique) de CGO calculée à partir des spectres XPS. Ratios Gd/Ce et O/Ce+Gd.

Echantillon	Laser	TT (°C)	Fluence (J.cm ⁻²)/tirs	Modification observée	%Ce	%Gd	%O	Gd/Ce	O/Ce+Gd
CGO théorique	-	-	-	-	30,5	3,4	66,1	0,11	1,95
Ref 1	-	1200	-	-	24,6	5,5	69,9	0,22	2,32
1	UV		0,2/6000	Grossissement de particules	24,4	5,7	69,9	0,23	2,32
2	UV		1,3/10	Densification + fissures	23,1	4,2	72,7	0,18	2,66
3	IR		2,5/5		23,4	5,5	71,8	0,24	2,48
4	IR		3,5/10		32,1	3,5	64,4	0,11	1,81
Ref 2	-	1350	-	-	24,9	5,6	69,5	0,22	2,28
5	IR		2,5/5	Densification + fissures	21,5	6,4	72,1	0,30	2,58
6	IR		3,5/10		22,8	5,7	71,5	0,25	2,51

Le tableau 3.3 reporte aussi les rapports stœchiométriques Gd/Ce et O/Ce+Gd et nous pouvons observer que ceux-ci ne correspondent pas à CGO théorique : $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$. Les valeurs sont toujours plus élevées sauf pour l'échantillon 4.

Les pourcentages atomiques pour les deux échantillons de référence (recuits 1350 et 1200°C) sont presque le mêmes, donc le traitement thermique conventionnel (1350°C) ne modifie pas la composition chimique sur la surface, par rapport au recuit à 1200°C. Cependant, les valeurs obtenues sont plus élevées par rapport à la composition théorique de CGO ($\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$), phénomène qui a été observé par d'autres auteurs [31,83]. Il est possible que les hautes températures de recuit génèrent une ségrégation de Gd vers la surface des échantillons.

On constate aussi que les pourcentages de chaque élément sont différents pour tous les échantillons. Seul l'échantillon de référence 1200 (ref 1) et l'échantillon qui présente le grossissement de grains (ech 1) sont très similaires.

Pour les échantillons avec surfaces densifiées mais fissurées, le pourcentage d'oxygène est plus élevé.

La variation du pourcentage d'oxygène peut aussi s'expliquer par la formation d'espèces absorbées comme des groupes hydroxyles ou de l'eau qui résultent probablement de pollutions sur la surface des échantillons [79,83,87]. Les variations d'oxygène sont visibles dans les spectres de la Figure 3.19 où le pic vers 529 eV correspond à l'oxygène de la maille de CGO et le pic autour de 531 eV aux groupes hydroxyles.

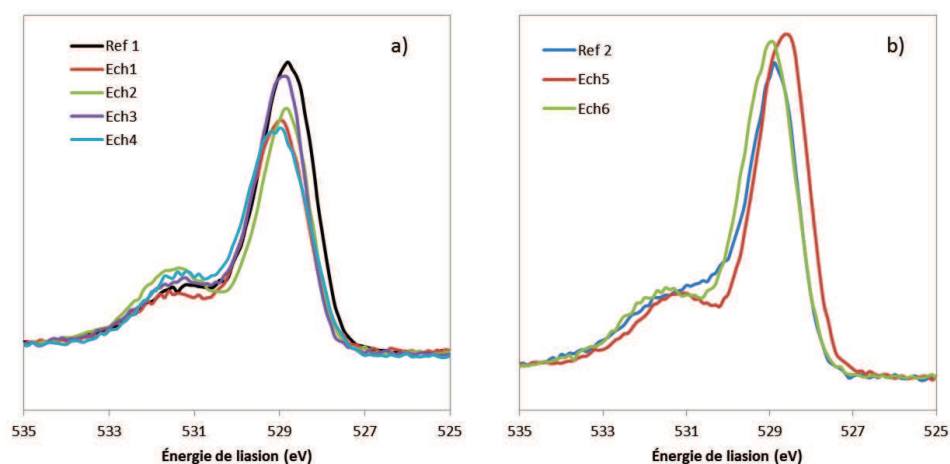


Figure 3.19. Spectre de O 1s : a) échantillons recuits à 1200 °C, b) échantillons recuits à 1350 °C.

Les spectres référents au gadolinium peuvent être observés sur la Figure 3.20. En ce qui concerne le pourcentage de gadolinium, la valeur est plus élevée pour les échantillons traités par le laser IR par rapport à la référence. Donc, le traitement laser a pu générer une ségrégation des éléments chimiques en donnant une quantité plus élevée de gadolinium sur la surface.

Le pourcentage varie plus entre les échantillons recuits à 1200 °C (Figure 3.20.a), notamment sur l'échantillon 4 où le pourcentage est le plus faible. L'effet de la quantité de Gd présente dans CGO sur les propriétés électriques sera discuté dans le chapitre 5.

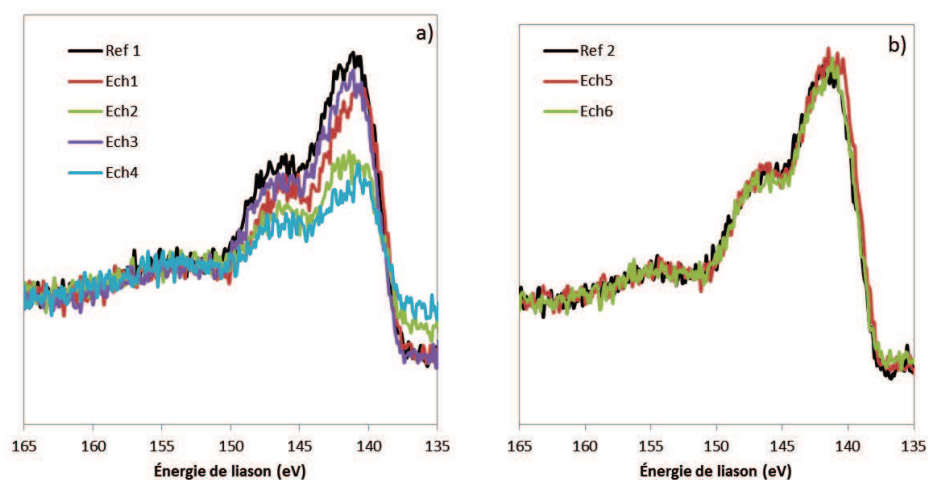


Figure 3.20. Spectre de Gd 4d : a) échantillons recuits à 1200 °C, b) échantillons recuits à 1350 °C.

3.6 Conclusions

Les divers traitements réalisés avec le laser UV et le laser IR sur les électrolytes de CGO ont conduit à des modifications en surface. Ces modifications ont été confirmées par microscopie électronique à balayage montrant soit le grossissement de grains soit des surfaces densifiées mais fissurées.

Les modifications intéressantes pour ce projet induites par le laser UV ont été observées avec une fluence égale à de $0,2 \text{ J.cm}^{-2}$ et un nombre de tirs ≥ 3000 , mais également pour une fluence de $1,3 \text{ J.cm}^{-2}$ et 10 tirs. Les effets du laser n'ont pas pu être vérifiés sur la tranche des échantillons. Les échantillons recuits à une plus faible température (1200 °C) possèdent une surface plus réactive au traitement du laser UV, ce qui a favorisé le grossissement des grains.

Concernant le laser IR, les effets de densification en surface, issus du frittage ou de la fusion du CGO, sont visibles pour des échantillons traités avec une fluence supérieure à $0,4 \text{ J.cm}^{-2}$ et un nombre de tirs entre 5 et 10. Les plus fortes fluences testées ont donné des modifications plus homogènes et importantes.

Les différents traitements laser sur la surface de CGO n'ont pas induit de changements structuraux (observations par DRX), mais des modifications de la taille des cristallites, notamment avec le laser IR.

Les modifications chimiques en extrême surface ont été observées par XPS avec des modifications de la composition élémentaire des surfaces traitées. Afin de mieux comprendre l'effet du traitement laser et ses conséquences, le chapitre suivant présente une modélisation thermique de la température atteinte par la surface de CGO suite au traitement laser.

Chapitre 4 : Modélisation thermique du traitement laser sur la surface de CGO

Les traitements laser sur la surface de CGO peuvent entraîner de fortes élévations de la température accompagnée d'une diffusion de la chaleur à l'intérieur du matériau. Ces différents phénomènes, qui ont lieu au cours du traitement laser, peuvent être étudiés à partir d'un modèle thermique. A cette fin, le présent chapitre est focalisé sur le développement d'un modèle thermique pour la compréhension de l'interaction laser – matière et la prédiction de la température atteinte par le matériau.

Comme évoqué dans le chapitre 1, afin de calculer la température de surface de l'électrolyte au cours du traitement laser, il est nécessaire de connaître les propriétés optiques de CGO, autrement dit la réflectivité et le coefficient d'absorption et les propriétés thermiques comme la capacité calorifique et la conductivité thermique. Nous exposerons donc dans un premier temps les résultats obtenus par ellipsométrie spectroscopique, technique nous ayant permis de mesurer les propriétés optiques de CGO et un résumé des propriétés thermiques de CGO issues de la littérature.

Ensuite, dans un second temps, nous aboutirons à un calcul de la température en surface de l'électrolyte durant le traitement laser, à l'aide du modèle thermique développé et des équations 1.10 et 1.11 explicitées dans le chapitre 1.

4.1 Propriétés optiques et thermiques du CGO

Etant donné l'importance des propriétés physiques du matériau, et en particulier de ses propriétés optiques qui sont peu connues dans la littérature, des expériences pour mesurer l'indice de réfraction complexe ont été réalisées. Les mesures ont été menées sur des échantillons massifs de CGO avec la collaboration de M. Jean-Michel Rampnoux de l'Université de Bordeaux au Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine (LOMA) et M. Damien Jamon du Laboratoire Hubert Curien de l'Université Jean Monnet de Saint-Etienne.

4.1.1 Ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie est une technique optique non-destructive d'analyse de surface. Cette technique est largement mise en œuvre pour la caractérisation des matériaux : mesure des constantes optiques des matériaux, mesure de l'épaisseur de couches minces, mesure de rugosité en surface, etc [89].

Le principe de la technique repose sur la mesure du changement de l'état de polarisation, en fonction de la longueur d'onde, d'un faisceau lumineux après réflexion sur une surface. Considérons une onde plane avec un angle d'incidence ϕ_0 arrivant sur une surface plane. Une partie de l'onde est transmise ou absorbée à travers la surface, une autre partie est réfléchiée par cette surface (figure 4.1). Le champ électrique de l'onde incidente peut être décomposé en deux axes : un champ parallèle au plan d'incidence \vec{E}_{pi} et l'autre perpendiculaire au plan d'incidence \vec{E}_{si} [89].

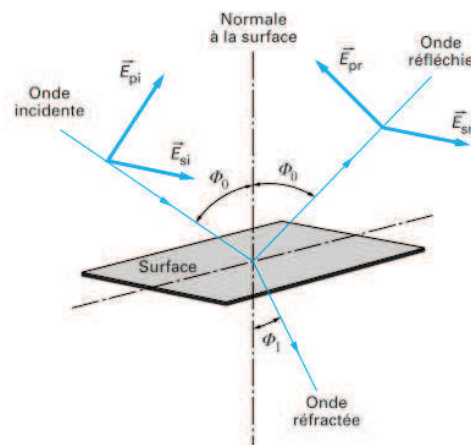


Figure 4.1. Principe de la mesure d'ellipsométrie [89].

La modification du champ électrique après réflexion sur l'échantillon \vec{E}_r peut être représentée par deux coefficients agissant sur chacune des composantes du champ : le coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation parallèle au plan d'incidence, r_p (équation 4.1), et le coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation perpendiculaire au plan d'incidence r_s , représenté par l'équation 4.2.

$$r_p = \frac{E_{pr}}{E_p} = |r_p| e^{j\delta_p} \quad \text{Equation 4.1}$$

$$r_s = \frac{E_{sr}}{E_s} = |r_s| e^{j\delta_s} \quad \text{Equation 4.2}$$

Les coefficients de réflexion sont des grandeurs complexes. Leurs modules $|r_p|$ et $|r_s|$ représentent la modification de l'amplitude de la composante du champ électrique et leurs phases δ_p et δ_s le changement absolu de phase dû à la réflexion. En pratique, la quantité mesurée est le rapport ρ entre ces deux coefficients (équation 4.3)[89].

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan\psi e^{j\Delta} = \rho \quad \text{Equation 4.3}$$

On appelle « angles ellipsométriques » les paramètres ψ et Δ qui représentent respectivement l'amplitude réfléchie du champ et la différence de phase après réflexion [89].

Dans cette étude, nous considérons un échantillon massif que l'on peut définir par l'expression ci-dessous (équation 4.4).

$$\frac{N}{N_0} = \sin\theta_0 \sqrt{1 + \left(\frac{1-\rho}{1+\rho}\right)^2 \tan^2\theta_0} \quad \text{Equation 4.4}$$

N est l'indice de réfraction complexe du substrat défini par l'indice de réfraction réel (n) et le coefficient d'extinction k : $N = n + jk$. N_0 est l'indice du milieu dans lequel est faite la mesure et θ_0 l'angle d'incidence [89].

L'indice de réfraction complexe permet de déterminer d'autres propriétés optiques du matériau. Le coefficient d'absorption α est lié au coefficient d'extinction k et à la longueur d'onde λ par l'équation 4.5.

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad \text{Equation 4.5}$$

La réflectivité du rayonnement R sur la surface du matériau se déduit de la relation de Fresnel (équation 4.6) [6].

$$R = \left(\frac{N-1}{N+1}\right)^2 \quad \text{Equation 4.6}$$

4.1.2 Mesures expérimentales des propriétés optiques de CGO

La rugosité des surfaces peut avoir une influence sur les mesures effectuées par ellipsométrie ; ainsi afin de pouvoir réaliser les mesures, les surfaces doivent être réfléchissantes. Le polissage des surfaces s'est avéré nécessaire et les revêtements de CGO sur anode n'ont pas pu être utilisés pour cette étape. Des pastilles de CGO ont dû être spécifiquement mises en forme et polies.

Les mesures optiques ont été menées sur deux échantillons massifs de CGO recuits à 1350 et 1200 °C. La mise en forme des pastilles est identique à celle des pastilles de l'anode expliquée dans la partie 2.1.1 mais dans ce cas, seulement avec la poudre de CGO. Ensuite, les pastilles ont été polies à l'aide d'une toile de polissage et d'une solution colloïdale commerciale de diamant de 1 μm de taille de particules.

On remarque des différences sur la microstructure en surface entre des couches de CGO déposées par sérigraphie et les échantillons massifs de CGO (Figure 4.2). Comme indiqué précédemment, ces différences peuvent avoir une influence, et les résultats obtenus par ellipsométrie donnent donc des valeurs approximatives qui seront utilisées dans la modélisation pour déterminer des tendances.

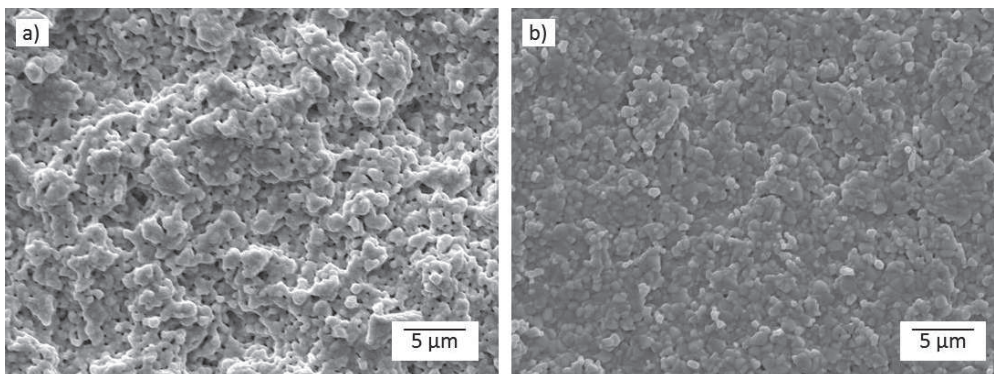


Figure 4.2. Micrographies MEB de la surface de CGO recuit à 1350 °C : a) couche déposée par sérigraphie, b) échantillon massif de CGO.

Pour la réalisation des mesures, l'appareil utilisé est un ellipsomètre de type UVISEL équipé d'une cellule de chauffage. La plage de longueurs d'onde utilisées est de 258 nm à 2000 nm (0,6 à 4,8 eV) avec un pas de mesure de 0,05 eV. Les valeurs de n et k d'intérêts pour les lasers IR (1,16 eV) et UV (5eV) seront obtenues par interpolation et

extrapolation des courbes en fonction de l'énergie. Les mesures sont réalisées à un angle d'incidence de 70° et la taille de spot éclairé par la source de lumière est de 1 mm de diamètre.

L'atmosphère dans la cellule de chauffage est l'air ambiant. Cette cellule a permis d'évaluer les propriétés optiques du CGO en fonction de la température. La plage de température de consigne était de 25 à 600 °C avec 21 points de mesure. Une sonde de température a été placée sur la surface de l'échantillon.

Les échantillons ont été préchauffés pour éliminer de possibles impuretés présentes sur le matériau et/ou l'humidité adsorbée. Nous présentons ci-après les résultats obtenus.

4.1.2.1 Propriétés optiques de CGO : échantillon recuit à 1350 °C

Les propriétés optiques extraites à partir de données brutes des expériences ellipsométriques sont l'indice de réfraction (n) et le coefficient d'extinction (k). La figure 4.3 montre l'indice de réfraction en fonction de la température et l'énergie de photon, pour l'échantillon recuit à 1350 °C. Les courbes bleues représentent les températures plus froides en commençant à 25 °C. La température de consigne la plus élevée a été 600 °C ; cependant, la température mesurée par la sonde était autour de 578 °C.

La figure 4.3 permet d'observer la dépendance des propriétés optiques de CGO à la température en fonction de l'énergie de photon. Les énergies de photon intéressantes sur cette étude sont 1,16 eV, qui correspond au laser IR, et 5 eV qui correspond au laser UV.

Un zoom de la figure 4.3 montre que l'indice de réfraction (n) autour de la zone du laser IR a une faible dépendance à la température. Par exemple, pour une énergie de 1,15 eV, ce qui équivaut à une longueur d'onde de 1078 nm, la valeur moyenne de l'indice de réfraction est de $2,329 \pm 0,003$ ce qui représente une faible variation, d'environ 0,1%, pour toute la gamme de température. Pour des énergies de photon dans la zone UV, même si les fluctuations sont plus visibles en fonction de la température (zoom Figure 4.3), le pourcentage de variation de n est autour de 0,5 %. On

considère donc que l'indice de réfraction ne dépend pas de la température pour les deux zones d'intérêt (laser IR et UV).

Néanmoins, de 3 eV jusqu'à environ 4 eV, les variations de l'indice de réfraction en fonction de la température commencent à être plus significatives. A 3,8 eV, l'indice de réfraction à 25 °C est 2,88 alors qu'il est de 2,60 à 578 °C.

Les valeurs de n et k à 1064 nm, correspondant à une énergie de 1,16 eV, n'ont pas été mesurées expérimentalement. On a donc réalisé une interpolation entre les valeurs obtenues pour 1,15 et 2 eV. Les mesures ellipsométriques au-delà de 4,8 eV n'ont pas été effectuées en raison de fortes contraintes expérimentales. Pour obtenir les valeurs correspondant à 5 eV (248 nm), on a réalisé une extrapolation. Les valeurs de n pour les lasers IR (1,16 eV) et UV (5 eV) sont respectivement de 2,329 et 1,981.

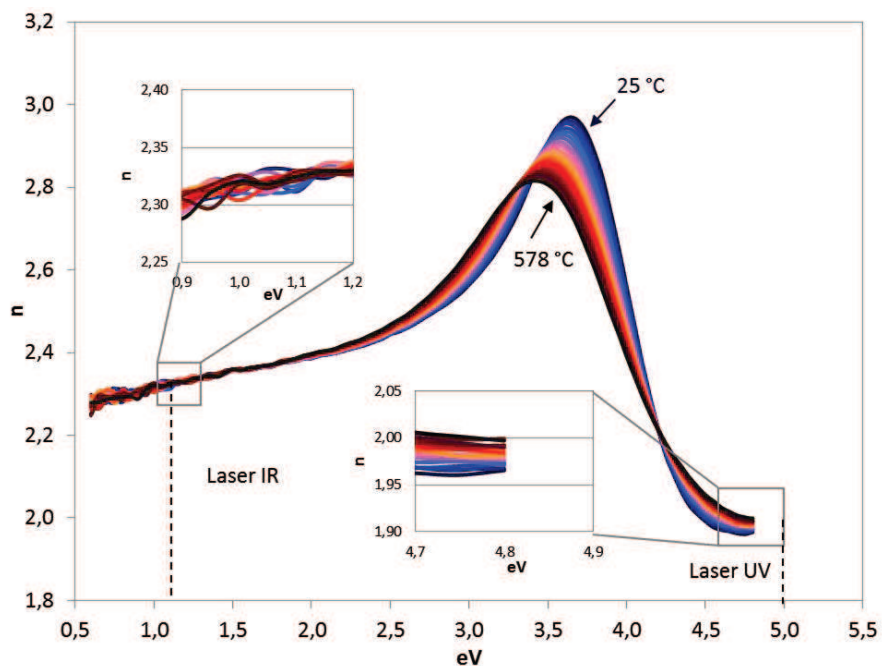


Figure 4.3. Partie réelle de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie de photon de laser et de la température pour un échantillon de CGO recuit à 1350°C.

La Figure 4.4 montre la variation du coefficient d'extinction (k) en fonction de l'énergie de photon pour différentes températures. Pour les énergies d'intérêt (1,16 et 5 eV), on constate que (k) ne présente pas de variations significatives en fonction de la température : on peut donc considérer ces propriétés constantes.

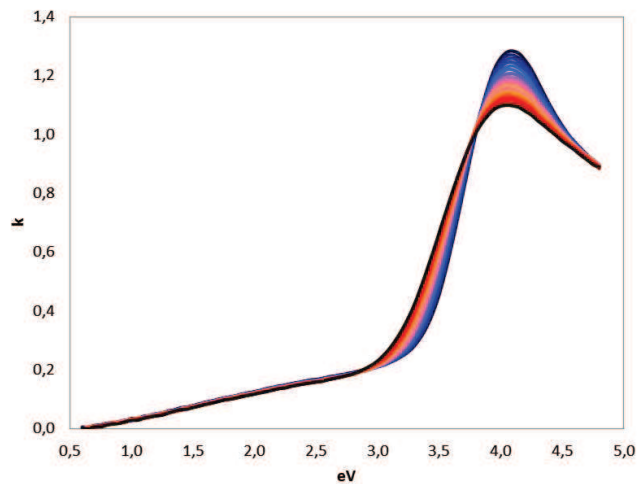


Figure 4.4. Coefficient d'extinction (k) en fonction de l'énergie de photon de laser et de la température pour un échantillon de CGO recuit à 1350 °C.

Cependant, on observe là-encore de fortes variations de k avec la température entre 3 et 4,2 eV. Ces variations des propriétés optiques peuvent influencer fortement l'évolution de l'interaction laser-matière et les résultats obtenus à partir de la modélisation. Dans ces gammes d'énergie, des expressions des coefficients d'absorption et de réflexion doivent être écrites pour exprimer la variation en fonction de la température [47].

Les valeurs de k pour les lasers IR (1,16 eV) et UV (5 eV) sont respectivement de 0,043 et 0,828.

Le coefficient d'absorption et la réflectivité peuvent être calculés grâce aux équations 4.5 et 4.6. A partir des valeurs obtenues, nous avons calculé ces deux paramètres.

La 4.5 montre l'évolution de la réflectivité en fonction de la température et l'énergie de photon. Il se trouve que la plus haute réflectivité, autour de 0,28, est pour des énergies d'environ 4 eV (309 nm). Pour les énergies qui nous concernent, la réflectivité est d'environ 0,16 pour le laser IR et 0,17 pour le laser UV. De la même manière, on considère que ces paramètres sont constants en fonction de la température.

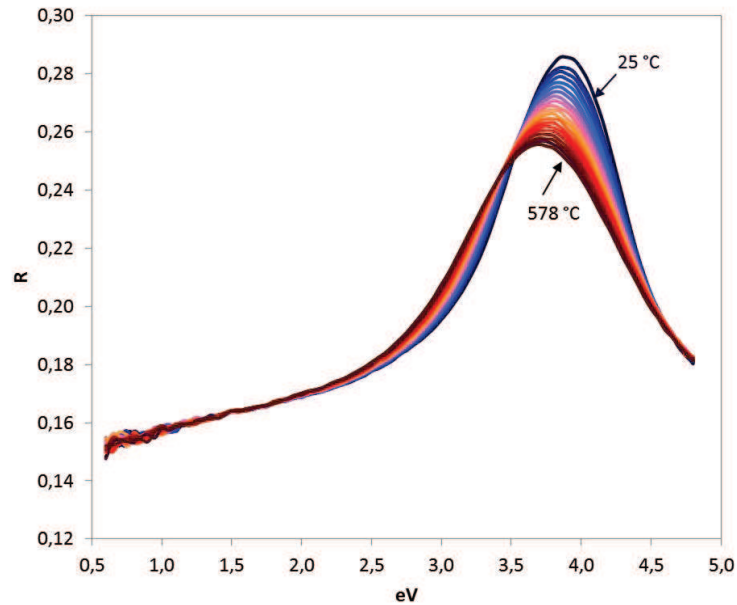


Figure 4.5. Réflectivité en fonction de l'énergie de photon de laser et de la température pour un échantillon de CGO recuit à 1350 °C.

La Figure 4.6.a. représente les valeurs du coefficient d'absorption calculées à 25 °C en fonction de l'énergie de photon. Ces valeurs peuvent être comparées avec celles trouvées dans la littérature[64,90]. On peut considérer que l'évolution du coefficient d'absorption calculé à partir de mesures expérimentales est similaire à celle des mesures réalisées par Ruiz-Trejo [64] comme reporté sur la Figure 4.6.b. L'augmentation importante de α commence autour de 3,5 eV dans les deux cas. Ainsi, l'ordre de grandeur du coefficient d'absorption dans la zone UV est très semblable. Par exemple, à 4,8 eV, la valeur calculée expérimentalement est autour de $4,3 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, comparable à $\approx 4 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ obtenu par Ruiz-Trejo [64]. Cependant, la valeur de α pour le laser IR (1,16 eV) n'a pas pu être comparée avec la valeur calculée expérimentalement ($\alpha_{IR}^{1350} = 5,1 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$) car les valeurs ne sont pas reportées dans la publication. Une deuxième référence représentée sur la Figure 4.6.c. permet d'observer un comportement similaire mais dans le cas d'un oxyde de cérium dopé avec 20% de gadolinium. Ces comparaisons nous ont permis de confirmer la validité de mesures réalisées pour l'échantillon recuit à 1350 °C.

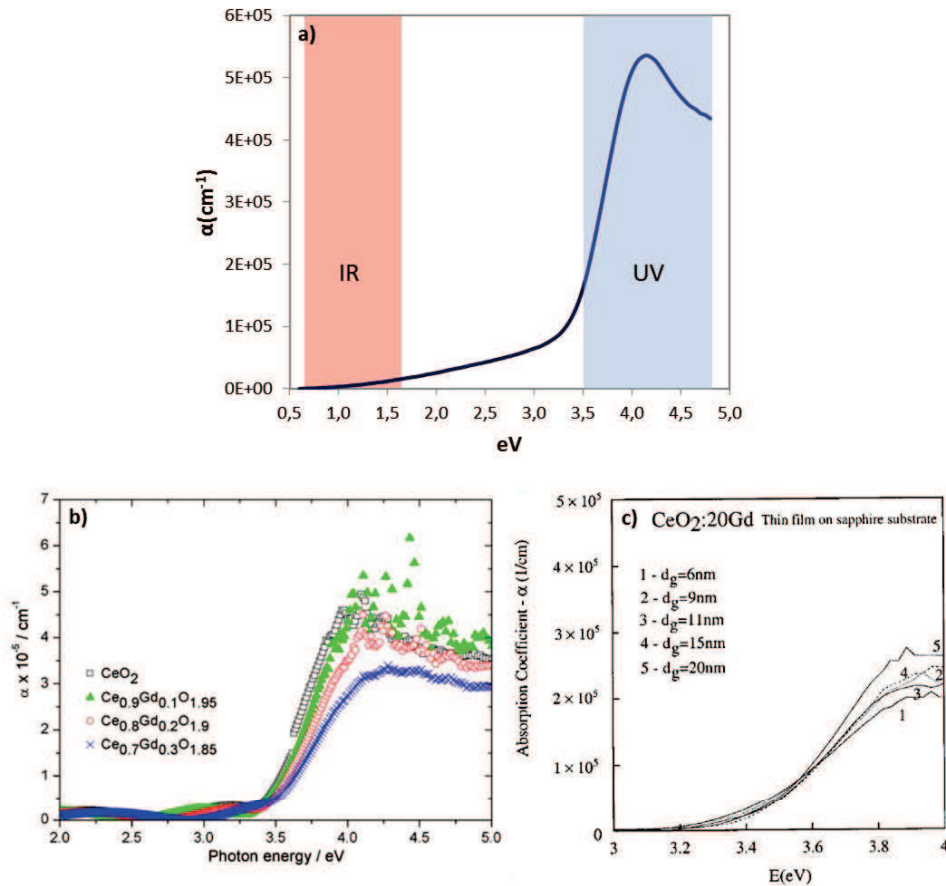


Figure 4.6. Coefficient d'absorption en fonction de l'énergie de photon (eV) à température ambiante : a) Echantillon CGO 1350 °C, b) films minces de Ce_{1-x}Gd_xO_{2-δ} [64], c) CeO₂ avec 20 % de Gd[90].

Les différences de valeurs entre la zone UV et la zone IR sont très significatives. On observe sur la Figure 4.6, que le CGO absorbe plus les lasers avec des longueurs d'ondes dans l'UV que dans l'IR. Ces différences des coefficients d'absorption et réflexion ont une forte influence sur la température en surface pendant le traitement laser ainsi que sur la profondeur d'absorption optique ou épaisseur de peau. Ces phénomènes seront discutés dans la suite de ce chapitre.

4.1.2.2 Propriétés optiques de CGO : échantillon recuit à 1200 °C

L'échantillon recuit à 1200 °C présente un comportement similaire à celui de 1350 °C. La Figure 4.7 présente les mêmes changements entre 3 eV et 4 eV pour les évolutions de n et k . Pour les zones d'intérêts vers 1,16 eV et 5 eV, les propriétés optiques peuvent être considérées comme constantes avec la température.

Cependant, il est à noter que l'échantillon de CGO recuit à 1200 °C montre des valeurs négatives du coefficient d'extinction dans le domaine visible (2,5 à 3,5 eV) comme observé dans la Figure 4.7.b. L'indice de réfraction ne correspond pas non plus à celui d'un matériau massif. Plusieurs hypothèses peuvent être émises : porosité de l'échantillon, absorption d'eau ou autre constituant, gradient de concentration en profondeur du matériau CGO, etc. Donc, il est possible que le modèle utilisé pour obtenir n et k ne soit pas des plus adéquats dans ce cas. Malgré tout, les résultats obtenus à 1,16 et 5 eV, ont été utilisés dans cette étude.

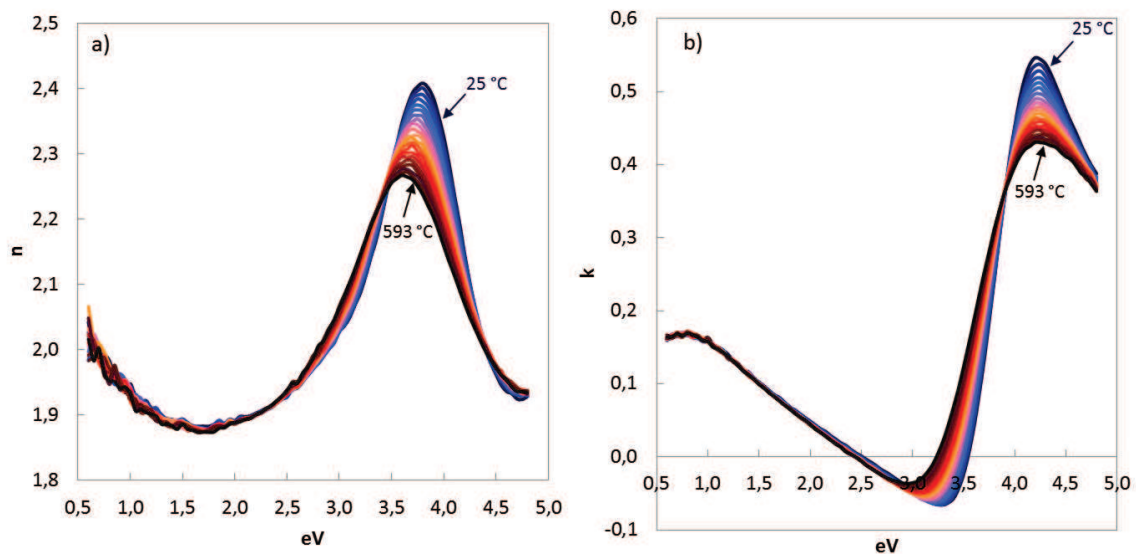


Figure 4.7. Index de réfraction (n) a) et coefficient d'extinction (k) b) de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie de photon de laser et de la température pour un échantillon de CGO recuit à 1200 °C.

Comme dans le cas de l'échantillon recuit à 1350 °C, la forte dépendance des propriétés optiques avec la température commence entre 3 eV et ce jusqu'à 4,5 eV, ce qui correspond à des longueurs d'ondes non-étudiées dans ce projet.

Le coefficient d'absorption et la réflectivité ont été calculés de façon analogue à la pastille de 1350 °C : une interpolation pour trouver la valeur exacte à 1,16 eV et une extrapolation pour 5 eV.

En résumé, les coefficients d'absorption et les réflectivités calculés à partir des mesures ellipsométriques sont résumés dans le tableau 4.1.

Les coefficients d'absorption des échantillons recuits à 1350 °C et 1200 °C sont plus faible pour le laser IR, ce qui indique que le laser UV est plus absorbé par la couche de CGO. En comparant les résultats obtenus entre les deux températures de recuit, la valeur du coefficient d'absorption pour le laser UV est du même ordre de grandeur pour les deux températures ($\alpha_{UV}^{1350} = 4 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, $\alpha_{UV}^{1200} = 1,6 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$). En ce qui concerne le laser IR, α est un peu plus élevé pour l'échantillon recuit à 1200°C ($\alpha_{IR}^{1350} = 5,1 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, $\alpha_{IR}^{1200} = 1,7 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$). Ces différences peuvent indiquer que la couche de CGO recuite à une plus faible température est plus réactive et peut mieux absorber le rayonnement laser.

De même manière, les valeurs de réflectivité pour l'échantillon recuit à 1200°C sont plus faibles par rapport à l'échantillon traité à 1350°C, probablement dû à une plus grande porosité des échantillons recuits à 1200°C.

Tableau 4.1. Propriétés optiques de CGO recuit à 1350°C et 1200°C, obtenues à partir des mesures d'ellipsometrie.

Laser	Température de recuit (°C)	$\alpha \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	R
UV	1350	$4,0 \times 10^5$	0,17
IR		$5,1 \times 10^3$	0,16
UV	1200	$1,6 \times 10^5$	0,11
IR		$1,7 \times 10^4$	0,10

4.1.3 Propriétés thermiques de CGO

Pour pouvoir résoudre l'équation de la chaleur, d'autres propriétés, doivent être connues dont les propriétés thermiques comme la capacité calorifique (C_p) et la conductivité thermique (κ).

Certains auteurs ont travaillé sur la détermination de ces propriétés pour les oxydes de cérium. Mogensen et al. [91]. reportent $460 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour la capacité calorifique (C_p) et $12 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour la conductivité thermique (κ) pour CeO_2 pur. D'autre part, Khafizov et al.[92] révèlent que la conductivité thermique de l'oxyde de cérium sous forme de couche mince dépend fortement de la porosité de la couche et de

la taille de grain de matériau. Les valeurs reportées se trouvent entre $2,9$ et $7,3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour des tailles de grains entre $0,1$ et $0,5 \mu\text{m}$ respectivement.

Ces auteurs et d'autres auteurs [91–93] expliquent que la capacité calorifique des oxydes de cérium dépend aussi de la température. La dépendance de la température implique des modifications sur la résolution des équations utilisées, et dans ce projet, une première approximation avec des paramètres non-dépendants de la température a été utilisée.

Les références [81], [93], [94] et [95] sont relatives plus précisément à des travaux sur les oxydes de cerium dopés avec du gadolinium. Mangalaraja et al [81] ont caractérisé des pastilles de $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ traitées thermiquement à 1200 , 1400 et 1500°C . Comme présenté dans le tableau 4.2, les résultats montrent la dépendance de la conductivité thermique en fonction de la température de frittage, expliquée par l'influence de la porosité de l'échantillon. La capacité calorifique calculée est de l'ordre de $350 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Tableau 4.2. Diffusivité et conductivité thermique de $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ [81]

Table 1 Thermal diffusivity and conductivity of sintered $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$

Sintering temperature* [°C]	Sintered density [g·cm ⁻³]	Thermal diffusivity [10 ⁻⁶ m ² ·s ⁻¹]	Thermal conductivity [W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]
1200	6.56±0.7	0.57±0.8	1.31
1400	6.89±0.05	1.04±0.5	2.52
1500	7.09±0.05	1.12±0.4	2.79

*Sintering with 6 h dwell time

Muthukkumaran et al. [95] ont travaillé avec des couches de $\text{Ce}_{0,85}\text{Gd}_{0,15}\text{O}_{1,925}$ préparées par PLD (Pulsed Laser Deposition). Ils révèlent une conductivité thermique de $2,93 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour un échantillon possédant une taille de grain de $18,3 \text{ nm}$. D'autre part, Stelzer et al [93] ont montré que la capacité calorifique de $\text{Ce}_{0,818}\text{Gd}_{0,182}\text{O}_{1,909}$ à l'état solide (C_p) augmente avec la température comme observé sur la Figure 4.8. La valeur de C_p à température ambiante vaut environ de $375 \text{ J}\cdot\text{Kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (environ $65 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

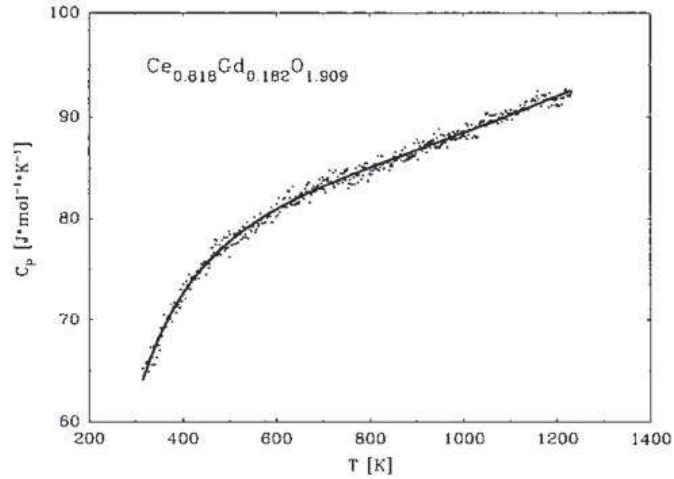


Figure 4.8. Capacité calorifique de $\text{Ce}_{0,818}\text{Gd}_{0,182}\text{O}_{1,909}$ en fonction de la température [93].

Etant donné la similitude entre les valeurs reportées dans la littérature pour le CGO, nous avons décidé d'utiliser les valeurs exprimées sur la publication de Mangalaraja *et al* [81] qui travaillent avec le même pourcentage de Gd que dans notre projet. Les propriétés sont résumées dans le tableau 4.3 et considérées comme non dépendantes de température.

Tableau 4.3. Propriétés physiques (densité et propriétés thermiques) de CGO.

Propriété	Valeur
Capacité calorifique solide (C_p) [$\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$]	350[81]
Conductivité thermique (κ) [$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$]	1,31 (1200°C) / 2,52 (1400°C)[81]
Diffusivité thermique (D) [$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$]	$0,57 \times 10^{-6}$ (1200°C) / $1,04 \times 10^{-6}$ (1400°C)[81]
Densité [kg.m^{-3}]	7220 (fournisseur)

4.2 Modèle thermique

Pour déterminer la température dans le matériau au cours de l'impulsion laser il est nécessaire de résoudre l'équation de la chaleur représentée dans l'équation 4.7 (cf. chapitre 1, équation 1.4).

$$\rho(T)C_p(T) \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left(\kappa(T) \frac{\partial T(x,t)}{\partial x} \right) = Q(x, t) \quad \text{Equation 4.7}$$

Cette équation dépend d'une deuxième équation définissant la source volumique de puissance $Q(x, t)$ montrée dans l'équation 4.8 (cf. chapitre 1, équation 1.8).

$$Q(x, t) = F(1 - R)q(t)\alpha \exp(-\alpha x) \quad \text{Equation 4.8}$$

Cependant, comme expliqué dans le chapitre 1, dans certaines limites, la température en surface peut être calculée à partir d'équations simplifiées.

Les propriétés optiques et thermiques du CGO ont permis de calculer les longueurs caractéristiques l_α et l_τ . L'épaisseur de peau ou profondeur d'absorption optique est définie par l'inverse du coefficient d'absorption ($l_\alpha = 1/\alpha$) comme nous l'avons expliqué dans le chapitre 1. Les valeurs calculées se trouvent dans le tableau 4.4. On observe qu'avec les courtes longueurs d'onde (UV), le coefficient d'absorption est très élevé pour le CGO, donc, la majorité des photons incidents (et transmis dans le matériau) est absorbée dans les premiers 25 nanomètres du matériau pour les échantillons recuits à 1350°C et dans les premiers 70 nm pour les échantillons recuits à 1200°C. Dans le cas du laser IR, le coefficient d'absorption est plus faible ce qui se traduit par une profondeur d'absorption optique plus grande.

Nous avons aussi calculé la longueur de diffusivité thermique (l_τ) qui dépend de la diffusivité thermique de matériau et de la durée d'impulsion laser ($l_\tau = 2\sqrt{D\tau}$), comme rappelé dans le chapitre 1. Les valeurs calculées sont rassemblées dans le tableau 4.4. Considérant les valeurs de l_α , l_τ et le diamètre du faisceau laser dans nos conditions expérimentales, nous avons pu étudier les critères répondant aux conditions de diffusion radiale ou axiale de la chaleur (cf. chapitre 1, § 1.5.2). Pour rappel, si la longueur de diffusivité thermique est plus faible que le diamètre du faisceau laser $l_\tau \ll d$, la diffusion radiale de la chaleur peut être négligée et la distribution de la température dans la direction x peut être calculée à partir de l'équation de la chaleur à une dimension (équation 4.7) [51]. Si on regarde le tableau 4.4, c'est le cas pour toutes les expériences. Si la diffusion radiale n'avait pas pu être négligée, un modèle thermique à 3 dimensions aurait dû être utilisé.

Tableau 4.4. Comparaison des longueurs caractéristiques (l_α et l_τ) pour le CGO recuit à 1200 et 1350°C.

Laser	TT* (°C)	Durée d'impulsion laser (s)	Taille de faisceau (d) (nm)	l_α (nm)	l_τ (nm)	Si $l_\tau \ll d$ Hypothèse 1D	Si $l_\tau \ll l_\alpha$: cas 2, sinon cas 1
UV	1350	2×10^{-8}	$\approx 4 \times 10^6$	25	288	Oui	Cas 1
IR		1×10^{-7}	8×10^4	1967	645	Oui	Cas 2
UV	1200	2×10^{-8}	$\approx 4 \times 10^6$	63	214	Oui	Cas 1
IR		1×10^{-7}	8×10^4	596	478	Oui	Cas 1/Cas 2

*Traitement thermique

Comme également discuté dans le chapitre 1, la relation entre la profondeur d'absorption optique et la longueur de diffusivité thermique permet de déterminer le type de régime de chauffage. Quand $l_\tau \ll l_\alpha$, le régime de chauffage est défini par le cas 2, et il n'y a pas de diffusion axiale pendant l'impulsion laser. Sinon, quand l_τ n'est pas négligeable par rapport à l_α , la diffusion axiale commence durant l'impulsion laser et on est en régime du cas 1 expliqué dans le chapitre 1.

Dans le tableau 4.4, il peut s'apprécier que dans le cas du laser UV, pour les deux traitements thermiques, l_τ est plus grand que l_α donc le régime de chauffage est principalement décrit par le cas 1. Au contraire, les valeurs de profondeur d'absorption optique pour le laser IR sont plus élevées que les longueurs de diffusivité thermique, donc le régime de chauffage est décrit par le cas 2. Cependant, les valeurs sont tout de même assez proches et il est possible qu'avec ce laser nous ayons une combinaison entre les descriptions des cas 1 et 2.

4.2.1 Modèle thermique : cas limites et estimation par l'approche analytique

La température en surface atteinte à la fin du traitement laser peut être dans certains cas extrêmes calculée à partir des équations 1.9 et 1.11 présentées dans le chapitre 1. L'équation 1.11 rappelée ici 4.9 peut être utilisée quand nous avons un chauffage défini par le cas 2 où $l_\tau \ll l_\alpha$ (toute diffusion négligeable pendant la durée du

tir) dans le cas du laser IR. La réflectivité (R) doit être aussi considérée dans cette équation.

$$\Delta T = \frac{F(1-R)\alpha}{\rho C_p} \quad \text{Equation 4.9}$$

Le tableau 4.5 présente la température en surface des échantillons traités par un tir laser et différentes fluences du laser IR. Globalement, la température atteinte par les échantillons recuits à 1200 °C est nettement plus élevée que pour les échantillons recuits à 1350 °C. Les propriétés qui changent entre les échantillons recuits à différentes températures sont les valeurs du coefficient d'absorption et la réflectivité (tableau 4.1), mais ce qui va affecter le plus les résultats finaux est le coefficient d'absorption. Dans le cas des échantillons recuits à 1200 °C, le coefficient d'absorption est presque 4 fois plus grand que la valeur pour l'échantillon recuit à 1350 °C ($\alpha_{\text{IR}}^{1350} = 5,1 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, $\alpha_{\text{IR}}^{1200} = 1,7 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$), ce qui explique les températures beaucoup plus élevées. La réflectivité des échantillons recuits à 1200°C est également plus faible (0,11) par rapport aux échantillons recuits à 1350°C (0,17) ce qui traduit à un pourcentage de l'intensité laser plus élevée qui va être absorbé par le matériau. Les températures calculées pour les échantillons de 1200 °C ne semblent cependant surestimées.

Tableau 4.5. Température (hors changement d'état) en surface des échantillons traités par une impulsion du laser IR ($R_{\text{UV}}^{1350} = 0,16$, $R_{\text{UV}}^{1200} = 0,10$) calculée à partir de la relation 4.9 avec hypothèse de régime de chauffage défini par le cas 2 ($l_\tau \ll l_\alpha$).

Fluence (J.cm ⁻²)	Température en surface (recuit à 1350°C) (°C)	Température en surface (recuit à 1200°C) (°C)
0,4	676	2395
0,7	1183	4191
0,9	1521	5389
1,3	2113	7484
1,4	2414	8550
2	3381	11975
2,5	4226	14968
3	5071	17962
3,5	5916	20956

La température de fusion du CGO est d'environ 2600°C [96,97] alors que la température de vaporisation est d'environ 3500°C[97]. A partir d'une fluence proche de 2 J.cm⁻² la température commence à dépasser la température de fusion du CGO et au-delà de 2,5 J.cm⁻² on atteint des températures supérieures à la température de vaporisation. Ces températures élevées vont générer des changements de phase dans le matériau qui doivent être considérés dans l'étude.

Le traitement avec le laser UV est défini par un régime de chauffage défini par le cas 1 (l_τ non négligeable par rapport à l_α , diffusion axiale) donc pour calculer une approximation de la température en surface il faut utiliser l'équation 1.9 (4.10 ici) évoquée dans le chapitre 1 où, dans ce cas, $I_L = F\tau$ et τ est la durée de l'impulsion laser.

$$\Delta T = \frac{2I_L(1-R)\sqrt{D\tau}}{\kappa\sqrt{\pi}} \quad \text{Equation 4.10}$$

Les températures en surface calculées pour différents fluences laser avec le traitement du laser UV sont présentées dans le tableau 4.6. Comme dans le cas précédent, les températures atteintes sont plus élevées pour les échantillons recuits à 1200°C, mais contrairement, au cas précédent, les différences de température sont dues principalement aux différences de conductivité thermique. La valeur utilisée pour un échantillon recuit à 1350°C correspond à 2,52 W.m⁻¹.K⁻¹ lorsque pour le CGO recuit à 1200°C, la valeur correspond à 1,31 W.m⁻¹.K⁻¹. Il intervient également la valeur de réflectivité comme mentionnée avant.

Tableau 4.6. Température (hors changement d'état) en surface des échantillons traités par une impulsion du laser UV ($R_{UV}^{1350} = 0,17$, $R_{UV}^{1200} = 0,11$) calculée à partir de la relation 4.9 avec hypothèse d'un chauffage défini par le cas 1 (l_τ non négligeable par rapport à l_α).

Fluence (J.cm ⁻²)	Température en surface (°C) (recuit à 1350°C)	Température en surface (°C) (recuit à 1200°C)
0,06	952	1377
0,2	3474	5026
1,3	19636	28406

D'après les résultats précédents, on observe qu'avec le laser UV, on atteint des températures plus élevées qu'avec le laser IR à même fluence.

Cependant, ces modèles correspondent à 2 cas extrêmes et sont trop simplistes pour décrire correctement l'interaction laser-matériau.

4.2.2 Développement du modèle thermique

En raison des températures en surface très élevées présentés précédemment, il a été nécessaire d'utiliser un outil de calcul spécifique, comme COMSOL Multiphysics pour considérer tous les phénomènes qui interviennent pendant le traitement laser des surfaces de CGO (diffusion, refroidissement, etc.).

Le profil de température pendant l'impulsion laser est calculée par le logiciel COMSOL Multiphysics qui utilise la méthode des éléments finis. Il dispose d'une base de données d'équations permettant de modéliser différents phénomènes. Dans notre cas nous avons utilisé le module de transfert de chaleur dans les solides. Le programme permet de résoudre l'équation thermique macroscopique (équation 4.7) au niveau de chaque nœud du réseau et génère le fichier de profil température à l'intérieur du volume de la structure. Le modèle permet principalement d'estimer la température atteinte en surface et la diffusion de la chaleur dans le matériau, mais d'autres résultats comme la source de puissance totale $Q(x,t)$ peuvent aussi être calculés.

Le modèle thermique a été utilisé pour la modélisation de la cristallisation par laser du silicium amorphe, sujet qui est bien étudié dans la littérature [47,56,58,98]. Nous avons d'abord développé un modèle avec ce matériau, afin de valider l'approche utilisée.

Un modèle thermique est composé de plusieurs étapes qui doivent être étudiées. Les étapes de la modélisation sont comme suit :

Définition de la géométrie : la géométrie d'un modèle 1D consiste simplement en une ligne de largeur équivalente à l'épaisseur de la couche de CGO $\approx 20 \mu\text{m}$. On suppose que la diffusion de la chaleur est insuffisante pour arriver jusqu'à l'anode (valeur de $l_T < 1 \mu\text{m}$ dans tous le cas) (Tableau 4.4), donc le support de l'électrolyte n'est pas représenté dans le modèle.

Définition de l'impulsion laser : Le profil temporel de l'impulsion laser $q(t)$ est décrit par une fonction gaussienne pour les deux lasers. L'équation 4.11 représente l'expression utilisée.

$$q(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}t_s} \exp\left(-\frac{(t-t_o)^2}{2t_s^2}\right) \quad \text{Équation 4.11}$$

où $t_s = \frac{\tau}{2\sqrt{2\ln 2}}$ et $t_o = 3 * t_s$. τ est la durée d'impulsion laser, paramètre propre au laser et qui ne peut pas être modifié. Nous avons utilisé cette expression qui permet de décrire une fonction gaussienne normalisée en référence aux travaux réalisés par Theodorakos et al [47].

Maillage : Cette procédure est très importante pour la fiabilité des résultats de la simulation. Les fonctionnalités de maillage permettent la discrétisation du modèle géométrique en petites unités de formes simples, appelés éléments de maillage. Un maillage grossier peut conduire à des résultats inexacts ou même à l'incapacité de la convergence de la simulation, tandis qu'un maillage trop petit conduit à un temps de calcul étendu [47].

Le maillage dans un modèle 1D consiste simplement à segmenter la ligne en plusieurs fragments qui déterminent les points de calcul dans le modèle. Le logiciel propose différents maillages préalablement définis. Nous avons étudié l'influence de différents maillages sur les résultats finaux.

On prend comme exemple deux modèles identiques différenciés uniquement par le maillage utilisé. La Figure 4.9 montre les résultats obtenus avec un maillage « extremely fine » où la taille maximale d'élément est 200 nm, et avec un maillage « normal » avec une taille maximale d'élément de 1340 nm. Nous avons remarqué que la température maximale résultant de deux modèles est très similaire, avec seulement une faible différence de 60 °C. Cependant, l'allure de la courbe est un peu différente aux températures maximales. Pour avoir la meilleure précision possible, nous avons utilisé une taille maximale d'éléments inférieure à la profondeur d'absorption optique.

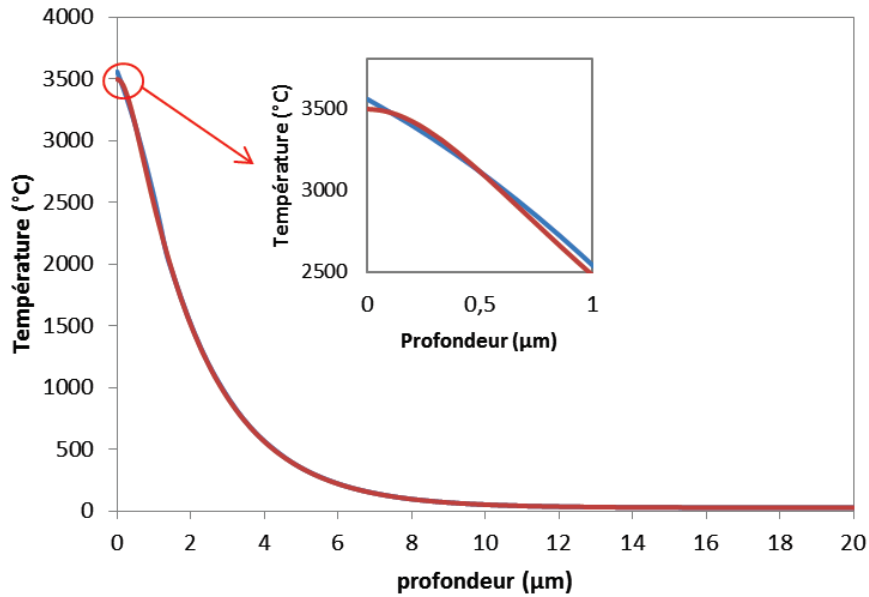


Figure 4.9. Modèle réalisé sur un échantillon CGO recuit à 1350 °C avec une impulsion du laser IR avec une fluence de 2,5 J cm⁻². Comparaison de différents maillages, courbe rouge : maillage « extremely fine », courbe bleue : maillage « normal » à 2,2 x 10⁻⁷ s (temps de température maximale).

Définition de la source de la chaleur : la source de chaleur est décrite par l'équation 4.8. Le coefficient d'absorption (α), la réflectivité (R) et $q(t)$ dépendent du laser et du matériau utilisé.

Conditions initiales et limites : La température initiale de l'échantillon est la température ambiante, fixée à 20 °C. Le bord inférieur est considéré comme adiabatique (isolation thermique) selon l'équation 4.12 où n est le vecteur normal à la surface.

$$-n \cdot (-k\nabla T) = 0 \quad \text{Équation 4.12}$$

Sur la surface supérieure, la chaleur est perdue par l'action combinée de la convection naturelle et du rayonnement thermique selon l'équation 4.13.

$$-n \cdot (-k\nabla T) = h(T - T_{\infty}) + \varepsilon\sigma(T^4 - T_{\infty}^4) \quad \text{Équation 4.13}$$

où T_{∞} est considéré comme la température ambiante égale à 20 °C, h est le coefficient d'échange par convection (10 W.m⁻².K⁻¹), σ la constante de Stefan-Boltzman (5,67 x 10⁻⁸ W.m⁻².K⁻⁴) et ε l'émissivité du matériau (0,8). Ces valeurs ont été extraites de

la littérature pour le dioxyde de cérium [99] car nous n'avons pas trouvé des valeurs pour CGO. Nous avons constaté à partir de différents calculs réalisés que la convection et le rayonnement thermique n'ont pas une influence significative sur les résultats.

Solveur : le pas de temps (dt) de calcul doit être impérativement inférieur au temps des impulsions laser (τ) pour que le calcul converge.

4.2.3 Température atteinte par le matériau électrolyte pour une seule impulsion laser

Dans un premier temps, nous avons travaillé avec une seule impulsion laser pour simplifier le modèle, diminuer le temps de calcul et mieux étudier l'influence de chaque paramètre. L'objectif est de présenter une modélisation d'un impact laser lors d'une séquence de chauffage et de refroidissement, et mettre en évidence l'influence des divers paramètres.

Parmi les paramètres du laser entrant en jeu dans les modifications induites en surface et dans les résultats du modèle, l'énergie, la taille du faisceau et la durée de l'impulsion appliquée sont des paramètres critiques. Les propriétés optiques du matériau, surtout le coefficient d'absorption, ont également une forte influence sur les résultats du modèle.

Les résultats montrés ci-après correspondent à une impulsion laser réalisée respectivement avec le laser IR puis avec l'UV. Les paramètres C_p , k , α et R proviennent des tableaux 4.1 et 4.3.

4.2.3.1 Une impulsion : laser IR

Echantillons recuits à 1350 °C

L'évolution de la température de surface en fonction du temps pour les fluences testées avec le laser IR est présentée dans la Figure 4.10. Les modèles avec les différentes fluences ont été évalués sur un temps de 4×10^{-5} s ce qui correspond à la période entre deux impulsions du laser IR. Nous avons vérifié que dans ce temps la diffusion radiale est négligeable ; nous avons calculé la longueur de diffusivité thermique pour ce temps donné et comparé avec le diamètre du faisceau

($l_{\tau} \ll d \Rightarrow 9,5 \times 10^3 \text{ nm} \ll 8 \times 10^4 \text{ nm}$), l'hypothèse est donc vérifiée. Les résultats obtenus ont permis d'étudier le refroidissement de matériau en fonction du temps.

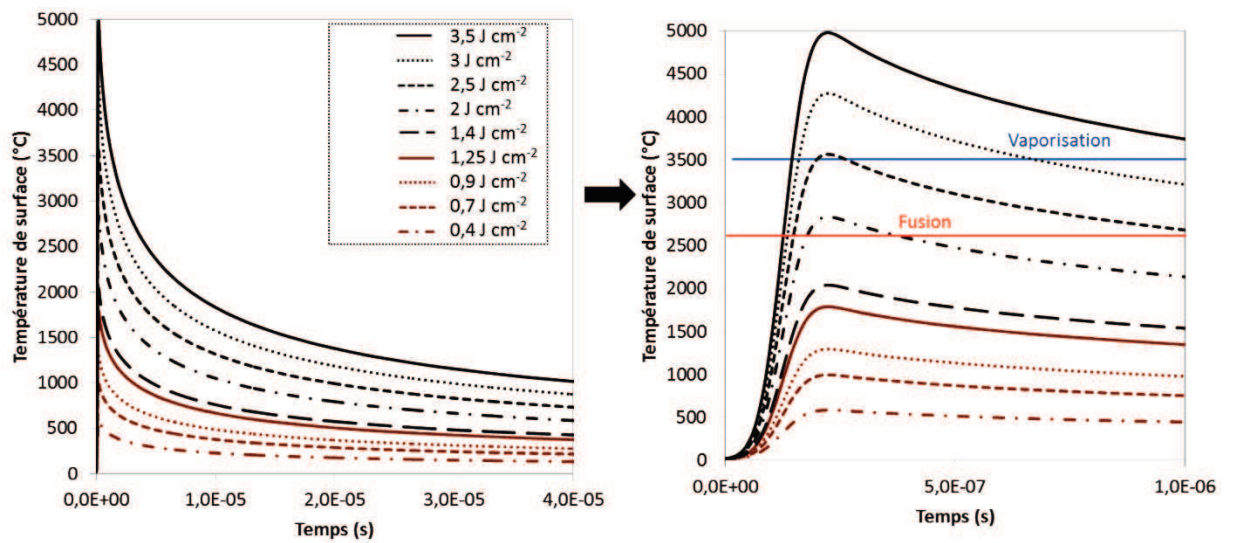


Figure 4.10. Température de surface en fonction du temps avec une impulsion du laser IR sur des pastilles recuites à 1350°C.

On constate que pour toutes les expériences, l'échantillon n'a pas le temps de refroidir entre deux tirs ce qui s'explique par la faible conductivité thermique de CGO [55]. Si on fait un deuxième tir, la température initiale de l'échantillon ne sera plus la température ambiante. Donc la température en surface pendant la deuxième impulsion est plus grande. Ce phénomène sera plus détaillé dans la partie traitant du modèle avec plusieurs impulsions laser.

La fluence minimale est 0,4 J.cm⁻² où l'on obtient une température maximale en surface de 589 °C. Lorsque la fluence augmente, la température de surface de l'échantillon augmente aussi. Les températures maximales en surface pour toutes les expériences réalisées sont reportées dans le tableau 4.5.

Tableau 4.5. Comparaisons des températures en surface maximales obtenues avec résolution par éléments finis, ou par calcul analytique, de CGO recuit à 1350°C et traité par le laser IR. Paramètres : une impulsion laser, modèle 1D.

Fluence (J.cm ⁻²)	Température en surface (°C) (éléments finis)	Température en surface (°C) (équation 4.9)
0,4	589	676
0,7	999	1183
0,9	1298	1521
1,3	1790	2113
1,4	2042	2414
2	2838	3381
2,5	3566	4226
3	4274	5071
3,5	4980	5916

Les résultats obtenus avec la résolution par éléments finis sont du même ordre de grandeur que les résultats obtenus avec la solution analytique de l'équation 4.9. Cependant, les températures obtenues avec la résolution analytique sont plus élevés, surtout aux fortes fluences. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que la résolution analytique ne prend pas en compte la possible diffusion qu'il peut y avoir dans la couche du matériau.

Comme observé dans la solution analytique, à partir d'une fluence proche de 2 J.cm⁻² la température commence à dépasser la température de fusion du CGO (2600°C) et au-delà de 2,5 J.cm⁻² on atteint des températures supérieures à la température de vaporisation (3500°C), ainsi il faut considérer les changements de phase.

A partir de 2 J.cm⁻², les résultats précédents ne sont pas corrects dû au fait que les énergies nécessaires pour les changements de phases, fusion puis vaporisation n'ont pas été prises en compte par le modèle. Nous travaillerons sur ce point dans la suite.

La Figure 4.11. révèle la température maximale en fonction de la profondeur obtenue à partir de la modélisation pour toutes les fluences expérimentées avec le laser

IR sur les échantillons recuits à 1350°C. Ces températures ont été atteintes pour un temps de $2,2 \times 10^{-7}$ s, déterminé à partir des résultats de la Figure 4.10.

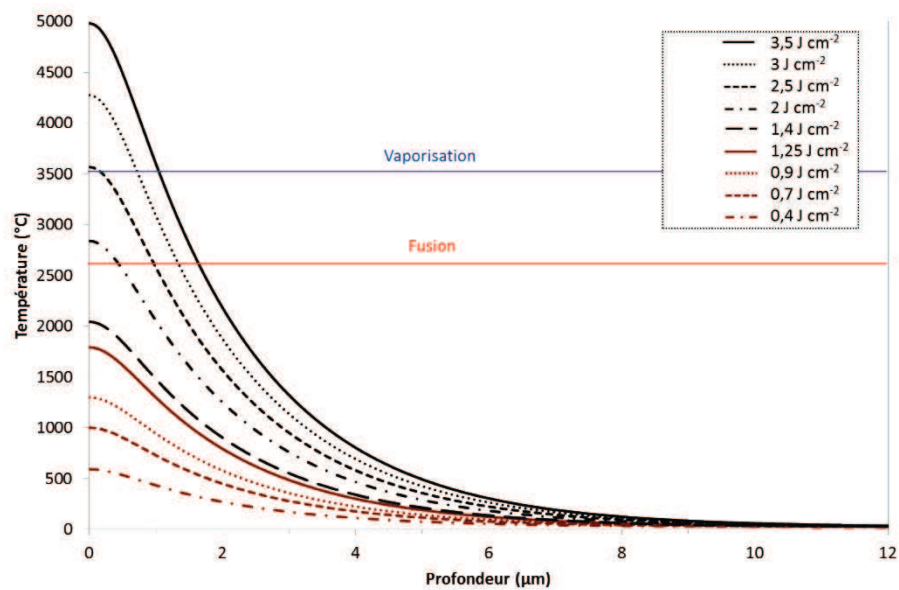


Figure 4.11. Profil de température à l'intérieur de CGO avec une impulsion du laser IR sur des pastilles recuites à 1350°C à $2,2 \times 10^{-7}$ s.

On peut observer sur ces résultats que même si on atteint la température de vaporisation sur le matériau avec certaines fluences laser et que probablement une partie de la couche a été vaporisée, la température issue de la diffusion de la chaleur à l'intérieur du matériau est assez élevée dans les premiers 2 µm de la couche, ce qui peut alors aussi induire des modifications. Les résultats obtenus avec la fluence de $3,5 \text{ J.cm}^{-2}$ mettent en évidence qu'une température plus élevée que la température de fusion est atteinte jusqu'à 2 µm de profondeur de la couche de CGO, résultat qui correspond à la profondeur d'absorption optique calculée (1967 nm). Les modifications observées sur la surface du matériau comme on l'observe sur la Figure 4.12 montrent effectivement que le CGO en surface semble avoir été fondu. Cependant, les modifications ne sont pas homogènes, ce qui est probablement dû à des inhomogénéités dans le faisceau laser ou dans le matériau ou à l'éventuelle vaporisation du matériau. En-dessous de $2,5 \text{ J.cm}^{-2}$, aucune modification en surface n'est visible, certainement dû au fait que l'énergie du laser n'est pas suffisante pour induire de changements dans le matériau avec une seule impulsion.

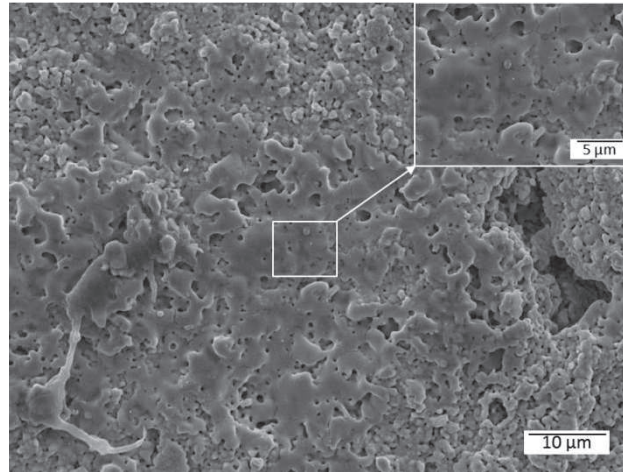


Figure 4.12. Microstructure en surface de CGO traitée avec une impulsion du laser IR avec $3,5 \text{ J.cm}^{-2}$.

Echantillons recuits à 1200°C

Après avoir étudié les phénomènes survenus sur les échantillons recuits à 1350°C, nous présentons maintenant les résultats obtenus avec ceux traités à 1200 °C. Le modèle est identique, seules les valeurs de C_p , k , R et α reportées dans les tableaux 4.1 et 4.3 sont différentes.

Comme on l'a évoqué dans le chapitre 3, nous avons réalisé moins d'expériences avec les demi-cellules recuites à 1200°C. Les températures obtenues, qu'on peut apprécier sur le tableau 4.6, sont beaucoup plus élevées que pour les mêmes fluences testées sur les pastilles recuites à 1350°C. Comme expliqué précédemment lors du calcul analytique, la principale raison expliquant cette différence est la valeur du coefficient d'absorption (α) environ 4 fois plus grande pour les échantillons recuits à 1200°C par rapport à ceux recuits à 1350 °C.

Tableau 4.6. Comparaison des températures maximales obtenues avec COMSOL ou par calcul analytique en surface de CGO recuit à 1200°C et traité par le laser IR.

Fluence (J.cm^{-2})	Température en surface (°C) (COMSOL)	Température en surface (°C) (équation 4.9)
2,5	10298	14968
3,5	24968	20956

Les températures obtenues avec COMSOL sont du même ordre de grandeur que celles obtenues avec la solution analytique (équation 4.9) mais plus faibles pour les mêmes raisons que celles exposées pour les échantillons recuits à 1350°C (diffusion négligée dans les modèles analytiques).

Un phénomène qui peut être observé sur la Figure 4.13. est que le refroidissement de l'échantillon est plus lent dans les pastilles de 1200 °C par rapport aux échantillons recuits à 1350°C. À 4×10^{-5} s pour les deux expériences testées, les températures restent supérieures à 1000°C. Si on réalise un deuxième tir, les températures seront encore plus élevées que dans le cas des échantillons recuits à 1350°C. Ce phénomène peut aussi être relié à la différence de conductivité thermique : la conductivité thermique est plus faible pour les pastilles recuites à 1200°C ($1,31 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) que pour les pastilles à 1350°C ($2,52 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Ceci implique une diffusivité thermique plus faible et un temps plus grand pour refroidir l'échantillon [55].

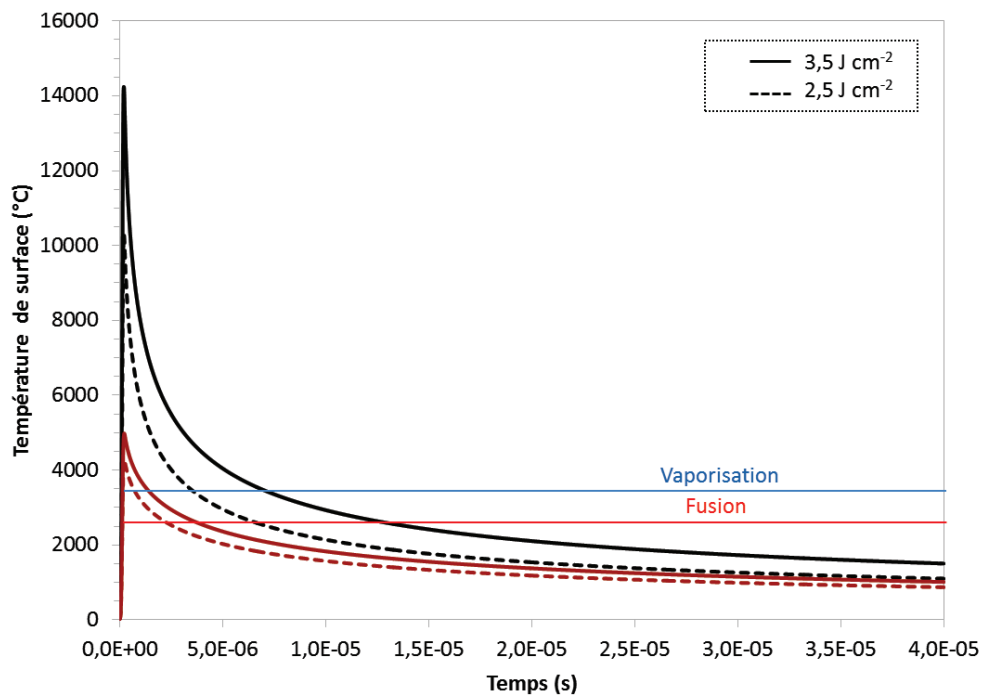


Figure 4.13. Profil de température de surface en fonction du temps avec une impulsion du laser IR sur des pastilles recuites à : 1200°C (lignes noires), 1350°C (lignes rouges).

Concernant le profil de température obtenu pour une température de surface maximale (Figure 4.14), on remarque une décroissance beaucoup plus prononcée que

dans les échantillons recuits à 1350°C. La diffusion axiale de la chaleur est donc limitée dans ce cas sur une plus faible profondeur, ce qui est en accord avec les différences de profondeur d'absorptions optiques calculées dans les 2 cas (recuits à 1200 et 1350°C) pour le laser IR (tableau 4.4)

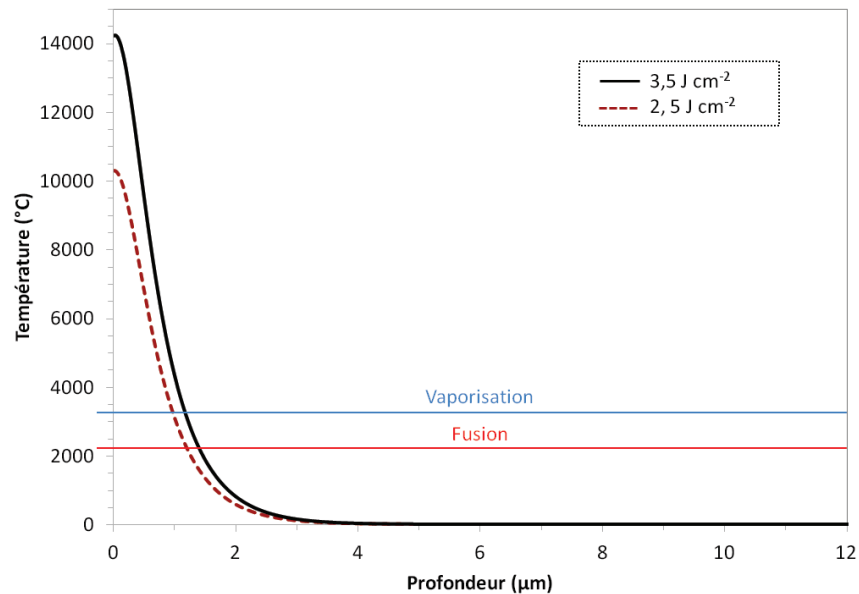


Figure 4.14. Profil de température à l'intérieur de CGO avec une impulsion du laser IR sur des pastilles recuites à 1200°C à $2,2 \times 10^{-7}$ s.

4.2.3.2 Une impulsion : laser UV

Echantillons recuits à 1350 °C

Les résultats avec le laser UV dévoilent des températures en surface plus élevées par rapport au laser IR (Figure 4.15). Pour des fluences faibles, autour de $0,2 \text{ J.cm}^{-2}$, on obtient une température maximale en surface de 3977°C, valeur qui dépasse la température de vaporisation. Lorsque l'on augmente la fluence laser, on obtient des températures très élevées. Par exemple, pour une fluence de $1,3 \text{ J.cm}^{-2}$ on atteint des valeurs proches de 22000°C en surface. Ces valeurs n'ont bien entendu, là encore, aucune réalité physique.

La principale différence avec le laser IR est la valeur du coefficient d'absorption. La valeur de α pour le laser UV est presque cent fois plus grand que celle pour le laser IR ($\alpha_{UV}^{1350} = 4 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$; $\alpha_{IR}^{1350} = 5,1 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$). Les différences sont très importantes et

montrent qu'un coefficient d'absorption plus grand induit des températures plus élevées. Les températures maximales en surface pour certaines expériences réalisées sont présentées dans le tableau 4.7.

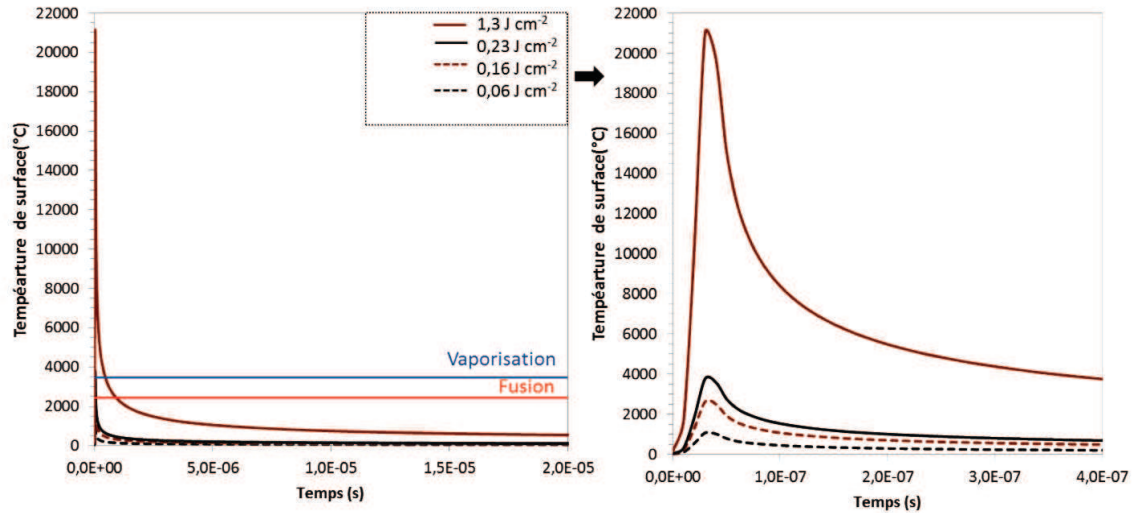


Figure 4.15. Température en fonction du temps du CGO avec une impulsion du laser UV des pastilles recuites à 1350°C.

La comparaison des températures obtenues via la résolution par éléments finis et avec la résolution analytique pour le cas 1 montre des valeurs très proches ce qui justifie l'approximation faite du régime de chauffage décrit par ce cas.

Tableau 4.7. Comparaison des températures maximales, obtenues avec COMSOL ou par calcul analytique en surface de CGO recuit à 1350°C et traité par le laser UV.

Fluence (J.cm ⁻²)	Température en surface (°C) (COMSOL)	Température en surface (équation 4.10)
0,06	1144	952
0,2	3977	3474
1,3	22060	19636

La Figure 4.16. représente le profil de température maximale au sein de CGO, atteinte au bout de $2,2 \times 10^{-8}$ s cette valeur étant déterminée à partir de la Figure 4.15. Un autre point que l'on peut remarquer sur les résultats du modèle est que l'énergie est absorbée sur une épaisseur très faible.

On observe une augmentation significative de la température jusqu'à 0,3 μm de profondeur, ce qui est cohérent avec la longueur de diffusivité thermique calculée pour ces expériences ($l_{\tau UV}^{1350} = 288 \text{ nm}$, tableau 4.3).

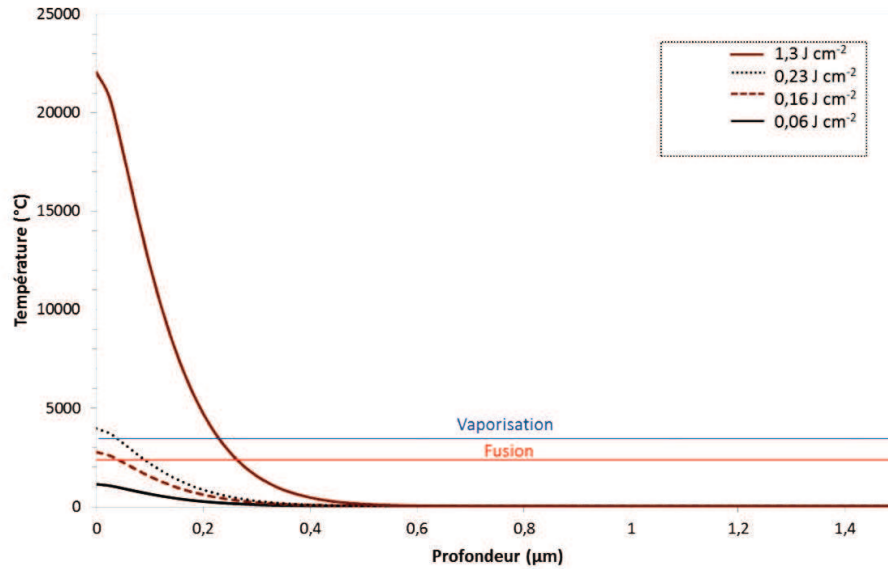


Figure 4.16. Profil de température à l'intérieur de CGO avec une impulsion du laser UV sur des pastilles recuites à 1350°C.

Echantillons recuits à 1200 °C

Les résultats obtenus sur les échantillons recuits à 1200°C avec le laser UV sont tout à fait similaires aux précédents avec recuit à 1350°C. Ceci s'explique par le fait que les coefficients d'absorption sont du même ordre de grandeur ($\alpha_{UV}^{1350} = 4 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, $\alpha_{UV}^{1200} = 1,6 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$). Seules les températures maximales obtenues dans ce cas à $3,6 \times 10^{-8} \text{ s}$ sont reportées dans le tableau 4.8. On observe également des hautes températures même à faibles fluences.

Tableau 4.8. Comparaison de températures maximales obtenues avec COMSOL ou par calcul analytique en surface de CGO recuit à 1200 °C et traité par le laser UV.

Fluence ($\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Température en surface (°C) (COMSOL)	Température en surface (°C) (équation 4.9)
0,2	4978	5026
1,3	24046	28406

4.2.4 Limitations du modèle

Le présent modèle développé avec la résolution par éléments finis et les considérations réalisées possèdent certaines limites qui peuvent alors conduire à des résultats incorrects :

1. Toutes les propriétés de CGO sont considérées comme constantes en fonction de la température. Comme nous l'avons dit dans la section 4.1.3., certains auteurs considèrent que les valeurs de C_p et k des oxydes de cérium dépendent de la température. Cette dépendance peut avoir une forte influence sur les résultats de la modélisation thermique, surtout aux hautes températures que l'on obtient pour la plupart des expériences.
2. Les valeurs de C_p et k sont issues des publications et ne sont pas mesurées directement sur le CGO utilisé. La porosité, le procédé de mise en forme et la qualité des poudres utilisées pour réaliser la couche de CGO peuvent faire varier les valeurs de ces propriétés. Par ailleurs, certaines propriétés ne correspondent pas à CGO mais à CeO_2 . Les mesures de ces propriétés seraient nécessaires.
3. Ce modèle thermique ne considère actuellement pas les changements de phases qui peuvent se produire aux températures atteintes. Ces changements de phases consomment une quantité de l'énergie déposée, donc les résultats obtenus au-delà de la température de fusion sont erronés. Par ailleurs, on ne sait pas ce qui se passe après l'évaporation : éjection des atomes ou condensation partielle ou totale lors du refroidissement ?
4. Même si les valeurs relatives de la profondeur d'absorption et de la longueur de diffusivité thermique nous ont conduit à choisir l'hypothèse d'un modèle 1D, il est tout de même possible d'avoir des « pertes » d'énergie volumique avec la diffusion latérale, ce qui va engendrer une température en surface plus faible.

5. La modélisation précédente est effectuée pour une impulsion unique.

Afin d'améliorer notre simulation, nous avons effectué deux implémentations à notre modèle : la prise en compte d'impulsions successives (§ 4.2.5) et du changement de phase (§ 4.2.6).

4.2.5 Modèle avec impulsions laser successives

Même si on a constaté dans la partie précédente qu'à certaines fluences du laser la température en surface est assez élevée pour induire des modifications de CGO, nous avons observé, dans le chapitre 3, qu'une seule impulsion laser n'est pas suffisante pour induire des modifications significatives et homogènes sur la surface de CGO. En conséquence, nous avons développé un modèle thermique impliquant plusieurs tirs successifs avec l'objectif de simuler les tests expérimentaux de façon plus réaliste.

La base du modèle, développée également sur COMSOL, est identique à celle présentée dans la partie précédente. Pour avoir plusieurs impulsions laser successives, la fonction gaussienne $q(t)$ définissant le profil temporel de l'impulsion doit se répéter périodiquement dans le temps. La période correspondante pour le laser IR est de 4×10^{-5} s et celle pour le laser UV est entre 0,1 et 1 s. La résolution de ce nouveau modèle entraîne des temps de calcul plus importants.

Nous avons vérifié si la diffusion radiale pouvait être négligée pendant un temps correspondant à plusieurs impulsions et si on pouvait donc encore utiliser un modèle 1D. Nous avons estimé les longueurs de diffusivité thermique $l_{\tau} = 2\sqrt{D\tau}$ pour les expériences avec des tirs successifs en remplaçant τ par la durée totale des impulsions. Le tableau 4.9 expose les longueurs de diffusivité thermique pour toutes les expériences réalisées, même si ces valeurs restent une grande approximation.

Tableau 4.9. Estimation des longueurs de diffusivité thermique pour les expériences réalisées avec des impulsions laser successives.

Laser	Fluence (J.cm ⁻²)	Nombre d'impulsions	Période impulsion laser (s)	l_t^{1350} (nm)	l_t^{1200} (nm)
UV	0,2	6000	1	-	$6,5 \times 10^6$
UV	1,3	10	0,1	-	$5,0 \times 10^7$
IR	2,5	5	4×10^{-5}	$2,1 \times 10^4$	$2,9 \times 10^4$
IR	3,5	10	4×10^{-5}	$3,0 \times 10^4$	$4,1 \times 10^4$

D'après les résultats exposés dans le tableau précédent, nous pouvons observer que pour les expériences réalisés avec le laser UV, les longueurs de diffusivité thermique sont supérieures à la taille de spot (4×10^6 nm) donc le modèle 1D n'est plus valide et un modèle 3D devrait être développé.

Dans le cas des expériences avec le laser IR, les valeurs continuent à être plus faibles que la taille de spot (8×10^4 nm) donc le modèle 1D peut être utilisé pour réaliser une première approximation.

Avec plusieurs tirs, il est probable que la diffusion de la chaleur atteigne des profondeurs plus importantes, comme nous avons pu constater avec les longueurs de diffusivité thermique exposées dans le tableau 4.9. Suivant cette idée, les modèles thermiques ont été réalisés avec une épaisseur plus importante (100 μ m au lieu de 20 μ m initialement) où nous avons considéré des propriétés constantes de CGO, même si cette épaisseur correspond à une partie de l'anode. La difficulté d'inclure les propriétés de l'anode est qu'il s'agit d'un cermet NiO/CGO.

Nous présentons dans cette partie uniquement les résultats obtenus avec certaines fluences du laser IR sur des pastilles recuites à 1350 °C.

La Figure 4.17 présente les résultats obtenus avec 5 et 10 impulsions laser avec une fluence de $0,9 \text{ J.cm}^{-2}$. Ces résultats mettent en évidence l'accumulation de la chaleur dans le matériau, entre chaque impulsion laser. Le CGO ne revient pas à la température

initiale, donc la température maximale en surface de la deuxième impulsion est plus élevée que celle de la première.

Les résultats du modèle sont cohérents avec les observations microscopiques de surface. Avec une seule impulsion laser, la température maximale est voisine de 1400°C (Figure 4.10), tandis qu'en effectuant 5 impulsions la température atteint 2025°C (Figure 4.17.a). Ces deux températures sont inférieures à la température de fusion et aucune modification en surface n'est observée (Figure 4.17.c). Cependant quand on réalise 10 impulsions, la température maximale déterminée par le modèle est de 2523°C (Figure 4.17.b), valeur très proche de la température de fusion et on commence effectivement à voir des modifications à la surface de CGO (Figure 4.17.d).

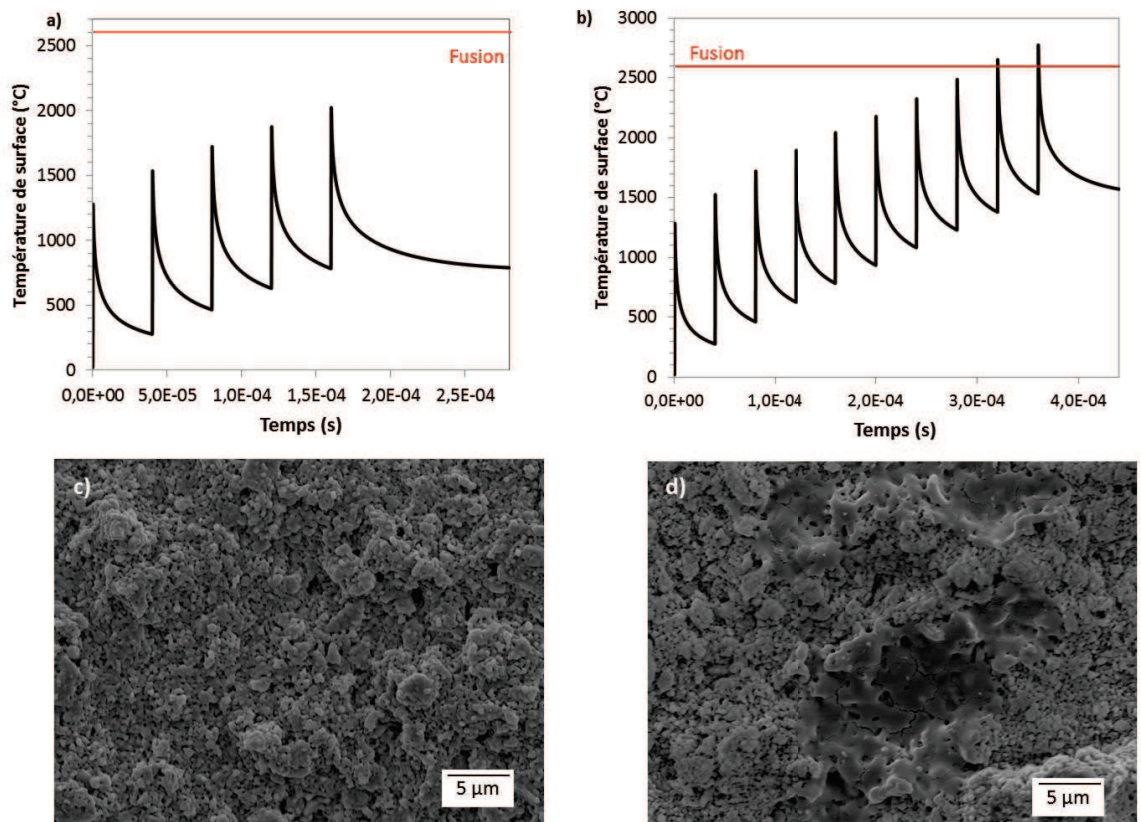


Figure 4.17. CGO traité par le laser IR à une fluence de $0,9 \text{ J.cm}^{-2}$: Résultats du modèle thermique avec a) 5 impulsions laser, b) 10 impulsions laser et Micrographie MEB en surface de CGO traité par c) 5 impulsions laser, d) 10 impulsions laser.

Cependant, lorsque l'on teste des fluences plus élevées où la température dépasse la température de fusion et même vaporisation, les résultats obtenus avec ce modèle ne sont plus valides parce que les changements de phase ne sont pas pris en compte.

La Figure 4.18 représente un autre exemple avec le laser IR à une fluence de 2 J.cm^{-2} . Avec une seule impulsion laser, la température maximale est un peu plus élevée que la température de fusion. Cependant, si on réalise 5 impulsions, la température peut atteindre 4500 °C , valeur qui dépasse la température de fusion et vaporisation du matériau. Dans ce cas, les changements de phase doivent être considérés sur le modèle thermique.

Pour ces essais, les modifications de surfaces reportées dans le chapitre 3, correspondaient à des surfaces densifiés mais fissurés (chapitre 3) et l'une des hypothèses avancée était que le CGO pouvait avoir fondu. En regardant ces résultats, cette hypothèse peut être confirmée.

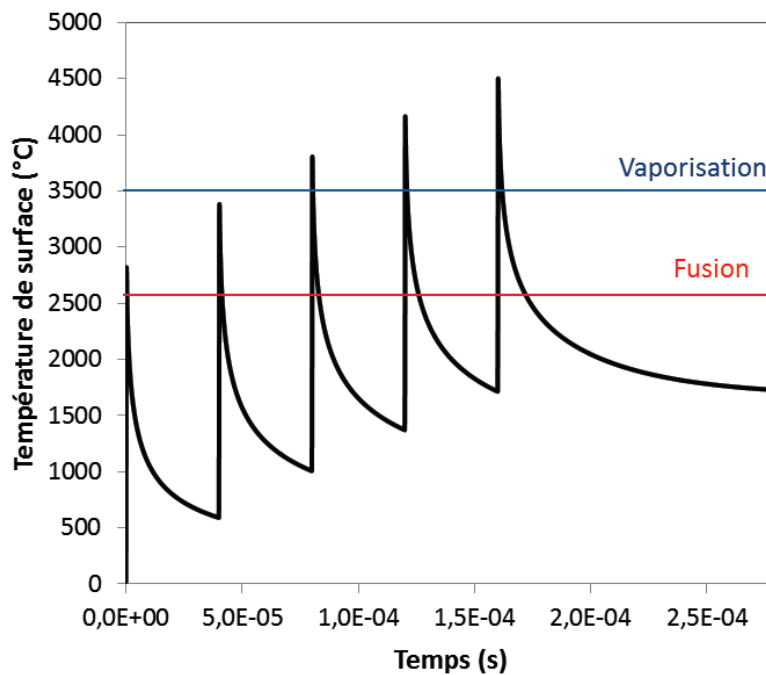


Figure 4.18. CGO traité par le laser IR avec une fluence de 2 J cm^{-2} et 5 impulsions laser : résultat du modèle thermique avec impulsions laser successives.

4.2.6 Modèle incluant les changements de phase du CGO

D'après les résultats obtenus, nous avons constaté que pour la plupart des fluences laser étudiées on atteint la température de fusion et dans certains cas la température de vaporisation. Il est donc important de considérer ces changements de phase dans le modèle pour obtenir des températures plus proches de la réalité.

Le changement de phase du CGO au cours de traitement laser peut être résumé en 5 étapes (Figure 4.19) :

- I. L'énergie apportée par le laser est suffisante pour chauffer le matériau solide jusqu'à sa température de fusion. La capacité calorifique en phase solide (C_{p_s}) est prise en compte.
- II. Le matériau commence à fondre, et si l'énergie apportée est supérieure à la chaleur latente de fusion (L_{SL}) la couche affectée est complètement fondue.
- III. Le matériau en phase liquide continue à monter en température jusqu'à arriver à la température de vaporisation. La capacité calorifique en phase liquide (C_{p_L}) est prise en compte.
- IV. Le matériau commence à s'évaporer, et si l'énergie apportée est supérieure à la chaleur latente de vaporisation (L_{LV}) la couche affectée est complètement évaporée.
- V. Le matériau est complètement sous la phase gazeuse.

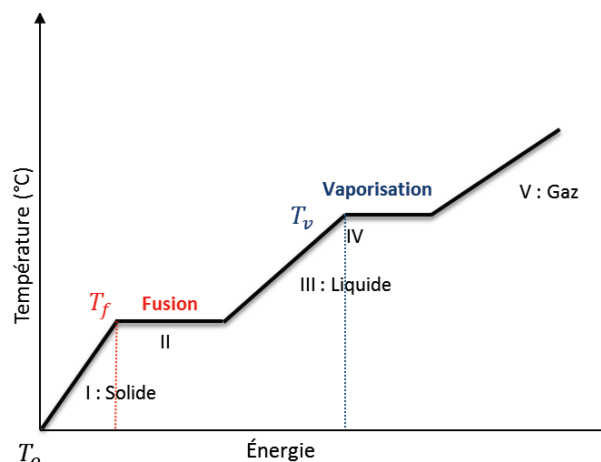


Figure 4.19. Etapes du changement de phase.

Comsol n'étant pas capable de façon native de prendre en compte les changements de phase, nous avons utilisé une méthode consistant en l'introduction d'une double discontinuité « artificielle » de la capacité calorifique du matériau simulant l'énergie de changement de phase respectivement pour la fusion et la vaporisation. Quelques auteurs ont déjà travaillé avec cette méthode [58,100,101].

On considère une capacité calorifique qui varie en fonction de la température comme l'illustre la Figure 4.19. Cette discontinuité est représentée par la Figure 4.20.

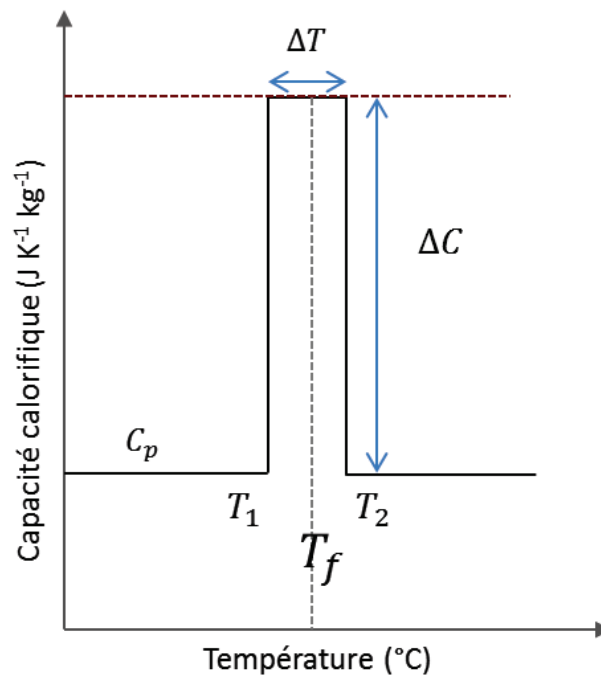


Figure 4.20. Discontinuité de la capacité calorifique pour prendre en compte les changements de phase dans le matériau. Ici, par soucis de simplification, on considère que les capacités calorifiques des 2 phases sont identiques

L'énergie (E) pour passer de T_1 à T_2 peut s'écrire, par définition de la chaleur massique (C) (équation 4.14).

$$E_{T_1 \rightarrow T_2} = \rho \int_{T_1}^{T_2} C(T) dT \quad \text{Equation 4.14}$$

Posons que T_f est la température de fusion, ΔT un écart arbitraire faible, alors $T_1 = T_f - \frac{\Delta T}{2}$, $T_2 = T_f + \frac{\Delta T}{2}$ et l'équation devient (équation 4.15)

$$E_{T-\Delta T/2 \rightarrow T+\Delta T/2} = \rho \int_{T_f-\Delta T/2}^{T_f+\Delta T/2} C(T) dT = \rho C \Delta T + \rho \Delta C \Delta T \quad \text{Equation 4.15}$$

Si ΔT est suffisamment petit, le deuxième terme d'énergie de l'équation 4.15 est la chaleur de changement de phase ρL_{SL} , on a donc :

$$\Delta C = \frac{L_{SL}}{\Delta T} \quad \text{Equation 4.16}$$

ΔT doit être idéalement petit pour éviter des problèmes de convergence. Nous avons pris arbitrairement 20°C.

Ensuite, la capacité calorifique du matériau prend la valeur correspondant au matériau en phase liquide : C_{pl} . Si la température continue à augmenter et on atteint la température de vaporisation (T_e), la chaleur latente de vaporisation est prise en compte. Pour le CGO elle est autour de $4,75 \times 10^6 \text{ J kg}^{-1}$ [94].

$$C_p = \begin{cases} C_{ps} & T < T_f - \Delta T/2 \\ C_{ps} + L_{SL}/\Delta T & T_f - \Delta T/2 < T < T_f + \Delta T/2 \\ C_{pl} & T_f + \Delta T/2 < T < T_e - \Delta T/2 \\ C_{pl} + L_{LV}/\Delta T & T_e - \Delta T/2 < T < T_e + \Delta T/2 \\ C_{pv} & T > T_e + \Delta T/2 \end{cases} \quad \text{Équation 4.16}$$

Pour la convergence de ce modèle et pouvoir observer les changements de phase dans le matériau, nous avons affiné le pas de temps de calcul dt à 0,1 ns (au lieu de 10 ns précédemment), ce qui a entraîné des temps de calcul plus importants, même en une dimension.

Les différents paramètres qui interviennent sur ces équations sont présentés dans le tableau 4.10. Les valeurs C_{ps} et L_{LV} sont issues de la littérature et correspondent au CGO. Cependant, les valeurs de C_{pl} et L_{SL} correspondent au CeO_2 puisque cet oxyde a été beaucoup plus étudié que le CGO.

Tableau 4.10. Propriétés thermiques de CGO ou CeO₂

Propriété	Valeur
Capacité calorifique phase liquide (C_{ps})	350 J kg ⁻¹ K ⁻¹ [81]
Capacité calorifique phase liquide (C_{pl})	697,3 J kg ⁻¹ K ⁻¹ [96]
Chaleur latente de fusion (L_{SL})	4 x 10 ⁵ J kg ⁻¹ [96]
Chaleur latente de vaporisation (L_{LV})	4,6 x 10 ⁶ J kg ⁻¹ [94]

On présente d’abord l’exemple avec le laser UV et une fluence de 0,2 J.cm⁻² sur un échantillon recuit à 1200 °C vu que c’est l’expérience qui a présenté le grossissement de grains sur la surface. Un premier résultat obtenu avec COMSOL a montré que sans considérer les changements de phase dans le matériau, la température maximale en surface est autour de 4900 °C, température qui dépasse la température de fusion et vaporisation.

Nous avons réalisé la même expérience en considérant les possibles changements de phase dans le matériau. Une partie de l’énergie laser sera utilisée par les changements de phase, donc on attend une température plus faible dans l’ensemble du matériau. De plus, la valeur de la capacité calorifique en phase liquide est près de deux fois plus grande que celle de la phase solide, ce qui influence beaucoup les résultats du modèle.

La Figure 4.21. présente les résultats obtenus avec et sans prise en compte de changements de phase. On observe que la température maximale est plus faible pour le modèle qui considère les changements de phase (3500 °C). Ce résultat démontre qu’il est très important de considérer les changements de phase dans le modèle thermique pour obtenir des résultats plus proches de la réalité.

Sur la courbe rouge, on distingue nettement les étapes où ont lieu les changements d’état. Autour de 2600 °C, température qui correspond à la température de fusion de CGO, on observe un court palier qui représente la fusion du matériau. Ensuite, comme l’énergie du laser est assez élevée, la température continue à augmenter jusqu’à 3500 °C, température de vaporisation, donc il est possible qu’une

partie du matériau s'évapore. A ce stade, il serait nécessaire de prendre en compte l'évaporation et l'expansion du matériau évaporé.

Suite à la fusion et vaporisation du matériau, est également visible l'étape de recristallisation du matériau. Le matériau refroidit progressivement après l'impulsion laser et quand la température est plus faible que la température de fusion, le matériau redevient solide. Ce changement se produit dans une très courte période de temps : La transformation liquide-solide dans ce cas à lieu en moins de 200 ns.

Le grossissement de grains observé avec ce traitement laser pourrait s'expliquer par le fait que chaque fois que la couche fondue est redevenue solide, la réorganisation cristallographique est différente en favorisant le grossissement de particules. Cependant, ces effets ont été observés avec 6000 impulsions lasers. Les capacités de calcul ne permettent pas de réaliser un modèle qui inclut le changement de phase pour plusieurs nombre de tirs, donc d'autres moyens doivent être trouvés pour modéliser les tests réalisés expérimentalement.

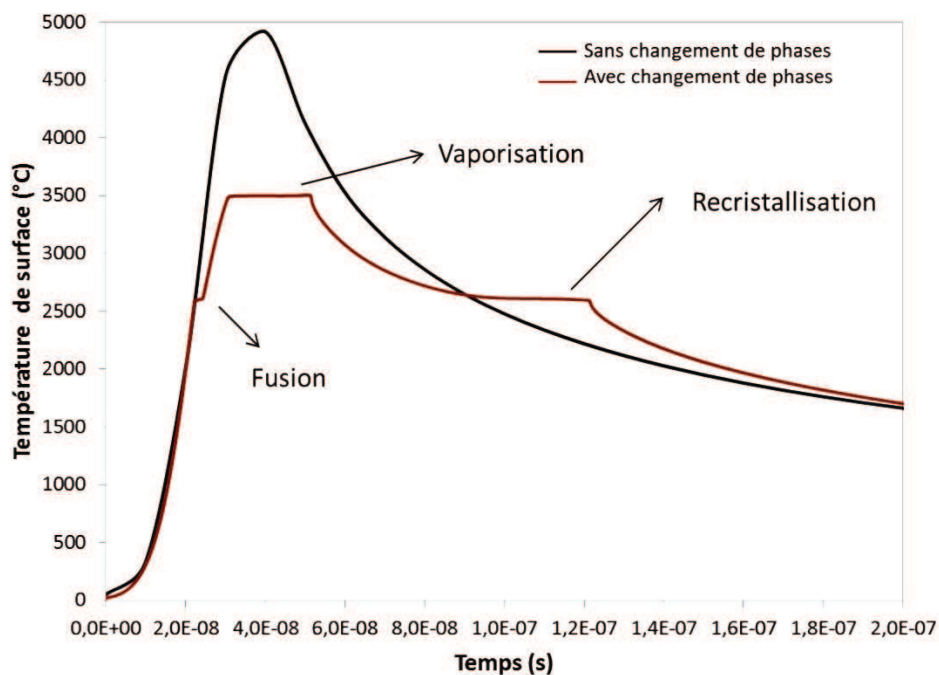


Figure 4.21. Résultats issus du modèle thermique sur un échantillon CGO recuit à 1200°C, traité par une impulsion du laser UV avec une fluence de $0,2 \text{ J.cm}^{-2}$. Courbe noire : sans changement de phase, courbe rouge : avec changement de phase.

D'autre part, lorsque l'on travaille avec des fluences plus élevées qui font que la surface de l'échantillon atteint la température de vaporisation, le modèle thermique développé n'est pas capable d'étudier ce qu'il se passe avec la partie de matériau qui a été vaporisée.

Dans le cas du laser IR, les changements de phase sont plus difficiles à observer car la durée d'impulsion laser est plus importante (100 ns contre 20 ns du laser UV). Par conséquent, le temps de résolution augmente également. Sur la Figure 4.22 on peut observer un exemple de modélisation réalisée avec le laser IR, pour une fluence de $3,5 \text{ J.cm}^{-2}$. On observe de manière notable l'étape de fusion. Cependant le temps de calcul pour arriver à la phase de recristallisation est beaucoup plus grand que celui obtenu avec le laser UV, et n'est toujours pas atteint à $1,4 \mu\text{s}$ après l'impulsion laser.

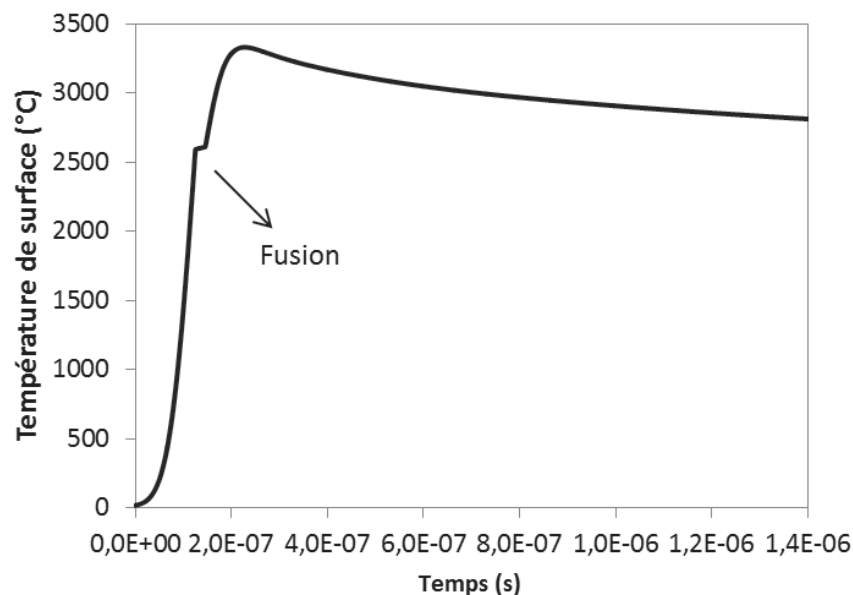


Figure 4.22. Résultats modèle thermique sur échantillon CGO 1350°C traité par une impulsion du laser IR avec une fluence de $3,5 \text{ J.cm}^{-2}$.

4.3 Conclusions

Dans cette étude nous avons mené une première approche d'un modèle thermique qui permet de simuler les traitements laser sur la surface de CGO. Cela nous a permis de mieux comprendre l'interaction laser-matière et d'évaluer l'influence de chaque paramètre sur les modifications induites par les lasers sur la surface de CGO. Nous avons constaté que la propriété la plus influente est le coefficient d'absorption qui

dépend directement de la longueur d'onde du laser et également de la température de recuit des échantillons.

Cependant, le modèle doit être complété dans des études postérieures pour arriver à simuler les essais réalisés expérimentalement dans ce projet et permettre une prédiction des paramètres expérimentaux optimaux. Il est nécessaire de développer un modèle qui prenne en compte les changements de phase et les multiples impulsions laser successives. Il est également important de considérer la dépendance en température de certaines propriétés comme la capacité calorifique et la conductivité thermique qui peuvent modifier largement les résultats.

Ce modèle, pourra également permettre de trouver un autre laser qui soit plus adapté pour induire les modifications en surface souhaitées. Cependant, les propriétés du matériau CGO doivent également être mesurées pour plus de précision. Une vérification expérimentale de la température en surface de l'échantillon au cours de l'impulsion laser serait également nécessaire pour pouvoir vraiment valider la modélisation.

Chapitre 5 : Application aux piles à combustible monochambres

Dans les chapitres précédents, différents traitements laser et leurs caractérisations correspondantes ont été réalisés. Un modèle thermique a également été développé pour mieux comprendre l'interaction laser matière et pour avoir une estimation de la température atteinte en surface pendant le traitement laser. Cependant, l'objectif final de ce projet est l'amélioration des performances d'une pile à combustible monochambre par la densification d'un électrolyte de CGO. Des caractérisations plus focalisées sur le comportement électrique et les performances des piles monochambre ont donc été réalisées dans ce chapitre.

Ce chapitre présente en première lieu un test de perméation, test réalisé pour déterminer l'aptitude du gaz à la diffusion à travers la couche de l'électrolyte avec des surfaces modifiées par les lasers. Les propriétés électriques de l'électrolyte ont ensuite été évaluées par spectroscopie d'impédance complexe. Finalement, la dernière partie est consacrée à l'étude de performances de piles à combustible monochambres. L'influence des modifications de la surface de l'électrolyte sur les performances sera discutée, ainsi que l'influence du rapport CH_4/O_2 (R_{mix}) et de la température de test. De plus, les résultats obtenus dans ce dernier chapitre seront mis en relation avec les caractérisations réalisées dans les chapitres précédents.

5.1 Performances de piles avec électrolyte recuit à 1350 °C

5.1.1 Perméation de gaz à travers la couche de CGO

Afin d'évaluer la diffusion des gaz à travers la surface modifiée de l'électrolyte, l'essai de perméation a été réalisé sur des échantillons sélectionnés dans le chapitre 3 (tableau 3.1). L'objectif est de mesurer, par chromatographie en phase gazeuse (cf. § 2.4.1), la quantité d'hélium qui passe à travers les couches modifiées par les différents traitements laser. L'hélium a été choisi pour réaliser les tests de perméation car sa taille

est similaire à celle de l'hydrogène. Le montage expérimental est décrit dans le chapitre 2.

A la sortie du chromatographe, les quantités d'hélium et d'azote ont été analysées. La Figure 5.1 montre le chromatogramme obtenu pour l'échantillon de référence recuit à 1350 °C sans traitement laser. Le pourcentage d'hélium qui traverse la couche de l'électrolyte est alors calculé à partir de l'aire sous la courbe. La synthèse des résultats obtenus est présentée dans le tableau 5.1.

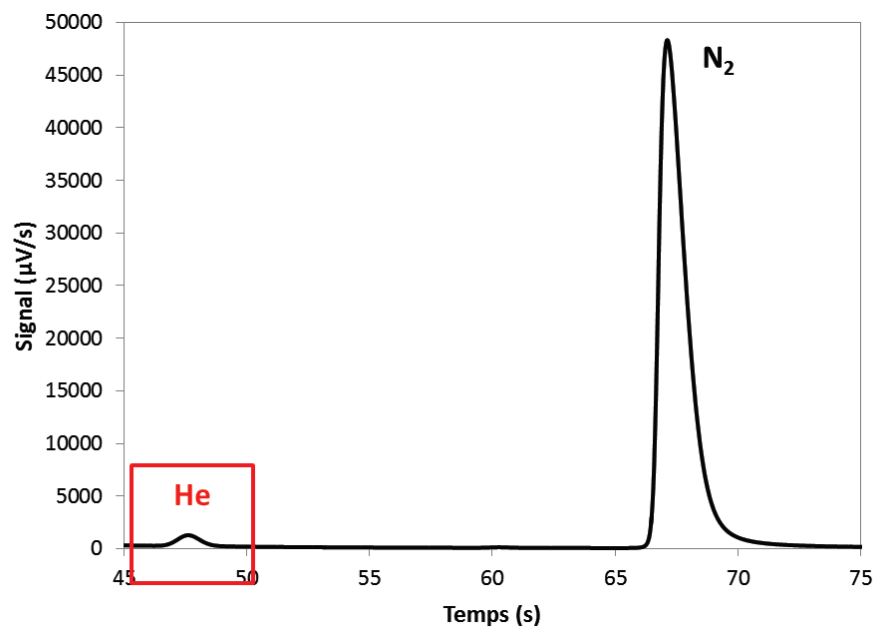
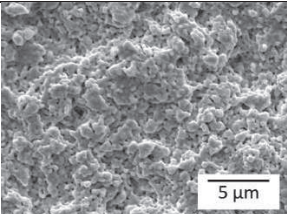
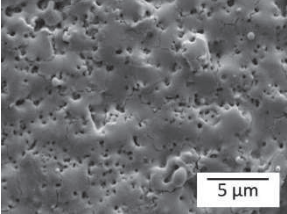
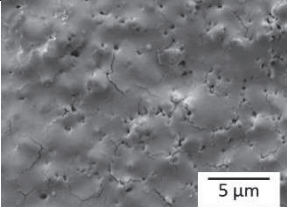


Figure 5.1. Chromatogramme He-N₂ obtenu à partir du test de perméation d'une demi-cellule recuite à 1350 °C.

D'après ces résultats exposés dans le tableau 5.1, les échantillons recuits à 1350°C et traités par le laser IR ne présentent pas une diminution de la porosité, mais, au contraire une augmentation significative par rapport à la référence.

Ces résultats indiquent que les fissures observés par MEB (cf. § Figure 3.12) et reportées dans le tableau 5.1 représentent une porosité plus importante que celle de la référence et elles laissent traverser une quantité plus importante d'hélium à travers la couche de l'électrolyte.

Tableau 5.1. Résultats des tests de perméation de l'électrolyte de demi-cellules recuites à 1350°C (pourcentage d'hélium ayant traversé la couche).

Echantillon	Laser	Fluence (J.cm ⁻²)	Nombre d'impulsions	Modification observée		% He
Ref 1350	-	-	-	-		0,24
5	IR	2,5	5	Densification + fissures		0,92
6	IR	3,5	10			0,83

Comme discuté dans le chapitre 4, la modélisation a permis de constater que pour toutes les expériences décrites dans le tableau 5.1, avec une seule impulsion laser, la température en surface atteint la température de fusion. Les hautes températures et la vitesse d'échauffement/refroidissement rapides ont induit la formation de fissures sur les échantillons. Les températures en surface qui dépassent les températures de fusion provoquent des différences de dilatation thermique entre la surface traitée et le support non chauffé comme expliqué dans le chapitre 3. Ces différences de dilatation sont proportionnelles aux vitesses d'échauffement/refroidissement, donc un taux de chauffage/refroidissement plus lent pourrait permettre la relaxation de contraintes produites et diminuer le nombre de fissures et ainsi diminuer la perméation des électrolytes [102,103].

5.1.2 Conductivité de l'électrolyte

Un paramètre clé pour les performances des piles SOFC est leur résistance électrique, en particulier celle de l'électrolyte. L'analyse du comportement électrique de

la couche d'électrolyte peut permettre d'évaluer les modifications induites par le laser. Ceci a été évalué par des mesures de conductivité électrique par spectroscopie d'impédance complexe (EIS : Electrochemical Impedance Spectroscopy). Le procédé expérimental a été décrit dans la section 2.4.2.

Les mesures ont été réalisées entre 800°C et 400°C et les diagrammes de Nyquist nous ont permis d'observer les différents comportements électriques de chaque échantillon. La Figure 5.2 montre le diagramme obtenu à 470°C pour l'échantillon de référence et les échantillons traités par le laser IR.

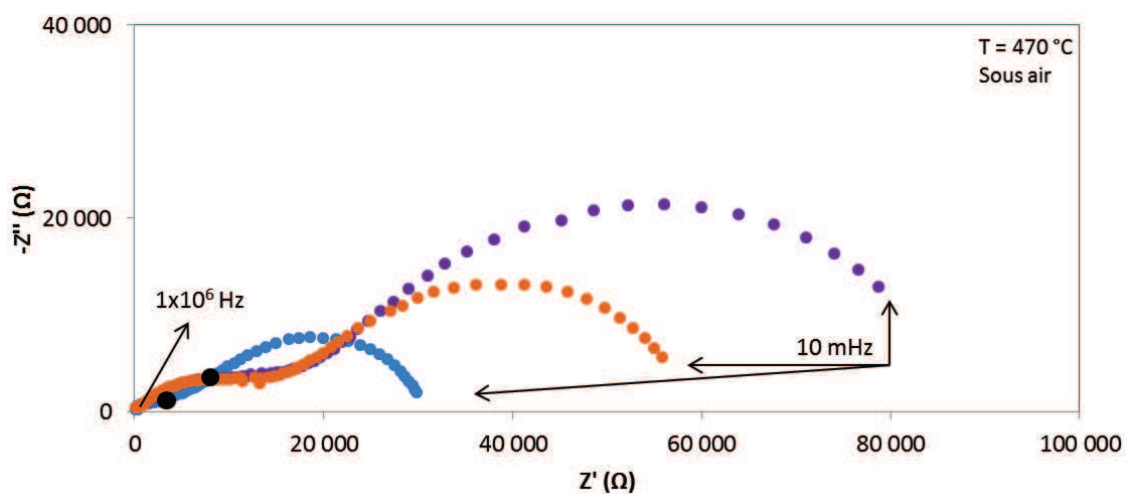


Figure 5.2. Diagrammes de Nyquist des échantillons recuits à 1350°C testés à 470°C : ● Référence sans traitement laser, Laser IR ; ● 2,5 J.cm⁻² et 5 tirs ; ● 3,5 J.cm⁻² et 10 tirs. Les points noirs ● indiquent la fréquence à 500 Hz.

Deux contributions apparaissent sur ces diagrammes. Le premier demi-cercle, qui est la réponse à haute fréquence entre 1MHz et 500 Hz (points noirs sur les diagrammes), correspond à la contribution de l'électrolyte et les résultats à faibles fréquences correspond aux contributions des électrodes [2]. Nous n'avons pas réussi à déconvoluer les courbes en deux demi-cercles. Ainsi, nous avons choisi une fréquence fixe (500 Hz) pour comparer la valeur de résistance de l'électrolyte, 500 Hz étant la valeur correspondante à la contribution de la résistance d'un électrolyte de CGO d'après la littérature [2].

Globalement, les diagrammes de Nyquist révèlent que la résistance totale électrolyte + électrodes est plus importante pour les échantillons traités par le laser.

A haute fréquence, les échantillons traités par le laser IR ont un comportement similaire entre eux mais différent de la référence. Par exemple si on observe les points noirs représentés dans la Figure 5.2 (à 500 Hz), on observe que la résistance des électrolytes traités par le laser est supérieure par rapport à la référence. Dans la suite, la résistance de l'électrolyte est évaluée pour une fréquence de 500 Hz (tableau 5.2).

Tableau 5.2. Résistivité, conductivité et énergie d'activation de demi – piles recuites à 1350°C testées à 470°C.

Echantillon	Laser	Fluence (J.cm ⁻²)	Nombre d'impulsions	Modification observée	Résistance à 500 Hz(Ω)	Conductivité ionique (S.cm ⁻¹)	E _a (eV)
Ref 1	-	-	-	-	2901	5,9 x 10 ⁻³	0,71
5	IR	2,5	5	Densification + fissures	7266	2,3 x 10 ⁻³	0,74
6	IR	3,5	10		7815	2,2 x 10 ⁻³	0,73

A partir de ces résistances, les conductivités ioniques (σ) ont également été calculées. Les mesures d'impédance ayant été réalisées en configuration d'électrodes coplanaires nous devons considérer un facteur de forme f . La conductivité ionique peut alors être calculée par l'équation 5.1.

$$\sigma = \frac{1}{R \times f} \quad \text{Equation 5.1}$$

Où R est la résistance de l'électrolyte (en Ω) et f est le facteur de forme (en cm). Ce facteur de forme a été calculé à partir de l'équation 5.1 en utilisant un échantillon dont la conductivité était connue par ailleurs (D. Rembelski [2], $\sigma = 0,022 \text{ S.cm}^{-1}$ à 500 Hz et 600°C) pour un électrolyte CGO recuit à 1350°C. La résistance de cet échantillon a été mesurée dans la même configuration coplanaire que pour nos cellules. La valeur R de 775 Ω (à 600°C et 500 Hz) mesurée conduit à un facteur de forme de 0,0585 cm.

L'électrolyte de référence présente la conductivité plus élevée autour de $5,9 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle présentée par Steele et al. [21] pour un électrolyte de CGO testé à 500 °C ($9,5 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$).

D'autre part, les échantillons traités par le laser présentent une conductivité légèrement plus faible. Ces résultats peuvent être expliqués par la concentration de gadolinium après les traitements laser. Les résultats obtenus par XPS ont montré que le rapport Gd/Ce était supérieur pour les échantillons traités par le laser IR. Steele *et al.* [21] expliquent que des électrolytes de CGO avec 10% de gadolinium donnent des meilleures valeurs de conductivité par rapport à un électrolyte CGO avec 20 % de gadolinium. Le traitement laser a pu générer une ségrégation des éléments chimiques en donnant une quantité plus élevée de gadolinium sur la surface et ainsi diminuer les valeurs de conductivité. On peut conclure que dans le cas des échantillons recuits à 1350 °C, les traitements laser détériorent le comportement électrique de l'électrolyte.

Nous avons aussi calculé l'énergie d'activation relative à la conductivité de l'électrolyte. La figure 5.3 représente les valeurs expérimentales de la conductivité de chaque échantillon à différentes températures de tests (entre 770°C et 370°C) et à une fréquence de 500 Hz. L'énergie d'activation est obtenue à partir de la loi d'Arrhenius (équation 5.2).

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad \text{Equation 5.2}$$

σ est la conductivité, σ_0 est un facteur pré-exponentiel, T la température, k la constante de Boltzman ($8,617 \times 10^{-5} \text{ Ev.K}^{-1}$) et E_a l'énergie d'activation. Les valeurs de l'énergie d'activation sont reportées dans le tableau 5.2.

L'échantillon de référence présente une énergie d'activation de 0,71 eV. Dans la littérature, différentes valeurs de l'énergie d'activation de CGO sont reportées. Steele *et al.* [21] reportent 0,64 eV pour des températures de test supérieures à 400°C et Maca *et al.* [104] entre 0,84 et 0,96 eV pour des échantillons de CGO avec 10 % de gadolinium. D'autre part, Torrens *et al.* [105] ont reporté des valeurs entre 0,82 et 1,03 eV et Ivanov *et al.* [106] entre 0,82 et 1,03 eV pour des échantillons avec 20% de gadolinium.

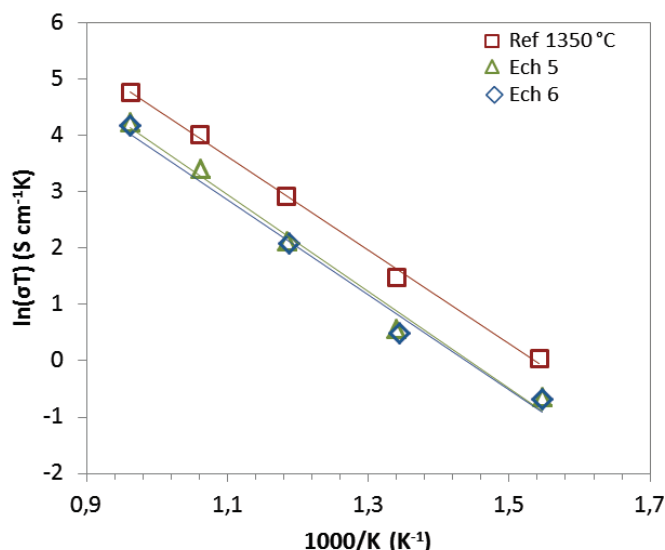


Figure 5.3. Conductivité des électrolytes recuits à 1350°C (Coordonnées d'Arrhenius).

Les échantillons traités par le laser IR ont montré une énergie d'activation un peu plus élevée. Certains auteurs comme Maca et al [104], Ivanov et al [106]. et Torrens et al [105] ont observé une corrélation entre la densité des électrolytes CGO et leur énergie d'activation. Ils ont observé qu'elle est plus élevée pour des échantillons qui présentent une densité plus faible.

Les résultats concernant les propriétés électriques de l'électrolyte sont cohérents avec ceux de perméation. Les échantillons traités par le laser sont densifiés mais fissurés en surface. Ceci entraîne une plus grande perméation à l'hélium, mais aussi une conductivité électrique plus faible avec une énergie d'activation augmentée.

5.1.3 Performances des piles en configuration monochambre

La caractérisation des performances des piles à combustible monochambre a été réalisée pour des échantillons traités avec les mêmes combinaisons fluence/nombre de tirs utilisés que dans les deux parties précédentes. Après le traitement laser sur l'électrolyte, les piles monochambre ont été complétées avec le dépôt de la cathode et le collecteur de courant selon le protocole décrit dans les parties 2.1.4 et 2.1.5. Les piles ont été testées après réduction de l'anode pour les températures de four de 600°C, 500°C, 450°C et 400°C avec les valeurs de $R_{\text{mix}} = \text{CH}_4 / \text{O}_2 = 2, 1 \text{ et } 0,67$. A 600 et 400°C les

échantillons ne donnent pas des résultats significatifs, les OCV sont très faibles. Les meilleurs résultats sont obtenus à 500°C (Figure 5.4) et 450°C (Figure 5.5).

a) Test à 500°C

A 500°C, les meilleures performances sont relevées avec le plus faible R_{mix} (0,67). Ceci peut s'expliquer par le fait qu'un R_{mix} plus faible contient moins de méthane et par conséquent la production d'hydrogène est plus faible par rapport à un R_{mix} plus élevé et donc la quantité d'hydrogène diffusant au travers de l'électrolyte est moins importante[2,8].

La valeur de l'OCV plus élevée est obtenue avec l'échantillon sans traitement laser, autour de 0,64 eV (Figure 5.4.a). En ce qui concerne les échantillons traités par le laser IR, seule la pile traitée avec une fluence de 3,5 J.cm⁻² et 10 tirs présente un OCV autour de 0,55 eV (Figure 5.4.b).

Concernant les mesures sous courant, les meilleures performances sont aussi obtenues avec la pile sans traitement laser. Avec un $R_{mix} = 0,67$ une densité de puissance de 27,5 mW.cm⁻² est mesurée.

L'échantillon traité avec une fluence de 3,5 J.cm⁻² et 10 tirs donne une densité de puissance de seulement 2,9 mW.cm⁻² à un $R_{mix} = 0,67$.

Dans ce cas, le traitement laser n'améliore pas l'OCV de la pile ni les performances et cela peut s'expliquer par le fait que la perméation des couches modifiées par le laser est supérieure à celle de l'échantillon de référence et que la conductivité électrique de l'électrolyte est plus faible comme vu précédemment.

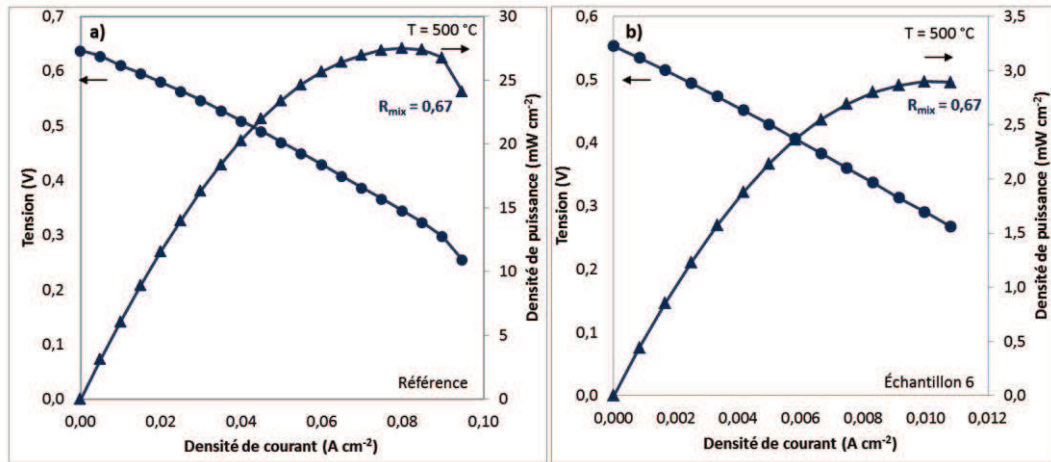


Figure 5.4. Courbes de polarisation et densité de puissance d'une pile : a) de référence recuite à 1350°C testée sous un mélange $R_{\text{mix}} = 0,67$ à 500°C, b) traitée avec le laser IR avec $3,5 \text{ J.cm}^{-2}$ et 10 tirs sous un mélange $R_{\text{mix}} = 0,67$.

b) Test à 450°C

En diminuant la température à 450°C, les résultats sont plus complexes. En ce qui concerne la pile de référence (Figure 5.5.a), les meilleures performances en termes de densité de puissance sont obtenues pour un R_{mix} de 1. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'à plus basse température, les risques de réoxydation de l'anode sont plus grands. A faible R_{mix} , la formation d'oxyde de nickel peut faire chuter la conductivité de l'anode comme cela a été confirmé dans la thèse de G. Gadacz [7]. La valeur optimale de R_{mix} dépend effectivement de la température.

Pour l'échantillon traité avec le laser IR ($F = 2,5 \text{ J.cm}^{-2}$, 5 tirs), des résultats intéressants sont obtenus à savoir une densité de puissance de l'ordre de 27 mW.cm^{-2} avec un R_{mix} de 0,67 et un OCV de 0,56 V (Figure 5.5.b). Les performances pour cette cellule traitée par le laser sont donc améliorées par le passage de 500 à 450°C. De plus, elles sont finalement voisines de celle obtenue avec l'échantillon de référence à 500°C.

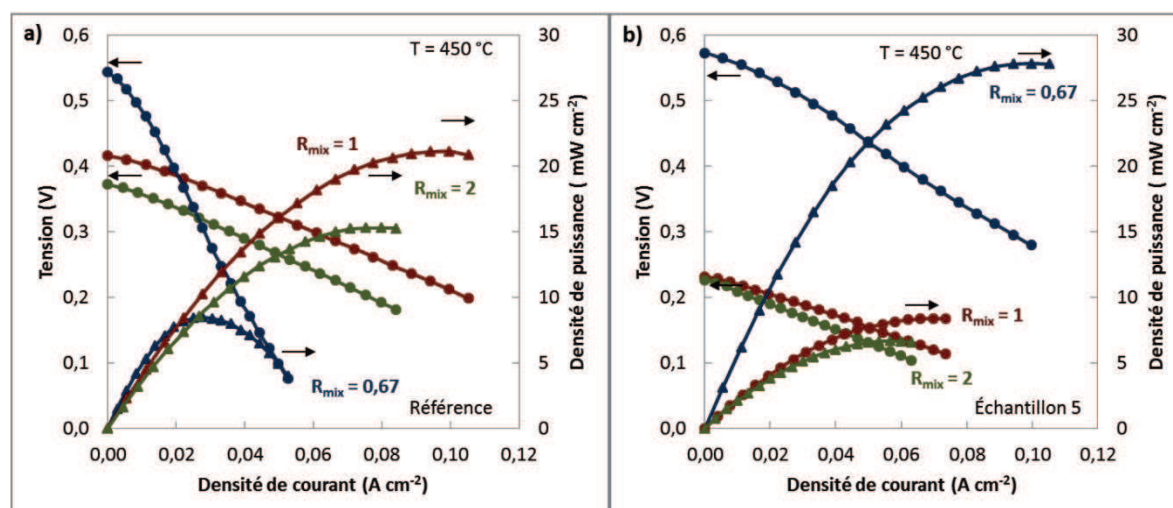


Figure 5.5. Courbes de polarisation et densité de puissance des piles testées sous un mélange $R_{mix} = 2$, $R_{mix} = 1$ et $R_{mix} = 0,67$ à 450°C : a) référence sans traitement laser, b) traitée avec le laser IR avec 2,5 J.cm⁻² et 5 tirs (surface densifiée mais fissurée).

5.1.4 Conclusions

Dans le cas des piles recuites à 1350°C, le traitement laser a induit des fissures observées en surface. Les conséquences sont une perméation plus importante vis-à-vis de l'hydrogène et une conductivité de l'électrolyte plus faible.

En ce qui concerne les performances obtenues sur les piles, les résultats sont complexes à interpréter, et globalement, on peut conclure que le traitement laser sur ces échantillons recuits à 1350°C n'a pas permis de les améliorer.

En effet, l'effet du traitement laser revient à avoir un échantillon avec une microstructure différente, notamment la porosité, les fissures, voire la composition locale de l'électrolyte (résultats XPS). Etant donné que tous ces paramètres matériaux s'ajoutent aux paramètres expérimentaux (T, R_{mix}), le point de fonctionnement optimal des piles monochambre est délicat à cerner.

5.2 Performances de piles avec un électrolyte recuit à 1200°C

5.2.1 Perméation de gaz à travers la couche de CGO

Les performances de piles recuites à 1200°C ont été étudiées de façon similaire aux piles avec un électrolyte recuit à 1350°C. Le tableau 5.3 montre les résultats obtenus

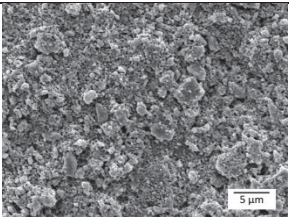
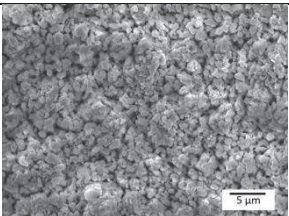
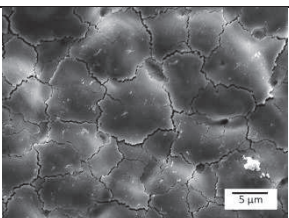
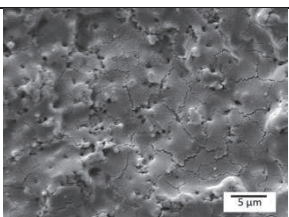
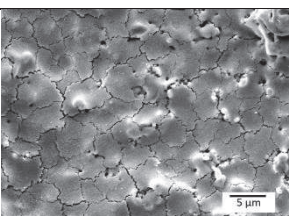
pour le test de perméation. Comme premier résultat, nous pouvons observer que le pourcentage d'hélium qui a traversé la couche de l'électrolyte de référence recuit à 1200°C est quasiment 5 fois plus important que la référence recuit à 1350°C (1,10 et 0,24 respectivement), ce qui était attendu par rapport à la porosité observée sur micrographies présentés dans le chapitre 3. Nous discuterons les résultats obtenus par le laser IR et le laser UV séparément.

5.2.1.1 Echantillons traitées par le laser IR

D'après les résultats exposés dans le tableau 5.3, nous observons une diminution très légère par rapport à la référence, contrairement aux résultats obtenus avec le recuit à 1350°C. En effet, la référence à 1200°C est initialement relativement poreuse, donc l'effet du traitement laser IR qui a créé des fissures est moindre en terme d'effet sur la perméation.

En conclusion sur les effets du laser IR concernant la perméation, en partant d'un échantillon plus dense (Référence 1350°C), la création de fissures entraîne une augmentation effective de la diffusion d'hélium, mais cet effet n'est pas décelable sur des échantillons plus poreux (Référence 1200°C).

Tableau 5.3. Pourcentage d'hélium ayant traversé la couche de l'électrolyte de demi-cellules recuites à 1200°C.

Echantillon	Laser	Fluence (J.cm ⁻²)	Nombre d'impulsions	Modification observée		% He
Ref 1	-	-	-	-		1,10
1	UV	0,2	6000	Grossissement de grains		0,65
2	UV	1,3	10	Densification + fissures		0,76
3	IR	2,5	5			1,07
4	IR	3,5	10			1,08

5.2.1.2 Echantillons traitées par le laser UV

Concernant le laser UV, la diminution de la perméation est significative, notamment sur l'échantillon qui a présenté le grossissement de grain (échantillon 1). Le traitement laser a permis de diminuer dans ce cas la perméation de 41% de la couche traitée (passage de 1,10 à 0,65 % d'hélium). Cette diminution est le résultat de la diminution de la porosité intergranulaire consécutive à l'initiation du procédé de

grossissement de grains en surface du matériau, qui a été mis en évidence dans le chapitre 3 (DRX).

En effet, le grossissement de grains peut s'expliquer soit :

- par une possible réorganisation cristallographique issue de la fusion et ensuite la recristallisation lors du refroidissement chaque fois que la surface est soumise à haute températures. Comme on a pu observer sur les résultats de la modélisation, l'échantillon qui a présenté le grossissement de grains a été aussi soumis à des hautes températures, atteignant la température de vaporisation (3500 °C) avec un seul tir.
- Ou par une accumulation de la chaleur ; même si la température revient quasiment à la température ambiante entre chaque tir, une accumulation d'une température « moyenne » dans la couche pendant une durée de temps plus élevée (10 minutes par spot dans le cas où on a réalisé 6000 impulsions laser) n'est pas négligeable. Cette accumulation de la température pendant une période de temps plus élevée peut permettre d'initier le procédé de frittage et le grossissement de grains.

Une diminution de la diffusion de gaz a aussi été observée avec la surface densifiée mais fissurée obtenue avec le laser UV, d'environ 31 % (échantillon 2). Même si les fissures empêchent la complète fonctionnalité de la barrière de diffusion qu'on souhaite créer sur la couche de l'électrolyte, l'effet de la densification est prépondérant. En conclusion, nous pouvons alors dire que le traitement au laser UV permet de réduire la diffusion de l'hélium à travers l'électrolyte CGO dans le deux cas observés, grossissement de grains (échantillon 1) et densification plus fissures (échantillon 2).

5.2.2 Conductivité de l'électrolyte

Les différents traitements laser ont aussi généré des changements dans le comportement électrique des échantillons recuits à 1200°C. Les diagrammes de Nyquist sont présentés dans la Figure 5.6.

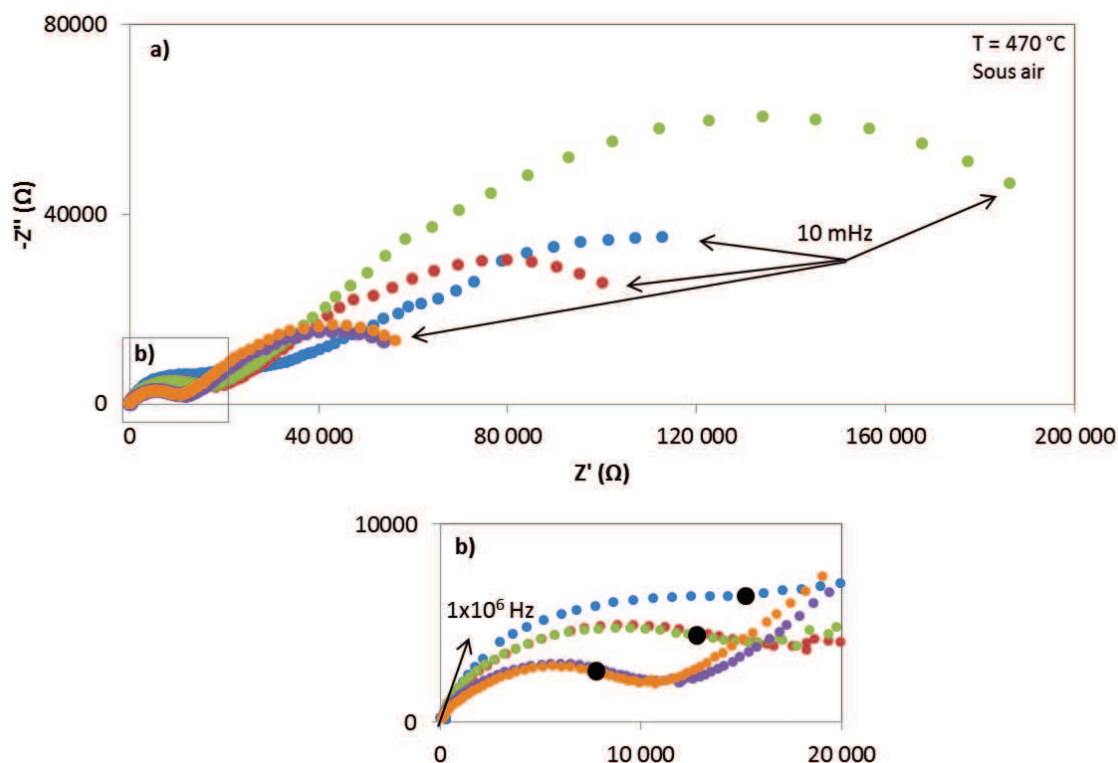


Figure 5.6. Diagrammes de Nyquist des échantillons recuits à 1200°C testés à 470°C : ● Réf. Sans traitement laser ; Laser UV ● 0,2 J.cm⁻² et 6000 tirs ; ● Laser UV 1,3 J.cm⁻² et 10 tirs ; Laser IR ● 2,5 J.cm⁻² et 5 tirs ; ● Laser IR 3,5 J.cm⁻² et 10 tirs. b) zoom haute fréquence. Les points noirs ● indiquent la fréquence à 500 Hz.

Les échantillons traités par le laser IR (courbes orange et violette), montrent un comportement similaire entre eux. A 500 Hz, il peut s’apprécier dans la Figure 5.6.b que la résistance de ces électrolytes est plus faible que celle de l’électrolyte de référence représenté par la courbe bleue, mais aussi que celle des électrolytes traités par le laser UV (courbe verte et rouge). Les valeurs sont présentées dans le tableau 5.4.

A faibles fréquences, le comportement des échantillons traités par le laser IR sont similaires. Au contraire, celui des échantillons traités par le laser UV est différent. Ce résultat est cohérent car le premier électrolyte traité avec une fluence de 0,2 J.cm⁻² et 6000 impulsions présente le grossissement de grains et le deuxième, traité avec une fluence de 1,3 J.cm⁻² et 10 impulsions, une surface densifiée et fissurée, ce qui peut modifier le comportement à l’interface électrolyte-électrodes.

Tableau 5.4. Résistivité, conductivité et énergie d'activation de demi – piles recuits à 1200°C testés à 470°C.

Echantillon	Laser	Fluence (J.cm ⁻²)	Nombre d'impulsions	Modification observée	Résistance (Ω)	Conductivité ionique (S.cm ⁻¹)	E _a (eV)
Ref 1	-	-	-	-	14353	1,2 x 10 ⁻³	0,92
1	UV	0,2	6000	Grossissement de grains	12381	1,4 x 10 ⁻³	0,92
2	UV	1,3	10	Densification + fissures	11951	1,4 x 10 ⁻³	0,91
3	IR	2,5	5		7411	2,3 x 10 ⁻³	0,81
4	IR	3,5	10		8531	2,1 x 10 ⁻³	0,84

D'après les valeurs de résistances obtenues pour l'électrolyte (à 500 Hz), la conductivité a été calculée. Les résultats sont présentés également dans le tableau 5.4. On peut observer que même si la conductivité des échantillons traités par laser a augmenté par rapport à la référence, la conductivité ionique est inférieure à la valeur rapportée dans la littérature (9,5 x 10⁻³ S.cm⁻¹ à 500°C [21]).

De manière générale, les traitements au laser permettent une augmentation de la conductivité de la couche d'électrolyte par rapport à la référence. Cependant, ces valeurs de conductivité sont plus faibles que celles des échantillons recuits à 1350°C.

L'énergie d'activation a été également calculée pour les échantillons recuits à 1200°C (Figure 5.7). Les différences entre les échantillons sont appréciables en regardant les énergies d'activation calculées et présentées dans le tableau 5.4. Dans les cas des échantillons recuits à 1200°C, les valeurs de l'énergie d'activation des électrolytes traités par le laser UV sont similaires à celle de l'échantillon de référence.

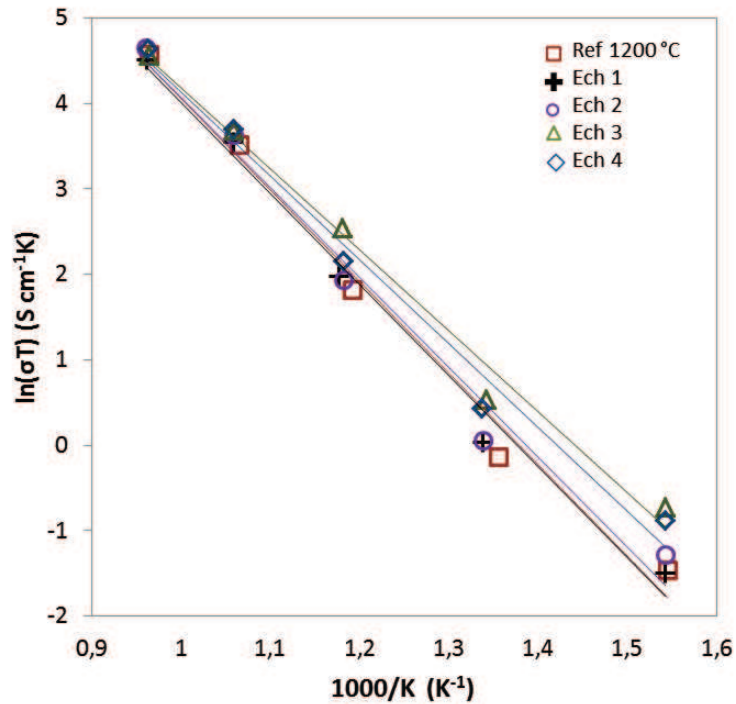


Figure 5.7. Conductivité des électrolytes recuits à 1200°C (Coordonnées d'Arrhenius).

Dans le cas des échantillons traités par le laser IR, les énergies d'activation sont plus faibles par rapport à la référence.

En conclusion de cette partie, on peut noter que les différences de propriétés électriques entre l'échantillon de référence d'une part et ceux traités soit par le laser IR, soit par le laser UV d'autre part, sont globalement cohérentes avec les variations de perméation obtenues : la diminution induite de la perméation entraîne une hausse de conductivité. Il reste difficile de corréler les effets relatifs du laser IR et du laser UV. Par exemple, le traitement par le laser UV qui entraîne une chute significative de perméation n'agit que peu sur l'augmentation de la conductivité et vice-versa.

5.2.3 Performances des piles en configuration monochambre

Les échantillons recuits à 1200°C ont été aussi testés pour les valeurs de $R_{mix} = 2, 1$ et 0,67 et à différentes températures entre 600 et 450°C.

A 600°C les échantillons ne donnent pas de résultats significatifs, les OCV sont très faibles donc nous n'avons pas réalisé les expériences sous courant. A 500°C, les

performances sont également très faibles ; seul l'échantillon qui présente le grossissement des grains (échantillon 1) présente un OCV autour de 0,2 V.

Les seuls résultats significatifs ont été obtenus à 450°C. A cette température et avec un R_{mix} de 0,67, la pile de référence a présenté comme valeur maximale un OCV de 0,37 V, valeur inférieure à celle de la pile de référence recuite à 1350°C (0,62 V). Cette diminution de l'OCV est due à la diffusion de l'hydrogène à travers de la couche de l'électrolyte. Comme l'a démontré le test de perméation (cf § 5.2.1), la couche de CGO recuite à 1200°C est quasiment 5 fois plus perméable à l'hélium que la couche recuite à 1350°C. Les résultats obtenus par le laser IR et le laser UV sont discutés ci-après séparément.

5.2.3.1 Electrolyte traités par le laser IR

La pile traitée avec le laser IR avec une fluence de $2,5 \text{ J.cm}^{-2}$ et 5 tirs (échantillon 3), a donné un OCV d'environ 0,41 V avec un $R_{\text{mix}} = 0,67$ à 450 °C, valeur qui est plus élevée que celle présentée par la référence (0,37 V). Ce résultat peut être expliqué par la légère diminution de la perméation à l'hydrogène de l'électrolyte associé à une plus forte conductivité électrique. Cependant, la valeur maximale de la densité de puissance est très faible ($0,3 \text{ mW.cm}^{-2}$). L'échantillon traité avec le laser IR à une fluence de $3,5 \text{ J.cm}^{-2}$ et 10 tirs (échantillon 4), a présenté des fluctuations dans les mesures et aucune valeur fiable n'a pu être obtenue. Ainsi le traitement avec le laser IR sur les électrolytes recuits à 1200°C n'a pas généré une amélioration des performances de la pile en configuration monochambre, bien que les électrolytes présentent une conductivité plus forte par rapport à la référence, les fissures étant préjudiciables aux performances de piles.

5.2.3.2 Electrolyte traités par le laser UV

L'échantillon 2, qui correspond à une surface traitée avec le laser UV (fluence laser de $1,3 \text{ J.cm}^{-2}$, et 10 tirs laser) a présenté lui aussi des fluctuations dans les mesures, et n'a pas été exploitable, ce qui confirme l'effet néfaste des fissures pour l'application SC-SOFC.

Nous avons en revanche obtenu des performances intéressantes avec la pile qui a présenté le grossissement de grains (échantillon 1, $0,2 \text{ J.cm}^{-2}$, 6000 tirs, Figure 5.8).

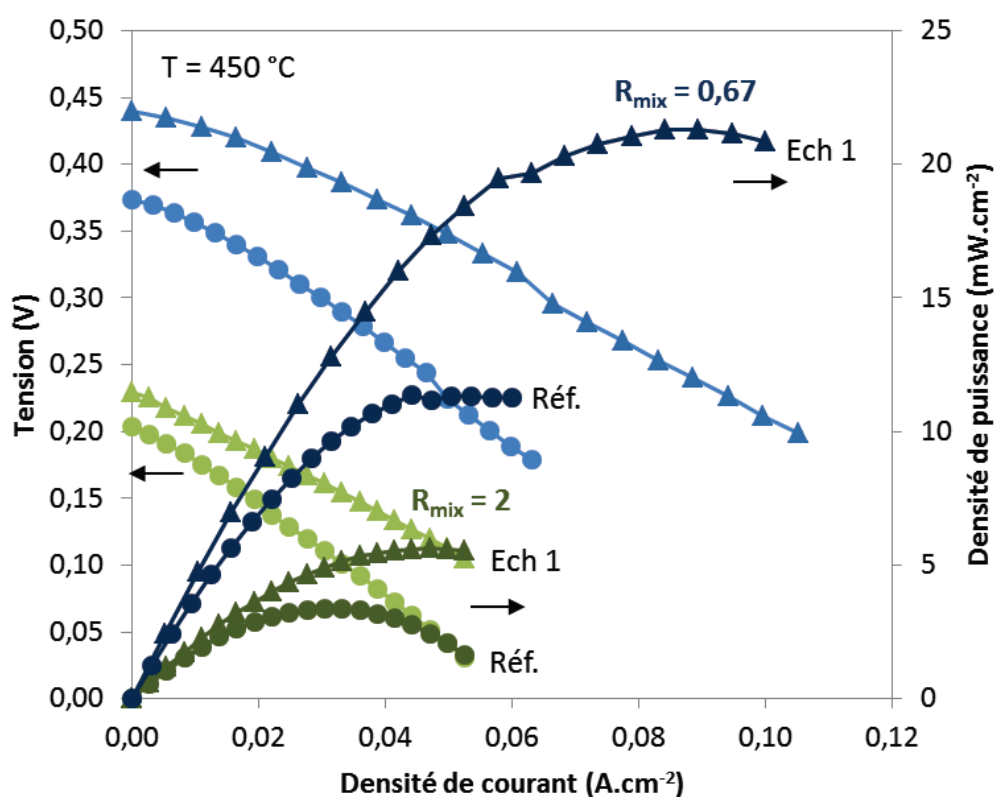


Figure 5.8. Courbes de polarisation et densité de puissance d'une pile de référence (o) et une pile traitée avec le laser UV (Δ) (échantillon 1) avec une fluence de $0,2 \text{ J.cm}^{-2}$ et 6000 tirs sous un mélange $R_{\text{mix}} = 2$ (vert) et $R_{\text{mix}} = 0,67$ (bleu) à 450 °C .

De façon similaire aux piles traitées recuites à 1350 °C , l'OCV augmente lorsque R_{mix} diminue ; et les meilleurs résultats sont obtenus avec un $R_{\text{mix}} = 0,67$ (Figure 5.8). La densité de puissance correspondante est d'environ 21 mW.cm^{-2} .

Ce résultat peut être expliqué par la diminution de la perméation à l'hydrogène de l'électrolyte. En circuit ouvert, l'OCV dépend de la pression partielle d'oxygène. Suzuki et al.[10], ont montré que le transport de l'hydrogène produit à l'anode vers la cathode diminue la pression partielle d'oxygène. Donc avec une perméation plus faible à l'hydrogène, cas des échantillons traités par le laser UV comme démontré par le test de perméation, la quantité d'hydrogène qui passe à travers l'électrolyte est plus faible et donne des meilleurs résultats.

Pour des valeurs de R_{mix} plus élevées ($R_{mix} = 2$), les performances diminuent tant pour la cellule de référence que celle traitée par le laser UV. Mais dans les deux cas ($R_{mix} = 0,67$ et $R_{mix} = 2$) la cellule traitée reste plus performante que la référence (tableau 5.5).

Tableau 5.5. Récapitulatif des OCV et densité de puissance d'une pile de référence et une pile ayant présenté le grossissement de grains (échantillon 1).

R_{mix}	Echantillon	OCV (V)	Densité de puissance (mW.cm ⁻²)
0,67	Référence 1200 °C	0,37	11,3
	Echantillon 1	0,44	21,1
2	Référence 1200 °C	0,20	3,9
	Echantillon 1	0,23	7,4

L'effet de grossissement de grains associé à une diminution de la perméation et à une légère augmentation de la conductivité électrique améliore donc significativement les performances de la cellule SOFC monochambre.

5.2.4 Bilan

Concernant les échantillons recuits à 1350°C, nous avons observé que le traitement avec le laser IR a produit des fissures sur la surface de l'électrolyte qui ont induit une perméation au gaz plus importante. De plus, les valeurs de résistance ont augmenté par rapport à la référence.

Malgré tout, sous conditions optimales de valeur de R_{mix} et température, des performances de pile SOFC monochambre similaires à la référence ont pu être obtenues.

D'autre part, les traitements laser sur la surface des échantillons recuits à 1200 °C ont permis d'améliorer les performances de l'électrolyte et dans certaines conditions optimales les performances des piles monochambre. Les modifications induites par le laser IR et UV, ont diminué la perméation au gaz des électrolytes, notamment pour les

échantillons traités par le laser UV. Une diminution de la résistance des électrolytes a été également observée, essentiellement pour les échantillons traités par le laser IR.

Concernant les tests réalisés avec les piles monochambre, le grossissement des grains généré par le traitement du CGO avec le laser UV sous faible fluence et grand nombre de tirs, a permis d'améliorer les performances, résultat obtenu principalement grâce à la diminution de la perméation de l'hydrogène à travers la couche de l'électrolyte.

L'ensemble des résultats nous a permis d'apprécier l'influence de la température de recuit (1350/1200°C), les surfaces recuites à 1200°C étant les plus réactives aux traitements laser.

De plus, nous avons observé que les interactions entre laser UV-CGO et laser IR-CGO sont différentes et conduisent à des comportements électriques différents de l'électrolyte.

Finalement, ces résultats nous ont permis de conclure que la création d'une fine barrière de diffusion dans l'électrolyte peut permettre l'amélioration des performances des piles à combustible monochambre à condition de maîtriser l'apparition de fissures.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce travail a été d'examiner les possibilités d'amélioration des performances d'une pile à combustible monochambre via la densification par traitement laser d'un électrolyte de CGO pour limiter la diffusion de l'hydrogène produit localement à l'anode vers la cathode, ce qui peut diminuer les performances des piles monochambre. Le traitement laser a été choisi principalement pour traiter les surfaces de l'électrolyte tout en conservant un substrat poreux, dans notre cas, l'anode.

Des demi-cellules, anode support préparées par compaction de poudre et revêtement d'électrolyte déposé par sérigraphie, ont été tout d'abord élaborées. Les demi-cellules ont subi deux traitements thermiques différents à 1350°C et 1200°C, avant d'effectuer les traitements laser sur la surface de CGO. Ceux-ci ont été effectués par deux types de laser : UV et IR. Les traitements avec un laser UV excimère KrF ($\lambda = 248$ nm) et un laser IR à fibre dopée à l'ytterbium ($\lambda = 1064$ nm) ont permis de mettre en évidence divers résultats. Au cours des expériences, nous avons modifié la fluence et le nombre de tirs afin d'évaluer leur influence sur la couche des électrolytes. Les échantillons obtenus ont ensuite été soumis à diverses caractérisations.

D'une part, avec les échantillons recuits à 1350°C, nous avons obtenu des surfaces densifiées mais fissurées. Cependant, les effets du laser n'ont pas pu être vérifiés sur la tranche des échantillons. De plus, la caractérisation structurale par diffraction de rayon X (DRX) a montré que les traitements laser n'ont pas modifié la phase cubique de CGO, bien qu'une diminution de la taille de cristallites ait été observée pour l'ensemble des échantillons. La caractérisation chimique par spectrométrie de photoélectrons induits par rayon X (XPS) a mis en évidence une augmentation du pourcentage de gadolinium et d'oxygène sur la surface de CGO après le traitement laser. Le test de perméation a confirmé l'influence des modifications laser sur la diffusion de gaz à travers la couche de l'électrolyte : les surfaces densifiées mais fissurées obtenues avec le laser IR sont plus perméables aux gaz. Les traitements laser ont dégradé les performances électriques de l'électrolyte qui ont, par la suite, engendré une diminution de la conductivité. Concernant les performances des piles monochambre, le traitement effectué avec le

laser IR a permis d'obtenir au mieux des résultats similaires à ceux d'une pile de référence.

D'autre part, les échantillons recuits à 1200°C ont montré soit des surfaces densifiées et fissurées, soit présentant un grossissement des grains. Le traitement thermique de CGO à une plus faible température donne donc une surface plus réactive au traitement du laser UV favorisant ainsi le grossissement des grains. La caractérisation par DRX a montré que les traitements laser n'ont pas changé la phase cubique du CGO, mais qu'une diminution de la taille de cristallites a également été observée pour tous les échantillons, à l'exception de celui ayant présenté le grossissement de grain. Le test de perméation a dévoilé une diminution de la diffusion de gaz, notamment avec le laser UV. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec l'échantillon qui a présenté le grossissement de grains où la perméation a baissé de 41% par rapport à l'échantillon de référence. L'analyse XPS a montré des variations de pourcentages de Ce, Gd et O pour tous les échantillons, sauf pour l'échantillon qui présente le grossissement des grains qui reste similaire à la référence. Une augmentation de la conductivité électrique a été notée pour tous les échantillons traités, mais de façon plus significative avec le laser IR. Enfin, l'étude des piles à combustible monochambre a confirmé qu'avec la diminution de la perméation de la couche de l'électrolyte de par le grossissement des grains, les performances telles que l'OCV et la densité de puissance sont améliorées. En particulier, la densité de puissance a été doublée (21 mW.cm^{-2} par rapport à la référence sans traitement laser de 11 mW.cm^{-2}). Ainsi, ce travail a montré que le grossissement de grains sur la surface de CGO permet d'améliorer les performances des piles et qu'une fine couche de barrière de diffusion peut permettre l'amélioration des performances des piles.

En termes d'interaction laser-matière, les mesures ellipsométriques ont révélé que le laser UV est davantage absorbé par le CGO que le laser IR. Les propriétés optiques calculées ont permis également de mettre en oeuvre un modèle thermique 1D de diffusion de la chaleur. La modélisation thermique développée a permis de montrer qu'avec une seule impulsion laser aux fluences étudiées, la température en surface atteint la température de fusion de CGO, et dans certains cas, la température de vaporisation. Le modèle a donc été modifié afin de prendre en compte les changements

de phases résultants. D'un point de vue expérimental, les modifications sur la surface de CGO, où par exemple, les températures dépassent la température de fusion d'après le modèle, révèlent une surface densifiée mais fissurée. Un modèle considérant des impulsions laser successives a aussi été développé. La plupart des simulations réalisées montrent un dépassement de la température de fusion et dans certains cas de vaporisation. Selon ce qui précède, nous avons développé un modèle considérant les changements de phases, cependant avec une seule impulsion laser.

Il sera nécessaire de continuer à développer ce modèle pour prendre en compte les changements de phases avec des impulsions laser successives. De plus, il serait opportun de continuer à explorer les gammes de fluences et nombre de tirs pour obtenir une couche plus dense.

Avec la modélisation thermique développée, il sera également possible de tester théoriquement d'autres types de lasers de longueurs d'ondes différentes. Par exemple, des lasers avec une énergie de photon comprise entre 3,8 et 4,2 eV (équivalents à des longueurs d'onde de 326 et 300 nm respectivement) possèdent un coefficient d'absorption plus élevé (d'après les résultats obtenus par ellipsométrie), donc les modifications sur le CGO devraient être différentes.

De plus, il serait intéressant de développer un système permettant de mesurer la température en surface pendant le traitement laser dans le but de pouvoir vérifier la modélisation. L'utilisation d'un pyromètre optique pourrait rendre possible la mesure de la température en surface causée par l'accumulation de la chaleur de plusieurs tirs successifs. Cependant, cette méthode ne pourrait pas être utilisée pour la mesure de la température maximale d'une seule impulsion laser, due au temps de réponse élevé des pyromètres optiques, généralement de l'ordre de la microseconde. Il existe une autre méthode expérimentale un peu plus complexe qui pourrait permettre la mesure de la température en surface pendant l'impulsion laser. Avec l'utilisation d'un laser continu et un photodétecteur de temps de réponse nanoseconde, la réflectivité de l'échantillon pendant l'impulsion laser pourrait être mesurée. Ainsi, l'estimation de la température serait possible à partir des mesures ellipsométriques réalisées à différentes températures et de la réflectivité mesurée.

Malgré tout le travail restant à accomplir, cette étude a ouvert la voie à une source d'amélioration des performances de piles SOFC monochambre par l'utilisation d'un laser pour créer une fine couche de barrière de diffusion à la surface d'un électrolyte poreux, sans affecter l'anode et induire des contraintes supplémentaires sur la fabrication des électrodes de la pile SOFC.

Références Bibliographiques

- [1] S. Udriou, Développement de piles à combustible de type SOFC en technologie planaire couches épaisses. Application à l'étude de dispositifs en configuration monochambre, Thèse, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, 2009.
- [2] D. Rembelski, Développement d'une pile à combustible à oxyde solide de type monochambre fonctionnant sous mélange air/méthane, Thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2012.
- [3] M. Yano, A. Tomita, M. Sano, T. Hibino, Recent advances in single-chamber solid oxide fuel cells: A review, *Solid State Ionics*. 177 (2007) 3351–3359.
- [4] M. Kuhn, T.W. Napporn, Single-Chamber Solid Oxide Fuel Cell Technology – From its Origins to Today's State of the Art, *Energies*. 3 (2010) 57–134.
- [5] M. Morales, S. Piñol, F. Espiell, Pilas de combustible de una sola cámara soportadas sobre el ánodo, *Bol. La Soc. Española Cerámica Y Vidr.* 47 (2008) 319–326.
- [6] D. Rotureau, Développement de piles à combustible de type SOFC, conventionnelles et mono-chambres, en technologie planaire par sérigraphie, Thèse, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, 2005.
- [7] G. Gadacz, Développement d'une anode cermet Ni-CGO pour une pile à combustible monochambre fonctionnant sous un mélange O_2 / C_3H_8 , Thèse, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, 2010.
- [8] P. Briault, Développement d'une cellule SOFC de type monochambre pour la conversion en électricité des gaz d'échappement d'un moteur thermique, Thèse, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, 2014.
- [9] Q. Lonné, Réactivité et densification sous irradiation laser de composites $ZrB_2 - SiC$: application aux piles à combustible, Thèse, Université de Limoges, 2011.
- [10] T. Suzuki, P. Jasinski, V. Petrovsky, H.U. Anderson, F. Dogan, Performance of a Porous Electrolyte in Single-Chamber SOFCs, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A527.

- [11] B.C.H. Steele, Survey of materials selection for ceramic fuel cells. II Cathodes and anodes, *Solid State Ionics*. 86–88 (1996) 1223–1234.
- [12] I. Riess, On the single chamber solid oxide fuel cells, *J. Power Sources*. 175 (2008) 325–337.
- [13] I. Riess, The significance of impeded reactions in solid state electrochemistry, *Solid State Ionics*. 176 (2005) 1667–1674.
- [14] I. Riess, P.J. van der Put, J. Schoonman, Solid oxide fuel cells operating on uniform mixtures of fuel and air, *Solid State Ionics*. 82 (1995) 1–4.
- [15] D. Ivanova, A. Kovalevsky, V. V Kharton, F.M.B. Marques, Silica-scavenging effects in ceria-based solid electrolytes, *Bol. La Soc. Española Ceram. Y Vidr.* 47 (2008) 201–206.
- [16] J. Cheng, S. Zha, X. Fang, X. Liu, G. Meng, On the green density, sintering behavior and electrical property of tape cast $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ electrolyte films, *Mater. Res. Bull.* 37 (2002) 2437–2446.
- [17] S. de Souza, S. Visco, L.C. De Jonghe, Thin-film solid oxide fuel cell with high performance at low-temperature, *Solid State Ionics*. 98 (1997) 57–61.
- [18] H. Inaba, H. Tagawa, Ceria-based solid electrolytes, *Solid State Ionics*. 83 (1996) 1–16.
- [19] G. Laukaitis, J. Dudonis, D.M.I.L.Č. Ius, Formation of Gadolinium Doped Ceria Oxide Thin Films by Electron Beam Deposition, *Mater. Sci.* 13 (2007) 2–5.
- [20] L.D. Jadhav, S.H. Pawar, M.G. Chourashiya, Effect of sintering temperature on structural and electricla properties of gadolinium doped ceria $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$, *Bull. Mater. Sci.* 30 (2007) 97–100.
- [21] B.C.. Steele, Appraisal of $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{O}_{2-y/2}$ electrolytes for IT-SOFC operation at 500 °C, *Solid State Ionics*. 129 (2000) 95–110.
- [22] T. Van Gestel, D. Sebold, H.P. Buchkremer, Processing of 8YSZ and CGO thin film electrolyte layers for intermediate- and low-temperature SOFCs, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 1505–1515.

- [23] G. Laukaitis, J. Dudonis, Microstructure of gadolinium doped ceria oxide thin films formed by electron beam deposition, *J. Alloys Compd.* 459 (2008) 320–327.
- [24] J. Cheng, S. Zha, J. Huang, Sintering behavior and electrical conductivity of $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ powder prepared by the gel-casting process, *Mater. Chem. Phys.* 78 (2003) 791–795.
- [25] EG&G Technical Services Inc., *Fuel Cell Handbook*, 2004.
- [26] S.B. Anantharaman, R. Bauri, Effect of sintering atmosphere on densification, redox chemistry and conduction behavior of nanocrystalline Gd-doped CeO_2 electrolytes, *Ceram. Int.* 39 (2013) 9421–9428.
- [27] H.J. Park, G.M. Choi, Oxygen permeability of gadolinium-doped ceria at high temperature, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 1313–1317.
- [28] T. Ivas, *Cerium-Gadolinium-Cobalt-Oxides: Phase Equilibria and Defect Chemistry in Bulk and Grain Boundaries*, Thèse, ETH Zurich, 2013.
- [29] A. Arabaci, Effect of Sm and Gd dopants on structural characteristics and ionic conductivity of ceria, *Ceram. Int.* 41 (2015) 5836–5842.
- [30] T.S. Zhang, J. Ma, L.H. Luo, S.H. Chan, Preparation and properties of dense $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ ceramics for use as electrolytes in IT-SOFCs, *J. Alloys Compd.* 422 (2006) 46–52.
- [31] J.L.M. Rupp, A. Infortuna, L.J. Gauckler, Thermodynamic stability of gadolinia-doped ceria thin film electrolytes for micro-solid oxide fuel cells, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 1792–1797.
- [32] T. Kudo, H. Obayashi, Mixed Electrical Conduction in the Fluorite-Type $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-x/2}$, *J. Electrochem. Soc.* 123 (1976) 415–419.
- [33] S.W. Kim, Y. Lee, G.M. Choi, Electrical conductivity of Gd-doped ceria film at low temperatures (300-500 °C), *Solid State Ionics.* 262 (2014) 411–415.
- [34] H.Z. Song, H.B. Wang, S.W. Zha, D.K. Peng, G.Y. Meng, Aerosol-assisted MOCVD growth of Gd_2O_3 - doped CeO_2 thin SOFC electrolyte film on anode substrate, *Solid*

- State Ionics. 156 (2003) 249–254.
- [35] N. Pryds, K. Rodrigo, S. Linderoth, J. Schou, On the growth of gadolinia-doped ceria by pulsed laser deposition, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 5232–5235.
- [36] A.N. Samant, N.B. Dahotre, Laser machining of structural ceramics-A review, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 969–993.
- [37] A. Bacciochini, N. Glandut, P. Lefort, Surface densification of porous ZrC by a laser process, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 1507–1511.
- [38] V. Liberman, M. Rothschild, J.H.C. Sedlacek, R. Uttaro, A. Grenville, Excimer-laser-induced densification of fused silica: Laser-fluence and material-grade effects on the scaling law, *J. Non. Cryst. Solids.* 244 (1999) 159–171.
- [39] D. Triantafyllidis, L. Li, F.H. Stott, Crack-free densification of ceramics by laser surface treatment, *Surf. Coatings Technol.* 201 (2006) 3163–3173.
- [40] Q. Lonné, N. Glandut, P. Lefort, Surface densification of porous ZrB₂-39mol.% SiC ceramic composites by a laser process, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 955–963.
- [41] P. Bertrand, F. Bayle, C. Combe, P. Goeuriot, I. Smurov, Ceramic components manufacturing by selective laser sintering, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2007) 989–992.
- [42] C.S. Sandu, V.S. Teodorescu, C. Ghica, B. Canut, M.G. Blanchin, J. a. Roger, A. Brioude, T. Bret, P. Hoffmann, C. Garapon, Densification and crystallization of SnO₂:Sb sol-gel films using excimer laser annealing, *Appl. Surf. Sci.* 208–209 (2003) 382–387.
- [43] E.D. Tsagarakis, C. Lew, M.O. Thompson, E.P. Giannelis, Nanocrystalline barium titanate films on flexible plastic substrates via pulsed laser annealing, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 23–25.
- [44] M. Mariño, M. Rieu, J. Viricelle, F. Garrelie, Laser induced densification of cerium gadolinium oxide: Application to single-chamber solid oxide fuel cells, *Appl. Surf. Sci.* (2015).
- [45] C.N. Sun, M.C. Gupta, Laser sintering of ZrB₂, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 1729–1731.

- [46] D.D. Jayaseelan, H. Jackson, E. Eakins, P. Brown, W.E. Lee, Laser modified microstructures in ZrB₂, ZrB₂/SiC and ZrC, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 2279–2288.
- [47] I. Theodorakos, I. Zergioti, V. Vamvakas, D. Tsoukalas, Y.S. Raptis, Picosecond and nanosecond laser annealing and simulation of amorphous silicon thin films for solar cell applications, *J. Appl. Phys.* 115 (2014) 43108.
- [48] Y. Wu, K.L. Choy, L.L. Hench, Laser densification of TiO₂ films prepared by aerosol assisted vapour deposition, *Appl. Surf. Sci.* 247 (2005) 378–383.
- [49] B. Qian, Z. Shen, Laser sintering of ceramics, *J. Asian Ceram. Soc.* 1 (2013) 315–321.
- [50] L. Bradley, L. Li, F. Stott, Characteristics of the microstructures of alumina-based refractory materials treated with CO₂ and diode lasers, *Appl. Surf. Sci.* 138–139 (1999) 233–239.
- [51] D. Bäuerle, *Laser Processing and Chemistry*, 3rd edition, 2000.
- [52] P. Besnard, P.-N. Favennec, *Le laser et ses applications, 50 ans après son invention*, Institut Télécom et LAVOISIER, Paris, 2011.
- [53] J.M. Poate, J.W. Mayer, *Laser Annealing of Semiconductors*, Academic Press, New York, 1982.
- [54] S. Lazare, V. Granier, *Ultraviolet Laser Photoablation of Polymers: A Review and Recent Results*, *Laser Chem.* 10 (1989) 25–40.
- [55] F. Brygo, *Etude de l'interaction laser - matière appliquée à la décontamination de peintures*, Thèse, Université de Bourgogne, 2005.
- [56] Y.-R. Chen, C.-H. Chang, L.-S. Chao, Modeling and experimental analysis in excimer-laser crystallization of a-Si films, *J. Cryst. Growth.* 303 (2007) 199–202.
- [57] I.A. Palani, N.J. Vasa, M. Singaperumal, Crystallization and ablation in annealing of amorphous-Si thin film on glass and crystalline-Si substrates irradiated by third harmonics of Nd³⁺:YAG laser, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 11 (2008) 107–116.
- [58] G. Poulain, D. Blanc, a Kaminski, B. Semmache, M. Lemiti, Modeling of Laser

- Processing for Advanced Silicon Solar Cells, COMSOL Conf. 2010 Paris. (2010) 69621–69621.
- [59] I.A. Palani, N.J. Vasa, M. Singaperumal, T. Okada, Influence of laser wavelength and beam profile on Nd³⁺:YAG laser assisted formation of polycrystalline-Si films, *Thin Solid Films*. 518 (2010) 4183–4190.
- [60] A.A. Tseng, Y.T. Chen, C.L. Chao, K.J. Ma, T.P. Chen, Recent developments on microablation of glass materials using excimer lasers, *Opt. Lasers Eng.* 45 (2007) 975–992.
- [61] A.B. Vannes, J.M. Pelletier, Notions générales sur les traitements thermiques superficiels réalisés sous faisceau laser, in: *CNRS Ecole sur l'ablation Laser*, 1996.
- [62] A. Catherinot, Intéraction laser-matériau, Aspects thermiques/non-thermiques, photoablation et transport de la matière ejectée, in: *CNRS Ecole sur l'ablation Laser*, Limoges, 1996.
- [63] P. Regenfuss, A. Streek, L. Hartwig, S. Klötzer, T. Brabant, M. Horn, R. Ebert, H. Exner, Principles of laser micro sintering, *Rapid Prototyp. J.* 13 (2007) 204–212.
- [64] E. Ruiz-Trejo, The optical band gap of Gd-doped CeO₂ thin films as function of temperature and composition, *J. Phys. Chem. Solids*. 74 (2013) 605–610.
- [65] K.N. Nguyen, Étude et caractérisation des propriétés d'absorption électromagnétique du silicium micro/nano-structuré, Thèse, Université Paris-Est, 2012.
- [66] B. Rivière, Optimisation du procédé de sérigraphie pour la réalisation de capteurs de gaz en couche épaisse : Etude de la compatibilité avec la technologie Microélectronique, Thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2004.
- [67] D. Rembelski, M. Rieu, L. Combemale, J.P. Viricelle, In situ reduction and evaluation of anode supported single chamber solid oxide fuel cells, *J. Power Sources*. 242 (2013) 811–816.
- [68] J.-B. Lecourt, Etude et réalisation de lasers à fibre auto-impulsionnels à base

- d'absorbants saturables, Thèse, Université de Rouen, 2006.
- [69] Ylia M20EG User's Manual, QUANTEL, 2012.
- [70] M. Demosthenous, Etude de la structure électronique de TiO et TiO₂ par spectroscopie de photoélectrons XPS et UPS, Thèse, Université Claude Bernard Lyon-I, 1978.
- [71] M. Reynaud ép. Pijolat, Méthode non destructive de détermination de profils de concentration en spectroscopie ESCA par distributions angulaire, Thèse, Université Claude Bernard Lyon-I, 1979.
- [72] T. Minh Duc, Analyse de surface par ESCA : Principe et instrumentation, Techniques. (1991) 1–2.
- [73] C. Déportes, M. Duclot, P. Fabry, J. Fouletier, Electrochimie des Solides, Presses Universitaires de Grenoble, Grenoble, 1994.
- [74] L. Bradley, L. Li, F. Stott, Flame-assisted laser surface treatment of refractory materials for crack-free densification, Mater. Sci. Eng. A. 278 (2000) 204–212.
- [75] J.-C. Orlianges, Optimisation du dépôt par ablation laser de films minces d'alumine et de carbone tétraédrique amorphe pur et dope ; propriétés des couches et intégration dans la fabrication de composants MEMS RF, Thèse, Université de Limoges, 2003.
- [76] J. Cheng, S. Zha, J. Huang, X. Liu, G. Meng, Sintering behavior and electrical conductivity of Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} powder prepared by the gel-casting process, Mater. Chem. Phys. 78 (2003) 791–795.
- [77] N. Clavier, R. Podor, J. Ravaux, G. Ingrid, N. Bouala, N. Dacheux, Contrôler la microstructure des céramiques nucléaires De nouveaux outils pour des matériaux, L'actualité Chim. J. La Société Chim. Fr. 380 (2013) 15–19.
- [78] J.-M. Haussonne, J. Barton, P. Bowen, P.C. Carry, Céramiques et verres: principes et techniques d'élaboration, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Suisse, 2005.
- [79] P. Datta, P. Majewski, F. Aldinger, Study of gadolinia-doped ceria solid electrolyte

- surface by XPS, *Mater. Charact.* 60 (2009) 138–143.
- [80] V. Gil, J. Tartaj, C. Moure, Low temperature synthesis and sintering behaviour of Gd-doped ceria nanosized powders : comparison between two synthesis procedures, *Boletín La Soc. Española Cerámica Y Vidrio.* 48 (2009) 69–76.
- [81] V. Mangalaraja, S. Ananthakumar, M. Paulraj, K. Uma, M. López, P. Camurri, E. Avila, Electrical and thermal properties of 10 mol% Gd³⁺ doped ceria electrolytes synthesized through citrate combustion technique, *Process. Appl. Ceram.* 3 (2009) 137–143.
- [82] J.-M. Haussonne, *Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique*, PPUR presses polytechniques, Lausanne, 2002.
- [83] T. Šalkus, V. Venckutė, E. Kazakevičius, V. Kazlauskienė, J. Miškinis, A. Kežionis, V. Kunigėlis, A.F. Orliukas, XPS and impedance spectroscopy of Gd doped CeO₂ superionic ceramics, *Lith. J. Phys.* 49 (2009) 311–316.
- [84] Y.L. Kuo, Y.M. Su, J.Y. Chang, A facile method for the deposition of Gd₂O₃-doped ceria films by atmospheric pressure plasma jet, *Thin Solid Films.* 570 (2014) 215–220.
- [85] M. Khandelwal, A. Venkatasubramanian, T.R.S. Prasanna, P. Gopalan, Correlation between microstructure and electrical conductivity in composite electrolytes containing Gd-doped ceria and Gd-doped barium cerate, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 559–568.
- [86] L.A. Villas-Bôas, P. a P. Nascente, R. Landers, F.M.L. Figueiredo, F.M.B. Marques, XPS characterization of gadolinium-doped nano-ceria, n.d.
- [87] J.L.M. Rupp, T. Drobek, A. Rossi, L.J. Gauckler, Chemical Analysis of Spray Pyrolysis Gadolinia-Doped Ceria Electrolyte Thin Films for Solid Oxide Fuel Cells, *Am. Chem. Soc.* 19 (2007) 1134–1142.
- [88] E. Bêche, P. Charvin, D. Perarnau, S. Abanades, G. Flamant, Ce3d XPS investigation of cerium oxides and mixed cerium oxide (Ce_xTi_yO_z), *Surf. Interface Anal.* 40 (2008) 264–267.

- [89] F. Bernoux, J. Piel, C. Defranoux, P. Boher, J. Stehlé, J. Lecat, Ellipsométrie - Théorie, Tech. l'Ingénieur. (2003).
- [90] T. Suzuki, I. Kosacki, V. Petrovsky, H.U. Anderson, Optical properties of undoped and Gd-doped CeO₂ nanocrystalline thin films, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 2308–2314.
- [91] M. Mogensen, N.M. Sammes, G.A. Tompsett, Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria, *Solid State Ionics*. 129 (2000) 63–94.
- [92] M. Khafizov, I.W. Park, A. Chernatynskiy, L. He, J. Lin, J.J. Moore, D. Swank, T. Lillo, S.R. Phillpot, A. El-Azab, D.H. Hurley, Thermal conductivity in nanocrystalline ceria thin films, *J. Am. Ceram. Soc.* 97 (2014) 562–569.
- [93] N. Stelzer, J. Nölting, I. Riess, Phase Diagram of Nonstoichiometric 10 mol% Gd₂O₃-Doped Cerium Oxide Determined from Specific Heat Measurements, *J. Solid State Chem.* 117 (1995) 392–397.
- [94] Y.A. Kotov, V. V Osipov, O.M. Samatov, M.G. Ivanov, V. V Platonov, A.M. Murzakaev, E.I. Azarkevich, A.I. Medvedev, A.K. Shtolts, O.R. Timoshenkova, Properties of Powders Produced by Evaporating CeO₂/Gd₂O₃ Targets Exposed to Pulsed – Periodic Radiation of a CO₂ Laser, *Tech. Phys.* 49 (2004) 352–357.
- [95] K. Muthukkumaran, P. Kuppusami, R. Srinivasan, K. Ramachandran, E. Mohandas, S. Selladurai, Thermal properties of 15-mol% gadolinia doped ceria thin films prepared by pulsed laser ablation, *Ionics (Kiel)*. 13 (2007) 47–50.
- [96] R.J.M. Konings, O. Beneš, A. Kovács, D. Manara, D. Sedmidubský, L. Gorokhov, V.S. Iorish, V. Yungman, E. Shenyavskaya, E. Osina, The Thermodynamic Properties of the f-Elements and their Compounds: Part 2. The Lanthanide and Actinide Oxides, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 43. 43 (2014) 13101.
- [97] Y.A. Kotov, V. V. Osipov, M.G. Ivanov, O.M. Samatov, V. V. Platonov, V. V. Lisenkov, A.M. Murzakayev, A.I. Medvedev, E.I. Azarkevich, A.K. Shtolz, O.R. Timoshenkova, Properties of YSZ and CeGdO nanopowders prepared by target evaporation with a pulse-repetitive CO₂-laser, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 5 (2003) 171–177.

- [98] M. Hatano, S. Moon, M. Lee, C.P. Grigoropoulos, K. Suzuki, Excimer laser-induced melting and resolidification dynamics of silicon thin films, *J.Korean Phys.Soc.* 39 (2001) S419--S424.
- [99] J. Huang, Y. Li, G. Song, X. Zhang, Y. Sun, X. He, S. Du, Highly enhanced infrared spectral emissivity of porous CeO₂ coating, *Mater. Lett.* 85 (2012) 57–60.
- [100] D. Groulx, W. Ogoh, Solid-Liquid Phase Change Simulation Applied to a Cylindrical Latent Heat Energy Storage System, in: *Proc. COMSOL Conf.*, Boston, 2009.
- [101] F. Civan, C.M. Sliepcevich, Limitation in the Apparent Heat Capacity Formulation for Heat Transfer With Phase Change, *Proc. Okla. Acad. Sci.* 67 (1987) 83–88.
- [102] P. Cai, D. Green, G. Messing, Constrained Densification of Alumina/Zirconia Hybrid Laminates, I: Experimental Observations of Processing Defects, *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1997) 1929–1939.
- [103] R. McNally, G. Beall, Crystallization of fusion cast ceramics and glass-ceramics, *J. Mater. Sci.* 14 (1979) 2596–2604.
- [104] K. Maca, J. Cihlar, K. Castkova, O. Zmeskal, H. Hadraba, Sintering of gadolinia-doped ceria prepared by mechanochemical synthesis, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 4345–4348.
- [105] R.S. Torrens, N.M. Sammes, G.A. Tompsett, Characterisation of (CeO₂)_{0.8}(GdO_{1.5})_{0.2} synthesised using various techniques, *Solid State Ionics.* 111 (1998) 9–15.
- [106] V. V. Ivanov, V.R. Khrustov, Y.A. Kotov, A.I. Medvedev, A.M. Murzakaev, S.N. Shkerin, A. V. Nikonov, Conductivity and structure features of Ce_{1-x}Gd_xO_{2-δ} solid electrolytes fabricated by compaction and sintering of weakly agglomerated nanopowders, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 1041–1046.
- [107] H.S. Carslaw, J.C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids*, Second, Clarendon Press, Oxford, 1959.

Annexes

Annexe 1 : Résolution de l'équation de la chaleur en considérant des paramètres constants et un chauffage unidimensionnel

Une solution analytique de l'équation de la chaleur peut être obtenue à partir de l'utilisation des fonctions de Green et sous certaines conditions [55,107]. Si on suppose une irradiation uniforme (faisceau ayant un profil spatial d'intensité homogène) pour un milieu semi-infini et avec une source de chaleur interne $Q(z,t)$, ΔT peut s'écrire comme l'équation 1 [51,55].

$$\Delta T = \frac{D\alpha}{2\kappa} I_0 \int_{t_0}^t g(t') e^{\alpha^2 Dt'} \left[e^{\alpha z} \operatorname{erfc} \left(\alpha \sqrt{Dt'} + \frac{z}{2\sqrt{Dt'}} \right) + e^{-\alpha z} \operatorname{erfc} \left(\alpha \sqrt{Dt'} - \frac{z}{2\sqrt{Dt'}} \right) \right] dt' \quad \text{Équation 1}$$

Où D est la diffusivité thermique de matériau, k sa conductivité thermique et α le coefficient d'absorption. Les bornes d'intégration dépendent des conditions de chauffage, $t_0 = 0$ pendant le chauffage, $g(t')$ exprime le profil temporel du faisceau et erfc est la fonction d'erreur complémentaire [55,107].

Une solution analytique peut être aussi exprimée pendant le chauffage si on considère un chauffage temporellement uniforme [51,55,107]. Pour un temps de chauffage de durée t , ΔT peut être décrit par l'équation 2 [51,55].

$$\Delta T = \frac{2I_0}{\kappa} \sqrt{Dt} \left[\operatorname{ierfc} \left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] - \frac{I_0}{\kappa\alpha} e^{-\alpha z} + \frac{I_0}{2\kappa\alpha} \left[e^{\alpha^2 Dt - \alpha z} \operatorname{erfc} \left(\alpha \sqrt{Dt} - \frac{z}{2\sqrt{Dt}} \right) + e^{\alpha^2 Dt + \alpha z} \operatorname{erfc} \left(\alpha \sqrt{Dt} + \frac{z}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad \text{Équation 2}$$

$$\text{où } \operatorname{ierfc}(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2} - x \operatorname{erfc}(x)$$

Dans la condition limite du cas 1, longueur de diffusion thermique (l_τ) non négligeable devant la profondeur d'absorption optique l_α , l'équation 2 peut être simplifiée et l'élévation de la température du matériau peut être décrite par l'équation 3 [51,55].

$$\Delta T = \frac{2I_0}{\kappa} \left(\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} e^{-\frac{z^2}{4Dt}} - \frac{z}{2} \operatorname{erfc} \frac{z}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad \text{Équation 3}$$

Puis, si on veut calculer la température en surface ($z = 0$) on retrouve l'équation 4 utilisée dans le chapitre 1 (équation 1.9) [55].

$$\Delta T = \frac{2I_0 \sqrt{Dt}}{\kappa \sqrt{\pi}}$$

équation 4

NNT : 2016LYSEM035

Mariana MARIÑO

Densification of cerium gadolinium oxide electrolyte by laser treatment:
application to single-chamber solid oxide fuel cells

Speciality : Chemical Engineering

Keywords : SOFC, Single-Chamber, CGO, Electrolyte, Surface densification, laser processing

Abstract :

In single-chamber solid oxide fuel cells (SC-SOFC), anode and cathode are placed in a gas chamber where they are both exposed to a fuel/air mixture. Similarly to conventional dual-chamber SOFC, the anode and the cathode are separated by an electrolyte, but in the SC-SOFC configuration it does not play tightness role between compartments. For this reason, the electrolyte can be processed by screen printing, a technique particularly appropriated for preparing thick porous layers. However, it is necessary to have a diffusion barrier to prevent the transportation of hydrogen produced locally at the anode to the cathode through the electrolyte that reduces fuel cell performances. This study aims to obtain directly a diffusion barrier through the surface densification of the electrolyte by a laser treatment which allows to induce modifications on materials with localized thermal annealing minimizing heating of the underlying substrate.

The material chosen for the electrolyte was cerium gadolinium oxide $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (CGO) which is deposited by screen printing on a composite NiO-CGO anode. UV laser and IR laser irradiations were used at different fluences and number of pulses to modify the density of the electrolyte coating. Microstructural characterizations confirmed the modifications on the surface of the electrolyte for appropriate experimental conditions showing either grain growth or densified but cracked surfaces. Structural and chemical modifications on the surface were evaluated as well as the gas diffusion through the electrolytes and their electrical conductivity. In order to understand interaction between the laser and the material, thermal modelling was also developed. Finally, SC-SOFC performances were improved for the cells presenting grain growth at the electrolyte surface, particularly, the power density has been enhanced by a factor 2 (21 mW cm^{-2} compared to the reference without laser treatment 11 mW cm^{-2}).

NNT : 2016LYSEM035

Mariana MARIÑO

Modification de la porosité de $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$ par traitement laser : application pile SOFC monochambre

Spécialité: Génie de Procédés

Mots clefs : Pile à combustible, SOFC, Monochambre, CGO, Electrolyte, Densification des surfaces, Traitement laser

Résumé :

Dans les piles à combustible SOFC (Solid Oxide Fuel cell) de type monochambre (SC-SOFCs), l'anode et la cathode, séparées par un électrolyte, sont situées dans une même chambre alimentée par un mélange de combustible et d'oxygène. L'électrolyte, n'ayant alors plus le rôle d'étanchéité entre les compartiments anodique et cathodique, peut être mis en forme par sérigraphie, technique particulièrement adaptée pour préparer des revêtements poreux. Malgré tout, dans ces systèmes monochambre, il est nécessaire d'avoir une barrière pour éviter la possible diffusion de l'hydrogène produit localement à l'anode vers la cathode, ce qui peut générer une chute de la tension.

L'objectif de ce travail de thèse est de créer une barrière de diffusion localisée via la densification de la surface de l'électrolyte par un traitement laser, ce qui permet de ne pas densifier les autres couches comme pourrait le faire un traitement thermique conventionnel.

Le matériau sélectionné pour l'électrolyte est un oxyde mixte de cérium gadolinium $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$ (CGO) qui est déposé par sérigraphie sur une anode composite NiO-CGO. Deux types de lasers impulsions sont utilisés dans cette étude : un laser UV excimère KrF ($\lambda = 248$ nm) et un laser IR à fibre dopée à l'ytterbium ($\lambda = 1064$ nm). Les caractérisations microstructurales réalisées ont permis de mettre en évidence les effets du traitement laser pour certaines combinaisons fluence – nombre de tirs, montrant un grossissement de grain de l'électrolyte ou bien des surfaces densifiées mais fissurées. Des modifications structurales et chimiques sur la surface ont été évaluées ainsi que la diffusion de gaz au travers des électrolytes modifiés tout comme leur conductivité électrique. Afin de mieux comprendre l'interaction laser-matière, une modélisation thermique a également été mise en oeuvre. Finalement, les performances de piles SC-SOFC ont été améliorées pour les dispositifs présentant un grossissement de grain à la surface de l'électrolyte où, en particulier, un doublement de la densité de puissance (21 mW.cm^{-2}) par rapport à la référence sans traitement laser (11 mW.cm^{-2}).