



Développement et optimisation d'électrolytes pour piles à combustible à conduction protonique de type PCFC

Ismahan Hachemi

► To cite this version:

Ismahan Hachemi. Développement et optimisation d'électrolytes pour piles à combustible à conduction protonique de type PCFC. Matériaux. Université Montpellier, 2021. Français. NNT : 2021MONT045 . tel-03631607

HAL Id: tel-03631607

<https://theses.hal.science/tel-03631607>

Submitted on 5 Apr 2022

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

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

THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Chimie et Physico-Chimie des Matériaux

École doctorale Sciences Chimiques Balard 459

Unité de recherche Institut Charles Gerhardt de Montpellier
Equipe Agrégats, Interfaces et Matériaux pour l'Energie

Développement et optimisation d'électrolytes pour piles à combustible à conduction protonique de type PCFC

Présentée par Ismahan HACHEMI
Le 23 Juillet 2021

Sous la direction de Gilles TAILLADES

Devant le jury composé de

Mme. Déborah JONES, Directrice de recherche, CNRS

Mme. Armelle RINGUEDE, Directrice de recherche, IRCP, ENSCP, Chimie Paris Tech

M. Gilles CABOCHE, Professeur, Université de Bourgogne Franche-Comté

M. Jullian DAILLY, Docteur, EIFER

M. Gilles TAILLADES, Professeur, Université de Montpellier

Président du jury

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Directeur de Thèse



UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER

Remerciements

Je tiens à remercier mon directeur de thèse Gilles Taillades, pour son encadrement rigoureux et ses qualités humaines tout au long de ce travail de thèse.

Je suis honorée à remercier chaleureusement les membres du jury d'avoir accepté d'examiner ce travail. Je tiens à remercier Madame Déborah Jones d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance de thèse et Madame Armelle Ringuedé d'avoir voulu être rapporteur de mon travail et pour toutes les remarques qu'elle m'a faites afin de l'améliorer. Je remercie également Monsieur Gilles Caboche pour l'honneur qu'il m'a fait pour sa participation à mon jury de thèse en qualité de rapporteur de mon travail. Je suis reconnaissante au Monsieur Julian Dailly d'avoir accepté de participer à mon jury et pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail.

Mes remerciements les plus chaleureux vont également à tous les membres de l'équipe Agrégats, Interfaces et Matériaux pour l'Energie.

Au terme de ce parcours, je remercie enfin celles et ceux qui me sont chers. Leurs attentions et encouragements m'ont accompagné tout au long de ces années. Je suis redevable à ma grand-mère et mes parents pour leur confiance dans mes choix. Mes remerciements vont ainsi à mes sœurs: Imane, Inas et Wala et mes deux meilleures amies Rim et Amina pour m'avoir toujours soutenu et encouragé.

Sommaire

Introduction

Chapitre I: Généralités sur les piles à combustible

I.1 Principe de fonctionnement des piles à combustibles	5
I.2 Différents types de piles à combustible	6
I.3 Différentes architectures des piles à combustible à oxydes solides	15
I.4 Electrolytes à conduction protonique	16
I.4.1 Structure pérovskite	18
I.4.2 Mécanismes de la conduction protonique dans les pérovskites	19
I.4.3 Mécanismes de transport des protons	21
I.5 Système BCY-BZY	22
I.5.1 Zirconate de baryum BaZrO_3 substitué par un cation trivalent	22
I.5.2 Cérates de baryum BaCeO_3 substitués par un cation trivalent	26
I.5.3 Solutions solides de cérates et de zirconates	28
I.6 Electrolytes composites	33

Chapitre II: Composites céramique à conduction protonique-sels alcalins

II.1 Systèmes Céramique à Conduction Protonique – carbonates	43
II.1.1 Etat de l'art sur les systèmes céramique-carbonates	43
a/ Composites céramique-carbonates	43
b/ Composites céramique à conduction protonique – carbonates	49
c/ Systèmes carbonates binaires et ternaires	52
II.1.2 Synthèse des composites $\text{BZ}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BZY)-carbonates	54
II.1.3 Caractérisation structurale par DRX des composites BZY-carbonates	56
II.1.4 Effet de la nature des carbonates sur la conductivité ionique des composites BZY-carbonates	59
II.1.5 Effet du taux des carbonates sur la conductivité ionique du composite BZY-LiNKC ...	62
II.1.6 Rôle de l'interface oxyde/carbonates dans la conductivité ionique des composites BZY-carbonates	63

II.1.7 Cyclage thermique et stabilité des composites	65
II.1.8 Nature des porteurs de charges majoritaires des électrolytes composites	72
II.1.9 Mécanismes de conduction des électrolytes composites BZY-carbonates	74
II.2 Systèmes Céramique à Conduction Protonique-Sulfates alcalins	80
II.2.1 Sulfate de potassium.....	80
II.2.2 Sulfate de lithium	81
II.2.3 Sulfate de lithium et potassium.....	81
a/ Structure du LiKS à température ambiante	82
b/ Structure du LiKS à haute température	83
c/ Structure du LiKS à température intermédiaire	83
II.2.4 Caractérisations physico-chimiques des électrolytes composites: BZY-Li ₂ SO ₄ et BZY-LiKSO ₄	90
II.2.4.1 Caractérisation structurale par DRX de l'électrolyte composite BZY-LiKS	90
II.2.4.2 BZY-30 Li ₂ SO ₄	91
II.2.4.3 BZY-30 LiKS50.....	93
II.2.4.4 BZY-30 LiKS20.....	95
II.3 Conclusion.....	98
Références.....	100

Chapitre III: Elaboration et optimisation des conditions de frittage de BCZY

Vers une voie de frittage à basse température.....	111
III.1 Défis posés par les propriétés des poudres nanométriques	112
a/ Densité du cru.....	112
b/ Taille et distribution en taille	113
III.2 Frittage des céramiques.....	114
III.2.1 Frittage en phase solide.....	114
III.2.2 Frittage en phase liquide	117
III.3 État de l'art sur l'utilisation d'aides au frittage des céramiques à conduction protoniques	118
III.3.1 Utilisation d'un oxyde métallique comme aide au frittage des céramiques du système BZY-BCY	119

III.3.2 Utilisation d'un additif double comme aide au frittage des céramiques du système BZY-BCY	125
III.4 Conclusion de l'étude bibliographique sur le frittage de BCZY et objectif du travail ...	129
III.5 Synthèse, morphologie et caractérisation structurale des nanopoudres de BCZY	130
III.5.1 Principe du Procédé Glycine – Nitrate (GNP)	130
III.5.2 Synthèse de BCZY par le procédé glycine-nitrate	132
III.5.3 Morphologie des nanopoudres de $\text{BaCe}_{0.8}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	132
III.5.4 Caractérisation structurale de $\text{BaCe}_{0.8}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	133
III.5.5 Mise en forme de $\text{BaCe}_{0.8}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	135
III.6 Utilisation d'aides au frittage de $\text{BaCe}_{0.8}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	140
III.6.1 Comparaison de ZnO et NiO	140
III.6.2 Utilisation de l'aide au frittage bimétallique Li_xZnO	140
a/ Synthèse de Li_xZnO	146
b/ Observation au Microscopie électronique à Balayage (MEB) de Li_xZnO	148
c/ Caractérisation structurale de Li_xZnO	149
d/ Analyses thermogravimétriques (ATG)	150
e/ Analyses par Spectroscopie des Photoélectrons X (XPS)	152
f/ Densité relative, microstructure et conductivité de BCZY fritté en présence de Li_xZnO ...	158
III.6.3 Modèle phénoménologique du frittage de BCZY en présence de ZnO et Li_xZnO	161
III.6.4 Utilisation des carbonates alcalins comme aide au frittage	161
III.6.5 Comparaison des différents aides au frittage	167
III.7 Conclusion	168
Références	171
Conclusion générale	178
Résumé	

Introduction

Dans le cadre de sa transition écologique, La France vise la neutralité carbone à horizon 2050. Atteindre cet objectif nécessite une transition énergétique massive qui va mobiliser différentes technologies et sources d'énergie. L'hydrogène actuellement utilisé comme matière première dans l'industrie, présente des propriétés qui peuvent contribuer à l'ensemble de la transition énergétique. L'enjeu est aujourd'hui de décarboner sa production en tant que matière première et de développer ses applications énergétiques dans l'industrie, la mobilité et le stationnaire.

Certains secteurs industriels, gros utilisateurs d'hydrogène comme le raffinage ou la production d'ammoniac, produisent ce gaz sur site quand d'autres, moins consommateurs comme l'agroalimentaire ou la métallurgie optent pour un approvisionnement sous forme liquide ou gazeuse. À ce jour 95% de la production se fait par vaporéformage du gaz naturel est contribué largement à l'émission de gaz à effet de serre. A titre d'illustration, certains experts n'évaluent que la production de NH_3 produit 3% des GES au niveau mondial. Dans ce contexte la généralisation de production d' H_2 par électrolyse de l'eau à partir de ressources renouvelables permettrait de diminuer sensiblement les émissions de CO_2 .

Dans le domaine de la mobilité, l'hydrogène rend possible une mobilité propre avec des bénéfices reconnus en termes d'impact environnemental mais aussi de santé publique et de qualité de vie dans les zones de forte densité urbaine, particulièrement adaptée aux besoins de fortes puissances motrices et/ou de longue autonomie, la propulsion électrique hydrogène s'adresse en premier lieu aux professionnels dont les flottes fonctionnent en usage intensif : utilitaires légers et berlines des flottes professionnelles, bus et bennes à ordures ménagères des services urbains, poids lourds, chariots élévateurs et trains.

L'hydrogène a également un rôle majeur à jouer afin de faciliter l'intégration des énergies renouvelables dans les systèmes énergétiques. La production d'électricité renouvelable d'origine solaire ou éolienne est par nature variable, pas toujours en phase avec la demande. Le Power-to-Gas consiste à transformer l'électricité en hydrogène, notamment lors des pics de production. Cet hydrogène peut ensuite être stocké puis convertit par une pile à combustible pour produire de l'électricité lors des périodes de forte demande et ainsi soulager le réseau électrique.

La filière hydrogène devient ainsi stratégique tant d'un point de vue environnemental, qu'industriel et économique.

Dans son dernier rapport, France Hydrogène [L'hydrogène en France, 2020] estime que la filière française pourrait générer un chiffre d'affaires annuel de 15 Md€ (exportations potentielles d'équipements, de composants et de matériaux spécialisés).

Si un certain nombre de systèmes sont d'ores et déjà en fonctionnement et commercialisés (électrolyse alcaline, piles à combustible de type PEM pour la mobilité, systèmes hautes températures pour la cogénération par exemple), le potentiel de recherche, développement et d'innovation demeure très important.

Dans ce contexte, ce travail de thèse porte sur une technologie émergente basée sur des électrolytes céramique à conduction protonique. Dans la communauté des matériaux pour l'énergie, les oxydes à conduction protoniques sont connus depuis plusieurs décennies. On peut par exemple citer les travaux du groupe de Iwahara, dans les années 1980-1990 qui a proposé des applications de ces matériaux pour de nombreux domaines (électrolyseur, pile à combustible, réacteur protonique, système de séparation et de purification de l'hydrogène...). Ce n'est cependant que ces dernières années que les recherches se sont intensifiées dans ces domaines avec la mise en œuvre de dispositifs performants.

Cette nouvelle technologie (PCFC) combine les avantages des PEMFCs et des SOFCs. En effet, le fonctionnement des PCFCs repose sur la conduction protonique d'un électrolyte céramique possédant une conductivité protonique élevée à des températures intermédiaires 400-600 °C. La gamme de température de fonctionnement des PCFCs permet l'utilisation de matériaux moins onéreux (pas de catalyseur précieux), la formation de l'eau à la cathode évite la dilution du combustible à l'anode, la température de fonctionnement réduit les risques de vieillissement accéléré observés dans le cas des SOFC.

Malgré d'importantes avancées les cellules céramiques protoniques (PCC) sont encore au stade de la recherche et des premiers développements. Un certain nombre de verrous lié aux performances des matériaux et aux procédés de mise en forme restent à lever pour que cette technologie émerge.

Le principal défi dans le domaine des PCFCs est lié à la gamme de températures de fonctionnement. En effet, bien que cette réduction de température diminue les problèmes liés au vieillissement et le coût des composants, elle entraîne une diminution importante de la

conductivité ionique de l'électrolyte ainsi qu'une augmentation des surtensions aux électrodes, qui affectent les performances électriques. Il existe deux voies pour pallier au problème de l'augmentation de la résistance de l'électrolyte :

- La synthèse de nouveaux matériaux présentant une conductivité ionique supérieure à celle des matériaux employés actuellement.
- Diminution de l'épaisseur de l'électrolyte

Dans la première partie de ce travail nous allons focaliser sur le développement de matériaux ayant une conductivité protonique élevée.

Cette démarche s'appuie sur des travaux récents sur une nouvelle famille d'électrolyte composite à base de zircone et/ou cérine dopée et de sels fondus, il s'agit de combiner la compacité et la modularité des systèmes « tout solide » et la conductivité des sels fondus de MCFCs. Ces composites présentent des propriétés électriques améliorées en terme de conductivités. Ce travail, à caractère fortement innovant a consisté plus précisément à développer des systèmes à base d'un électrolyte composite constitués d'une céramique à conduction protonique et de carbonates.

Un autre frein au développement de cette technologie est l'absence de procédés parfaitement définis pour l'élaboration puis la mise à l'échelle de ces dispositifs qui, à ce jour, ne sont produits qu'à l'échelle du laboratoire avec des procédés difficilement industrialisables. L'un des enjeux est de diminuer la température de frittage de l'électrolyte afin de ne pas altérer la microstructure de l'électrode support et les coûts de fabrication. Cette problématique constituera la seconde partie de ce travail de thèse.

Ainsi, ces travaux de thèse seront développés selon trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une présentation générale des piles à combustible avec une attention particulière portée aux PCFCs. Il décrira ainsi les différentes architectures, les matériaux d'électrolyte utilisés dans les PCFCs.

Le deuxième chapitre sera dédié à l'élaboration, la caractérisation électrique, ainsi à la compréhension des mécanismes de conduction dans les composites à conduction protonique-carbonates. Il est important de noter que très peu la littérature est disponible sur ce sujet alors que les composites analogues à base de cérine ont fait l'objet de nombreux travaux. Cette

démarche sera dans un second temps transposée à un système polyanionique plus complexe constitué de sulfates qui présentent de nombreuses transitions de phases à l'état solide. Il s'agira de vérifier si le comportement électrique des composites céramique protonique-sulfates est semblable à celui des composites céramique protonique – carbonates.

Le troisième chapitre portera sur la diminution de la température de frittage de BCZY par l'utilisation des additifs au frittage. Après une étude comparative sur l'utilisation des oxydes métalliques simples, notre choix s'est porté sur l'utilisation d'un additif mixte constitué de deux oxydes. Enfin, et compte tenu des résultats obtenus lors de l'étude des composites, l'utilisation de faibles teneurs en carbonates a été envisagée.

La conclusion mettra en perspective les avancées réalisées dans le cadre de ce travail.

Chapitre I:

Généralités sur les piles à combustible

Dans ce chapitre introductif, nous décrirons les différents types de piles à combustible existants ainsi que leurs caractéristiques. La technologie des piles à combustible à céramique protonique (PCFC) et leurs différents composants seront plus particulièrement abordés.

I.1 Principe de fonctionnement des piles à combustibles

Les piles à combustible sont des technologies de conversion de l'énergie très prometteuses de par leurs efficacités et à leurs avantages environnementaux. Ces nouvelles technologies à faibles impacts et efficaces convertissent directement l'énergie chimique d'un combustible (H_2 , gaz naturel ou hydrocarbures) en énergie électrique et en chaleur. Elles sont constituées de deux électrodes (anode et cathode) poreuses, conductrices ioniques et/ou électroniques, placées de part et d'autre d'un électrolyte purement conducteur ionique qui peut être solide, liquide ou de type polymère [1].

L'anode est alimentée en hydrogène provenant d'un réservoir et la cathode est alimentée en oxygène provenant de l'air (Figure I.1).

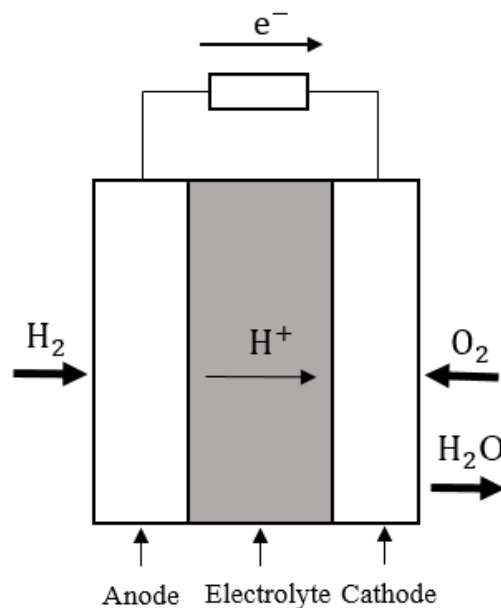
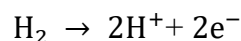


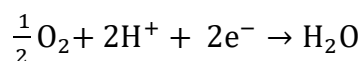
Figure I.1-Schéma du fonctionnement d'une pile à combustible avec un électrolyte à conduction protonique.

Prenons l'exemple d'un électrolyte conducteur protonique:

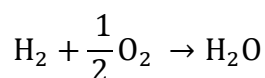
La réaction d'oxydation de l'hydrogène se produit à l'anode:



L'oxygène est réduit à la cathode, selon la réaction:



L'équation globale s'écrit ainsi:



I.2 Différents types de piles à combustible

Il existe plusieurs types des piles à combustible, qui peuvent être classées selon leur température de fonctionnement ou la nature de matériaux utilisés comme électrolyte. Le tableau I.1 résume les caractéristiques principales ces différents types de piles à combustible.

Tableau I.1-Caractéristiques principales des divers types des piles à combustible [1].

Type de pile	T de travail (°C)	Electrolyte	Ions	Combustible	Application
Alkaline Fuel Cell AFC	60-90	KOH	OH^-	H_2	Spatial Transport
Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell PEMFC	80-110	Nafion	H^+	H_2	Portable Transport Stationnaire
Phosphoric Acid Fuel Cell PAFC	200- 220	H_3PO_4	H^+	H_2	Stationnaire
Protonic Ceramic Fuel Cell PCFC	400 -600	Céramique oxyde	H^+	H_2	Stationnaire
Molten Carbonates Fuel Cell (MCFC)	600-800	Sels fondus	CO_3^{2-}	H_2, CO	Stationnaire
Solid Oxide Fuel Cell SOFC	800-1000	Céramique oxyde	O^{2-}	$H_2, CO,$ CH_4	Stationnaire Transport

a) Historique du développement des technologies PEMFC, SOFC, MCFC et PCFC

Au début des années soixante, deux ingénieurs de General Electric (Thomas Grubb et Leonard Niedrach) menèrent les premiers développements de la technologie PEM qui ont conduit à des prototypes pour le programme spatial Gemini. Mais les difficultés technologiques rencontrées alors conduisirent la NASA (National Aeronautics and Space Administration) à abandonner, cette filière au profit de la pile alcaline de type AFC qui équipa finalement les vols Apollo, puis la navette spatiale. Néanmoins General Electric poursuivit ses développements sur la pile PEM et c'est la mise au point, à la fin des années soixante, par DuPont de Nemours, de la membrane perfluorée sulfonée « Nafion », conductrice protonique, qui relança la technologie PEM. La société canadienne Ballard fut la première à la mettre en œuvre dans les années 90. Les piles PEM sont commercialisées et représentent actuellement plus de 95% du marché mondial des piles à combustible.



Figure I.2- Module E-PKO constitué de 598 cellules (2x299 cellules) a une pression de fonctionnement de 2,5 bar, il atteint une puissance allant jusqu'à 205 kWel.

Au milieu des années 60, l'U.S. Army's Mobility Equipment Research and Development Center (MERDC), à Fort Belvoir, teste plusieurs cellules à carbonates fondus fabriquées par Texas Instruments (Figure 3). Elles couvrent la gamme de 100 watts à 1 000 watts et sont destinées à fonctionner avec un combustible militaire en utilisant un reformeur externe. Il se passe ensuite une trentaine d'années sans progrès ni démonstrations significatives.

Puis au début des années 90, la société japonaise Ishikawajima Heavy Industries (IHI) assemble et teste avec succès une pile de 1 kW qui fonctionne 10 000 heures, après quoi plusieurs autres sociétés japonaises se lancent dans cette technologie, suivies par la société américaine Energy Research Corp devenue FuelCell Energy. Depuis, cette technologie équipe de nombreuses installations dans le monde, en particulier aux USA et en Corée du Sud, dans la gamme des dizaines de MW.



Figure I.3- Module MCFC de 100 W fabriqué par Texas Instruments (1964).

C'est au début des années 80 que les développements des SOFC ont véritablement débuté et que les performances se sont améliorées significativement (1983 chez Argonne National Laboratory, 1985 chez ECN, Pays-Bas et 1989 chez Ceramatec, USA, par exemple). Le nombre de piles SOFC et les puissances cumulées commercialisés sont en forte croissance depuis 2012, essentiellement de par les programmes de piles stationnaires résidentielles au Japon et en Europe et au succès commercial des piles stationnaires de forte puissance aux USA.



Figure I.4-Pile SOFC Bosch est de 60 %, générant une puissance électrique comprise entre 5 et 11 kilowatts. (60% de rendement).

Enfin, la technologie des oxydes conducteurs protoniques est étudiée depuis plusieurs décennies comme le montre la figure I.5.

Les travaux pionniers d'Iwahara sur les conducteurs protoniques ont initialement suscité relativement peu d'attention mais ont permis de montrer la flexibilité des systèmes associés. En 2005, l'utilisation de l'oxyde de zinc qui a permis de résoudre les problèmes liés au frittage de ces céramiques réfractaires a relancé l'intérêt de cette technologie et a permis la fabrication des dispositifs. Ce n'est qu'à partir des de 2015 que le potentiel des PCFC a été clairement démontré avec la publication de performances comparables à celle des PEMFC et des SOFC.

En particulier, en 2018 Ann et al. [2] ont atteint une densité de puissance de l'ordre de 1302 mW/cm² à 600 °C. Dans la même année, Choi et al. [3] ont réalisé des PCFC optimisés avec un électrolyte BaCe_{0,4}Zr_{0,4}Y_{0,1}Yb_{0,1}O₃ (BCZYYb4411), en déposant une couche interfaciale entre l'électrolyte et la cathode, une réduction de résistance ohmique de > 50 % et une densité de puissance maximale de 1098 mW/cm² à 600 °C ont été obtenues.

Ainsi, les progrès considérables réalisés ces dernières années ont conduit à de nombreux travaux liés à la mise à l'échelle ces dispositifs. Toutefois, même si ces avancées et les premières démonstrations sont prometteuses, les dispositifs à base de céramiques protoniques sont encore au stade du développement.

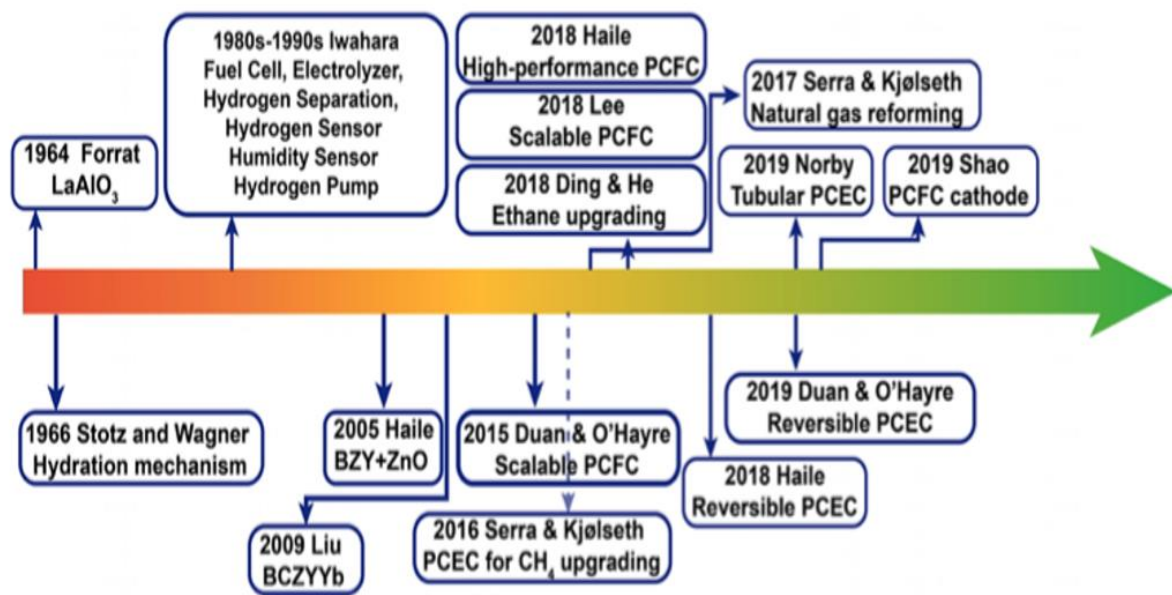


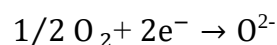
Figure I.5-Aperçu historique des oxydes conducteurs de protons, des applications et des avancées [2, 3, 5-26].

b) Principes de fonctionnement

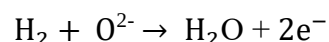
- Les SOFCs (Solid Oxide Fuel Cells)

Les piles à combustible SOFC sont donc des piles « tout céramique » qui fonctionnent à haute température. Elles sont basées sur l'emploi d'un électrolyte conduisant par ions O^{2-} et fonctionnant ainsi à des températures assez élevées (de l'ordre de 800 à 1000 °C) (Figure I.6). Les matériaux utilisés pour chacun des éléments de la pile sont des céramiques conductrices (des ions et/ou des électrons).

La réaction de réduction de l'oxygène se produit à la cathode :



L'oxygène est réduit en ions O^{2-} qui vont migrer dans l'électrolyte pour arriver jusqu'à l'anode et donner lieu à la réaction d'oxydation de l'hydrogène:



Dans ces systèmes l'eau est produite au niveau de l'électrode à hydrogène.

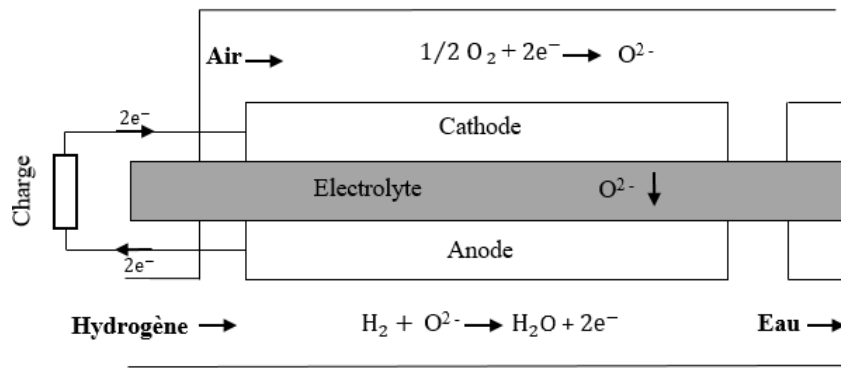


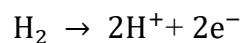
Figure I.6-Schéma de fonctionnement d'une SOFC.

En raison de leur haute température de fonctionnement 800-1000 °C, la technologie SOFC permet la cogénération (production d'électricité et de chaleur), permet d'atteindre des densités de courant élevées (supérieures à 1A/cm²) [27]. Leur fonctionnement nécessite de hautes températures afin d'augmenter la conductivité ionique des matériaux d'électrolyte et de minimiser les phénomènes de surtensions aux électrodes. Pour les SOFC, la recherche s'oriente vers un abaissement de la température de fonctionnement autour de 700 °C. Ceci permet d'augmenter leur durée de vie en limitant la réactivité chimique entre les matériaux, et d'élargir la gamme de choix des matériaux en rendant possible l'utilisation d'aciers inoxydables comme matériaux d'interconnexion moins coûteux et dont les propriétés mécaniques et thermiques sont appropriées. Cependant, cet abaissement de la température affecte les performances électriques de la pile; la chute ohmique à travers l'électrolyte et les surtensions aux électrodes augmentent.

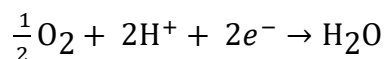
- Les PEMFCs (Proton Exchange Membrane Fuel Cell)

La figure I.7 présente le fonctionnement d'une PEMFC. Il s'agit de piles à combustible à membrane polymère échangeuse de protons.

La réaction d'oxydation de l'hydrogène se produit à l'anode:



L'oxygène est réduit à la cathode, selon la réaction:



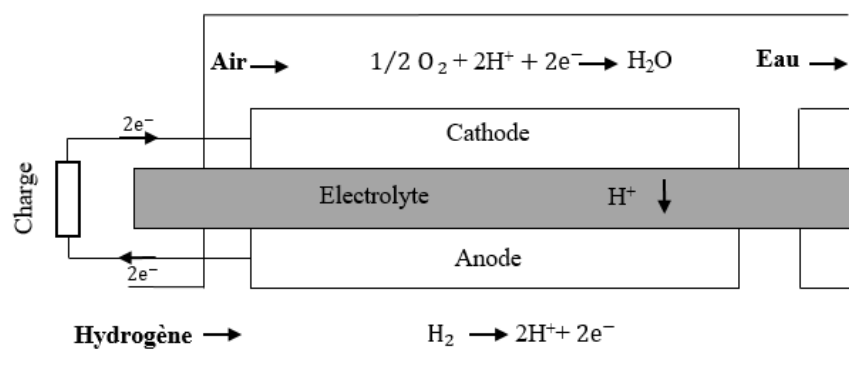


Figure I.7-Schéma de fonctionnement d'une PEMFC.

La technologie PEMFC qui fonctionne à basse température (<100 °C) possède de nombreux avantages. Elle ne nécessite pas un système de pré-chauffage et permet donc un démarrage facile et rapide, par ailleurs son électrolyte solide contribue à faire de ces systèmes une technologie très attrayante [28]. Néanmoins un certain nombre d'inconvénients inhérents à la température de fonctionnement des PEMFC posent aujourd'hui des problèmes; l'utilisation d'un catalyseur précieux (platine) aux électrodes est indispensable, induit un coût élevé. A noter un autre inconvénient lié à l'utilisation du platine ; sa dégradation très rapide en présence d'un taux de CO supérieur à 10 ppm à 80 °C, ceci nécessite un combustible extrêmement pur (teneur en CO < 10 ppm) afin d'éviter l'empoisonnement des électrodes et l'abaissement de leur conductivité électronique qui doit rester supérieure à 100 S/cm. Par ailleurs, les performances de la membrane peuvent être affectées par les ions métalliques produits par la corrosion des plaques bipolaires métalliques. De plus, la gestion de l'eau est cruciale pour ses performances : trop d'eau noie la membrane, trop peu l'assécher. Enfin, à ce niveau de température la cogénération (production d'électricité, chaleur) est limitée.

De nombreuses études sont donc menées afin de limiter l'empoisonnement du catalyseur , de réduire les coûts, d'améliorer les performances et en particulier d'augmenter la durée de vie des PEMFC pour permettre une large commercialisation de celles-ci.

Ces dernières années, les travaux menés sur cette technologie concernent l'augmentation de la température de fonctionnement des PEMFC au-delà de 120 °C, la diminution de la teneur en platine et sa substitution par des métaux non précieux. Cette technologie est mature et commercialisée.

- Les MCFCs (Molten Carbonate Fuel Cells)

Bien que le concept des piles à combustible à carbonate fondu ait environ 75 ans, il a surtout été développé à partir des travaux de Broers en 1958 aux Pays-Bas. L'idée est d'exploiter la conductivité électrique élevée de mélange de carbonates alcalin fondus.

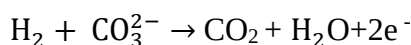
Les piles à combustible à carbonate fondu (MCFC) qui fonctionnent à des températures intermédiaires, à savoir 650 °C présentent un bon rendement énergétique approchant 60 %.

Cette température de fonctionnement est intéressante pour la cogénération d'électricité, elle est suffisamment basse pour pouvoir utiliser des métaux non précieux comme éléments constitutifs, réduisant ainsi le coût des matériaux. De plus, elles ne sont pas sujettes à l'empoisonnement au monoxyde de carbone (CO) ou au dioxyde de carbone (CO₂), Elles sont également plus résistantes aux impuretés que les autres types de piles à combustible.

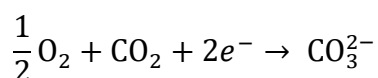
L'électrolyte dans les piles à combustible à carbonate fondu (MCFC) est constitué de carbonates de métaux alcalins tels que le carbonate de lithium (Li₂CO₃), le carbonate de potassium (K₂CO₃), le carbonate de sodium (Na₂CO₃), ou un mélange de ces carbonates, le plus souvent les mélanges eutectiques Li₂CO₃- K₂CO₃ (LKC) et Li₂CO₃- Na₂CO₃ (LNC) [29]. Ces mélanges eutectiques sont confinés dans une matrice céramique solide poreuse, isolante et résistante à la corrosion des carbonates.

Ces matrices sont en général l'aluminate de lithium (LiAlO₂) ou le titanate de strontium (SrTiO₃). Elles assurent la tenue mécanique du l'électrolyte, alors que le mélange de carbonate, au-delà de sa température de fusion assure la conductivité par les ions carbonates. Le principe de fonctionnement et les réactions aux électrodes d'une MCFC sont les suivantes :

La réaction à l'anode:



La réaction à la cathode :



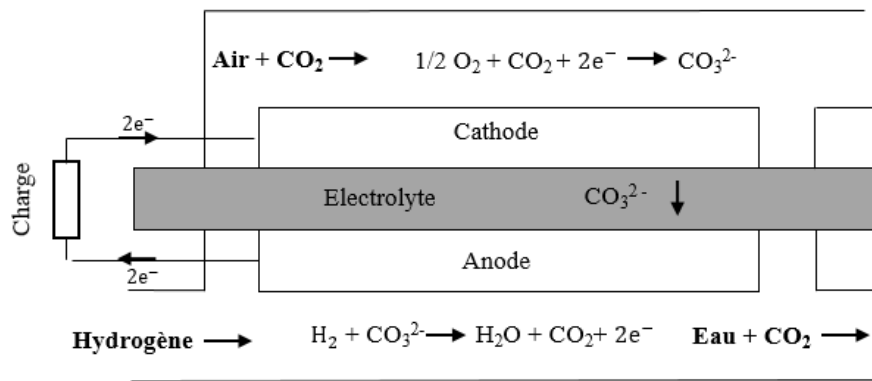


Figure I.8-Principe de fonctionnement d'une MCFC.

La conduction ionique est assurée par la migration d'ions carbonates CO_3^{2-} , de la cathode vers l'anode à travers l'électrolyte, où ils se combinent à l'hydrogène pour produire de l'eau, du dioxyde de carbone et des électrons. Les électrons sont acheminés via un circuit externe vers la cathode, générant de l'électricité et de la chaleur.

Dans l'état de l'art actuel, les problèmes sont essentiellement liés à la nature corrosive des carbonates fondus vis-à-vis des électrodes et des matériaux utilisés pour l'assemblage des cellules [30].

En outre, depuis quelques années, des recherches tendent à modifier la matrice de l'électrolyte afin de prévenir les changements de phase ($\gamma\text{-LiAlO}_2$ à $\alpha\text{-LiAlO}_2$) lors du fonctionnement de la cellule. Ce changement accompagne une diminution de la conductivité ionique de l'électrolyte (une perte des performances électrochimiques). Le principal enjeu pour les MCFCs est de remplacer la matrice d'aluminate par une matrice plus stable et moins résistante électriquement [29].

- Les PCFCs (Proton Ceramic Fuel Cells)

Les piles à combustible de type PCFC fonctionnent à des températures intermédiaires entre les PEMFC et les SOFCs. Cette gamme de températures permet la cogénération, augmente potentiellement la durée de vie de la pile et offre la possibilité d'utiliser des électro-catalyseurs non précieux.

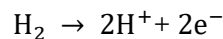
Cette technologie est basée sur la mise en œuvre d'un électrolyte céramique possédant une conductivité protonique élevée à des températures intermédiaires (500-600°C). Le combustible, en général le dihydrogène, est injecté à l'anode où il est oxydé en libérant des protons et des

électrons. Les électrons seront acheminés jusqu'à la cathode par l'intermédiaire d'un circuit électrique extérieur, les protons migrent à travers l'électrolyte solide jusqu'à la cathode.

L'oxygène est introduit dans le compartiment cathodique où il est réduit en captant les électrons et les protons provenant de l'anode, ce qui entraîne la formation d'eau à la cathode (Figure I.9). La réaction anodique et cathodique sont identiques à celles qui se produisent dans le cas des PEMFC.

Ces deux demi-réactions peuvent s'écrire:

La réaction d'oxydation de l'hydrogène se produit à l'anode:



L'oxygène est réduit à la cathode, selon la réaction:

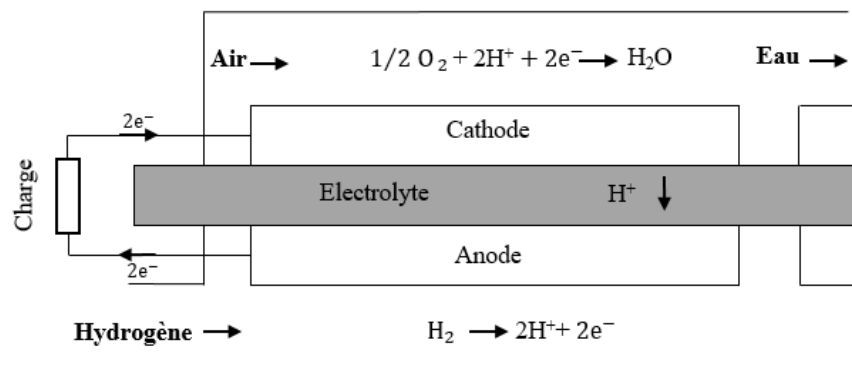
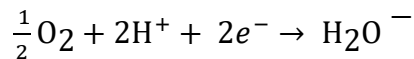


Figure I.9-Schéma de fonctionnement d'une PCFC.

I.3 Différentes architectures des piles à combustible à oxydes solides

Différentes architectures ont été envisagées au fil du temps pour les piles à combustible à oxydes solides (SOFC et PCFC).

La première architecture à avoir été développée est la « pile à électrolyte-support » (Figure I.10), c'est-à-dire que l'électrolyte qui est la couche la plus épaisse de la cellule (entre 0,1 et 1 mm) assure la tenue mécanique de l'ensemble. L'électrolyte est fritté à haute température puis les électrodes sont déposées et recuites à plus basse température. Cependant, une épaisseur importante de l'électrolyte (nécessaire à la stabilité mécanique) induit une forte chute ohmique, impliquant des températures de fonctionnement élevées ce qui diminue la durabilité de la pile [31].

L'architecture la plus couramment employée est la « pile à anode-support » (Figure I.10), qui permet de fonctionner à température réduite. Dans ce cas-là, l'épaisseur de l'électrolyte est beaucoup plus faible ($\approx 10 \mu\text{m}$) et l'anode beaucoup plus épaisse ($\approx 400 \mu\text{m}$); c'est cette dernière qui assure la tenue mécanique de la cellule.

Une dernière architecture proposée dans la littérature, appelée « pile à métal-support » repose sur l'utilisation d'un support poreux métallique (Figure I.10). Dans cette configuration, les électrodes et l'électrolyte sont déposés successivement sur le support poreux métallique, qui assure la tenue mécanique de la cellule, tout en permettant d'évacuer la chaleur et de gérer la circulation des gaz. L'avantage de cette configuration est de pouvoir diminuer l'épaisseur des couches et ainsi le coût des cellules (réduction importante du volume de matière céramique) et le temps de fabrication. Cependant, il est difficile de faire coïncider les coefficients de dilatation des céramiques et celui du métal. De plus, pour fritter les couches céramiques, il faut nécessairement chauffer à haute température, ce qui est peu compatible avec une oxydation souvent inévitable et néfaste du métal support.

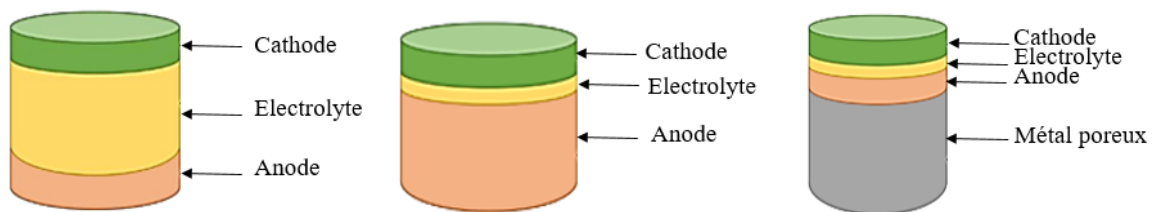


Figure I.10-Schémas des différentes architectures possibles pour une pile à combustible à oxyde solide.

I.4 Electrolytes à conduction protonique

Les piles à combustible céramiques à conduction protonique (PCFCs: Proton Conductor Fuel Cells) ont reçu un grand intérêt en raison de leur température de fonctionnement intermédiaire entre les PEMFC et les SOFC ($500-600^{\circ}\text{C}$). Cette gamme de températures permet la cogénération (contrairement au PEMFC) et augmente potentiellement la durée de vie de la pile (contrairement au SOFC). Par ailleurs des matériaux d'interconnexion moins coûteux peuvent aussi être envisagés. La figure I.11 présente le positionnement de cette technologie par rapport aux technologies basses et hautes températures.

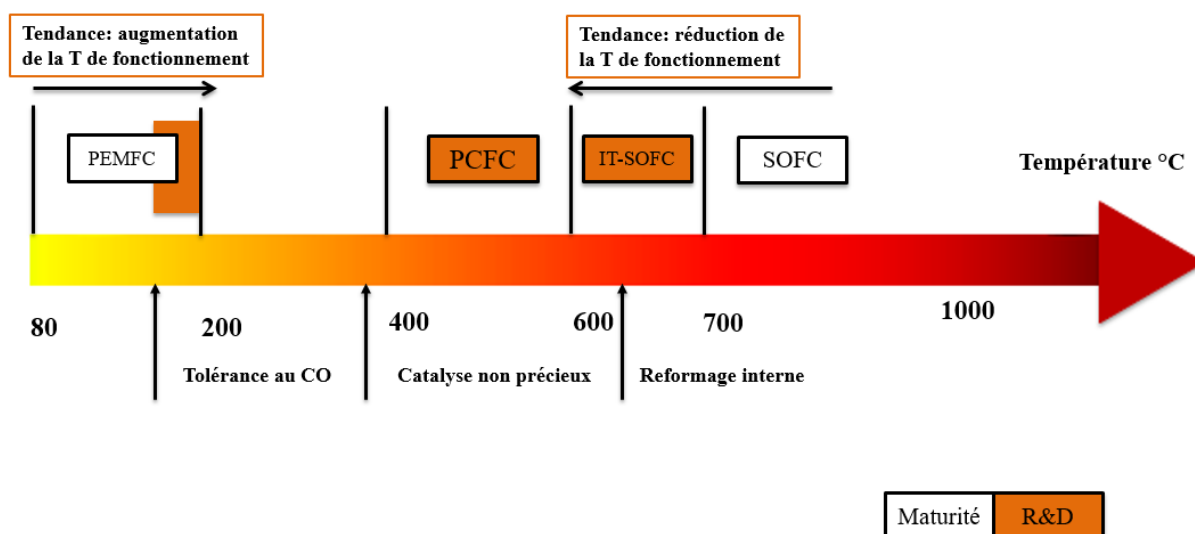


Figure I.11-Positionnement de la technologie PCFC.

Cette technologie repose sur l'utilisation d'un électrolyte conducteur protonique ayant une conductivité protonique élevée ($>10^{-2}$ S/cm) et une conductivité électronique faible ainsi une stabilité sous atmosphère humidifiée et sous atmosphère contenant du CO_2 .

L'existence d'une conduction protonique dans les oxydes a été reportée pour la première fois dans le ZnO dans les années 50 par Thomas et al [1,31], puis par Stotz et al. dans Cu_2O , CoO et NiO quelques années plus tard. De nombreuses études ont été menées au début de 80 par Iwahara et al. [32] sur des pérovskites conductrices protoniques à haute température (SrCeO_3) ouvrant la voie à de nombreuses applications telles que les piles à combustible, les électrolyseurs, les capteurs à hydrogène, les pompes à hydrogène. Les pérovskites constituent la classe de conducteurs protoniques la plus étudiée. Toutefois, au cours des 15-20 dernières années, un grand nombre d'autres matériaux à haute conductivité protonique a été étudié.

On peut citer les pyrochlores $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_2^{\text{IV}}\text{O}_7$ ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$), les oxydes de terres rares Ln_2O_3 , ainsi que des dérivés de brownmillerite $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ [33]. Bien que la stabilité de ces composés soit généralement bonne, leur conductivité protonique se situe entre 10^{-3} et 10^{-2} S/cm à 600 °C. Une nouvelle famille de composite céramique- sels fondus est apparue ces dernières années et présente une conductivité ionique très élevée à des températures intermédiaires (500 -700 °C) Cette classe de matériaux a fait l'objet partie de ce travail et sera présentée en détail dans le chapitre III.

I.4.1 Structure pérovskite

Les pérovskites présentent une structure cubique idéale, de groupe d'espace $Pm-3m$, les sites correspondant au cation A sont situés aux sommets de la maille élémentaire, les cations du site B se trouvent au centre et les ions oxygène sont au milieu de chaque face. La figure I.12 présente cette structure.

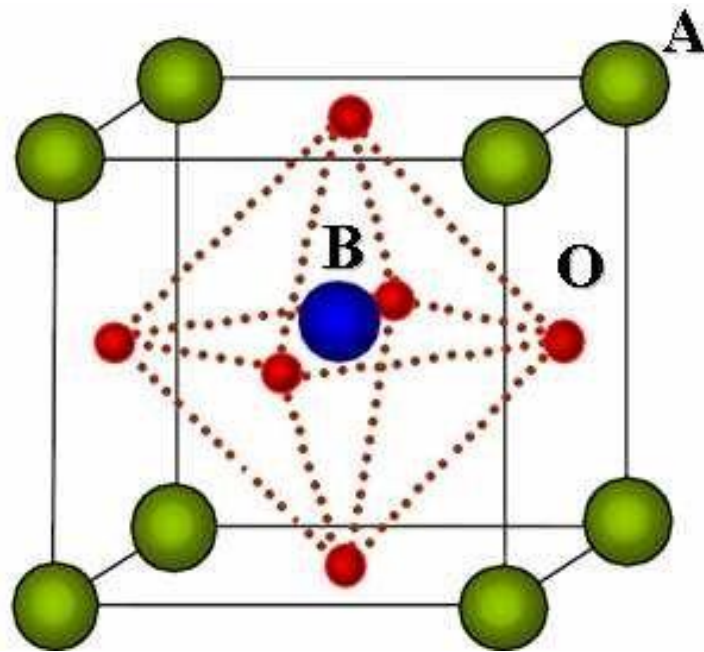


Figure I.12-Structure pérovskite cubique de type ABO_3 [34].

Cependant, cette structure de symétrie cubique est rarement observée dans les conditions de température et de pression ambiantes en raison de la différence de rayons ioniques de cations A, B. Seuls quelques composés ont cette structure cubique idéale. La structure de nombreuses pérovskites présente ainsi des distorsions et des déformations, avec une symétrie plus faible de type rhomboédrique, quadratique ou orthorhombique. Les modifications structurales en fonction des rayons cationiques sont présentées sur la figure I.13.

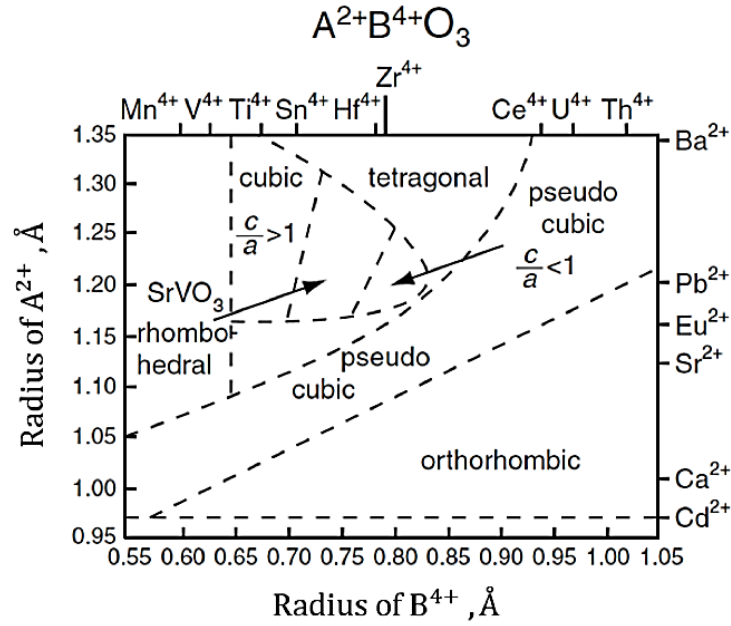
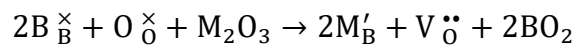


Figure I.13-Evolution de la structure des pérovskites $A^{II}B^{IV}O_3$ en fonction des rayons cationiques [34].

I.4.2 Mécanismes de la conduction protonique dans les pérovskites

a/ Création des défauts protoniques

Dans ces oxydes de type pérovskite ABO_3 , la substitution du cation métallique B par un cation trivalent M, crée des défauts chargés négativement dans la structure, la compensation de ces charges conduit à l'apparition des lacunes d'oxygène. Dans la notation de Kröger-Vink la création de ces lacunes s'écrit :



$V_O^{\bullet\bullet}$: Lacune d'oxygène, $2M'_B$: substitution du cation métallique B par un cation trivalent M.

La figure I.14 montre le processus de substitution qui conduit à la création des lacunes d'oxygène. Ces lacunes dans le réseau cristallin sont à l'origine de la conductivité protonique.

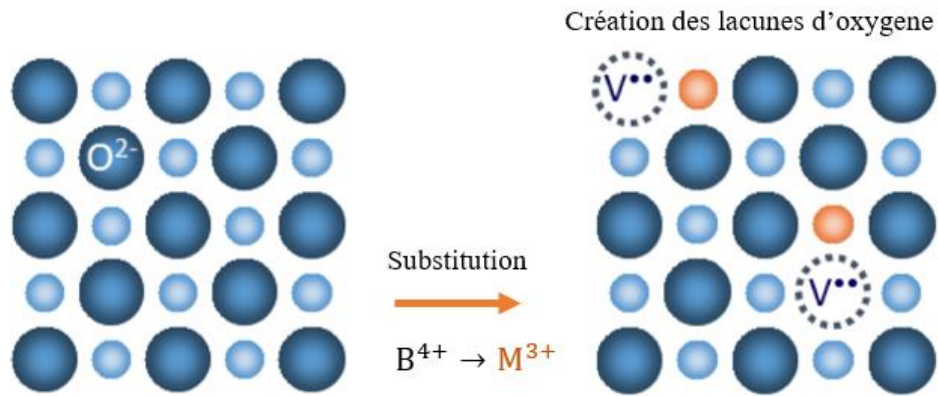
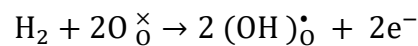


Figure I.14- Représentation schématique de la création des lacunes d'oxygène par substitution du cation tétravalent par un cation trivalent [35].

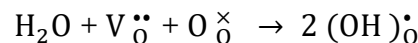
Les protons peuvent être incorporés dans la structure de la pérovskite en tant que défauts d'hydroxyde en présence de vapeur d'eau et/ou dans une atmosphère contenant H_2 via les lacunes dans le réseau d'oxyde [36]. La formation des défauts protonique est donnée par les réactions suivantes:

Sous une atmosphère contenant H_2 :



Dans ce cas, la formation des défauts protonique est accompagnée par la création de défauts électroniques en tant que charges de compensation. Il en résulte une apparition de conductivité électronique des matériaux dans une atmosphère réductrice [37].

La seconde réaction menant à la formation des défauts protoniques est l'adsorption dissociative de l'eau :



L'eau se dissocie ainsi en ion hydroxyde et en proton; le premier comble une lacune d'oxygène, tandis que le second peut former une liaison covalente avec l'oxygène.

Expérimentalement, la formation de ces défauts protoniques a été caractérisée par différentes techniques; la diffraction des neutrons [38,39], les techniques spectroscopiques [40, 41] ou la thermogravimétrie (ATG) [42, 43], ces techniques ont permis de quantifier les prises en eau au sein de ces oxydes. À titre d'exemple, la Figure I.15 présente la prise en masse de BCY sous atmosphère humide à 600°C [44].

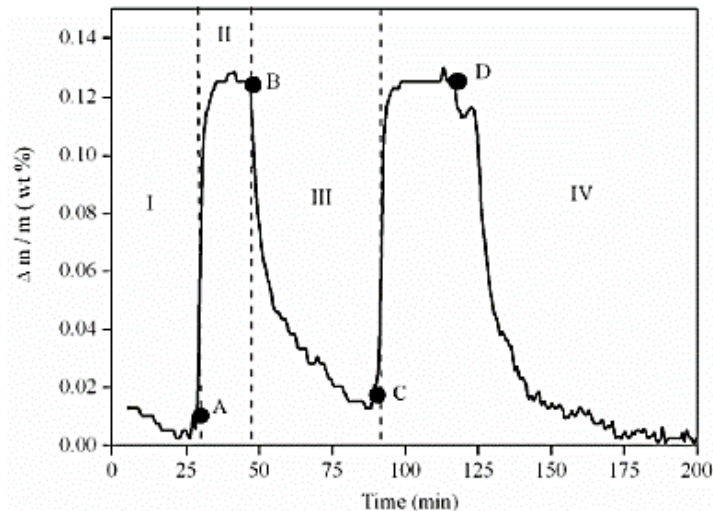


Figure I.15-Absorption de vapeur d'eau sur une pastille de BCY à 600 ° C sous azote humidifié (3% H₂O, 97% N₂) [44].

Cette prise de masse correspond à un taux d'occupation des lacunes d'environ 50%.

I.4.3 Mécanismes de transport des protons

Le proton est un cas particulier parmi les cations, en effet son faible rayon ionique lui confère un très pouvoir polarisant qui l'empêche de diffuser librement au sein de la matrice solide ou d'un électrolyte liquide. Il crée donc des liaisons avec des ions de leur environnement pour faciliter leur déplacement. Une fois le défaut protonique formé, la conduction protonique dépend de la capacité du proton à migrer dans la structure de la céramique, contrairement à la conduction anionique où les porteurs de charges ions O²⁻ migrent par diffusion entre les lacunes d'oxygène. Classiquement la diffusion des protons est décrite par un mécanisme de type Grotthuss. Le proton se déplace ainsi d'un site accepteur vers un site adjacent qui devient alors alternativement donneur et accepteur. Ce mécanisme nécessite deux étapes, la première consiste à la réorientation du proton autour de l'oxygène O₁, cette étape rapide se caractérise par une énergie d'activation faible ($E_a < 0.1$ eV) et conduit à une diminution de la distance H-O₂.

La seconde étape est le saut du proton sur un site d'oxygène adjacent accepteur (O₂). La diffusion des protons dans la structure de type pérovskite (par exemple: Ba(Ce,Y)O₃, Ba(Zr,Y)O₃) s'effectue en enchainant rotations et sauts entre deux oxygènes adjacents.

Ce mécanisme a été confirmé par des mesures d'échange isotopique (H⁺/D⁺) [45]. D'autre part, des simulations quantiques MD, ont confirmé que la rotation du proton dans le groupe O₁-H est rapide avec des faibles barrières d'activation, ce qui permet l'orientation vers l'ion oxygène

suivant avant le processus de transfert, tandis que le transfert du proton entre les ions oxygène est l'étape limitante du transport des protons [46].

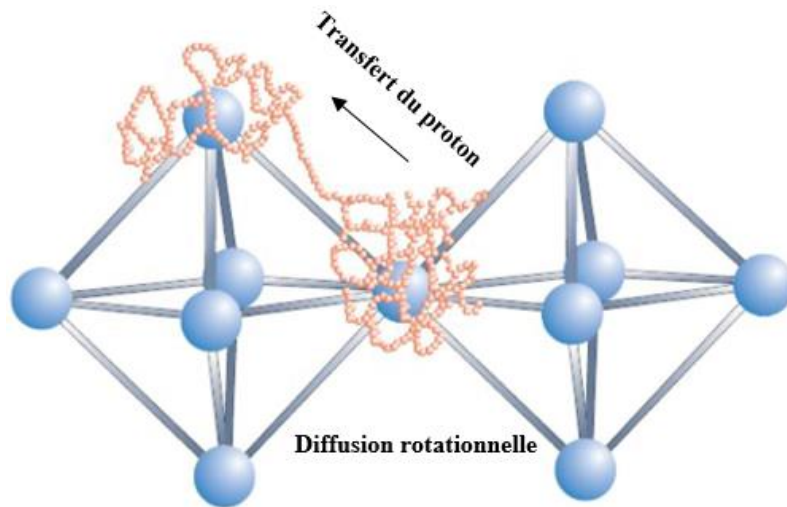


Figure I.16-Mécanismes de transfert protonique de Grotthuss (Simulations quantiques MD) [42].

I.5 Système BCY-BZY

Depuis la découverte des matériaux pérovskites conducteurs protoniques à haute température par Takahashi et Iwahara dans les années 80 [47, 48] de nombreuses équipes ont utilisé ces matériaux en tant qu'électrolytes dans les PCFC, en essayant d'améliorer leurs performances en termes de conductivité que de stabilité.

Ainsi, les matériaux d'électrolyte des PCFCs les plus étudiés possèdent une structure pérovskite ABO_3 ($A = Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca$; $B = Ce^{4+}$ ou Zr^{4+}). Ces pérovskites substituées $ACe_{1-x}M_xO_{3-\alpha}$ ou $AZr_{1-x}M_xO_{3-\alpha}$ sont appelées respectivement cérate et zirconate.

I.5.1 Zirconate de baryum $BaZrO_3$ substitué par un cation trivalent

Le $BaZrO_3$ cristallise sous une structure de type pérovskite cubique de groupe d'espace $Pm-3m$ [49]. Ce système cubique possède un volume de maille élevé [50] favorable à la création de défauts protoniques ainsi que de leur mobilité [36].

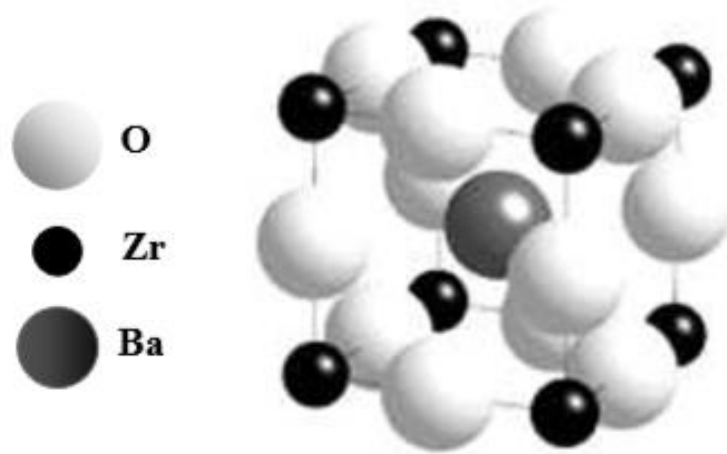


Figure I.17-structure de BaZrO₃ [36].

De nombreuses études ont porté sur la substitution du cation présent sur le site B par un cation aliovalent et ont, en outre, montré que la substitution conduisant au plus fortes conductivité est celle de l'ion zirconium (Zr⁴⁺) par l'ion (Y³⁺), dont le rayon ionique de Y³⁺ (1,04 Å) est plus grand que celui de Zr⁴⁺ (0,86 Å).

Par ailleurs, des études reportées par Fabbri et al. ont montré que la teneur en yttrium influe sur la conductivité protonique et la stabilité de pérovskites BaZr_{1-x}Y_xO₃ avec 0,2 < x < 0,6.

Pour des faibles teneurs en yttrium, le BZY possède une structure cubique. Comme le montre le tableau I.2, l'augmentation de la teneur en Y conduit à des distorsions de la maille dont le volume de maille croît. Cette diminution de la symétrie devrait théoriquement accroître la densité de défauts protoniques et par conséquent, d'améliorer la conduction ionique [36].

Toutefois, comme démontré par Kreuer et al, le dopage de BaZrO₃ avec 10 % d'yttrium présente une meilleure mobilité des défauts protoniques et une énergie d'activation faible.

Tableau I.2-Structures et paramètres de maille de BaZrO₃ dopé d'yttrium [51].

%Y	Symétrie	Groupe d'espace	Paramètre de maille (Å)	Volume (Å)
2	Cubique	Pm-3m	a=4.19706(4)	73.933(1)
5	Cubique	Pm-3m	a=4.20584(6)	74.398(2)
10	Tétragonal	P4mm	a=4.2151(1) c=4.2047(2)	74.706(3)
15	Tétragonal	P4mm	a=4.2317(1) c=4.2131(3)	75.446(6)
20	Tétragonal	P4mm	a=4.2413(1) c=4.2259(3)	76.017(7)
25	Cubique	Pm-3m	a=4.2163(1)	74.955(5)

Le zirconate de baryum dopé (BZY) est l'un des électrolytes prometteurs en raison de sa conductivité protonique des grains et sa stabilité chimique vis-à-vis du CO₂.

A titre d'illustration, la figure I.18 présente les diffractogrammes de BZY avant et après exposition au gaz carbonique pur à 650 °C [52]. BZY n'est que partiellement décomposé dans ces conditions extrêmes.

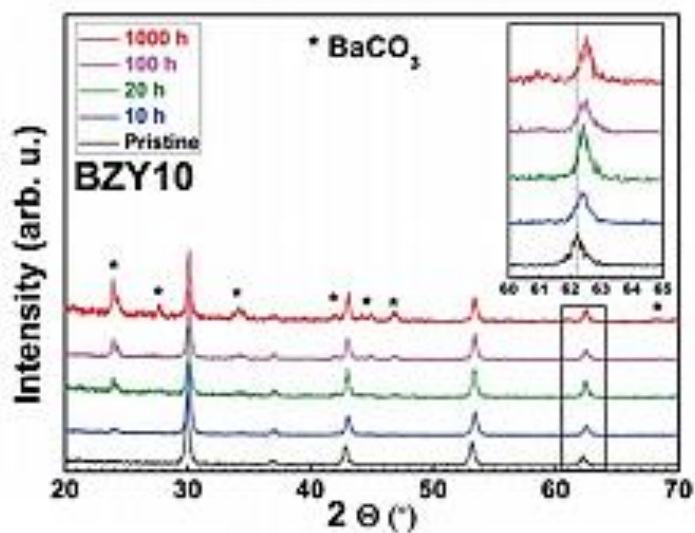


Figure I.18-Diffractogrammes des rayons X de BZY10 après exposition au CO₂ à 650 °C [52].

Cependant, son emploi est restreint en raison de son caractère réfractaire qui le rend difficile à fritter. Le frittage de BZY nécessite en effet des températures de frittage très élevées supérieures à 1600 °C. Ces hautes températures conduisent à la vaporisation de Ba et à l'augmentation de la résistance au niveau des joints de grains. Les travaux de Kreuer de Guo et al. [53] ont montré que ce comportement était certainement provoqué par la présence d'une double couche de charge d'espace de type Schottky aux joints de grains qui abaisse la mobilité des défauts protoniques, entraînant une diminution de la conductivité totale de l'oxyde. Ce phénomène est illustré sur la figure I.19.

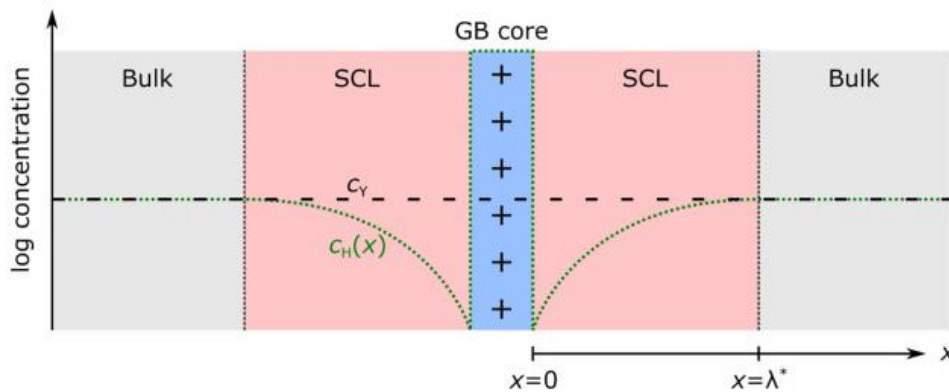


Figure I.19-Schéma de la région des joints de grains chargés positivement compensée par deux porteurs de charge adjacents [54].

Cette figure I.19 montre les trois régions grains, zone de charge d'espace et les joints de grains. En raison des distorsions structurales, les défauts ponctuels tels que les protons peuvent être énergétiquement plus stables au cœur de joints de grains, entraînant une ségrégation des défauts et par conséquent une accumulation de charges.

Afin de préserver la neutralité électrique du matériau, les charges positives au cœur de joints de grains (GB) sont compensées par les charges négatives de la zone de charge d'espace adjacente (SCL). Les faibles concentrations de protons dans la zone de charge d'espace donnent une résistivité effective élevée (ρ_{gb}), définies comme la moyenne de la résistivité locale, $\rho(x)$. Par contre, les grains adjacents aux SCLs sont neutres électriquement, avec une concentration en protons élevée et constante, ce qui donne une conductivité de proton élevée et constante (faible résistivité ρ_{∞}) dans les grains.

Les travaux de M. Chen et al. [55] ont montré que la conductivité protonique au niveau des grains est très supérieure à celle des joints de grains (Figure I.20)

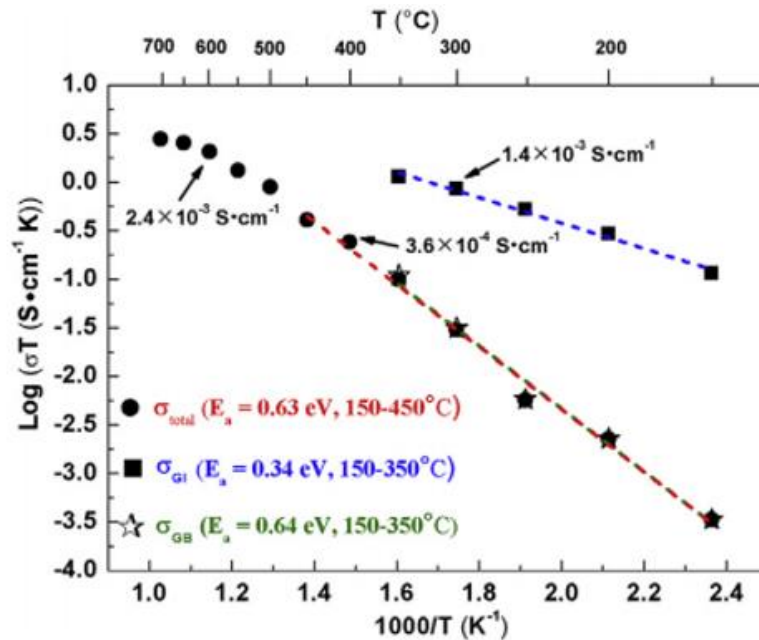


Figure I.20-Diagrammes d'arrhenius de la conductivité aux grains (GI), joins de grains (GB) et la conductivité totale de BZY10 à 1600 °C sous 2.7% H₂O+1:19 (H₂+Ar) [55].

De nombreux travaux ont été menés en vue d'améliorer le frittage de BZY et par conséquent, améliorer la conductivité en réduisant la densité de joins des grains, en d'autres termes en augmentant la taille des grains.

I.5.2 Cérates de baryum BaCeO₃ substitués par un cation trivalent

Les cérates de baryum BaCeO₃ présentent des conductivités très élevées en présence d'hydrogène et/ou de vapeur d'eau (10^{-3} à 10^{-2} S/cm dans la gamme de température (400-600 °C).

Les cérates de baryum BaCeO₃ substitués par un élément trivalent cristallisent selon une structure de type pérovskite orthorhombique. Par ailleurs, ils présentent trois transformations allotropiques (Figure I.21) de l'ambiante à 1000 °C. Autour de 290 °C, la structure orthorhombique de groupe d'espace Pmcn change de groupe d'espace pour être de type Incn, puis à 400 °C elle se transforme en une structure rhomboédrique de groupe d'espace F32/n et enfin, au-delà de 900 °C, la structure est de type cubique à faces centrées de groupe d'espace Pm3m.

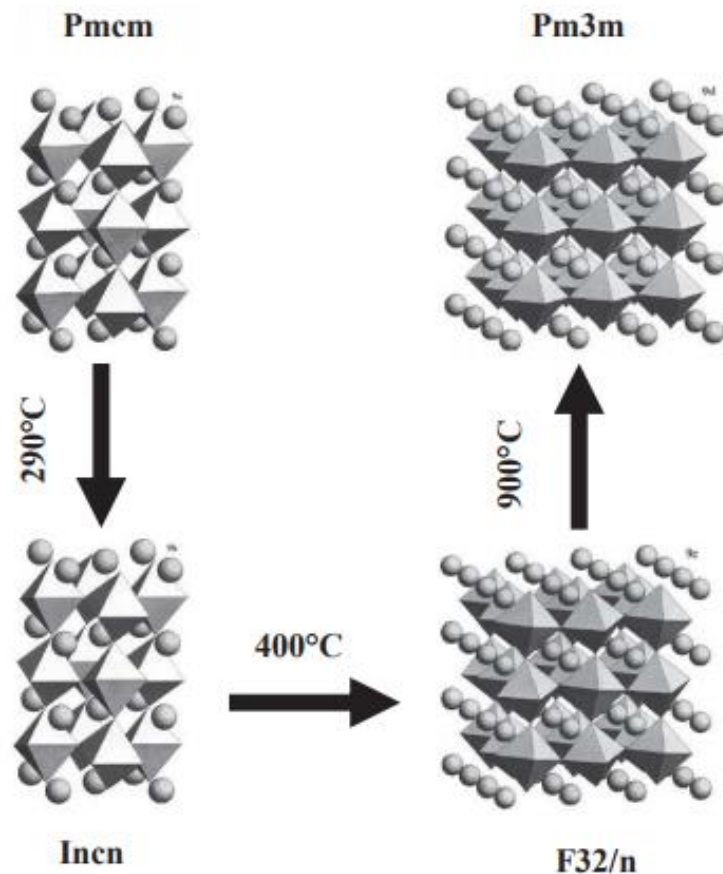


Figure I.21-Transformations structurales de BaCeO_3 [56].

De nombreuses études ont montrées que le choix des éléments substituants (Y, Yb, Gd, Nd, Sm, Ni,...) avait une influence importante sur les propriétés du matériau. Iwahara et al. [35] ont ainsi étudié l'influence de la nature du dopant dans les cérites de baryum de composition $\text{BaCe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{In}$ ou Sc) sur la contribution protonique (Figure I.22). Cette étude a montré que l'yttrium est le dopant qui permet d'obtenir le maximum de porteurs de charge dans la gamme de température comprise entre 700 et 1000 °C.

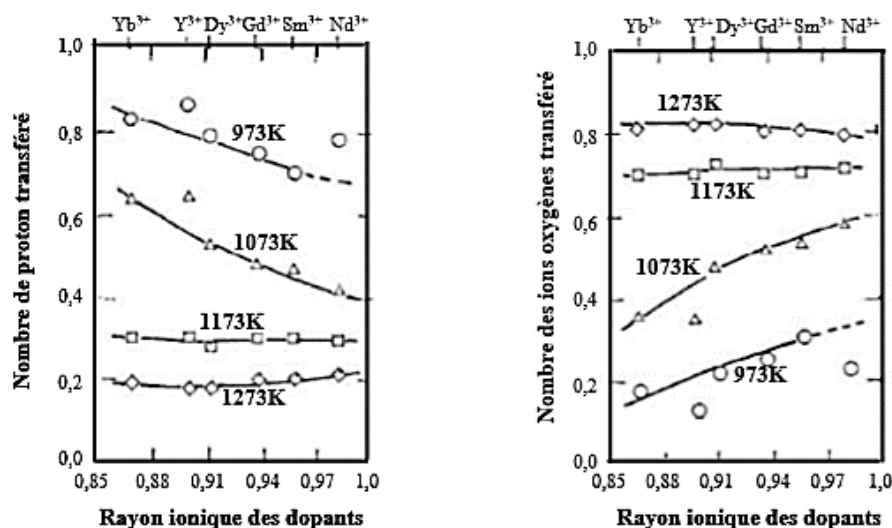
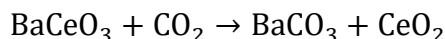


Figure I.22-Nombre des protons et des ions d'oxyde transportés dans le $\text{BaCe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ sous les conditions de fonctionnement des piles à combustible en fonction du rayon ionique des éléments dopants M [50].

Les pérovskites BaCeO_3 substituées par de l'yttrium présentent des conductivités élevées sous une pression partielle d' H_2 (1 atm) de l'ordre de $1,75 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$ à 600 °C pour des teneurs de 20% atm en Y [57]. Malgré les bonnes propriétés de conduction, les pérovskites BaCeO_3 ne sont pas les meilleurs candidats en tant qu'électrolytes pour les PCFCs, en raison de leur faible stabilité en présence de CO_2 . Cette réactivité qui conduit à la formation de carbonate de baryum pour des températures inférieures à 973 K limite son application en tant qu'électrolyte dans les piles à combustible.



Plusieurs démarches ont été reportées dans la littérature pour améliorer la stabilité chimique des cérates de baryum dopés, tout en gardant une conductivité protonique convenable. L'une de ces démarches consiste à co-doper le site B de la structure BCY par des cations isovalents comme le zirconium, le niobium ou l'étain [58].

I.5.3 Solutions solides de cérates et de zirconates

Katahira et al. [59] ont travaillé sur les solutions solides entre le cérate et le zirconate ($\text{BaCe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$), qui sont supposées être un bon compromis en termes de conductivité et de stabilité chimique. Ils permettent en effet de combiner la conductivité protonique élevée du cérate de baryum avec la bonne stabilité chimique du zirconate de baryum. Même si les pérovskites BaCeO_3 et BaZrO_3 ne sont pas isostructuraux, (respectivement cubique et orthorhombique), leur solubilité a été démontrée.

Fabbri [60] a étudié l'évolution structurale de $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2.95}$ en fonction de la teneur en Zr, pour x compris entre 0 et 0.2 la structure est orthorhombique, elle devient rhomboédrique pour x compris entre 0.2 et 0.6 et de symétrie cubique pour des valeurs de x comprises entre 0.3 et 0.9.

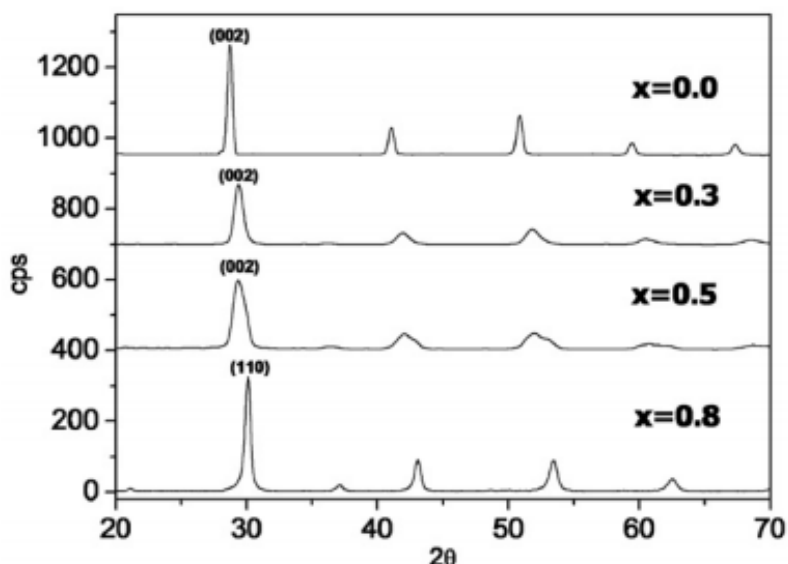


Figure I.23-Diffractogrammes des rayons X de $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ synthétisé avec différentes teneur de Zr [60].

Les variations de la conductivité protonique de BaCeO_3 - BaZrO_3 substitué à 100 et 600 °C sont présentées dans la figure I.24 [42]. BaCeO_3 substitué par du Gd a la conductivité la plus élevée comparée aux cérites substitués par d'autres lanthanides, tandis que le BaZrO_3 substitué à l'yttrium présente une conductivité élevée par rapport aux zirconates. Dans le système BaCeO_3 - BaZrO_3 , les échantillons contenant l'yttrium sont les plus conducteurs.

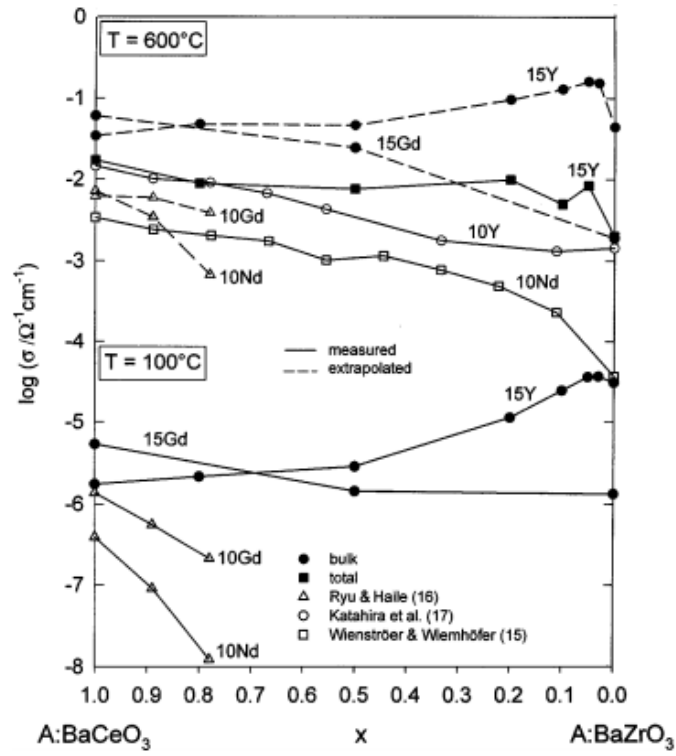


Figure I.24-Conductivité protonique de BaCeO₃-BaZrO₃ dopé à 100 et 600 °C [42].

Katahira et al. [59] ont étudié la stabilité chimique du système BaCe_{0.9-x} Zr_xY_{0.1}O_{3-δ} exposé à une atmosphère 100 % de CO₂ à 900 °C pendant 2 h. Les résultats de l'analyse DRX ont montré que la stabilité chimique augmente avec l'augmentation de la teneur en Zr (Figure I.25).

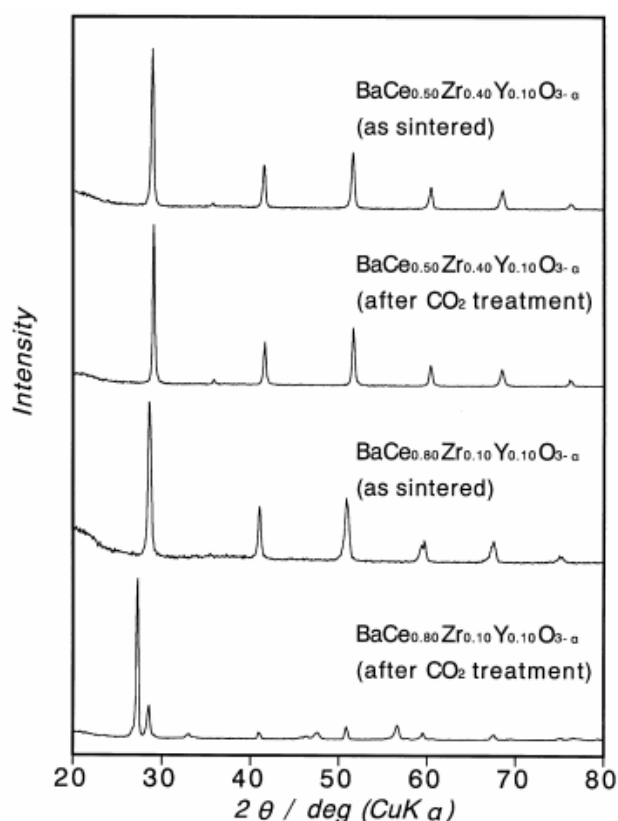
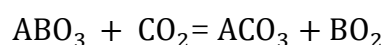


Figure I.25-Diffractogrammes des rayons X de $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ avant et après exposition au CO_2 à 900 °C pendant 2 heures [59].

L'échantillon avec $x = 0.1$ réagit légèrement avec le CO_2 , ce qui entraîne la formation de CeO_2 et de BaCO_3 , tandis que l'échantillon avec $x = 0.4$ présente des profils de diffraction identiques à ceux de l'échantillon non traité avec le CO_2 . Par ailleurs, le $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ présente une évolution structurale en fonction de la teneur en Zr dans le matériau. Pour une teneur en Zr comprise entre 0 et 0,3, la structure est orthorhombique, et devient cubique pour une teneur comprise entre 0,3 et 0,9. Cette modification structurale est induite par la différence des rayons ioniques entre Ce^{4+} (0,87 Å) et Zr^{4+} (0,72 Å).

Ainsi, l'ordre de stabilité chimique des échantillons ABO_3 , sous CO_2 (avec A: Ca, Sr ou Ba, et B: Ce ou Zr) est: $\text{BaCeO}_3 < \text{SrCeO}_3 < \text{SrZrO}_3 < \text{CaZrO}_3 < \text{BaZrO}_3$ (Figure I.26). Chaque ligne de la figure représente une limite de région stable, c'est-à-dire qu'en dessous de la ligne, il existe une région où ABO_3 est thermodynamiquement stable, tandis qu'au-dessus de la ligne, ABO_3 est décomposé en ACO_3 et BO_2 selon la réaction:



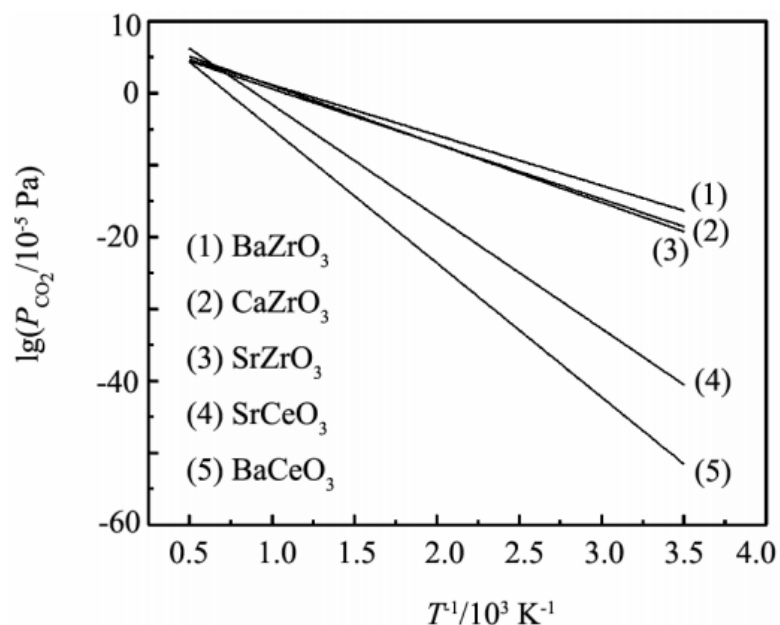


Figure I.26-Diagramme de stabilité de certains oxydes de type pérovskite en fonction de la pression partielle en CO_2 [61].

La figure I.27 montre que le $\text{BaCe}_{0.8}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ présente la conductivité protonique la plus élevée comparé aux autres compositions, elle est de l'ordre de 10^{-2} S/cm à 600°C , sous hydrogène humide.

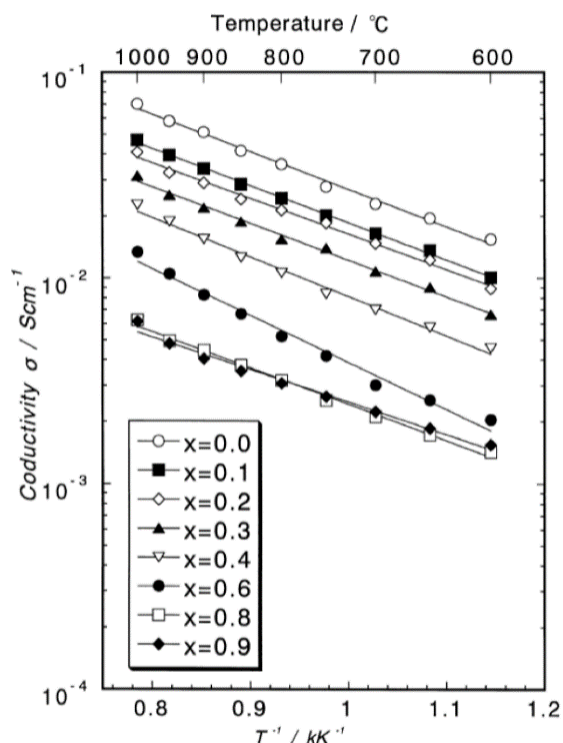


Figure I.27-Conductivités de $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ sous H_2 humide ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 1.7 \times 10^3 \text{ Pa}$) [59].

Il convient de noter qu'avec une augmentation de la teneur en Zr, la conductivité diminue et la température de frittage augmente. Dans ce contexte, deux voies se sont révélées pertinentes pour abaisser considérablement les températures de frittage à savoir; l'utilisation des poudres nanométrique de BaCeO_3 - BaZrO_3 et/ou l'utilisation des additifs au frittage.

I.6 Electrolytes composites

L'amélioration de la conductivité ionique en associant une deuxième phase à l'électrolyte solide a été montrée pour la première fois en 1929 par Jander [62], en 1973 Liang [63] a signalé que la conductivité de LiI était augmentée d'un facteur 50 par l'ajout de la deuxième phase Al_2O_3 . Depuis le travail de Liang, de nombreux composites conducteurs ioniques ont été étudiés. En 1994, Zhu et Mellander ont montré une conductivité ionique élevée des matériaux composites contenant une phase fondue. Après ce travail, une série de matériaux composites contenant une phase oxyde, principalement les oxydes de cérium dopés tels que la cérine dopée à l'yttrium YDC, au samarium SDC ou au gadolinium GDC, mélangés aux chlorures [64, 65], fluorures [66], sulfates [67], des carbonates [65], a été étudiée. Par ailleurs, Liu et al. [60] ont étudié des composites à base de cérine dopée et d'hydroxydes (tels que NaOH et KOH). Selon leurs études, ils constatent que ce type de composite présente une conduction mixte : une conduction par les ions oxyde (O^{2-}) de la phase cérine dopée et une conduction protonique assurée par la phase hydroxyde.

Un état de l'art sur les composites cérine-carbonates sera présenté dans la partie II de cette thèse.

D'autres travaux sont dédiés à l'étude des électrolytes composites constituant d'un oxyde et de sulfates. L'étude menée par Uvarov [68] sur le composite 50% Li_2SO_4 -50 % massique Al_2O_3 a montré une conductivité de l'ordre de 0,018 S/cm. Heed et al. [69] ont publié une densité de puissance de 130 mW/ cm^2 à 600 °C pour une cellule constituant d'un électrolyte Li_2SO_4 et des électrodes: $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ et $\text{La}_{0.15}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$.

De plus Lv et al. [70], ont préparé une cellule avec un électrolyte composite SDC-20% LiNaSO_4 , une densité de puissance de 390 mW/ cm^2 à 600 °C a été obtenue (la configuration: Ni-YSZ/YSZ/ SDC- LiNaSO_4 / PSFC).

La partie 2 de cette thèse concerne le développement des composites BZY/carbonates. Des travaux plus exploratoires sur des systèmes analogues contenant une phase oxyde et des sulfates seront également présentés.

Références

- [1] J. Dailly; « Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux de cathode pour piles à combustible à conduction protonique PCFC (Protonic Ceramic Fuel Cell) »; Thèse de doctorat; université de Montpellier (2008).
- [2] H. An, H-W. Lee, B-K. Kim, J-W. Son, K- J. Yoon, H. Kim, D. Shin, H-I. Ji, and J- H. Lee; « A $5 \times 5 \text{ cm}^2$ protonic ceramic fuel cell with a power density of 1.3 W cm^{-2} at 600°C »; Nature Energy 3, 870-875 (2018).
- [3] S. Choi, C-J. Kucharczyk, Y. Liang, X. Zhang, I. Takeuchi, H-I. Ji, and S-M. Haile; «Exceptional power density and stability at intermediate temperatures in protonic ceramic fuel cells »; Nature Energy 3, 202-210 (2018).
- [4] C. Duan, J. Huang, N. Sullivan, and R. O'Hayre; « Proton-conducting oxides for energy conversion and storage»; Applied Physics Reviews 7, 011314 (2020).
- [5] S. Choi, T-C. Davenport and M. Haile ; « Protonic ceramic electrochemical cells for hydrogen production and electricity generation: exceptional reversibility, stability, and demonstrated faradaic efficiency »; Energy Environmental. Science 12, 206-215 (2009).
- [6] C. Duan, R. Kee, H. Zhu, N. Sullivan, L. Zhu, L. Bian, D. Jennings and R. O'Hayre; « Highly efficient reversible protonic ceramic electrochemical cells for power generation and fuel production » ; Nature Energy volume 4, 230–240 (2019).
- [7] S. H. Morejudo, R. Zanon, S. Escolastico, I. Yuste-Tirados, H. Malerød-Fjeld, P. K. Vestre, W. G. Coors, A. Martinez, T. Norby, J. M. Serra, and C. Kjølnseth, Science 353, 563 (2016).
- [8] C. Duan, J. Tong , M. Shang, S. Nikodemski, M. Sanders , S. Ricote , A. Almansoori , R. O'Hayre; « Readily processed protonic ceramic fuel cells with high performance at low temperatures»;Science349,1321-1326(2015).
- [9] C. Duan , R-J. Kee , H. Zhu , C. Karakaya , Y. Chen , S. Ricote , A. Jarry , E-J. Crumlin , D. Hook , R. Braun , N-P. Sullivan , R. O'Hayre; «Highly durable, coking and sulfur tolerant, fuel-flexible protonic ceramic fuel cells » ; Nature 557, 217-222 (2018).

- [10] H. Malerød-Fjeld, D. Clark, I. Yuste-Tirados, R. Zanon, D. Catalan-Martinez, D. Beeaff, S. H. Morejudo, P. K. Vestre, T. Norby, R. Haugsrud, J. M. Serra, and C. Kjølsest, *Nat. Energy* 2, 923 (2017).
- [11] L. Yang, S. Wang, K. Blinn, M. Liu, Z. Liu, Z. Cheng and M. Liu ; « Enhanced sulfur and coking tolerance of a mixed ion conductor for SOFCs: $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$ » ; *Science* 326, 126-129 (2009).
- [12] E. Vøllestad, R. Strandbakke, M. Tarach, D-C. Martinez, M-L. Fontaine, D. Beeaff, D-R. Clark, J- M. Serra, and T. Norby, *Nature Materials* 18, 752 (2019).
- [13] F. Forrat, G. Dauge, P. Trevoux, G. Danner and M. Christen, « Electrolyte solide à base de AlLaO_3 Application aux piles à combustible » ; *C. R. Acad. Sci* 259, 2813 (1964).
- [14] S. Stotz, C.Wagner; « Die Löslichkeit von Wasserdampf und Wasserstoff in festen Oxiden »; *Bunsengesellschaft Phys Chem* 70, 781 (1966).
- [15] H. Uchida, N. Maeda and H. Iwahara; « Steam concentration cell using a high temperature type proton conductive solid electrolyte » ; *Journal of Applied Electrochemistry* 12 645-651 (1982).
- [16] H.Iwahara; « Hydrogen pumps using proton-conducting ceramics and their applications »; *Solid State Ionics* 125, 271-278 (1999).
- [17] H. Iwahara, H. Uchida, S. Tanaka; « High temperature-type proton conductive solid oxide fuel cells using various fuels »; *Journal of Applied Electrochemistry* 16, 663-668 (1986).
- [18] S. Hamakawa, T. Hibino and H. Iwahara ; «Electrochemical Methane Coupling Using Protonic Conductors » ; *Journal of The Electrochemical Society* 140, 459 (1993).
- [19] H. Iwahara, T. Yajima, T. Hibino and H. Ushida ; « Performance of Solid Oxide Fuel Cell Using Proton and Oxide Ion Mixed Conductors Based on $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\alpha}$ » ; *Journal of The Electrochemical Society* 140, 1687 (1993).
- [20] H. Uchida, N. Maeda and H. Iwahara; « Steam concentration cell using a high temperature type proton conductive solid electrolyte » ; *Journal of Applied Electrochemistry* 12 645-651 (1982).

- [21] H. Iwahara, H. Uchida, and N. Maeda ; « High temperature fuel and steam electrolysis cells using proton conductive solid electrolytes »; *Journal of Power Sources* 7, 293 (1982).
- [22] H. Iwahara, H. Uchida, and I. Yamasaki; « High-temperature steam electrolysis using SrCeO₃-based proton conductive solid electrolyte »; *International Journal of Hydrogen Energy* 12, 73-77 (1987).
- [23] T. Yajima, K. Koide, H. Takai, N. Fukatsu, and H. Iwahara ; « Application of hydrogen sensor using proton conductive ceramics as a solid electrolyte to aluminum casting industries »; *Solid State Ionics* 79, 333-337 (1995).
- [24] P. Babilo and S. M. Haile; « Enhanced Sintering of Yttrium-Doped Barium Zirconate by Addition of ZnO » ; *Journal of the American Ceramic Society* 88, 2362- 2368 (2005).
- [25] D. Ding, Y. Zhang, W. Wu, D. Chen, M. Liu, and T. He ; « A novel low-thermal-budget approach for the co-production of ethylene and hydrogen via the electrochemical non-oxidative deprotonation of ethane »; *Energy Environmental Science* 11, 1710-1716 (2018).
- [26] Y. Song, Y. Chen, W. Wang, C. Zhou, Y. Zhong, G. Yang, W. Zhou, M. Liu, and Z. Shao ; « Self-Assembled Triple-Conducting Nanocomposite as a Superior Protonic Ceramic Fuel Cell Cathode »; *Joule* 3, 2842-2853 (2019).
- [27] M. Geagea; « Nouvelles architectures de surfaces d'échanges de piles à combustible de type SOFC pour l'amélioration de l'efficacité électrochimique»; Thèse de doctorat; Université de Paris (2017).
- [28] P. Pers; «Développement et optimisation de matériaux d'électrodes et d'électrolytes, pour cellules PCFC»; Thèse de doctorat; université de Montpellier (2015).
- [29] L. Dicks; «Molten carbonate fuel cells»; *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 8, 379-383 (2004).
- [30] J. Larminie, A. Dicks; «Fuel cell systems explained»; *John Wiley* 2, 207-225 (2003).
- [31] A. Grimaud ; « Propriétés de conduction mixte O²⁻ / H⁺ / e⁻ dans quelques phases dérivées de la pérovskite: application aux cathodes de piles à combustible H⁺-SOFC»; Thèse de doctorat; université de Bordeaux (2011).

- [32] H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida and N. Maeda; « Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production»; *Solid State Ionics* 3, 359-363 (1981).
- [33] N. Sama; « Etude des effets d'interface sur les propriétés en basse fréquence des couches minces ferroélectriques $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ »; Thèse de doctorat; université de Valenciennes et du Hainaut-Cambresis (2010).
- [34] T. Ishihara; « Perovskite oxide for solid oxide fuel cells »; Springer Science and Business Media; (2009).
- [35] V. Mao; « Nouveau matériaux à conduction mixte protonique-électronique: développement de membranes sélectives destinées à la séparation de l'hydrogene »; Thèse de doctorat; université de Montpellier (2016).
- [36] N. Bonanos, A. Huijser, F-W. Poulsen; « H/D isotope effects in high temperature proton conductors »; *Solid State Ionics* 275, 9-13 (2015).
- [37] X. Qi and Y-S. Lin; « Electrical conduction and hydrogen permeation through mixed proton-electron conducting strontium cerate membranes»; *Solid State Ionics* 130, 149-156 (2000).
- [38] K-S. Knight; « Powder neutron diffraction studies of $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ and BaCeO_3 at 4.2 K: a possible structural site for the proton»; *Solid State Ionics* 127, 43–48 (2000).
- [39] K. Nomura, H. Kageyama; « Neutron diffraction study of LaScO_3 -based proton conductor»; *Solid State Ionics* 262, 841–844 (2014).
- [40] T. Hibino; « Characterization of proton in Y-doped SrZrO_3 polycrystal by IR spectroscopy»; *Solid State Ionics* 58, 85–88 (1992).
- [41] M. Glerup, « Vibrational spectroscopy on protons and deuterons in proton conducting perovskites », *Solid State Ionics* 148, 83–92 (2002).
- [42] K. Kreuer; « Proton conducting oxides »; *Annual Review of Materials Research* 33, 333-359 (2003).
- [43] K. Kreuer; « Aspects of the formation and mobility of protonic charge carriers and the stability of perovskite- type oxides »; *Solid State Ionics* 125, 285–302 (1999).

- [44] M. Jacquin, Y. Jing, A. Essoumhi, G. Taillades, D-J. Jones, J. Rozière; «Flash combustion synthesis and characterisation of nanosized proton conducting yttria-doped Barium cerate»; *Journal of new materials for electrochemical systems* 10, 243–248 (2007).
- [45] M-S. Islam; «Ionic transport in ABO_3 perovskite oxides: a computer modelling tour»; *Journal of Materials Chemistry* 10, 1027-1038 (2000).
- [46] L. Malavasi, C-A. Fisher and M-S. Islam «Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials for clean energy applications: structural and mechanistic features»; *Chemical Society Review* 39, 4370-4387 (2010).
- [47] H. Iwahara; « Oxide-ionic and protonic conductors based on perovskite-type oxides and their possible applications »; *Solid State Ionics* 52, 99-104 (1992).
- [48] H. Iwahara, H. Uchida and K. Morimoto;« High Temperature Solid Electrolyte Fuel Cells Using Perovskite-Type Oxide Based on $BaCeO_3$ »; *Journal of the Electrochemical Society* 137, 462 (1990).
- [49] T. Takahashi, H. Iwahara « Ionic conduction in perovskite-type oxide solid solution and its application to the solid electrolyte fuel cell»; *Energy Conversion* 11, 105-111 (1971).
- [50] M-A-P. Yazdi; «Synthèse par pulvérisation cathodique et caractérisation d'électrolytes conducteurs protoniques pour les piles à combustible de type PCFC »; Thèse de doctorat; université de Belfort-Montbéliard (2009).
- [51] K-D. Kreuer, W. Münch, A. Fuchs, U. Klock and J. Maier; « Proton conducting alkaline-earth zirconates and titanates for high drain electrochemical applications »; *Solid State Ionics* 145, 295-306 (2001).
- [52] L. Bi, E. Fabbri, Z. Sun and E. Traversa; « Proton conductivity and chemical stability of $BaZr_{0.7}In_{0.3}O_{3-\delta}$ for solid oxide fuel cells (SOFCs) »; *Solid State Ionics* 196, 59-64 (2011).
- [53] X. Guo, W. Sigle, J. Fleig and J. Maier; « Role of space charge in the grain boundary blocking effect in doped zirconia »; *Solid State Ionics* 555, 154–155 (2002).
- [54] T. Bondevika, J. Polfus, T. Norby; « Disagreements between space charge models and grain boundary impedance data in yttrium-substituted barium zirconate »; *Solid State Ionics* 353, 115369 (2020).

- [55] M. Chen, D. Chen, K. Wang, Q. Xu; «Densification and electrical conducting behavior of $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$ proton conducting ceramics with NiO additive»; *Journal of Alloys and Compounds* 781, 857-865 (2019).
- [56] K-S. Knight; «Structural phase transitions in BaCeO_3 »; *Solid State Ionics* 74, 109-117 (1994).
- [57] X. Lei, K. Huang, C. Qin; « Proton transfer in molten lithium carbonate: mechanism and Kinetics by density functional theory calculations »; *Scientific reports* 7, 1-9 (2017).
- [58] P. Batocchi; « Pile à combustible à céramique conductrice protonique: développement, optimisation des matériaux, réalisation de cellules élémentaires PCFC opérant dans le domaine de température 400-600 °C » ; Thèse de doctorat; université de Montpellier (2012).
- [59] K. Katahira, Y. Kohchi, T. Shimura and H. Iwahara; « Protonic conduction in Zr-substituted BaCeO_3 » ; *Solid State Ionics* 138, 91-98 (2000).
- [60] E. Fabbri, A. D'Epifanio, E-D. Bartolomeo, S. Licoccia, E.Traversa; « Tailoring the chemical stability of $\text{Ba}(\text{Ce}_{0.8-x}\text{Zr}_x)\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ protonic conductors for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells (IT-SOFCs) » ; *Solid State Ionics* 179, 558-564 (2008).
- [61] J. Lu, L. Wang, L. Fan, Y. Li, L. Dai, H. Guo; «Chemical stability of doped BaCeO_3 - BaZrO_3 solid solutions in different atmospheres»; *Rare Earth* 26, 505-510 (2008).
- [62] C. Ricca; « Combined theoretical and experimental study of the ionic conduction in oxide-carbonate composite materials as electrolytes for solid oxide fuel cells »; Thèse de doctorat; université de Paris 2016.
- [63] C-C. Liang; « Conduction Characteristics of the Lithium Iodide-Aluminum Oxide »; *Journal of the Electrochemical Society* 120, 1289 (1973).
- [64] B. Zhu, B-E. Mellander, S-C. Singhal and M. Dokiya ; « Solid Oxide Fuel Cells-VI » *Journal of the Electrochemical Society, Inc, Pennington, NJ* 244 (1999).
- [65] B. Zhu, X-T. Yang, J. Xua, Z-G. Zhuc, S-J. Jie , M-T. Sune , J-C. Sune; « Innovative low temperature SOFCs and advanced materials »; *Journal Power Sources* 118, 47-53 (2003).
- [66] B. Zhu; «Advantages of intermediate temperature solid oxide fuel cells for tractionary applications»; *Journal of Power Sources* 93, 82-86 (2001).

- [67] X-R. Liu, B. Zhu, J-R. Xu, J-C. Sun and Z-Q. Mao; « Sulphate-Ceria Composite Ceramics for Energy Environmental Co-Generation Technology »; Key Engineering Materials 280, 425-430 (2005).
- [68] N-F. Uvarov; « Composite solid electrolyte in the Li_2SO_4 - Al_2O_3 system »; Solid State Ionics 36, 39-42 (1989).
- [69] B. Heed, B. Zhu, B-E. Mellander and A. Lunden; «Proton conductivity in fuel cells with solid sulphate electrolytes »; Solid State Ionics 46, 121-125 (1991).
- [70] W. Lv, Z. Tong, Y-M.Yin, J. Yin, Z-F. Ma; « Novel Nano-composites SDC– LiNaSO_4 as Functional Layer for ITSOFC»; Nano-Micro Letters 7, 268-275 (2015).

Chapitre II:
**Composites céramique à conduction
protonique-sels alcalins**

Les électrolytes composites constitués d'une phase oxyde et de sels fondus peuvent être considérés comme de potentiels candidats pour piles à combustibles.

Après un état de l'art sur les systèmes homologues à base de cérine substituée, ce chapitre présentera l'étude de l'électrolyte composite BZY/carbonates dont le but est de mieux comprendre le comportement électrique de ces électrolytes composites sous différentes atmosphères. La dernière partie de ce chapitre présentera une étude préliminaire sur les systèmes BZY/sulfates.

II.1 Systèmes Céramique à Conduction Protonique-carbonates

II.1.1 Etat de l'art sur les systèmes céramique-carbonates

a/ Composites cérine-carbonates

Ces dernières années, de nouveaux matériaux composites composés de cérine dopée et d'un sel fondu ont été proposés comme électrolytes dans le domaine des IT-SOFC [1, 2]. Comme nous le verrons, les conductivités élevées de ces composites sont attribuées au rôle des interfaces et à un transport multi-ionique [3, 4].

La figure II.1 ci-dessous présente les diagrammes d'Arrhenius des conductivités des composites de cérine-carbonate, de GDC et de YSZ. Elle montre d'une façon schématique l'effet de composites sur la conductivité ionique par rapport aux oxydes de cérium ou de zirconium substitué (GDC et YSZ).

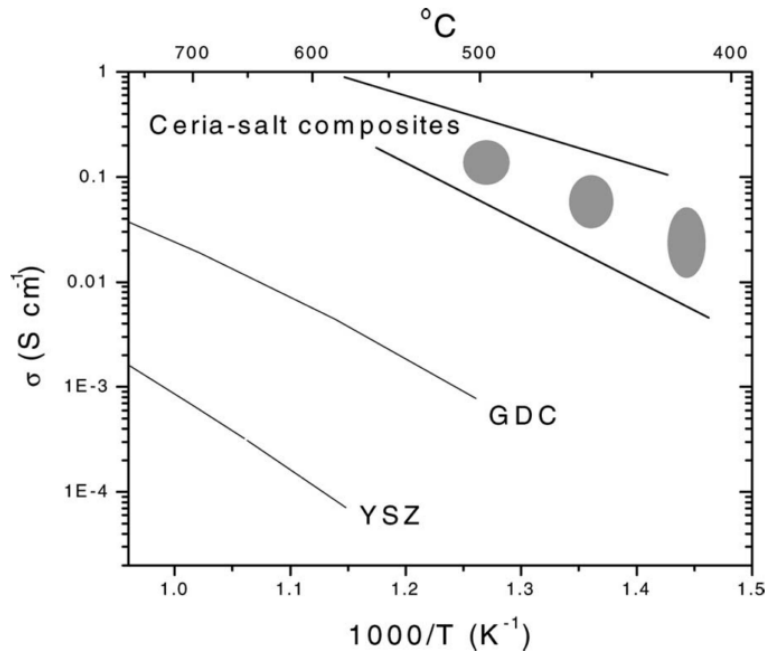


Figure II.1-Conductivités des composites à base de cérite et de zircone (YSZ et GDC) et carbonates M_2CO_3 comparées à celles des électrolytes conventionnels, tels que YSZ et GDC [5].

Comme on peut le voir sur la figure II.1 la conductivité ionique des composites est 10 à 1000 fois plus élevée que celle des électrolytes solides représentés par YSZ ou GDC dans la gamme de températures 400-700 °C. Les valeurs de conductivité de ces électrolytes composites sont en effet de l'ordre de 0,1–1,0 S/cm à 400-600 °C, alors qu'elle est de 10^{-2} S/cm pour GDC et de 10^{-3} S/cm pour YSZ, à 600 °C. Le tableau II.1 présente de façon non exhaustive quelques données de conductivité extraites de la littérature.

Dans une étude menée par Fan et al. [6] sur le composite SDC- $LiNaCO_3$, des conductivités ioniques de l'ordre de $4 \cdot 10^{-2}$ S/cm à 600 °C ont été mesurées, Huang et al. [7, 8] ont montré que l'augmentation de la fraction massique de carbonates dans les composites: SDC- $LiNaCO_3$ et SDC- $LiKCO_3$ permettait d'augmenter la conductivité ionique. Les meilleures performances ont été obtenues pour une composition massique de 25 % d'eutectique Li_2CO_3 - Na_2CO_3 .

L'électrolyte composite contenant l'eutectique ternaire SDC- $LiNaKCO_3$ a été mentionné pour la première fois dans les travaux de Xia et al. [9], ces auteurs ont obtenu une conductivité ionique sous air de l'ordre de 0,07 S/cm à 650 °C pour le composite contenant 30 % massique de $LiNaKCO_3$.

Tang, Zhu et d'autres auteurs [10-13] ont également étudié l'influence de la taille des particules sur les performances électrochimiques. Ils ont pu démontrer que le fait d'utiliser des composites contenant des particules nanométriques dans la phase oxyde améliore considérablement la conductivité, tout en provoquant des effets plus complexes aux interfaces que dans le cas de particules micrométriques.

Tableau II.1-Conductivités de différents composites cérine-carbonates.

Electrolyte	T (° C)	Gaz	Conductivité (S/cm)	Réf
GDC-30%LiKCO₃	600	Air	0,3	[14]
GDC-25% LiNaCO₃	550	Air	0,16	[15]
SDC-25% LiNaCO₃	600	Air	$9,3 \cdot 10^{-2}$	[7]
SDC-20% LiKCO₃	600	Air	$7 \cdot 10^{-3}$	[16]
SDC-30% LiNaKCO₃	650	Air	$7 \cdot 10^{-2}$	[9]
SDC- 50%LiNaCO₃	650	O ₂ /CO ₂ /N ₂	1,1	[17]
SDC-25% LiNaCO₃	600	Air	0,6	[12]

Ces composites à base de cérine ont également été étudiés en configuration pile à combustible, la nature des matériaux utilisés dans ces assemblages, les conditions de test et les performances les plus significatives sont présentées dans le tableau II.2

Tableau II.2-Performances en pile de quelques composites cérine-carbonates.

Electrolyte	Anode	Cathode	T (° C)	Gaz	Densité de puissance (W/cm²)	Réf
SDC-Na₂CO₃ (SCN)	NiO-SCN	NiO lithié- SCN	550	H ₂ /air	0,78	[18]
SDC- LiNaCO₃ (SCLN)	NiO-SCLN	NiO lithié- SCLN	650	H ₂ /CO ₃ ²⁻ O ₂	1,704	[19]
SDC-LiNaCO₃ (SCLN)	NiO- SCLN	NiO lithié- SCLN	600	H ₂ /air	1,085	[7]
SDC-LiNaCO₃ (SCLN)	NiO- SCLN	NiO lithié- SCLN	600	H ₂ /air	0,59	[12]
SDC-LiNaKCO₃ (SCLNK)	NiO- SCLNK	NiO lithié- SCLNK	650	H ₂ /CO ₃ ²⁻ O ₂	0,72	[9]
SDC- LiKCO₃ (SCLK)	NiO- SCLK	NiO lithié- SCLK	600	H ₂ /air	0,5	[16]

Ying et Zhu [18] ont étudié les performances électrochimiques et la stabilité du composite SDC-Na₂CO₃ en configuration pile à combustible. Une densité de puissance de 780 mW/cm² à 550 °C a été obtenue. Cette pile est restée relativement stable après 12 heures de fonctionnement à 550 °C. Pour le même composite, Zhan et al. [20] ont mesuré une densité de puissance de 375 mW/cm² à 550 °C. De meilleures performances sont rapportées dans le travail de Zhu et al. [21] avec 1000 mW/cm² à 450 °C pour une pile avec SDC-Na₂CO₃. Cette différence de performances en pile est attribuée à la méthode de synthèse d'électrolyte, à la nature des électrodes associées et à la composition des gaz aux électrodes.

Xia et al. [19] ont étudié la conductivité ionique du composite SDC-LiNaCO₃ et publié des puissances maximales qui atteignent 1704 mW/cm à 650 °C. Asghar et al. [22] ont obtenu pour le GDC-LiNaCO₃ une densité de puissance de 1020 mW/cm² à une température inférieure à 550 °C.

Xia et al. [9] ont obtenu, avec un composite contenant 30 % massique de LiNaKCO₃ et 70% de SDC, une densité de puissance de 720 mW/cm² à 650 °C. La même composition d'électrolyte

mais avec de la cérine gadolinée (GDC-LiNaKCO₃), a montré des performances de 224 mW/cm² à 600 °C [23].

Ces quelques données démontrent le potentiel de ces composites cérine-carbonate dans les systèmes fonctionnant à des températures intermédiaires. Par contre on peut noter une large disparité des performances présentées et un manque de données sur la durabilité.

D'un point de vu plus fondamental, il existe dans la littérature plusieurs hypothèses afin d'expliquer l'importante conductivité de ces systèmes. La plupart d'entre elles, mettent l'accent sur l'importance du rôle de l'interface entre la phase oxyde et la phase carbonates, et la nature multi-ionique de la conductivité.

Plusieurs auteurs ont attribué la conductivité ionique élevée de ces composites à la combinaison de la conductivité par les ions oxyde et par les protons. La fusion des carbonates pourrait créer un chemin de conduction aux interfaces. La conductivité dans la phase solide cérine dopée est assurée par les ions oxyde (O²⁻) et par les protons dans la phase carbonates [5]. Zhu et al. [24] ont démontré la présence d'une interface désordonné (chemins super-ioniques) entre l'oxyde cérine dopée et les carbonates. Il a été également confirmé que les protons contribuent à la conduction totale de ces composites par la formation de l'eau aux électrodes (à la fois à l'anode et à la cathode) dans les conditions de fonctionnement de la pile à combustible. Dans cette étude, il a été publié que le mélange (CO₂/O₂) en tant qu'oxydant conduit à des densités de puissance supérieures à celles de (N₂/O₂). De plus, le CO₂ a été détecté à l'anode, Ceci s'expliquait par la participation de l'espèce CO₃²⁻ à la conduction. Ainsi, il semblerait que la conduction dans la phase oxyde soit assurée par les ions d'oxyde et les protons seraient responsables de la conduction à l'interface oxyde /carbonates.

Zhao et al. [25] ont présenté une nouvelle approche pour expliquer les mécanismes de conduction impliquant au sein de l'électrolyte composite SDC-carbonates, exposé à des atmosphères réductrice (H₂) et oxydante (O₂/CO₂). Le transport de O²⁻, H⁺ et CO₃²⁻ à travers l'électrolyte a été quantifié par la mesure de flux de H₂O et CO₂. En effet, ils ont supposé que la conduction par CO₃²⁻ a lieu si l'atmosphère est constitué de O₂/CO₂ et que l'ion carbonate améliore le transport de O²⁻ [26-28]. Le proton réagit avec CO₃²⁻ dans la phase carbonates et peut former l'ion hydrogénocarbonate HCO₃⁻, sous atmosphère réductrice.

L'ensemble de cette étude a permis de proposer un mécanisme dans lequel l'ion oxyde O^{2-} assure une conduction dans la phase oxyde, tandis que HCO_3^- peut diffuser à travers la phase carbonates ou à l'interface, comme indiqué sur la figure II.2.

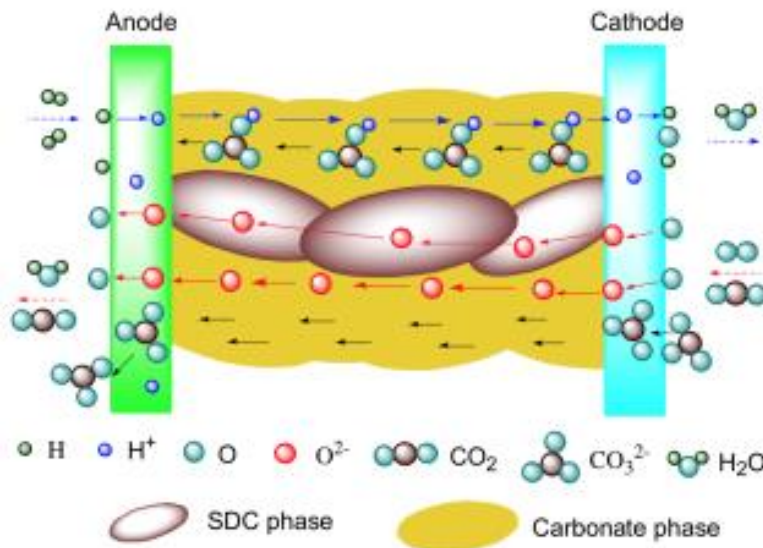


Figure II.2-Représentation schématique du mécanisme de conduction [25].

Randao et al. [29] ont étudié les conductivités des composites la cérine avec l'eutectique des carbonates $LiNaCO_3$ et l'oxyde de $LiAlO_2$ - $LiNaCO_3$. Ils ont signalé dans leur travail que ces composites présentent une excellente conductivité pour des températures supérieures à 500 °C, les auteurs ont associé ces valeurs élevées de la conductivité à la fusion des carbonates.

De plus, la caractérisation électrique de ces composites a permis de montrer une discontinuité dans les diagrammes de conductivité ionique autour de la température de fusion du mélange de carbonates (autour de 500 °C) avec une augmentation rapide des valeurs de conductivité. À haute température, les valeurs de la conductivité de la phase $LiNaCO_3$ pure sont supérieures à 1 S/cm. Les carbonates à ces températures commencent à fondre et un autre chemin de conductivité pourrait être favorisé via la phase carbonates. Les valeurs de conductivité obtenues pour ces deux composites sont pratiquement les mêmes. Elles sont inférieures à celle relative à une phase de $LiNaCO_3$ pure. D'après ces auteurs, la conductivité dans cette zone est assurée majoritairement par la phase carbonates.

Li et al. [30] dans la continuité des travaux de Randao, ont rapporté que l'amélioration de la conductivité du composite SDC- $LiNaCO_3$ est attribuée à l'interaction interfaciale des deux phases oxyde et carbonates. En effet, ils ont montré que l'augmentation de la fraction volumique

de carbonates dans le composite SDC- LiNaCO_3 augmente la conductivité (Conductivité des protons et des ions oxydes) jusqu'à une fraction volumique de 50% LiNaCO_3 , au-delà de laquelle la conductivité diminue. Les auteurs ont interprété cette amélioration de la conductivité par la formation d'une couche interfaciale qui empêcherait la cristallisation de LiNaCO_3 . Ceci est en accord avec l'absence de pics de LiNaCO_3 dans les diffractogrammes des rayons X des composites contenant entre 30-50 % d'eutectique LiNaCO_3 . En revanche au-delà de 50 % en LiNaCO_3 , une partie de LiNaCO_3 a tendance à cristalliser et à réduire la mobilité de certains porteurs de charges. En conséquence, la conductivité diminue.

Ainsi, ils ont signalé que la conductivité (des protons et des ions oxydes) expérimentales mesurées sur le composite SDC- LiNaCO_3 dans la gamme de température de 450-500 °C est supérieure à celle théorique réalisé sur le composite SDC- LiNaCO_3 , considéré sans interaction inter- faciale. À la vue de ces résultats les auteurs ont conclu que l'interface oxyde/carbonates joue un rôle déterminant dans l'amélioration de la conductivité.

Par ailleurs, dans ce travail il a été également rapporté que la nature des porteurs de charge dans le composite est déterminée par les espèces environnantes et que la conductivité de SDC- LiNaCO_3 sous H_2 est supérieure à celle obtenue sous air. Les auteurs ont attribué ceci à une conduction protonique dans la phase carbonates LiNaCO_3 ainsi qu'à la présence d'une conduction électronique, dans des conditions réductrices.

b/ Composites céramique à conduction protonique – carbonates

Les composites céramiques à conduction protonique ont également été étudiés dans la littérature et ont montré des bonnes performance électrochimiques. Xiang et Li [31, 32] ont étudié la conductivité ionique des composites BZY- LiKCO_3 et BZY- LiNaCO_3 préparés par infiltration des carbonates (LiKCO_3 , LiNaCO_3) dans le BZY préalablement fritté à 1500 °C. Ces composites présentent des conductivités ioniques élevées. Les auteurs ont attribué ces conductivités à la conduction protonique à l'interface BZY/carbonates.

Hei et al. [33] ont réalisé une cellule: Ni/ BCZY- LiNaCO_3 /NiO Lithié. Ils ont montré que l'emploi de l'électrolyte composite: BCZY- LiNaCO_3 permet d'obtenir une densité de puissance de 957 mW/cm² à 600 °C.

Plus encore, Li et Xu [32] ont étudié le composite BZY- LiNCO_3 . Ce composite a montré une conductivité de l'ordre de 0,33 S/cm à 600 °C sous atmosphère humide (3% H_2O -air), notons que la conductivité de la même phase oxyde seule est de $1,35 \cdot 10^{-2}$ S/cm. Une densité de puissance générée par la pile avec une anode de Ni (une couche interfaciale de BZY-NiO entre l'électrolyte et l'anode a été utilisée), un électrolyte composite BZY- LiNCO_3 et une cathode BZY- $\text{LiNCO}_3/\text{LiNiO}_2$, de l'ordre de 114 mW/cm² à 670 °C a été obtenue. En effet, les auteurs ont signalé une augmentation de la conductivité ionique avec $p(\text{H}_2\text{O})$ et $p(\text{H}_2)$. Ce qui suggère un mécanisme de conduction par des espèces protonées.

En vue d'élucider l'effet des carbonates sur la conductivité totale du système BZY- LiNCO_3 , Young et al. [34] ont comparé les conductivités du composite BZY- LiNCO_3 et de BZY pur sous différentes atmosphères. Dans ce travail, les auteurs ont constaté que la conductivité du composite est supérieure à celle de BZY pur, dont les valeurs de conductivité à 600 °C sous air humide, sont respectivement, 0,38 et $1,02 \cdot 10^{-2}$ S/cm. Les auteurs ont attribué ces valeurs de conductivité de BZY- LiNCO_3 à la formation d'une zone de charge d'espace (space charge layer), à l'interface oxyde-carbonates, qui se caractérise par une forte concentration de défauts. La mobilité des défauts dans ces régions est plus importante, induisant une augmentation de la conductivité [35-37].

Il a été aussi démontré que l'augmentation de la teneur massique de l'eutectique LiNCO_3 , améliore la conductivité du composite. Les résultats sont présentés en coordonnées d'Arrhenius sur la figure II.3.

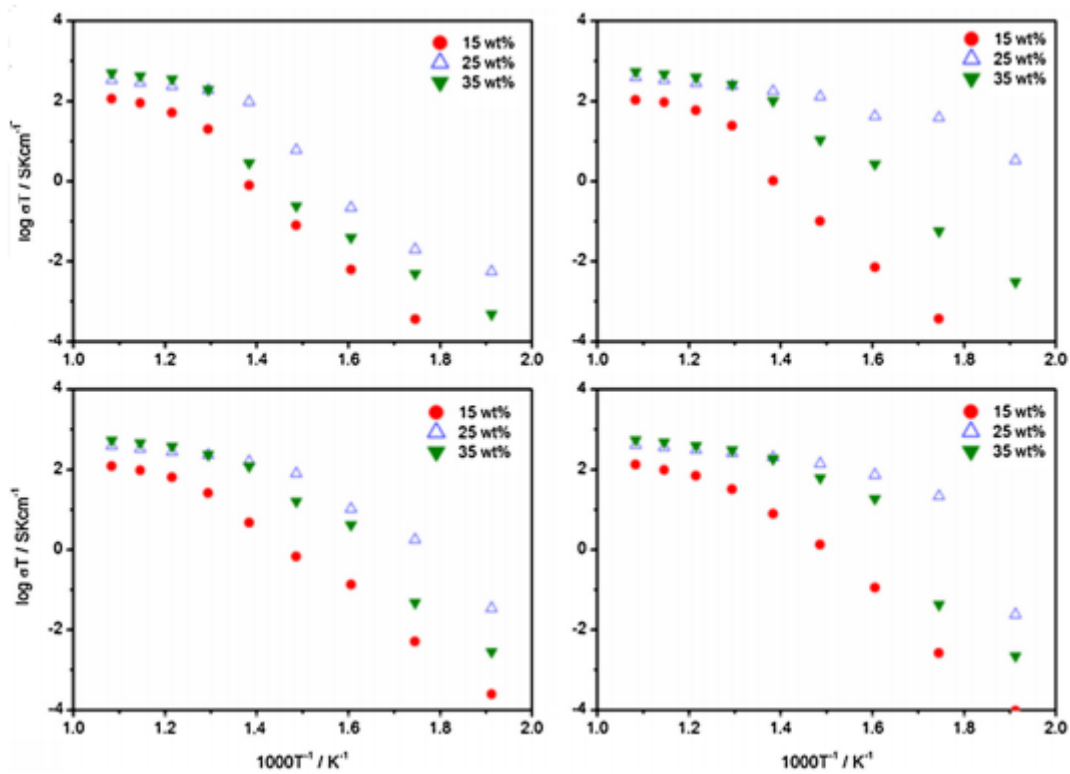


Figure II.3-Effet de la teneur en carbonates LiNCO_3 sur la conductivité totale du composite BZY-LiNCO_3 sous différentes atmosphère: air, 5% H_2 , air humide et 5% H_2 humide [34].

En parallèle, afin d'illustrer l'effet des carbonates sur la densification du composite fritté à basse température, une observation au microscope électronique à balayage (MEB) a été réalisée par ces auteurs, sur une pastille de BZY-LiNCO_3 traitée à 670 °C pendant 4 heures. La micrographie est présentée sur la figure II.4. Malgré un traitement thermique lors de la mise en forme réalisé à basse température 650 °C (le BZY pur nécessite un frittage à 1670 °C), la figure II.4 montre une microstructure dense de BZY-LiNCO_3 . Les grains sont connectés entre eux par les carbonates, assurant une compacité du composite. Selon ces auteurs la fusion des carbonates (500 °C) durant le frittage, est le facteur responsable de cette amélioration de la densification à basse température.



Figure II.4-Micrographie d'une pastille de BZY-LiNCO₃ frittée à 670 °C pendant 4 heures [34].

D'après cette étude, il apparaît donc d'une façon évidente, que les carbonates peuvent être également un candidat prometteur pour favoriser la densification, en vue de leurs basses températures de fusion.

c/ Systèmes carbonates binaires et ternaires

Les principaux carbonates alcalins sont à base de lithium, sodium et de potassium, ils fondent à des températures relativement élevées respectivement 730, 901 et 858 °C, tandis que sous forme d'eutectique leurs points de fusion sont abaissés.

Les mélanges eutectiques souvent utilisés sont: (LiK)₂CO₃, (LiNa)₂CO₃ ou encore l'eutectique ternaire (LiNK)₂CO₃. Le principal attrait de ces eutectiques est leur basses températures de fusion comprise entre 400 et 500 °C.

Les diagrammes de phase de ces mélanges d'eutectique sont reportés sur les figures II.5, II.6, II.7.

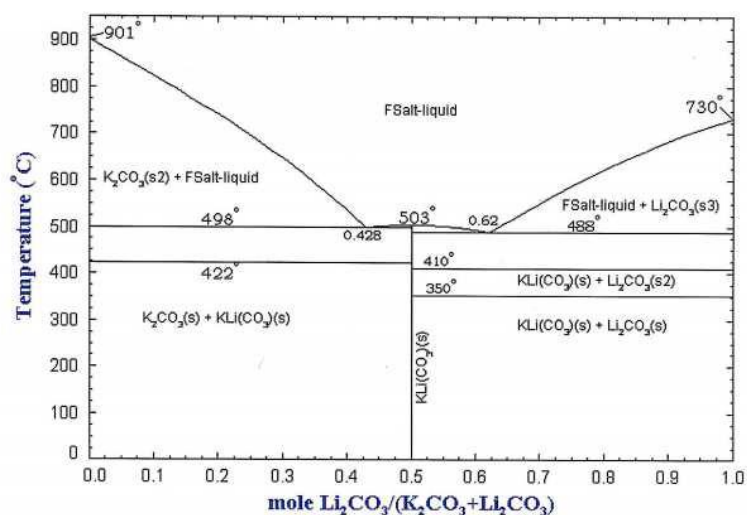


Figure II.5. Diagramme de phase du mélange Li_2CO_3 - K_2CO_3 .

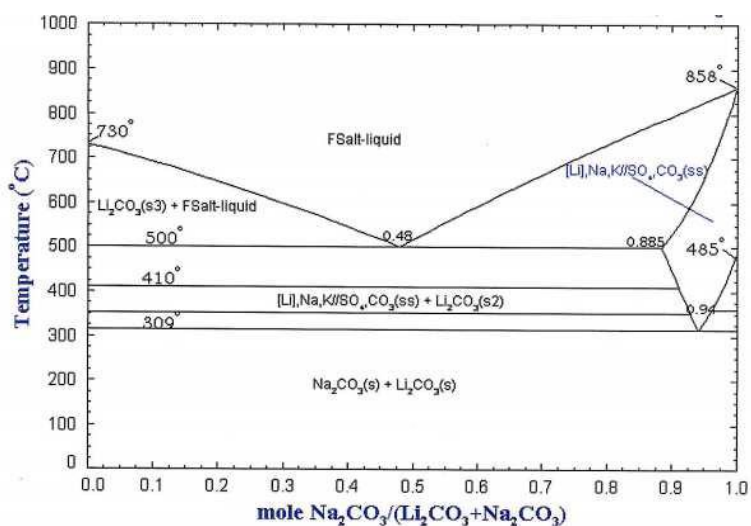


Figure II.6. Diagramme de phase du mélange Na_2CO_3 - Li_2CO_3 .

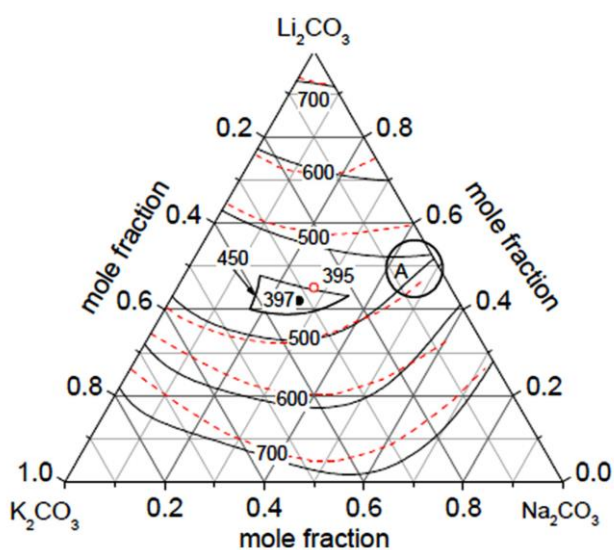


Figure II.7-Diagramme de phase du système Li_2CO_3 - Na_2CO_3 - K_2CO_3 .

Les diagrammes de phase de ces mélanges montrent l'existence de deux eutectiques dans le cas de $(\text{LiK})_2\text{CO}_3$ et d'un seul dans le cas de $(\text{LiNa})_2\text{CO}_3$ et $(\text{LiNK})_2\text{CO}_3$.

Selon Tanase et al. [38] les carbonates de lithium présentent les meilleures valeurs de conductivité, suivis par Na_2CO_3 et K_2CO_3 : $(\text{Li}_2\text{CO}_3) > (\text{Na}_2\text{CO}_3) > (\text{K}_2\text{CO}_3)$. A titre d'exemple, les valeurs de conductivité ionique mesurées à 900 °C pour Li_2CO_3 , Na_2CO_3 et K_2CO_3 sont respectivement: 5,4 S/cm, 2,8 S/cm et 2 S/cm. Par conséquent, la conductivité du mélange d'eutectique $(\text{LiNa})_2\text{CO}_3$ est plus élevée que $(\text{LiK})_2\text{CO}_3$, et la conductivité de ce dernier augmente avec la fraction molaire de Li_2CO_3 dans le mélange $(\text{LiK})_2\text{CO}_3$. Les valeurs d'énergie d'activation pour ces deux mélanges sont comprises entre 0,16 et 0,26 eV.

II.1.2 Synthèse des composites $\text{BZ}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BZY)-carbonates

La synthèse des composite BZY-carbonates s'effectue en deux étapes, lors de la première étape, les nano poudres de la phase oxyde solide BZY ont été préparées par la méthode de combustion glycine-nitrate (GNP) [39-41]. Les précurseurs: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ont été solubilisés dans l'eau, puis des quantités appropriées de glycine et d'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) ont été ajoutées. La solution a été ensuite portée à l'ébullition sous agitation sur une plaque chauffante jusqu'à l'obtention d'un gel. Celui-ci est placé dans un four à 600 °C pour initier la combustion. Les poudres résultantes sont ensuite calcinées à 1000 °C pendant 10 h pour former un oxyde monophasique. Les étapes de préparation de l'oxyde BZY sont résumées dans la figure II.8.

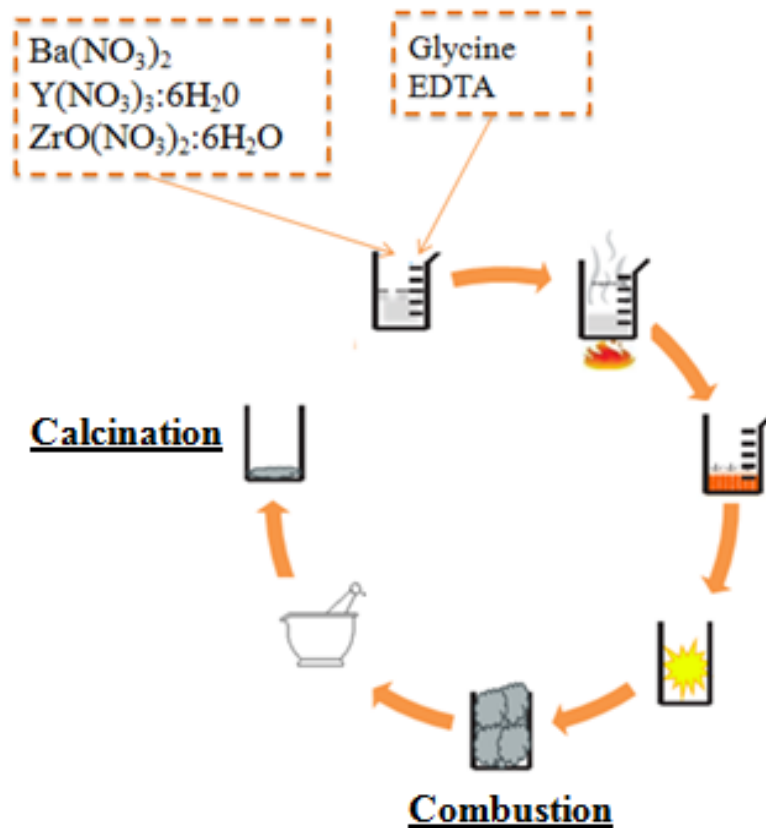


Figure II.8- Préparation de l'oxyde BZY (procédé glycine-nitrate).

La deuxième étape consiste à préparer l'eutectique des carbonates: $(\text{LiK})_2\text{CO}_3$, $(\text{LiN})_2\text{CO}_3$, $(\text{LiNK})_2\text{CO}_3$. Les carbonates de départ (Li_2CO_3 , K_2CO_3 , Na_2CO_3) sont mélangés, en utilisant les proportions molaires des eutectiques, ils sont ensuite broyés manuellement dans un mortier. Ces mélanges de carbonates sont traités thermiquement. Le tableau II.3 résume les températures de traitement thermique de ces mélanges eutectiques. Après le traitement thermique ils sont broyés de nouveau afin d'homogénéiser la répartition des poudres et de réduire leur granulométrie.

Tableau II.3- Compositions des mélanges d'eutectique, leur température de fusion et leur température de traitement thermique [42-44].

Composition (% mol)	T de fusion (°C)	T de traitement thermique (°C)
42,7 Li ₂ CO ₃ -57.3 K ₂ CO ₃	488	520
52 Li ₂ CO ₃ -48 Na ₂ CO ₃	501	520
43,5 Li ₂ CO ₃ - 31,5 Na ₂ CO ₃ - 25 K ₂ CO ₃	397	420

On désignera par la suite ces mélanges eutectiques par LiKC, LiNC, LiNKC.

Après broyage, le mélange BZY-carbonates (environ 0,7 g) est pressé uniaxialement dans un moule de 13 mm de diamètre avec une pression de 4 tonnes. Les pastilles obtenues sont ensuite traitées thermiquement à 650 °C pendant 1h sous air avec une montée et une descente de 5 °C/min.

II.1.3 Caractérisation structurale par DRX des composites BZY-carbonates

Afin d'évaluer la compatibilité chimique des constituants des composites, des analyses par diffraction des rayons X à la température ambiante ont été effectuées sur les composites: BZY-30% massique LiKC, BZY-30% massique LiNC et BZY-30% massique LiNKC. L'appareillage utilisé est de type PANalytical X'Pert en configuration Bragg-Brentano.

Les figures II.9, II.10 et II.11 présentent les diffractogrammes des rayons X obtenus par la poudre de BZY, des carbonates et des composites BZY-carbonates après un traitement thermique à 650 °C pendant 1h.

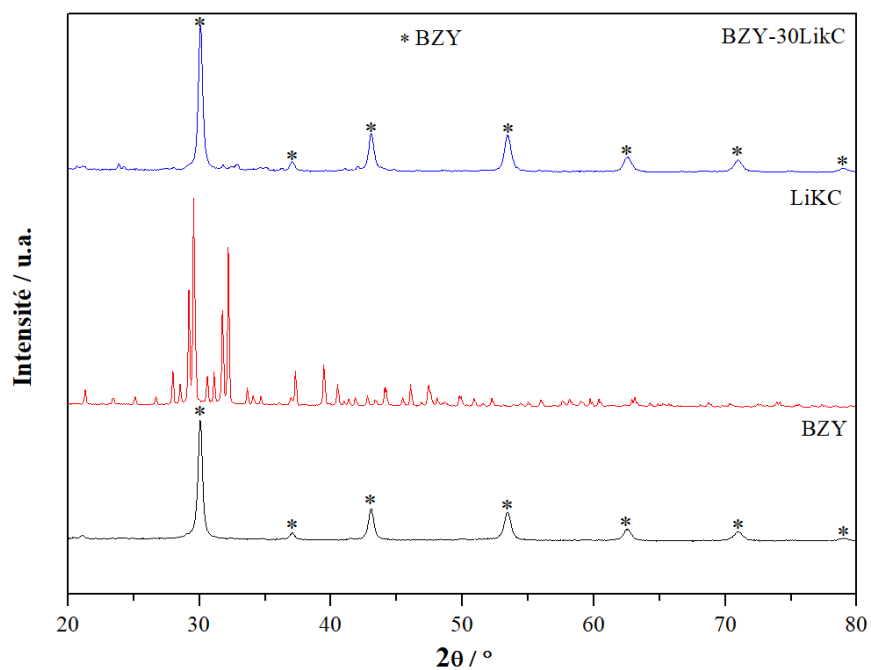


Figure II.9-Diffractogrammes des rayons X de : BZY, LiKC, BZY-LiKC.

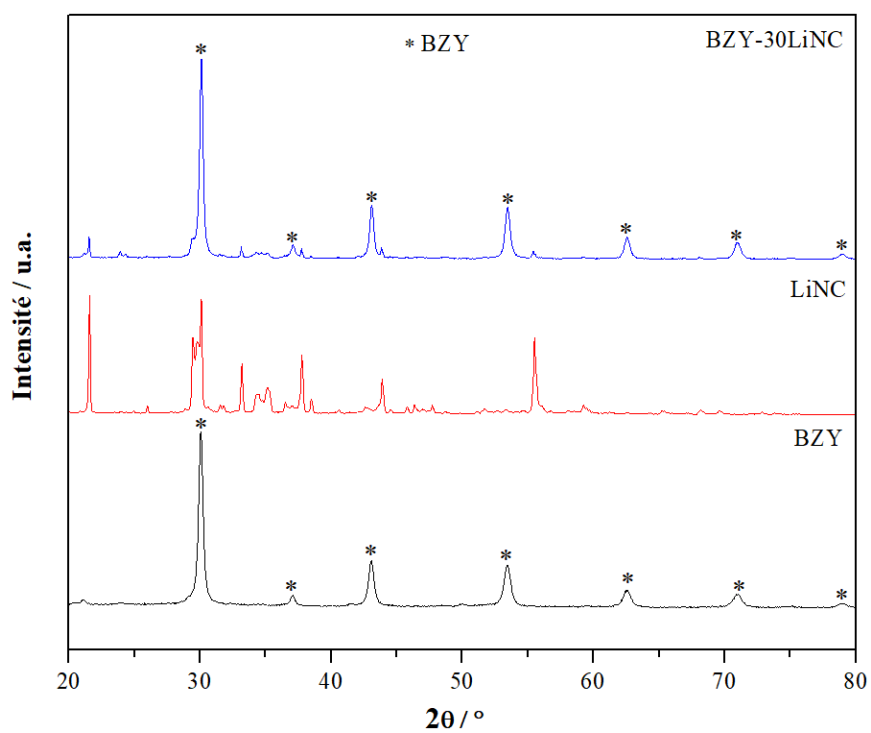


Figure II.10-Diffractogrammes des rayons X de: BZY, LiNC et BZY-LiNC.

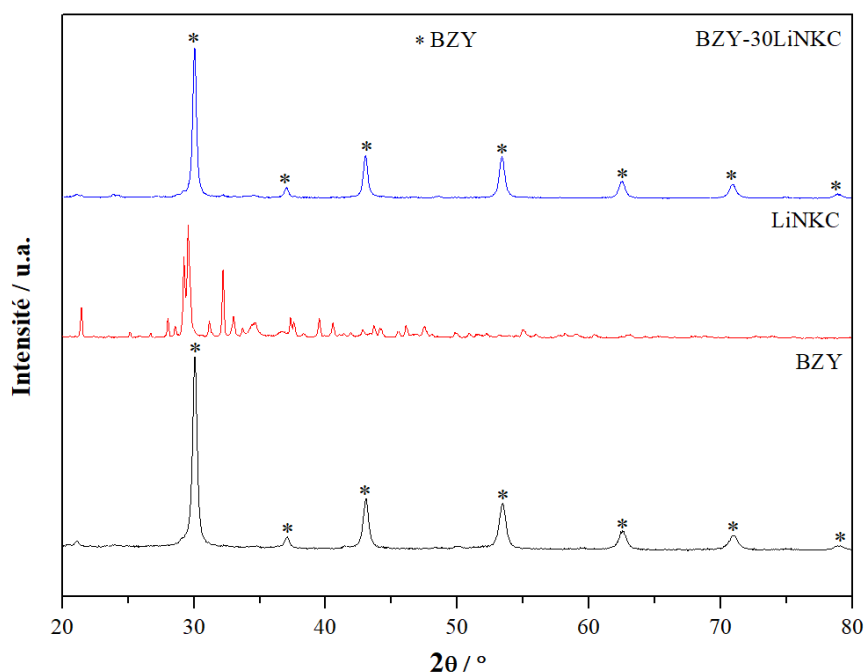


Figure II.11-Diffractogrammes des rayons X de: BZY, LiNKC et BZY-LiNKC.

Pour les trois composites, les pics les plus intenses correspondent à la phase oxyde (BZY), de structure cubique appartenant au groupe d'espace $Pm3m$, ces pics ont pu être clairement indexés, en revanche ce n'est pas le cas pour la phase carbonates associée, les pics sont de faibles intensités et nettement moins visibles. Ceci peut être attribué à la faible teneur de la phase carbonates par rapport à celle de l'oxyde (BZY-30 % massique carbonates) ou au caractère partiellement amorphe de la phase carbonates. La nature amorphe de la phase carbonates dans ce type de composite a été ainsi suggérée par Huang et al. [16].

Aucun pic supplémentaire ni aucun décalage des pics de BZY n'a été observé dans les trois composites, ce qui met en évidence l'absence de réactivité entre la phase oxyde (BZY) et les carbonates, durant le traitement thermique à 650 °C pendant 1 h.

II.1.4 Effet de la nature des carbonates sur la conductivité ionique des composites

BZY-carbonates

Afin de mieux comprendre le comportement électrique des électrolytes composites BZY-carbonates, des mesures de conductivité par spectroscopie d'impédance ont été effectuées dans une configuration symétrique avec des électrodes d'or (laque). Dans un premier temps, nous allons étudier l'effet de la nature des carbonates sur la conductivité de l'électrolyte composite ainsi que les mécanismes de conduction, puis nous analyserons l'évolution du comportement des composites lors de cyclages thermiques.

La Figure II.12 présente une comparaison entre les diagrammes d'Arrhenius des conductivités des composites: BZY-30LiKC, BZY-30LiNC et BZY-30LiNKC avec celui de BZY, mesurées sous air.

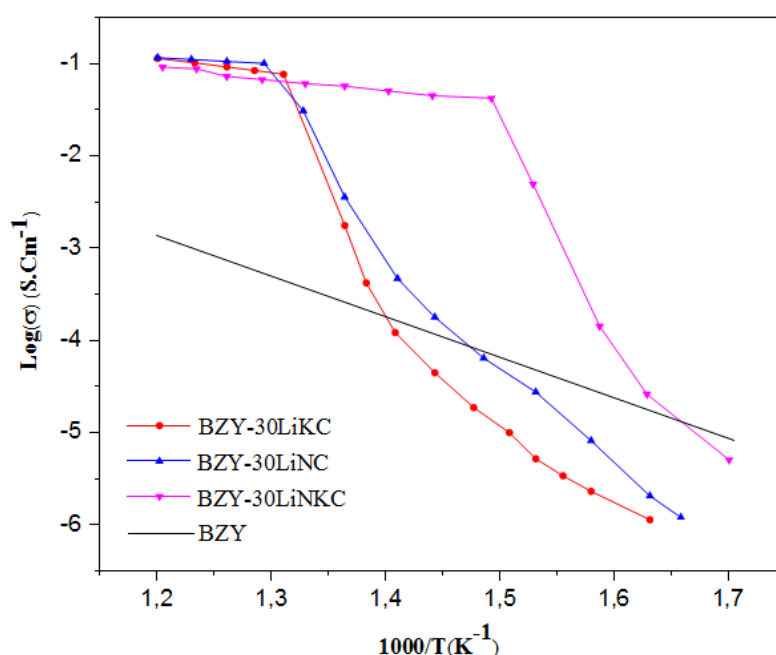


Figure II.12-Diagrammes d'Arrhenius des composites BZY-30LiKC, BZY-30LiNC, BZY-30LiNKC sous atmosphère d'air sec.

L'évolution de la conductivité des trois composites en fonction de la température présente une allure particulière propre à ce type de matériau. Elle augmente progressivement avec la température, suivant la loi linéaire qui correspond à un phénomène de conduction thermiquement activé. La conductivité croît ensuite de façon brusque autour de la température de fusion de l'eutectique des carbonates (LiKC: 488 °C, LiNC: 500 °C, LiKNC: 397 °C), avec

un changement de pente. Au-delà de la température de fusion des carbonates, le comportement demeure de nouveau linéaire.

Les diagrammes d'Arrhenius des trois composites (Figure II.12) peuvent être ainsi divisés en deux régions. En effet, aux basses températures la conductivité des électrolytes composites est inférieure à celle de BZY pur, par ailleurs les valeurs de l'énergie d'activation des composites : BZY-30 LiKC, BZY-30LiNC et BZY-30LiNKC déduites dans cette région se situent autour de 1eV. Elles sont supérieures à celle de BZY seul (0,87 eV), ce qui indique certainement que la conduction aux basses températures est régit par la phase oxyde (BZY) avec un blocage des chemins de conduction par les carbonates non fondus. Ce phénomène a déjà été signalé dans plusieurs travaux [45-47].

À haute température (à partir le point de fusion de la phase carbonates), quel que soit le type de mélange d'eutectique utilisé (LiKC, LiNC, LiNKC), la conductivité des trois composites est plus élevée que celle de BZY seul. Les valeurs de conductivité des trois composites BZY-30LiKC, BZY-30LiNC et BZY-30LiNKC relevées à 500 °C sont respectivement: 0,08, 0,1 et 0,07 S/cm avec les valeurs de l'énergie d'activation sont de 0,12, 0,13, 0,26 eV, elles sont inférieures à celle de BZY pur. C'est à partir de cette température que nous pouvons considérer que la conductivité est dominée par la phase carbonates. Cette hypothèse a été confirmée par la mesure de la conductivité du composite ZrO_2 -30LiNKC (Figure II.13). Ce composite, dont la phase céramique est isolante (ZrO_2) présente le même comportement que le composite BZY-carbonates après la température de fusion. Un comportement similaire a été rapporté dans le travail de Xiong [48]. En effet, l'auteur a montré qu'aux hautes températures, la conductivité de LiNC pur était supérieure à celle du composite BZY-LiNC (Figure II.14). L'ensemble de cette comparaison confirme que la conductivité à haute température est assurée par les carbonates.

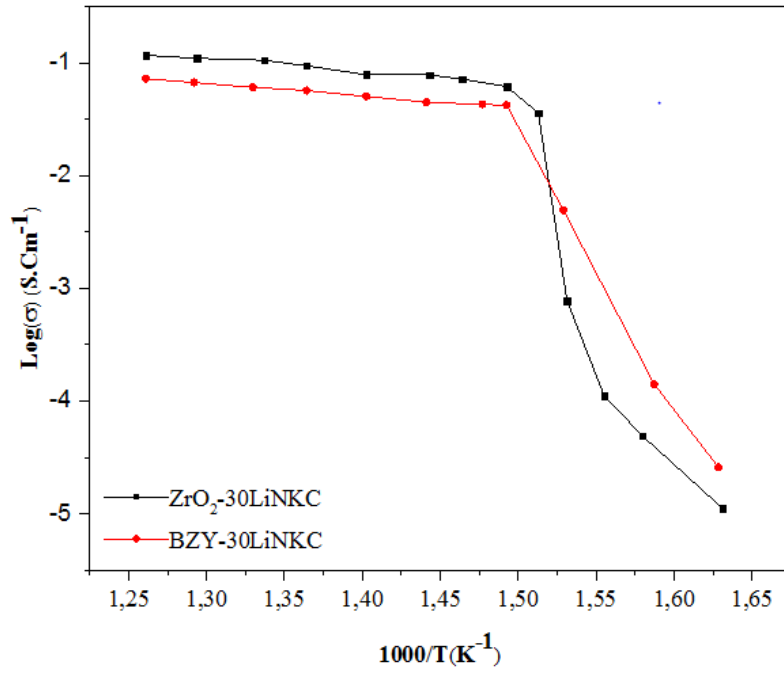


Figure II.13-Diagrammes d'Arrhenius des composites BZY-30LiNKC, ZrO₂-30LiNKC sous atmosphère d'air sec.

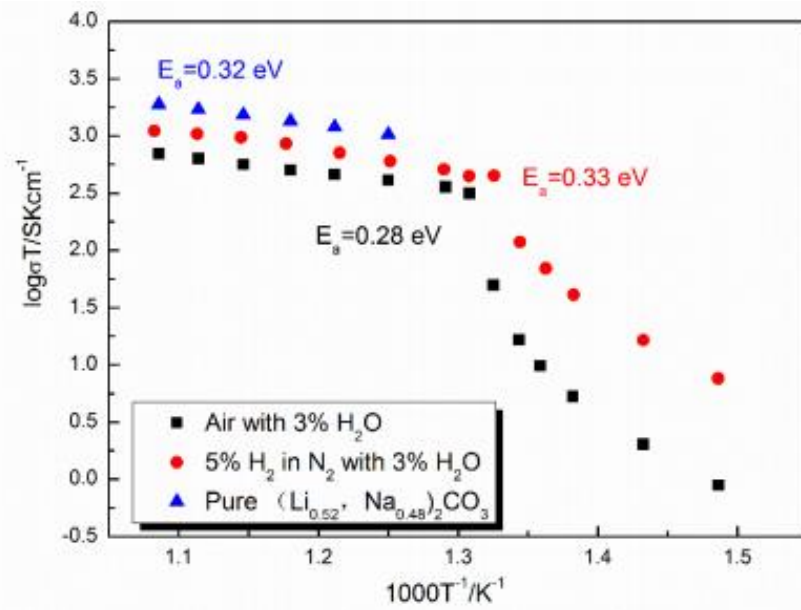


Figure II.14-Diagrammes d'Arrhenius des composites BZY-LiNC et de LiNC pur, sous air et 5% H₂ [48].

II.1.5 Effet du taux des carbonates sur la conductivité ionique du composite BZY-LiNKC

La figure II.15 présente les diagrammes d'Arrhenius des conductivités des électrolytes composites BZY-10LiNKC, BZY- 30LiNKC et BZY-40LiNKC.

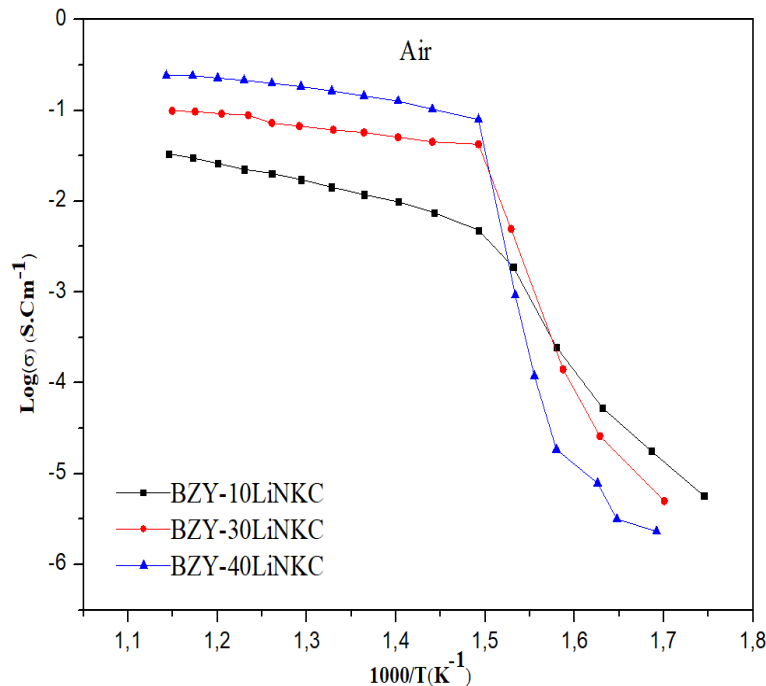


Figure II.15-Diagrammes d'Arrhenius des composites BZY-10LiNKC, BZY-30LiNKC et BZY-40LiNKC sous atmosphère d'air sec.

Le saut de la conductivité ionique pour ces trois composites est observé autour de 400°C et correspond parfaitement à la température de fusion de l'eutectique LiNKC conformément au diagramme de phase.

Selon Schober et Maier [49, 50] l'augmentation de la conductivité ionique des électrolytes composites aux alentours du point de fusion des carbonates, est due à la formation d'une zone de charge d'espace (space charge layer) à l'interface oxyde-carbonates qui présente une concentration élevée de défauts. Cette zone constitue des chemins de « conduction super-ioniques ».

À basse température, la conductivité ionique des trois composites diminue avec le taux des carbonates, cette observation indique que la conductivité est régit par la phase oxyde aux basses températures.

Au-dessus du point de fusion de l'eutectique, le composite contenant le plus de carbonates en proportion massique présente une conductivité plus importante, cela confirme que la conductivité ionique à haute température est liée à la phase carbonates.

Pour conclure, ces résultats confirment l'hypothèse annoncée auparavant en ce qui concerne la conduction dans ce type de composite. En effet, la phase oxyde (BZY) assure la conduction à basse température et la phase carbonates assure majoritairement la conduction à haute température.

Les valeurs de conductivité des trois composites relevées avant et après le point de fusion de l'eutectique (340, 500 °C) sont rassemblées dans le tableau II.4 ci-dessous :

Tableau II.4- Les valeurs de conductivité relevées à 340 et 500 °C pour les composites: BZY-10LiNKC, BZY-30LiNKC et BZY-40LiNKC.

Composites	Conductivité ionique (S/cm)	Conductivité ionique (S/cm)
	à 340 °C	à 500 °C
BZY-10LiNKC	5.10^{-5}	2.10^{-2}
BZY-30LiNKC	$2,5.10^{-5}$	7.10^{-2}
BZY-40LiNKC	8.10^{-6}	2.10^{-1}

Remarquons ici qu'une conductivité de 10^{-2} S/cm, répondant aux exigences relatives à l'utilisation des électrolytes dans les piles à combustible est atteinte dans notre cas à des températures inférieures à 500 °C.

II.1.6 Rôle de l'interface oxyde/carbonates dans la conductivité ionique des composites BZY-carbonates

Comme nous l'avons déjà précisé dans l'étude précédente, les deux phases contribuent à la conductivité du composite. En effet, la conductivité du composite à basse température est assurée majoritairement par la phase oxyde et par la phase carbonates à haute température. Afin d'analyser le rôle de l'interface entre les deux phases, deux composites de même composition mais avec des tailles de grains de céramique différentes ont été mesurés. Pour cela nous avons comparé la conductivité d'un électrolyte préparé à partir de nano poudres de BZY et d'un second composite constitué de BZY micrométrique. Cette seconde poudre a été obtenue par

broyage d'une pastille de BZY traitée thermiquement à 1450 °C pendant 10 heures, puis mélangée avec l'eutectique des carbonates.

Afin de mettre en évidence l'importance du rôle de l'interface entre les deux phases qui constituent le composite, des mesures de conductivité sous air ont été effectuées sur les deux matériaux cités précédemment. La figure II.16 représente les diagrammes d'Arrhenius des conductivités des deux électrolytes composites: BZY-30LiKC ayant une microstructure différente.

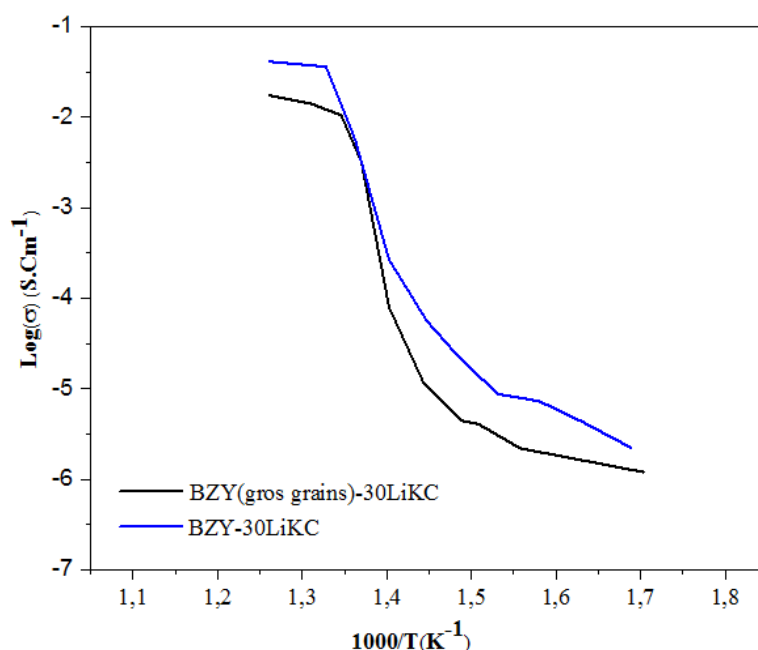


Figure II.16-Diagrammes d'Arrhenius des composites BZY-30LiKC ayant une morphologie différente, sous atmosphère d'air.

La conductivité du composite constitué des particules nanométriques de la phase oxyde (BZY) est supérieure à celle du composite qui a des particules micrométriques dans toute la gamme de température. L'augmentation de la taille des particules de la phase oxyde se traduit par une diminution de surface de contact entre les deux phases.

Ainsi, la diminution de la conductivité avec la surface de contact démontre le rôle primordial de l'interface dans les mécanismes de conduction de ces matériaux.

II.1.7 Cyclage thermique et stabilité des composites

L'étude des cycles thermiques sous différentes atmosphères a été réalisée afin d'analyser la stabilité des composites.

L'effet de ces cyclages a été étudié par spectroscopie d'impédance. Des mesures de conductivité ont été réalisées au cours de plusieurs montées et descentes en température sous différentes atmosphères (air, azote, 5% H₂). Les figures II.17, II.18 et II.19 présentent les diagrammes d'Arrhenius des conductivités de ces électrolytes composites.

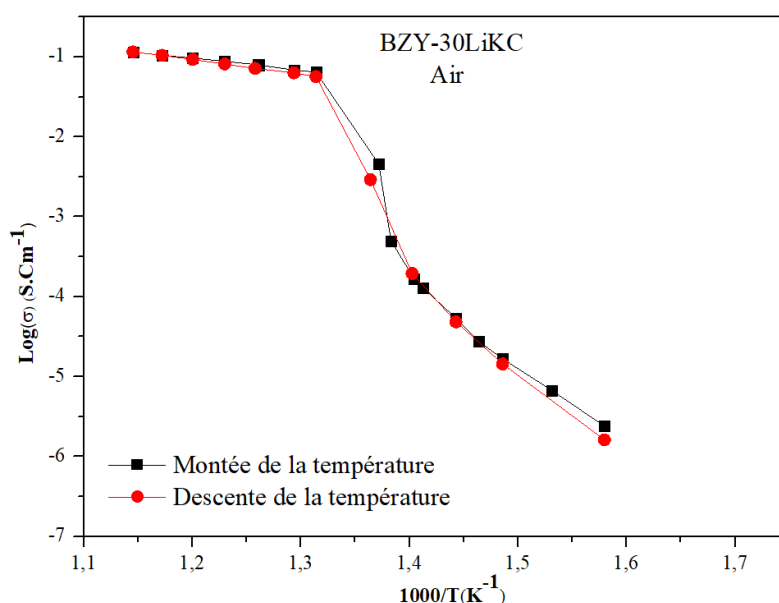


Figure II.17-Diagrammes d'Arrhenius du composite BZY-30LiKC sous air en montée et descente en température.

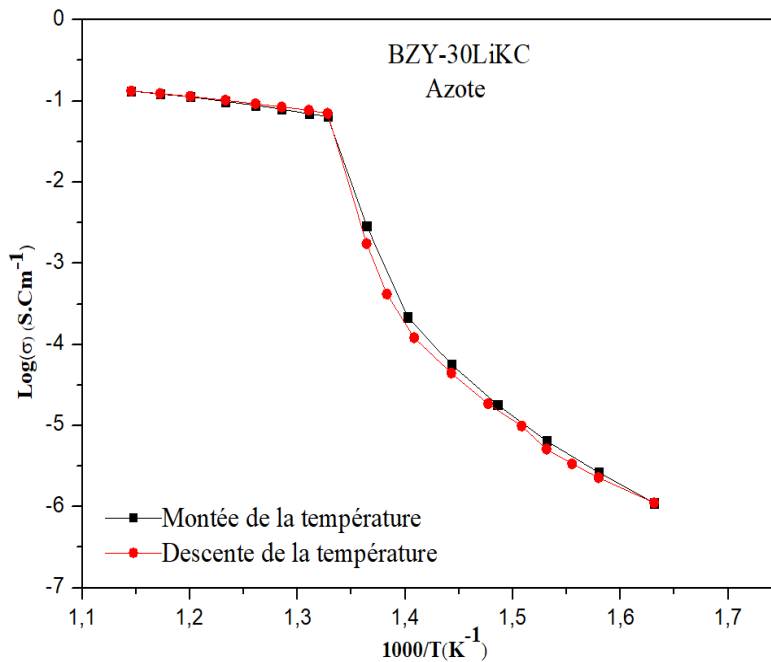


Figure II.18-Diagrammes d'Arrhenius du composite BZY-30LiKC en montée et descente en température sous atmosphère d'azote.

On observe que l'électrolyte composite BZY-30LiKC a le même comportement lors du cyclage thermique; les courbes au cours de la descente en température ont la même allure qu'à la montée en température sous air et azote, le saut de la conductivité ayant lieu à 488 °C (point de fusion de l'eutectique), les énergies d'activation ne présentent aucune variation, ainsi les conductivités du composite sont presque identiques à la montée et à la descente en température.

Le matériau d'électrolyte BZY-carbonates demeure stable sous les deux atmosphères: air et azote. Ces résultats confirment les données sur les composites GDC-carbonates et SDC-carbonates de Benamira [45] et Grishin [51] au cours de la montée et la descente en température sous air et azote.

Pour vérifier le comportement de notre matériau composite lors le cyclage thermique sous atmosphère contenant l'hydrogène, la conductivité de l'électrolyte composite BZY-40LiNKC a été ensuite mesurée sous 5% H₂ pour deux cycles de montée et de descente en température, dont les résultats sont représentés en coordonnées d'Arrhenius sur la figure II.19.

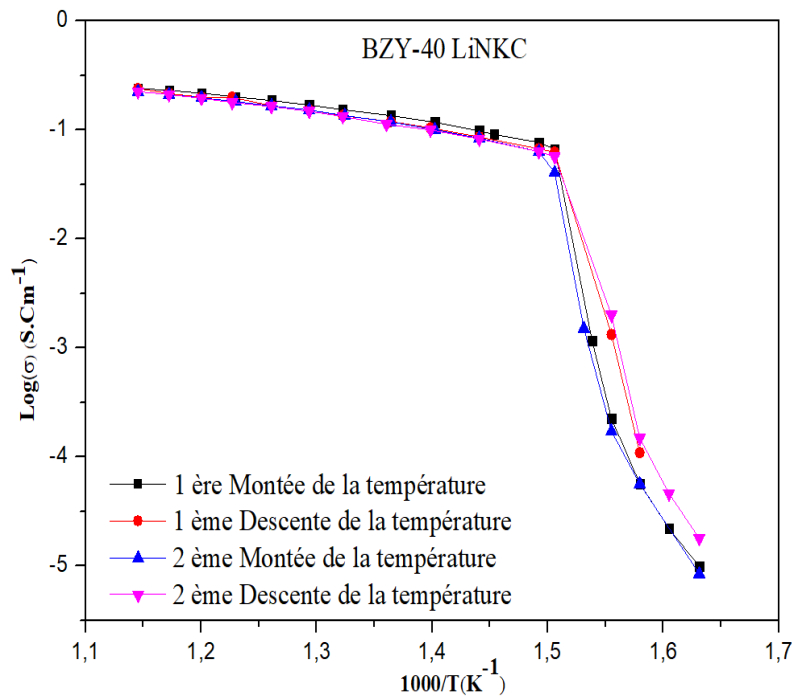


Figure. II.19-Diagrammes d'Arrhenius du composite BZY-40LiNKC en deux cycles thermiques sous 5% H₂.

Au-delà de la température de fusion de l'eutectique, les quatre diagrammes d'Arrhenius issus des mesures de conductivité lors des deux cycles thermiques sous 5% H₂ sont superposés, nous ne constatons aucune différence notable en termes de comportement électrique du matériau d'électrolyte, que ce soit en fonction du nombre de cycles, ou en fonction de la montée et la descente en température, ainsi que de température de transition.

Une différence très légère dans les valeurs de la conductivité est observée qu'aux basses températures pour les courbes de la descente en température par rapport aux celles de la montée en température.

Ces résultats démontrent une stabilité élevée du composite BZY-carbonates que ce soit l'atmosphère (oxydante et réductrice), contrairement à ce qu'a pu observer Grishin [51] pour les composites cérine-carbonates (Figure II.20). Dans ce système (cérine-carbonates), la conductivité n'est pas identique à partir de la première montée en température sous atmosphère contenant l'hydrogène, les températures de transition s'abaissent alors systématiquement. Cet abaissement de la température de transition de la conductivité a été attribué à la formation de nouvelles phases au sein du matériau d'électrolyte.

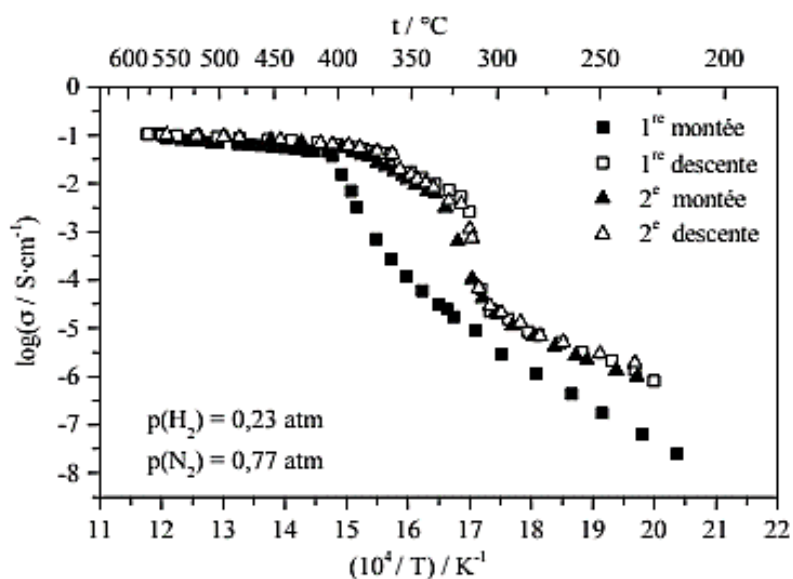


Figure II.20-Diagrammes d'Arrhenius du composite SDC– LiNKC au cours de deux cycles thermiques sous 23 % vol de H₂ dans l'azote [51].

Grishin a également fait varier la teneur en hydrogène de l'atmosphère en couplant les mesures de conductivité à des analyses thermiques par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et DRX (Figure II.21). En effet, il a signalé la formation d'hydroxydes, qui ont une température de fusion plus basse que celle des carbonates, provoquant un saut de conductivité vers les plus basses températures. Ces hydroxydes peuvent conduire à des nouvelles phases en réagissant avec les carbonates pendant le cyclage thermique.

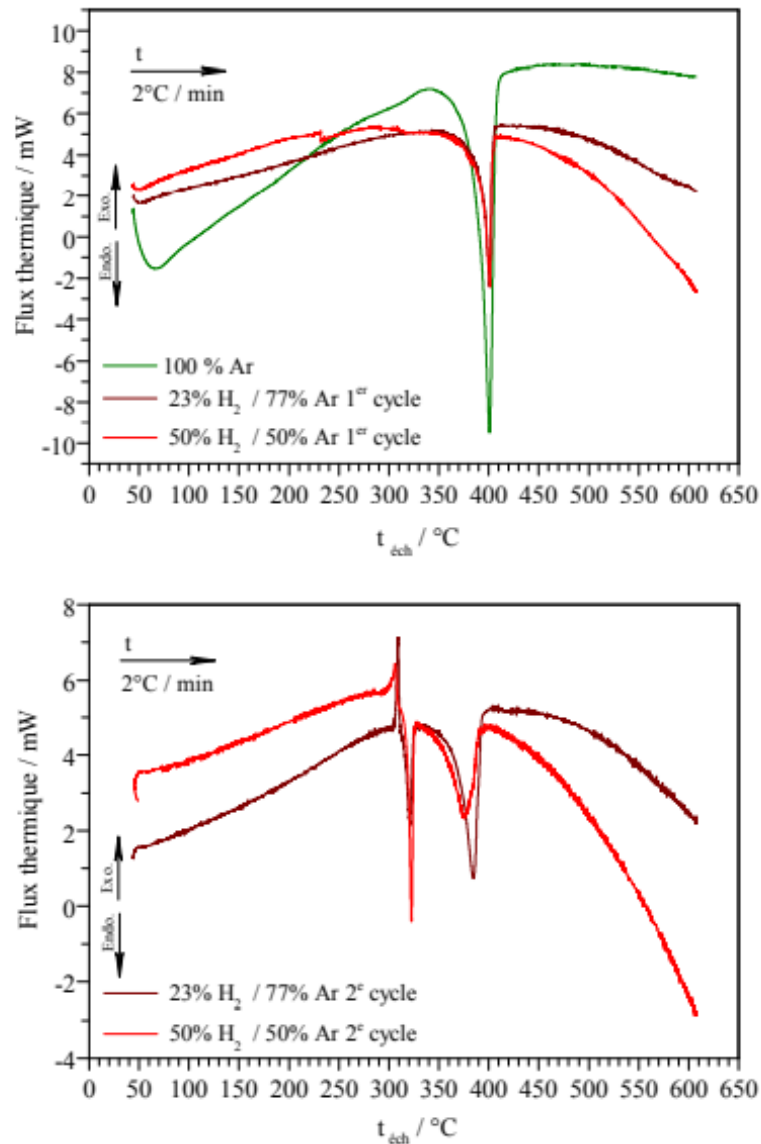


Figure II.21-Analyses des poudres du composite SDC–LiNKC par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) sous atmosphères à différents taux en H_2 en deux cycles [51].

Ce comportement sous atmosphère réductrice constitue la principale différence entre les systèmes céramiques protonique-carbonate et cérique-carbonate.

Afin de mettre en évidence la stabilité chimique des composites: BZY-carbonates, des analyses structurales des pastilles d'électrolyte BZY-carbonates, après des mesures de spectroscopie d'impédance sous, Air, Azote et 5% H_2 ont été effectuées. Les résultats de ces analyses DRX (une longue acquisition) sont rapportés dans les figures II.22, II.23, II.24.

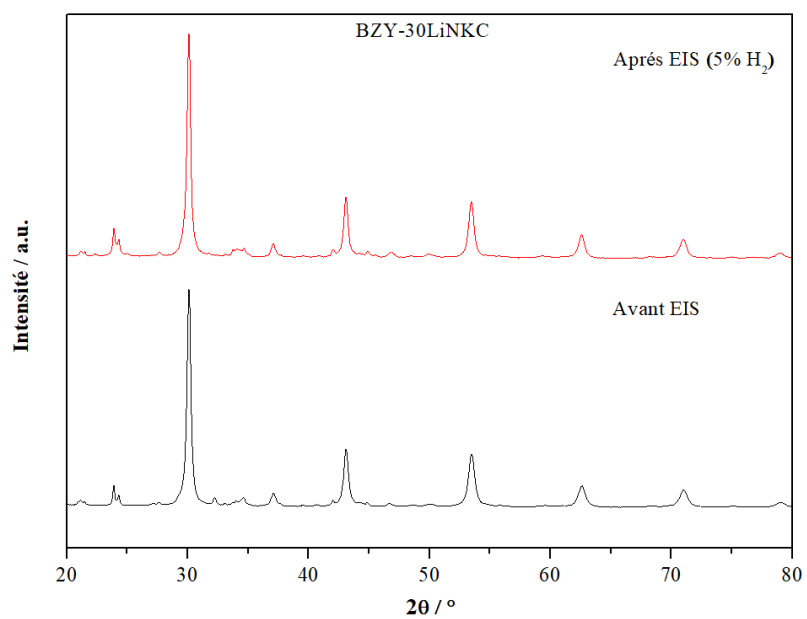


Figure II.22-Diffractogrammes des rayons X de: BZY-LiKNC avant et après EIS sous 5% H₂.

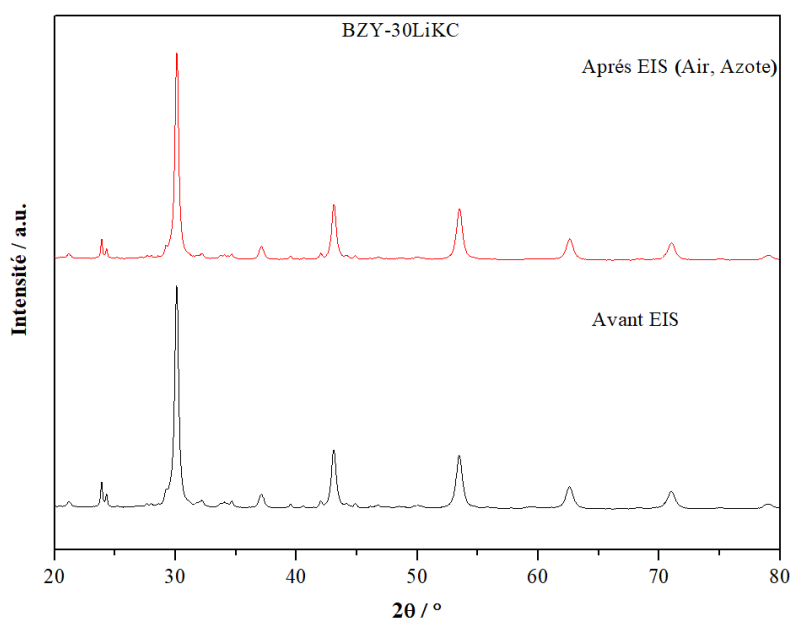


Figure II.23-Diffractogrammes des rayons X de: BZY-LiKC avant et après EIS sous air et azote.

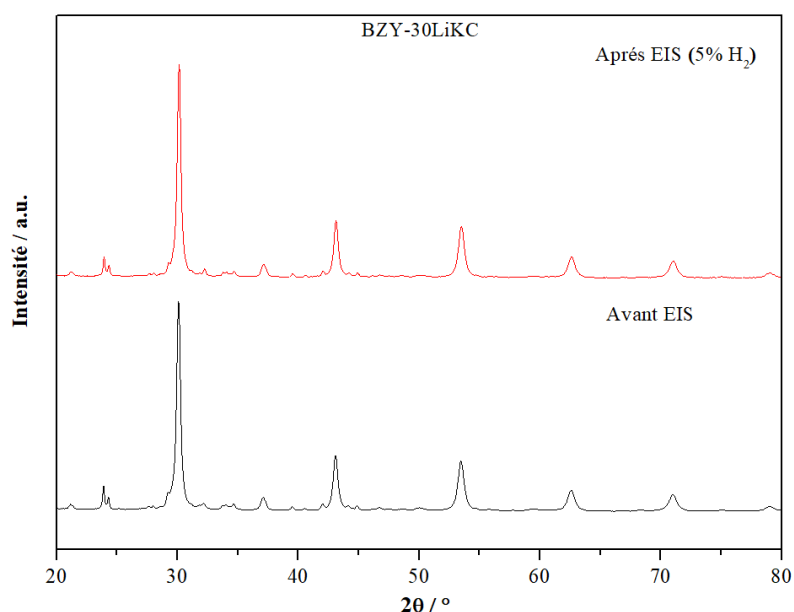


Figure II.24-Diffractogrammes des rayons X de: BZY-LiKC avant et après EIS sous 5% H₂.

D'après les diffractogrammes des rayons X, aucune différence notable n'a été révélée entre les analyses DRX avant et après EIS sous air et sous 5% H₂, on observe que des pics intenses attribués à la phase oxyde (BZY). Les pics des carbonates sont de faibles intensités et nettement moins visibles. Nous n'avons pas constaté la présence des nouvelles phases dans ces échantillons, contrairement à celui obtenu par Grishin [51] sous une atmosphère contenant l'hydrogène, dont les diffractogrammes ont indiqué la formation des nouvelles phases telles que les hydroxydes.

Une étude de vieillissement a été réalisée sur des pastilles du composite BZY-Carbonates traité thermiquement à 650 °C. La figure II. 25 montre l'évolution de la conductivité ionique sur une durée de 200 heures.

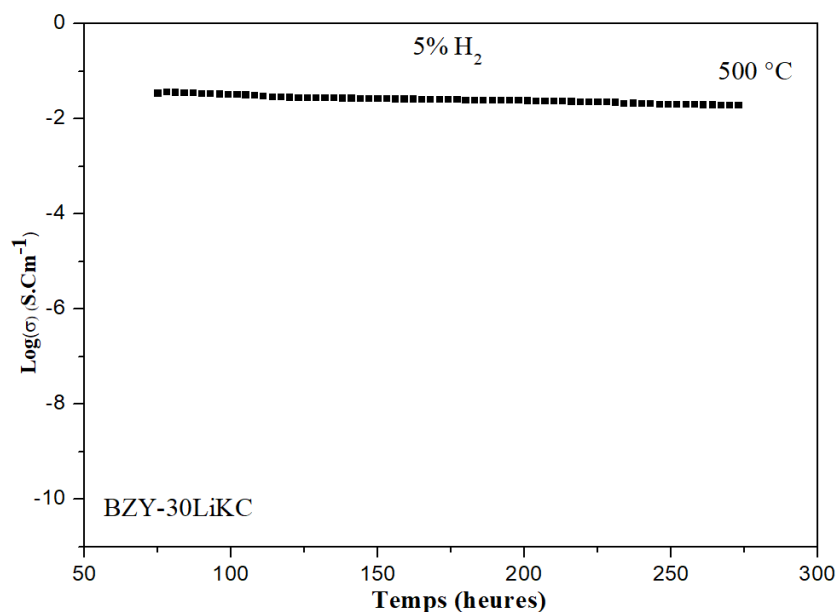


Figure II.25- Evolution de la conductivité au cours de temps.

Ce résultat est très encourageant et montre en particulier la stabilité chimique du composite au cours de temps.

II.1.8 Nature des porteurs de charges majoritaires des électrolytes composites

L'électrolyte composite peut être considéré comme un système multi-ionique potentiellement conducteur par des ions intrinsèques (alcalins, CO_3^{2-} et O^{2-}) et extrinsèques (H^+). La nature des porteurs de charge qui participent au processus de conduction peut varier en fonction de l'atmosphère environnante (oxydante ou réductrice).

Afin de déterminer les différents ions impliqués dans le mécanisme de conduction dans ces systèmes composites, nous avons étudié l'effet des différentes atmosphères sur la conductivité du composite BZY-30LiNC. Les conductivités mesurées sous trois atmosphères différentes dans la gamme des hautes températures sont reportées sur la figure II.26.

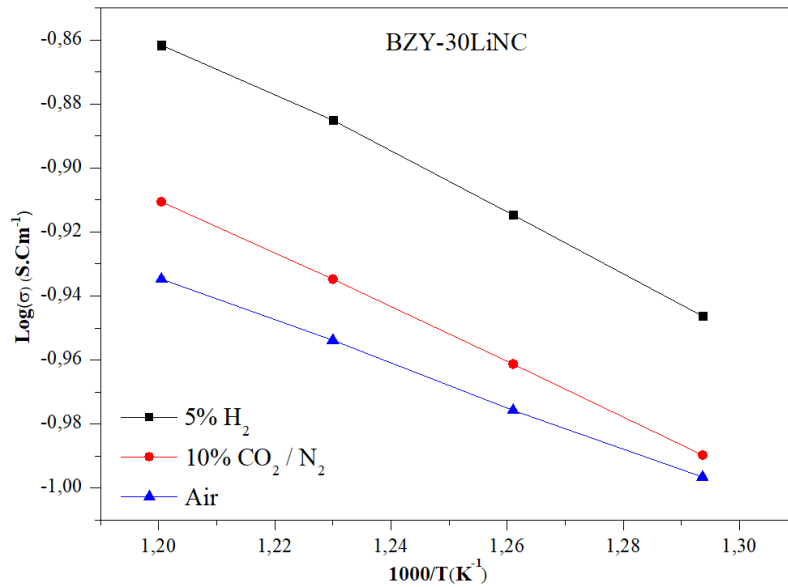


Figure II.26- Diagrammes d'Arrhenius du composite BZY-30LiNC sous 5% H₂, CO₂/N₂ et air.

Les valeurs de conductivité obtenues à haute température (à partir le point de fusion de l'eutectique) du composite BZY-30 LiNC sous 5% H₂ sont supérieures par rapport à celles déterminées sous (CO₂/N₂) et sous air. Ce résultat implique que la contribution protonique (H⁺, HCO₃⁻) est majoritaire aux hautes températures.

La figure II.27 présente l'évolution de la conductivité du composite BZY-30LiNC en fonction de la pression partielle en hydrogène à 540 °C.

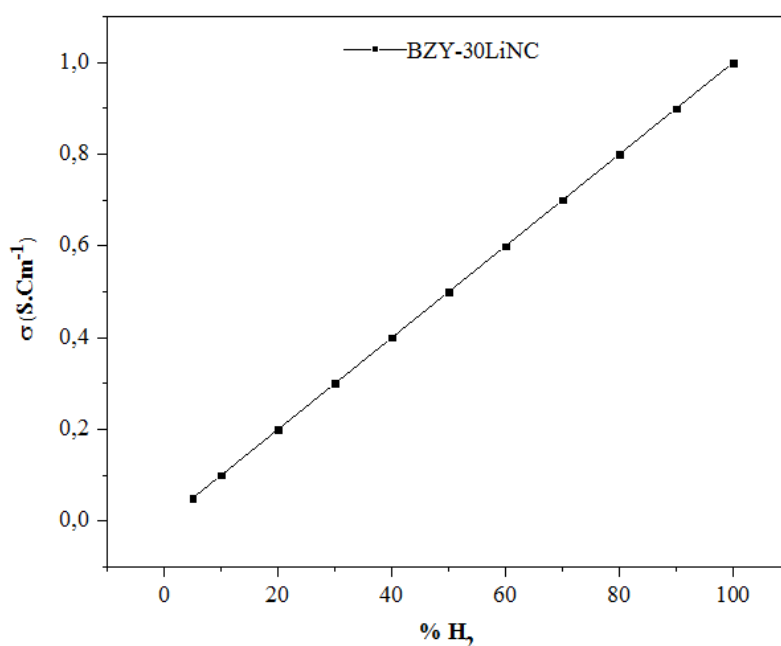


Figure II.27-Evolution de la conductivité du composite BZY-30LiNC en fonction de la teneur en hydrogène à 540 °C.

D'après les résultats de la figure II.8, la conductivité augmente avec la teneur en hydrogène, ceci donc confirme la prédominance de la conduction protonique qui peut être assurée soit par les protons H^+ soit par l'espèce protonique HCO_3^- :

II.1.9 Mécanismes de conduction des électrolytes composites BZY-carbonates

Comme nous l'avons indiqué, la littérature fait généralement état d'une conduction multi-ionique au sein de ces électrolytes composites, par les ions M^+ , O^{2-} , H^+ , CO_3^{2-} , HCO_3^- [8, 35,52-57]. La nature des porteurs de charge qui participent à la conduction dépend de l'atmosphère environnante (oxydante ou réductrice, humide ou sèche et présence de CO_2).

Zhu et al. [58] ont expliqué l'augmentation de la conductivité par un effet composite dans le cas des matériaux cérine-carbonates. Ils ont proposé une conduction simultanée par O^{2-} et H^+ , par l'intermédiaire de liaisons temporaires de type : $H-O\cdots H$, $H-O-H$ et $O-H\cdots O$ à l'interface (Figure II.28). Les ions oxyde O^{2-} assurent la conduction dans la phase oxyde, les protons H^+ dans la phase carbonates pouvant former une liaison avec les ions CO_3^{2-} . HCO_3^- peut diffuser à travers la phase carbonates ou à l'interface.

Enfin, la conduction au voisinage de l'interface s'effectue par des chemins de conduction doubles H^+/O^{2-} . Selon les auteurs [58], ce mécanisme de conduction à l'interface oxyde/carbonates est responsable des propriétés de conduction améliorées.

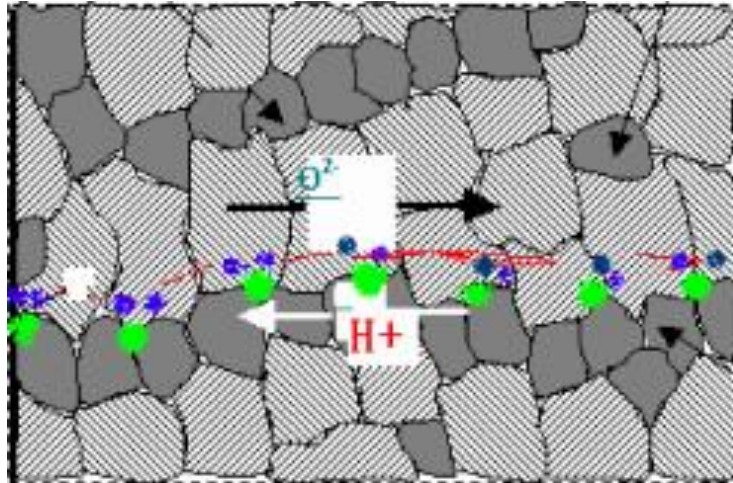


Figure II.28-Représentation de la conduction par H^+/O^{2-} à l'interface oxyde-carbonate. Les points bleus représentent les ions oxyde O^{2-} et les points vert H^+ . La phase oxyde est représentée par des hachures [58].

Par ailleurs, Xiong [48] a étudié l'origine de la conductivité et les mécanismes de conduction des porteurs de charge au sein de l'électrolyte composites: BZY-carbonates. Dans ce contexte, les auteurs ont comparé la conductivité de ce composite sous une atmosphère réductrice: 3% H_2O -(5% H_2 - N_2) et oxydante 3% H_2O -air (Figure II.29).

Au vu de ces mesures, ils ont trouvé que la conductivité de BZY-LiNC sous atmosphère réductrice était supérieure à celle sous air. Ces résultats ont amené les auteurs à proposer une contribution protonique avec l'intervention de l'espèce protonique HCO_3^- .

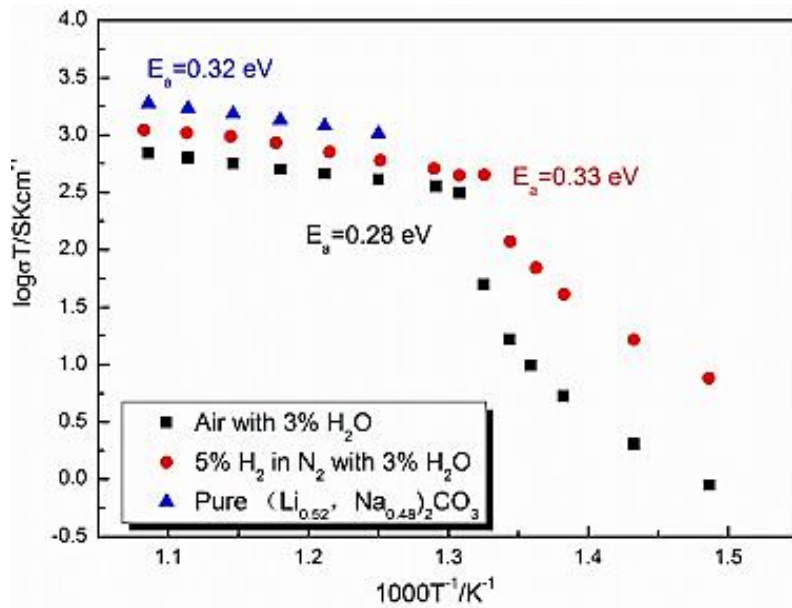


Figure II.29-Conductivité de l'électrolyte composite BZY-LiNC sous 3% H₂O-(5%H₂-N₂) et 3%H₂O-air [48].

La figure II.30 montre que la conductivité de BZY-LiNC augmente avec la pression partielle de H₂ ou H₂O. Ces résultats suggèrent que la vapeur d'eau et/ou H₂ sont la source des défauts protoniques. Afin de confirmer cette hypothèse, les auteurs ont effectué des mesures de conductivité sous air avec 3 % H₂O et air avec 3 % D₂O (Figure II.31). Le fait que la conductivité sous atmosphère contenant H₂O est supérieure que celle obtenue sous D₂O confirme la nature protonique de la conduction.

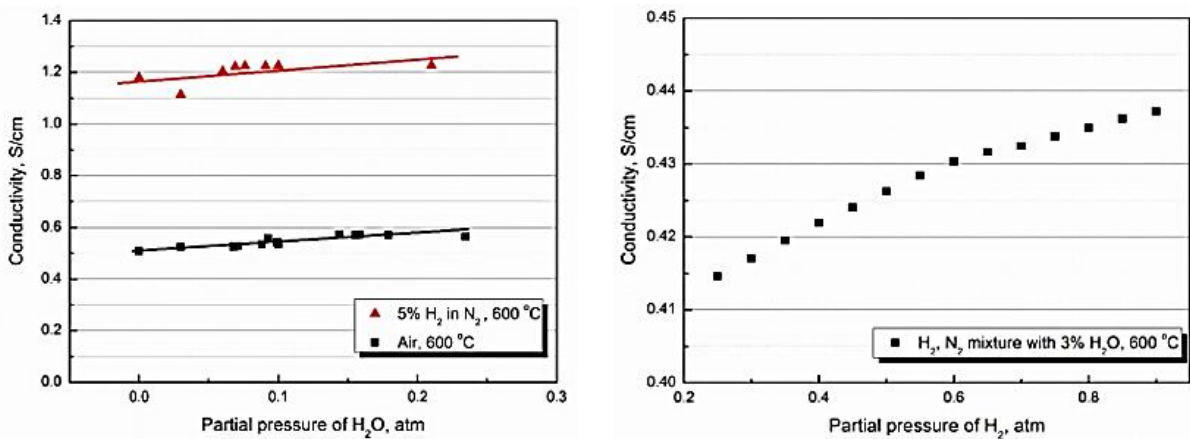


Figure II.30-Conductivité de l'électrolyte composite BZY-LiNC en fonction de la pression partielle de H₂O et H₂ [48].

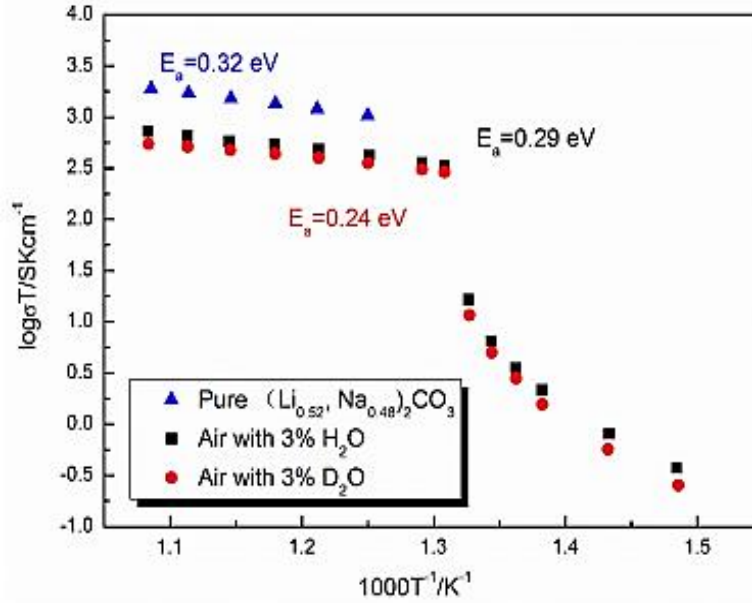
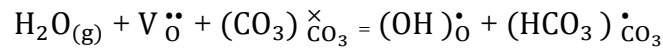


Figure II.31-Conductivité de l'électrolyte composite BZY-LiNC sous air-3%H₂O et air-3% D₂O [48].

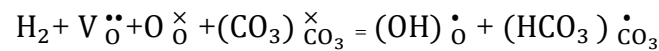
Ces auteurs décrivent la formation de l'espèce protonique HCO_3^- au sein des composites en présence de vapeur d'eau ou dans une atmosphère contenant H₂ par les réactions suivantes.

Sous une atmosphère contenant H₂O :



$\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ désigne les lacunes d'oxygène dans le BZY; $(\text{CO}_3)_{\text{CO}_3}^{\times}$ représente l'ion carbonate; $(\text{OH})_{\text{O}}^{\bullet}$ est un défaut hydroxyde dans le BZY; $(\text{HCO}_3)_{\text{CO}_3}^{\bullet}$ est l'espèce protonique formée dans la phase carbonates.

Sous une atmosphère contenant H₂:



Ou $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$ est l'ion oxyde dans le BZY.

À partir ces deux réactions, les auteurs ont supposé que le proton était transféré entre le BZY et les carbonates. Les lacunes anioniques ($\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) et les ions carbonates $(\text{CO}_3)_{\text{CO}_3}^{\times}$ jouent un rôle important dans ce mécanisme de conduction.

Ainsi, la formation de $(\text{HCO}_3)_\bullet\text{CO}_3$ sous atmosphère contenant H_2 dépend fortement de la présence de lacune et d'ion oxygène. Une représentation schématique de la conduction de $(\text{HCO}_3)_\bullet\text{CO}_3$ entre le BZY et les carbonates sous une atmosphère de H_2 ou H_2O proposée par les auteurs est présentée sur la figure II.32:

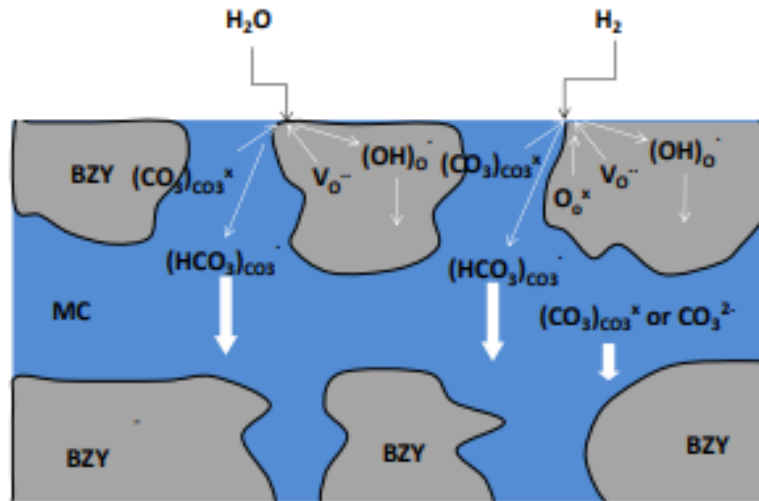


Figure II.32-Représentation schématique de la conduction protonique au sein de l'électrolyte composite BZY-LiNC [48].

Au vu de ces résultats expérimentaux et le calcul par théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory) effectué dans leur travail [48], les auteurs ont conclu qu'au-delà de la température de fusion de carbonates, le HCO_3^- est le porteur de charge majoritaire dans la phase carbonates au voisinage de l'interface oxyde/carbonates, Ce dernier peut donc diffuser à travers la phase carbonates ou à l'interface entre les deux phases.

Il semble également que la rotation du groupement CO_3^{2-} facilite la formation des liaisons hydrogènes au voisinage de l'interface, conduisant ainsi à un transport plus efficace du proton.

D'autres travaux [59-61] proposent que le proton forme des liaisons hydrogène avec les ions oxyde O^{2-} et les ions carbonate CO_3^{2-} à l'interface. La rotation du groupement CO_3^{2-} facilite la rupture et la formation rapide de ces liaisons au voisinage de l'interface, conduisant ainsi à une mobilité plus efficace du proton. Au-delà de la température de fusion de carbonates, cette mobilité est très importante, expliquant la conductivité élevée dans l'électrolyte composite.

On peut donc résumer les mécanismes de transfert du proton dans les composites BZY-carbonates sous atmosphère d'hydrogène (Figure II.33) par :

- Conduction protonique dans la phase oxyde;
- Transfert protonique entre la phase oxyde (BZY) et la phase carbonates;
- Déplacement protonique au sein d'un groupement CO_3^{2-} (Intra-carbonates);
- Transfert protonique entre deux groupements CO_3^{2-} (Inter-carbonates).

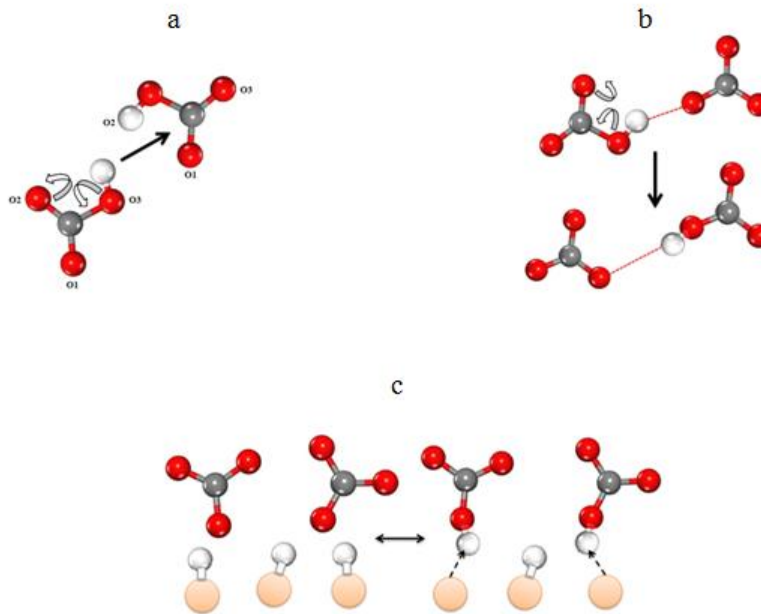


Figure II.33-Mécanismes de transfert du proton: Intra-carbonates (a), inter-carbonates (b), déplacement entre oxyde-carbonates (c).

Comme nous l'avons évoquée précédemment, le comportement électrique des composites BZY-carbonates et SDC-carbonates, sous atmosphère contenant l'hydrogène lors de cyclages thermiques dépend de mécanismes de conduction. Il semble que dans le cas des composites à base de BZY, les défauts protoniques H^+ formés lors la montée en température se transfèrent vers la phase oxyde BZY durant la descente en température.

En revanche pour le système SDC-carbonates, les défauts protoniques ne peuvent pas migrer vers la phase oxyde lors la descente en température, ils sont alors piégés dans les carbonates, entraînant la décomposition de ces derniers ainsi la formation d'hydroxyde.

II.2 Systèmes Céramique à Conduction Protonique-Sulfates alcalins

Dans la partie précédente, nous avons montré que l'association d'une phase carbonates à l'oxyde BZY, augmentait significativement la conductivité ionique des composites de l'ordre de 10 à 1000 dans la gamme de température 400-600 °C. Cette exaltation de la conductivité est due à la fusion des carbonates, qui crée des chemins de conduction privilégiés. Ces résultats nous ont amené à transposer le même concept sur d'autres systèmes polyanioniques tels que les sulfates. Le principal défi était de vérifier si le comportement électrique était similaire avec un saut de conductivité à la fusion des sulfates ou si l'existence de transition à l'état solide modifie la variation de la conductivité.

Durant les dernières années, des efforts considérables ont été menés sur l'étude de matériaux conducteurs solides superioniques tels que les sulfates [62-66] qui combinent une conductivité ionique élevée et une bonne résistance mécanique, trouvant ainsi un large domaine d'applications dans les piles à combustibles, les capteurs, les super-condensateurs ou les batteries, etc... [67].

Un grand nombre de travaux ont été dédiés à l'étude des sulfates alcalins comme électrolytes solides. Ces travaux ont porté sur la famille LiMSO_4 , ($M=\text{K, Na, Rb, NH}_4, \text{Ag}$). Parmi ces composés: LiAgSO_4 , LiNaSO_4 et LiKSO_4 présentent des conductivités ioniques élevées. Ces hautes conductivités sont attribuées aux différentes transitions structurales et corrélées à la dynamique de rotation et la réorientation des groupements sulfates, suivi par des déplacements des cations [68].

Après une étude bibliographique sur les sulfates de potassium et de lithium, ce chapitre exposera une étude physico-chimique du système BZY-sulfates qui à notre connaissance, n'a pas encore été étudié.

II.2.1 Sulfate de potassium

Le sulfate de potassium K_2SO_4 présente une transition structurale de phase à 587 °C avec une structure cristalline orthorhombique (β) à température ambiante, appartenant au groupe d'espace Pmcn , avec des paramètres de maille: $a= 5.76$, $b=10.07$ et $c=7.48$ Å. À haute température K_2SO_4 cristallise dans le système hexagonal (α) avec un groupe d'espace $\text{P6}_3/\text{mmc}$ avec les paramètres de maille: $a= 5.90$, $b=8.11$ et $c=6.30$ Å [69].

II.2.2 Sulfate de lithium

La première étude sur le sulfate de lithium Li_2SO_4 a été faite en 1921. Plusieurs auteurs [70, 71] ont rapporté que le sulfate de lithium Li_2SO_4 subissait deux transitions de phase; une phase monoclinique ($\beta\text{-Li}_2\text{SO}_4$) à basse température et une phase de structure cristalline cubique à face centrée ($\alpha\text{-Li}_2\text{SO}_4$) à haute température (au-dessus de 575 °C). Cette phase est caractérisée par une chaleur latente élevée et une conductivité ionique importante [62, 72].

Les études par diffraction des rayons x et des neutrons [73-75] montrent que la phase à haute température ($\alpha\text{-Li}_2\text{SO}_4$) se caractérise par un désordre rotationnel des groupements de sulfates et une mobilité importante des ions lithium Li^+ , qui ont une tendance à occuper les sites tétraédriques $\pm (1/4, 1/4, 1/4)$ dans le réseau cristallin [76-78].

Le mécanisme de conduction qui associe la rotation des ions sulfate SO_4^{2-} et la diffusion des cations Li^+ est nommé «paddle-wheel» ou «mécanisme d'engrenage». Dans ce modèle les atomes d'oxygène « poussent » les cations dans les interstices et les sites vacants, ceci augmente la mobilité des ions lithium Li^+ et par conséquent la conductivité ionique [77, 79].

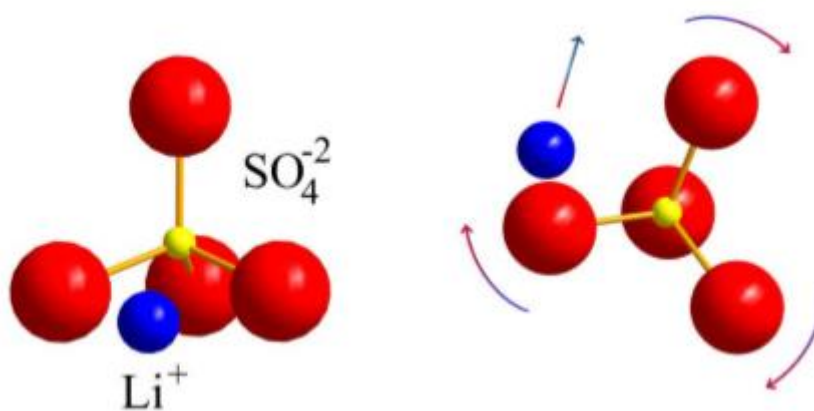


Figure II.34-Schéma de mécanisme paddle-wheel [67].

II.2.3 Sulfate de lithium et potassium

Le sulfate double de lithium et potassium (LiKS) est un des cristaux les plus complexes de cette famille, car il présente une séquence de neuf transitions de phase, des basses températures jusqu'à la fusion (723 °C) [68]. Il possède une structure hexagonale à la température ambiante ainsi dans la gamme de températures supérieures à 670 °C.

La Figure II.35 montre les différentes transitions de phase. À noter que les transitions de phase aux basses températures ne sont pas parfaitement connues.

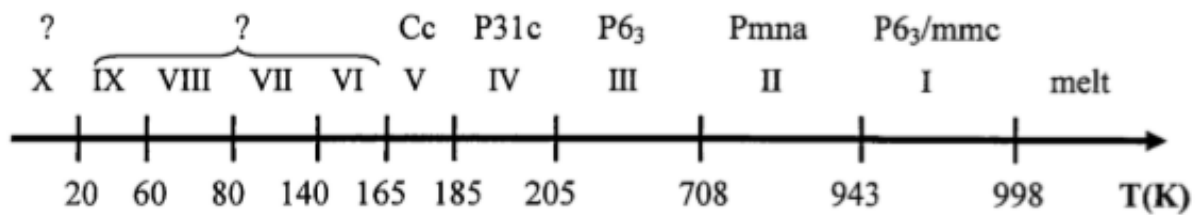


Figure II.35-Différentes transitions de phase de LiKS [68].

a/ Structure du LiKS à température ambiante

La structure du LiKS présente une symétrie hexagonale du type tridymite, appartenant au groupe d'espace $P6_3$ (C_6), avec les paramètres de réseau suivants $a = 5,147 \text{ \AA}$ et $c = 8,633 \text{ \AA}$ [80].

Les atomes de potassium sont localisés selon l'axe hexagonal «c» à chaque demi-paramètre de réseau. Par ailleurs, les atomes de soufre sont liés à quatre oxygènes qui forment un tétraèdre. Trois oxygènes, désignés par O(2), forment un plan perpendiculaire à l'axe hexagonal, et effectuent des vibrations fortement anharmoniques parallèle à cet axe. Le quatrième oxygène O(1), localisé au sommet du tétraèdre SO_4 , vibre perpendiculairement à l'axe «c» avec une symétrie ternaire marquée [81].

Les tétraèdres « LiO_4 » et « SO_4 » sont ordonnées de manière à ce que leurs sommets pointent en sens opposés. Les tétraèdres « SO_4 » sont liés selon l'axe 6_3 dans la direction z.

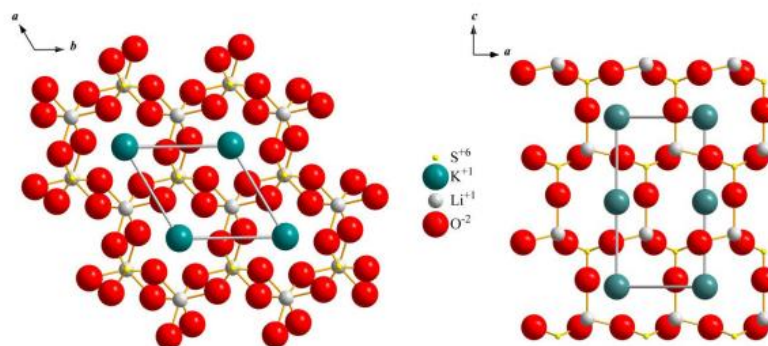


Figure II.36-Projection de la structure du LiKS à la température ambiante sur les plans **ab** et **ac** [67].

b/ Structure du LiKS à haute température

LiKS présente deux transitions structurales aux alentours de 435 °C et 670 °C. La phase à haute température (670 °C) possède une symétrie hexagonale dont le groupe d'espace est $P6_3/mmc$ avec $Z=2$. Cette phase est isomorphe à la structure du α - K_2SO_4 . Les paramètres de réseau obtenus à 677 °C sont $a=b=5,295 \text{ \AA}$ et $c=8,706 \text{ \AA}$. Cette phase présente une conductivité ionique élevée (10^{-2} S/cm), principalement dans la direction c , dû à un désordre orientationnel total des tétraèdres « SO_4 ». Cette phase est considérée comme une phase conductrice superionique [68].

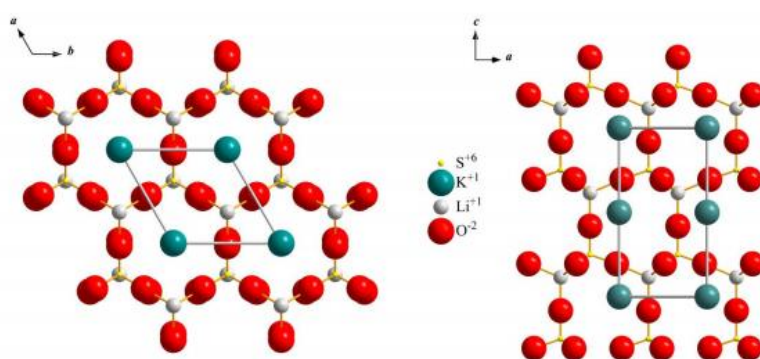


Figure II.37-Projection de la structure du LiKS à haute température sur les plans **ab** et **ac** [67].

c/ Structure du LiKS à température intermédiaire

La structure cristalline du LiKS dans gamme de température intermédiaire $435 < T < 670 \text{ °C}$ fait controverse; des auteurs proposent une structure symétrique orthorhombique, tandis que d'autres suggèrent une structure modulée commensurable entre 435 et 470 °C, appartenant au groupe d'espace C_6^6 avec $Z=8$, et incommensurable dans la gamme de température 461-670 °C [68].

La phase intermédiaire (435 à 670 °C) présente également des conductivités ioniques élevées. Une discontinuité de la conductivité d'un facteur 20 se manifeste à la température de transition de phase (435 °C), ceci est dû à une forte variation de la mobilité des ions lithium, couplé aux rotations du groupement sulfates, par le mécanisme de paddle-wheel [68].

Par ailleurs, Pimenta [82] a suggéré que cette phase intermédiaire (435 à 670 °C) se caractérise par un désordre partiel des tétraèdres « SO₄ », qui deviennent complètement désordonnés à haute température.

La figure II.38 et le tableau II.5 présentent respectivement le diagramme de phase et les différentes transitions de phase du système Li₂SO₄-K₂SO₄.

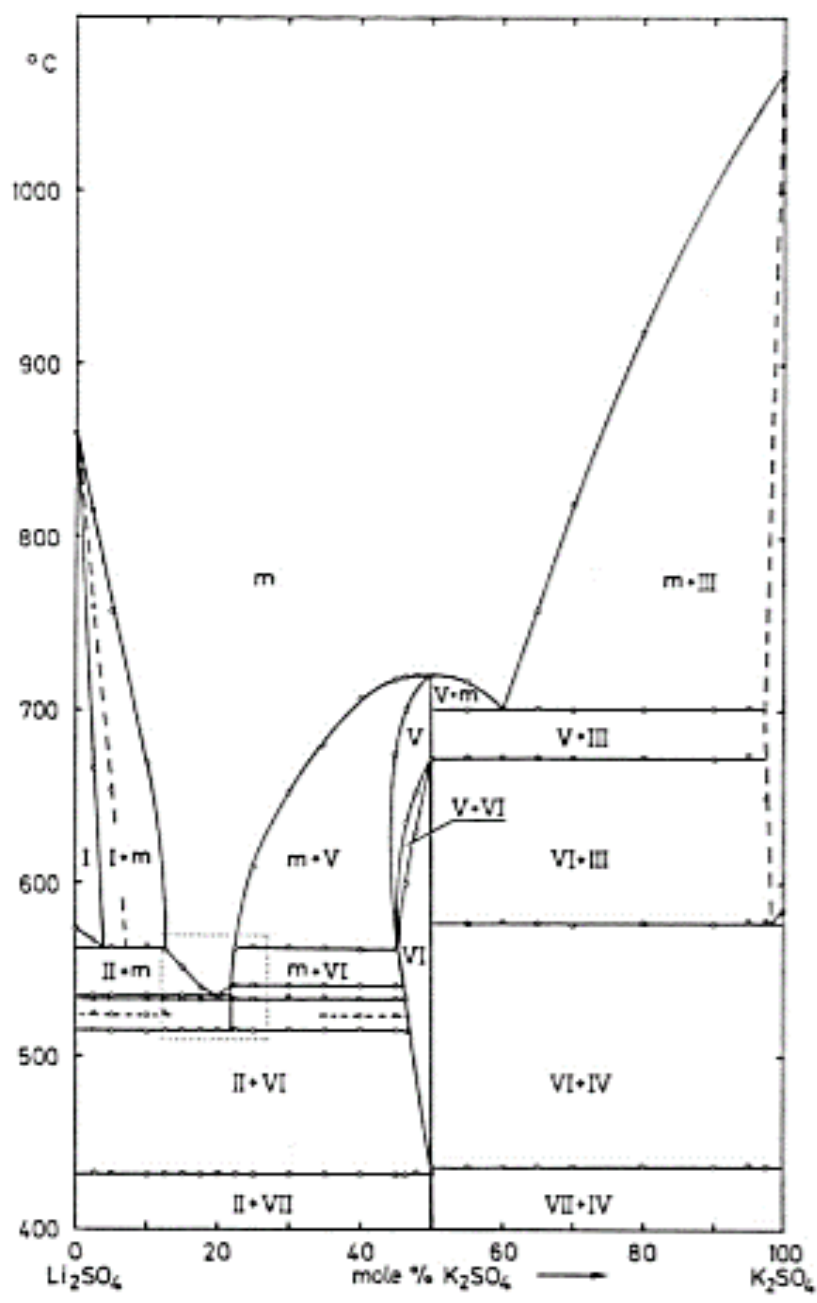


Figure II.38-Diagramme de phase du système Li₂SO₄-K₂SO₄ [83].

I: FCC2, II : monoclinique, III: hexagonale, IV: orthorhombique, V n'est pas connue, VI : hexagonal, VII : hexagonale.

Tableau II.5-Transitions de phase du système $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$ (la température est en °C la proportion de K_2SO_4 est % molaire) [83].

K_2SO_4 %	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Liq
0.0	433	515	525	533	535		574				860
2.5	432	514	524	533	534		567		666	760	815
10	432	515	526	533	535		564				670
15.0	432	515		533	535						551
17.5	432	515		533	535						540
20.0	432	515		533							535
22.5	432	515		533		541					562
25.0	432	514		534		542	564				610
30.0	432	516		535		541	563				653
35.0	432	515	524	535		541	563				680
40.0	432	516	523	533		541	561				708
45.0	432	515	524	534		541	562			675	718
46.5	432	515		534				600	635	701	720
48	432							630	653		720
50.0	432								672		720
60.0								578	673		702
70.0								576	672	700	819
80.0								577	673	701	918
95.0								579	675	702	
100.0								584			1068

Afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu dans le système $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$, les auteurs [84] ont effectué des mesures de conductivité sur différentes compositions de $(\text{Li}_{1-x}\text{K}_x)_2\text{SO}_4$ pour $x=0.01, 0.1, 0.3$ et 0.5 . La figure II.39 montre que la conductivité de $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$ augmente avec l'augmentation de la teneur en Li_2SO_4 . Un comportement similaire a été rapporté dans la littérature pour le système $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$ [85]. Les auteurs ont attribué ce résultat à l'augmentation de la concentration des ions lithium Li^+ (porteurs de charge) et/ou la formation d'une zone de charge d'espace à l'interface des deux phases [84].

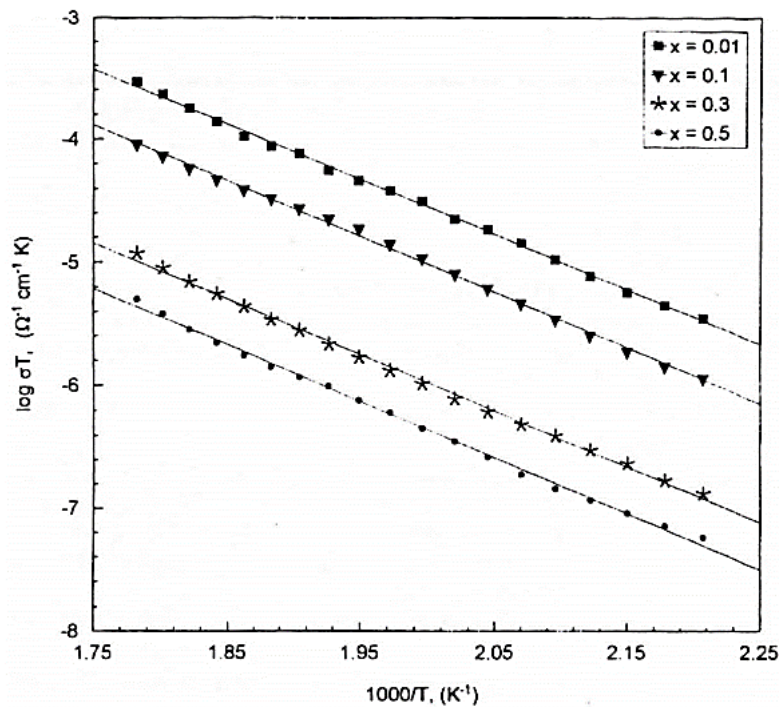


Figure II.39-Diagrammes d'Arrhenius $(\text{Li}_{1-x}\text{K}_x)_2\text{SO}_4$ pour $x=0.01, 0.1, 0.3$ et 0.5 [84].

La littérature fait également état de quelques travaux sur l'effet de sulfates sur la structure, la microstructure, la stabilité chimique et encore sur la conductivité des composites constitués d'une phase oxyde et une phase sulfate.

En 1972, Heed et Lunden [86-88] ont étudiés des piles avec des électrolytes constitués de différents sulfates: Li_2SO_4 , $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2$, LiAgSO_4 et $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-AgI}$. Des densités de courant de 0,1 et 10 mA/cm^2 ont été délivrées respectivement à 400 °C et à 700 °C (Air/ H_2) avec le palladium ou nickel en tant qu'électrode. Une pile avec un électrolyte Li_2SO_4 et une cathode pérovskite ($\text{LaSrMnO}_3\text{-LaSrMnCoO}_3$) a pu être testé avec une densité de courant de 300 mA/cm^2 à 600 °C (Air/ H_2) [89].

Zhu et al.[65] ont étudié la conductivité protonique de Li_2SO_4 par la méthode de polarisation et observé une conductivité de 0,043 S/cm à 600 °C. Uvarov et al. [90] ont obtenu une conductivité de l'ordre de 0,018 S/cm pour l'électrolyte composite: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-50 \%}$ massique de Li_2SO_4 .

Par ailleurs, Heed et al. [89] ont préparé une pile avec un électrolyte Li_2SO_4 , une densité de puissance de 130 mW/cm^2 à 600 °C a été générée. Pour le même électrolyte, Zhu et al. [91] ont constaté une densité de courant de 100 mA/cm^2 et un OCV de 0,4 V.

Weiming et al. [92] ont étudié l'effet de LiNaSO_4 sur la microstructure et les propriétés électrochimiques de l'électrolyte composite SDC- LiNaSO_4 . Dans ce travail, le SDC a été synthétisé par la méthode sol-gel. La proportion massique de LiNaSO_4 varie entre 10-30 %.

Les auteurs ont rapporté que les diffractogrammes DRX de l'électrolyte composite SDC- LiNaSO_4 (Figure II.40), ne présentent aucun pic supplémentaire des pics de SDC et de LiNaSO_4 , ce qui met en évidence l'absence de réactivité entre la phase oxyde (SDC) et les carbonates, durant le traitement thermique à 950 °C pendant 30 minutes. De plus, ils ont observé que l'intensité des pics de SDC augmente avec la teneur en sulfates, contrairement à celle de sulfates qui diminue. Les auteurs ont suggéré une amélioration de la cristallisation de SDC par LiNaSO_4 .

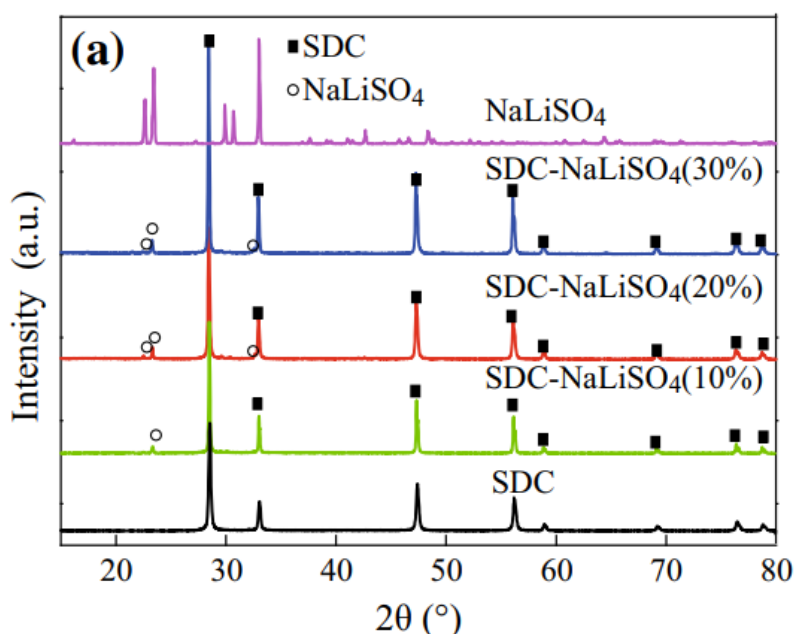


Figure II.40-Diffractogrammes des rayons X de: LiNaSO_4 pur et le SDC- LiNaSO_4 (10-30%) après un traitement thermique à 950 °C à 0.5 h [92].

En parallèle, ces auteurs ont noté une augmentation du volume de maille de l'électrolyte composite SDC- LiNaSO_4 calculé par la formule de scherrer par rapport au volume de maille de SDC pur, qui est interprétée par la formation des défauts. La différence entre les rayons ioniques des cations Li^+ , Na^+ et l'anion SO_4^{2-} dans le LiNaSO_4 permet de créer des défauts de type Frenkel, induisant une augmentation du volume de la maille. La taille des cristallites et le volume de maille de SDC, SDC- LiNaSO_4 et LiNaSO_4 sont regroupés dans le tableau II.6.

Tableau II.6- La taille des cristallites et le volume de maille de SDC, SDC-LiNaSO₄ et LiNaSO₄ [92].

Echantillon	SDC	10% mass	20% mass	30% mass	LiNaSO ₄
La taille des cristallites (nm)	47,2	58,5	60,9	79,9	69,2
Vol (Å³)	159,1	159,2	160,4	160,4	495,7

Dans ce travail et afin de comprendre le comportement électrique des électrolytes composites SDC- LiNaSO₄ des mesures de conductivité par spectroscopie d'impédance ont été effectuées (Figure II.41). Les auteurs ont comparé les conductivités de ces composites avec celles de SDC- LiNaCO₃. La conductivité de SDC- LiNaSO₄ est supérieure à celle de SDC pur et à celle de SDC- LiNaCO₃. Les énergies d'activation de SDC- LiNaSO₄ et SDC- LiNaCO₃ pour des températures supérieures à 525 °C sont respectivement 0,3 et 0,33 eV. Les meilleures conductivités sont obtenues par la composition SDC-20 % massique de LiNaSO₄, dont les conductivités à 550, 600 et 700 °C sont respectivement: 0,22, 0,26 et 0,35 S/cm.

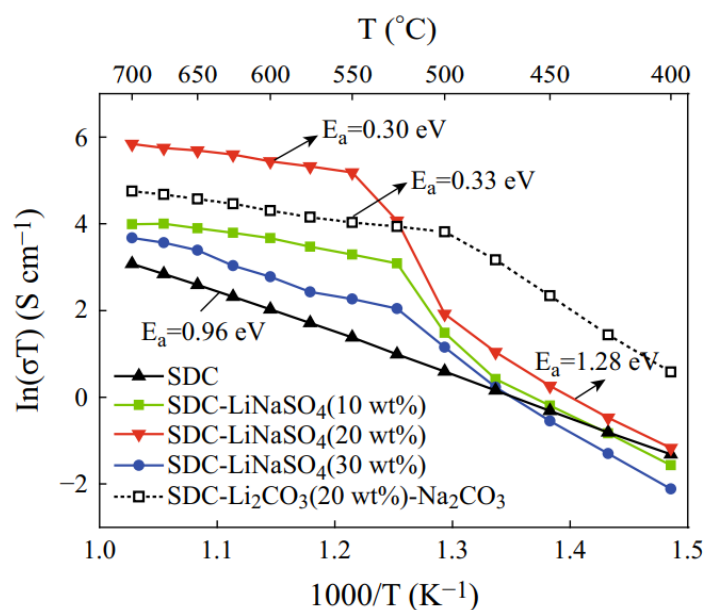


Figure II.41-Diagrammes d'Arrhenius des composites SDC, SDC-LiNaCO₃ et SDC-LiNaSO₄ [92].

Les auteurs ont signalé que l'amélioration de la conductivité de SDC-LiNaCO₃ est liée à la fusion du carbonate [5, 93, 94], alors que dans le cas de SDC-LiNaSO₄, la mobilité élevée de Li⁺ et Na⁺ est la responsable de cette augmentation de la conductivité dans la gamme de température de 500-550 °C. Ceci confirme l'interprétation constatée précédemment concernant la formation des défauts dans le composite SDC-LiNaSO₄, dont la migration des ions est facile.

De plus, les auteurs ont également annoncé que cette amélioration de la conductivité, correspond à la transition de phase de Li_2SO_4 (514-560 °C). Cette transition de phase se caractérise par une rotation libre des ions sulfates, induisant une amélioration de la mobilité des cations. (Mécanisme de paddle wheel) [77, 88, 95].

De même, Li et al. [96] ont également observé un saut de conductivité autour de 520 °C pour l'électrolyte composite GDC- $(\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Li}_2\text{SO}_4)$. Les énergies d'activation avant et après 520 °C sont respectivement de l'ordre de 1,01 et 0,30 eV. Les auteurs ont attribué cette différence de l'énergie d'activation à la mobilité des ions dans la phase $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Li}_2\text{SO}_4$.

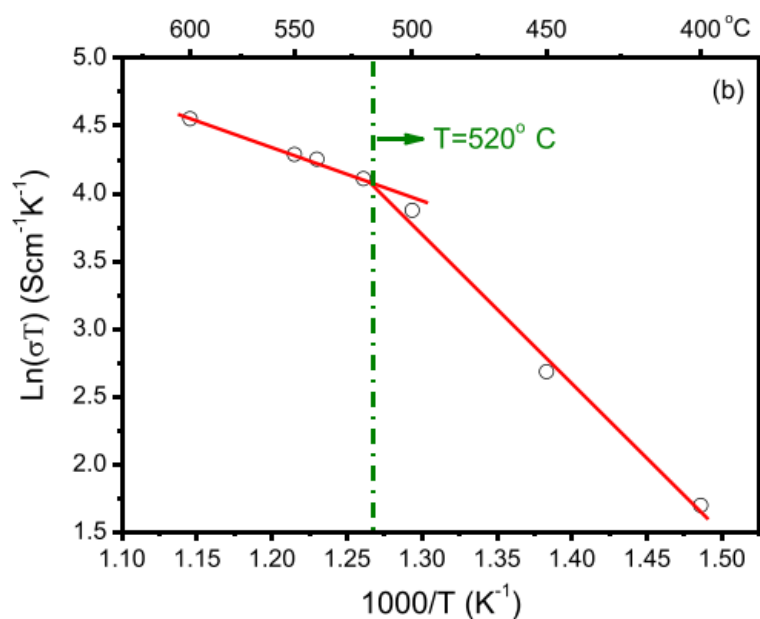


Figure II.42-Diagramme d'Arrhenius du composite GDC- $(\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Li}_2\text{SO}_4)$ sous air [96].

Toujours dans cette étude, les auteurs ont montré que la conductivité protonique de GDC- $(\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Li}_2\text{SO}_4)$ (LCS) est supérieure à celle d'ions oxyde de GDC- $(\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Li}_2\text{SO}_4)$ (LCS). Les valeurs de conductivités sont respectivement 16 et $5 \cdot 10^{-3}$ S/cm à 600 °C. Comme le GDC n'est pas un conducteur des protons [97, 98]. Ces résultats mènent les auteurs à attribuer cette amélioration de la conductivité à l'interaction interfaciale entre les deux phases GDC/LCS, qui peut créer des chemins de conduction rapide pour les migrations des protons [92, 99, 100].

Enfin, une densité de puissance de l'ordre de 272 mW/cm² a été générée à 600 °C pour une pile avec NiO/LiNiO₂ en tant qu'anode, le nanocomposite GDC/LCS en tant qu'électrolyte et le composite LSM-60 % massique de GDC comme cathode.

II.2.4 Caractérisations physico-chimiques des électrolytes composites: BZY-Li₂SO₄ et BZY-LiKSO₄

Afin de mieux comprendre l'origine des performances électrochimiques des électrolytes composites, associant la phase oxyde à celle de sulfates, des investigations sur le comportement électrique par spectroscopie d'impédance et des analyses thermiques par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été effectuées sur trois composites synthétisés suivant la procédure décrite précédemment: BZY-Li₂SO₄, BZY-Li₂SO₄/50K₂SO₄ : (BZY-LiKS50), BZY-Li₂SO₄/20K₂SO₄: (BZY-LiKS20); les sulfates: Li₂SO₄ et K₂SO₄ sont mélangés et broyés manuellement dans un mortier. Ils sont ensuite traités thermiquement à 550 °C et 750 °C respectivement pour le mélange LiKS20 et LiKS50.

Le mélange BZY-sulfates (environ 0,7 g) est pressé uniaxialement dans un moule de 13 mm de diamètre avec une pression de 4 tonnes. Les pastilles obtenues sont ensuite traitées thermiquement à 650 °C pendant 1h sous air avec une montée et une descente de 5 °C/min.

II.2.4.1 Caractérisation structurale par DRX de l'électrolyte composite BZY-LiKS

La figure II.43 présente les diffractogrammes des rayons X obtenus pour le BZY pur, LiKS et le composite BZY-30 % massique de LiKS traité thermiquement à 650 °C pendant 1h. Pour le composite BZY-LiKS, Les pics les plus intenses correspondent à la phase oxyde (BZY), les pics de sulfates (LiKS) sont également observés mais ils sont de faible intensité. De plus, aucun décalage significatif des pics de BZY n'a été observé. Ceci montre l'absence de la réactivité entre la phase oxyde et les sulfates pendant le traitement thermique.

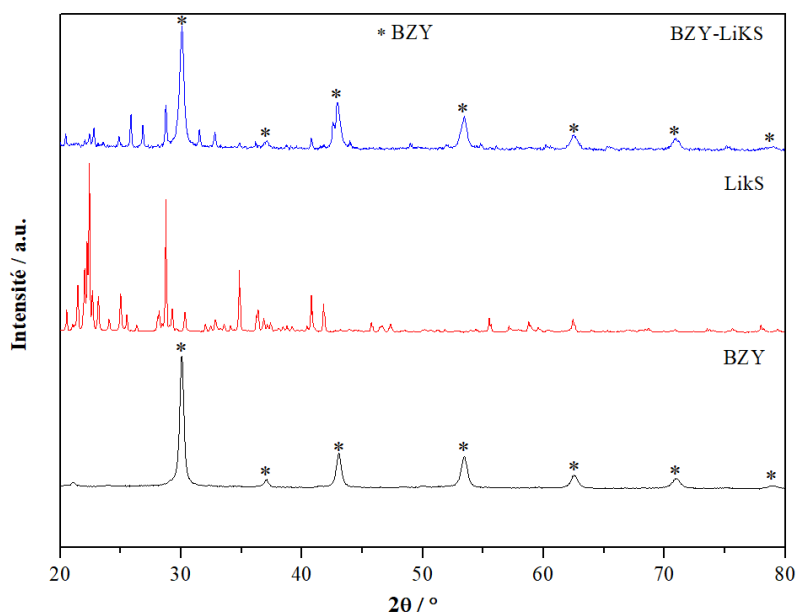


Figure II.43-Diffractogrammes des rayons X de: BZY, LiKS et BZY-LiKS.

II.2.4.2 BZY-30 Li₂SO₄

a/ Analyse thermique par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

L'électrolyte composite BZY-30Li₂SO₄ a été synthétisé suivant la procédure décrite dans la partie précédente. La poudre a été ensuite analysée par la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). D'après la figure II.44, un seul pic endothermique est présent autour de 577 °C, correspondant à la transition de phase de Li₂SO₄ (II→ I) dans le diagramme de phase de ce système (Figure II.38).

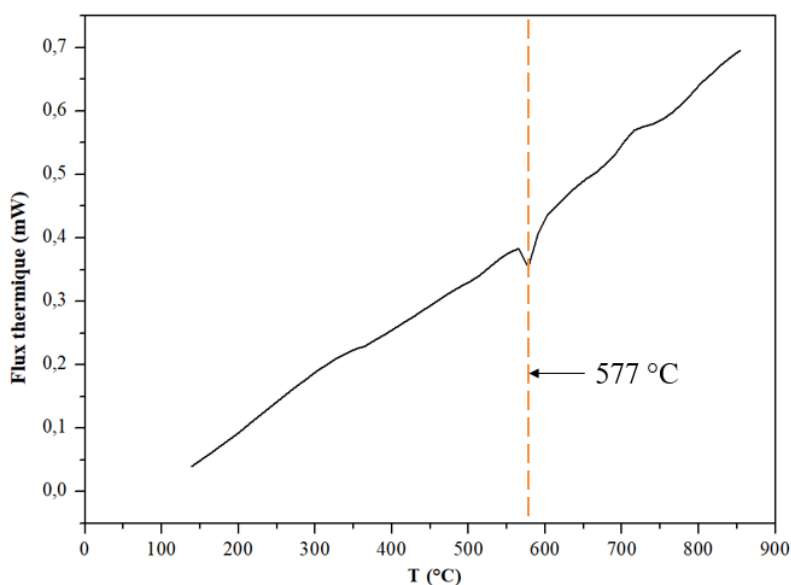


Figure II.44- Analyses par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) du composite BZY-30 Li₂SO₄.

b/ Caractérisation électrique par spectroscopie d'impédance

Les performances électriques du composite BZY-30Li₂SO₄ ont été mises en évidence par spectroscopie d'impédance. La conductivité de l'électrolyte a été mesurée sous air et sous 5% H₂, elle varie de 10⁻⁴ à 2.10⁻² S/cm dans une plage de température allant de 400 à 720 °C. La conductivité de BZY-30Li₂SO₄ sous air et sous 5% H₂ est supérieure à celle de BZY pur. Il n'apparaît aucune différence significative entre les conductivités sous air et sous atmosphère réductrice, la valeur de conductivité relevée à 600 °C est 10⁻² S/cm.

Par ailleurs, un saut de conductivité est observé autour de 560 °C, la valeur de l'énergie d'activation déduite au-delà de cette température est environ 0,28 eV, en revanche elle se situe autour de 1,37 eV avant. Un comportement similaire a été signalé dans le travail de Freeh [101].

Plus encore, l'évolution de la conductivité de Li₂SO₄ pur rapportée dans le travail de shakhovoy [67] présente la même allure que celle de BZY-Li₂SO₄ avec un saut de conductivité observé à la température de transition de phase environ de 560 °C (Figure II.45).

De même, Lunden [76] a mentionné une conductivité de l'ordre de 1,07 S/cm et une énergie d'activation de 0,43 eV autour de 550 °C pour Li₂SO₄ pur. Cet auteur a rapporté que cette transition de phase (autour de 570 °C) se caractérise par des rotations des ions sulfates, qui améliorent considérablement la mobilité des ions lithium Li⁺ (selon le mécanisme de Paddle Wheel décrit précédemment) et par conséquent une amélioration de la conductivité.

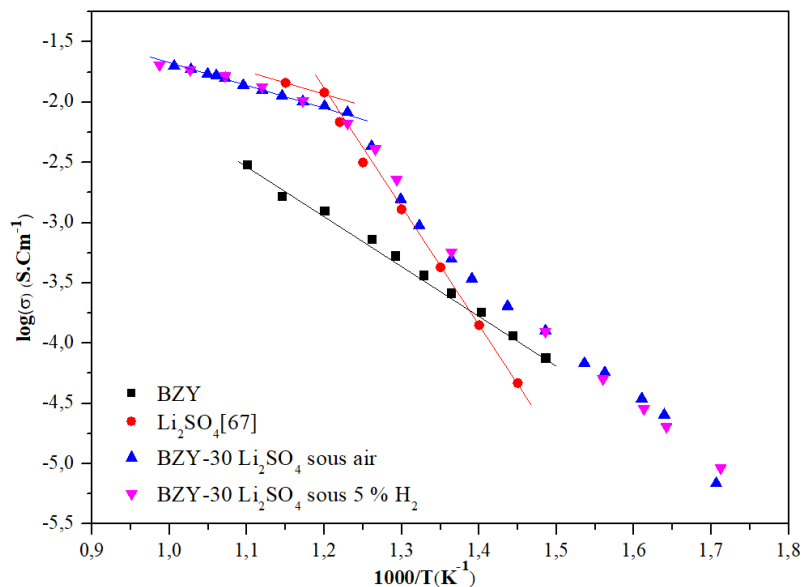


Figure II.45-Diagrammes d'Arrhenius de BZY, Li_2SO_4 [67] et du composite BZY-30 Li_2SO_4 sous air et 5% H_2 sec.

Il apparait ainsi que, le comportement électrique du composite est très proche de celui de Li_2SO_4 dès 470 °C ($1000/T=1,34 \text{ K}^{-1}$). En deçà de cette température, la conductivité est régie par la phase BZY. La cassure franche à 560 °C ($1000/T=1,2 \text{ K}^{-1}$) correspond parfaitement à la température de transition de phase du sulfate.

II.2.4.3 BZY-30 LiKS50

a/ Analyse thermique par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les analyses thermiques par la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) du composite BZY-30LiKS50 sont présentées dans la figure II.46. La courbe DSC présente deux pics; le premier est à 435 °C et le deuxième autour de 700 °C, ces deux pics correspondent aux deux transitions présentés sur le diagramme de phase (VII-VI et la fusion).

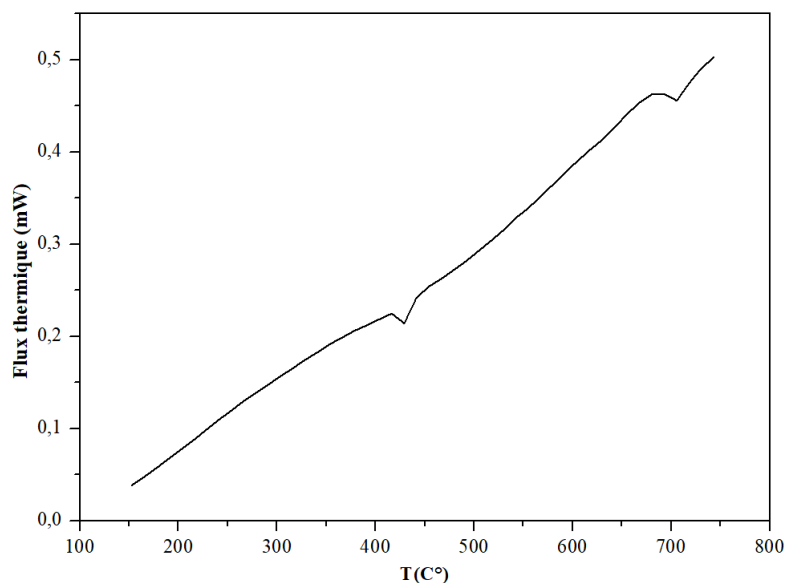


Figure II.46-Analyses par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) du composite BZY-30 LiKS50.

b/ Caractérisation électrique par spectroscopie d'impédance

La figure II.47 présente la variation de la conductivité en fonction de la température, mesurée sous air pour le composite BZY-30 LiKS50. Deux changements de régime sont observables; autour de 440 °C (peu marqué) puis à 700 °C, qui sont en accord avec les résultats de la DSC. Une conductivité de l'ordre de 0,15 S/cm a été obtenue à 700 °C.

À haute température (après la température de fusion), les valeurs de conductivité de LiKS50 pur rapportés dans la littérature [76, 102], sont supérieures à celles du composite BZY-30 LiKS50. Les conductivités de LiKSO₄ pur et BZY-30 LiKSO₄ sont respectivement 1,1 et 0,15 S/cm.

Ces valeurs élevées de conductivité sont également associées au désordre des groupements sulfates, avec un couplage entre les rotations des ions sulfates et la diffusion des cations (mécanisme de Paddle-wheel) [102].

En revanche, pour des températures inférieures à la température de transition de phase à 435 °C, la conductivité du composite BZY-30 LiKS50 est supérieure à celle de LiKS50 pur mentionnée dans le travail de Pimenta [102] (Figure II.47).

La phase intermédiaire (435-670 °C) est aussi caractérisée par des valeurs élevées de la conductivité ionique. Ceci peut être attribué au désordre partiel des tétraèdres, qui deviennent complètement désordonnés à haute température [68, 103].

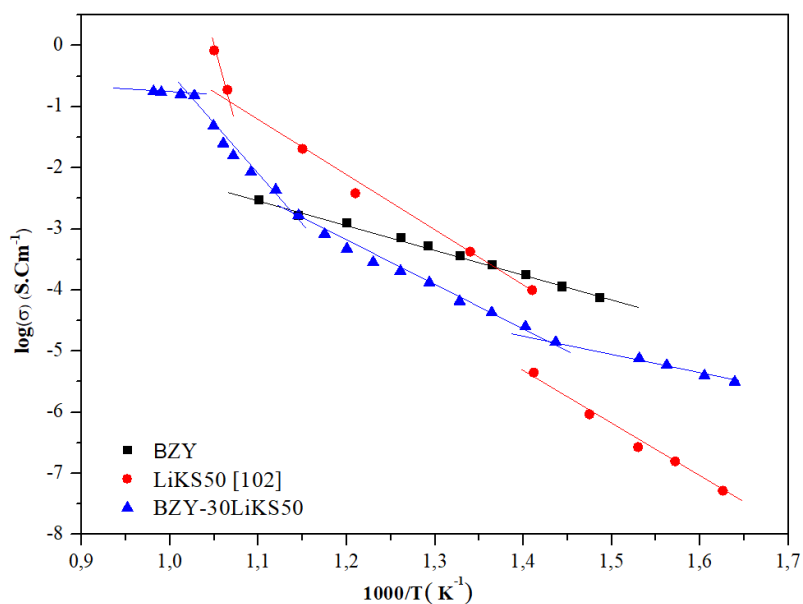


Figure II.47-Diagrammes d'Arrhenius de BZY, LiKS50 [102] et du composite BZY-30LiKS50 sous air sec.

II.2.4.4 BZY-30 LiKS20

a/ Analyse thermique par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La figure II.48 montre les analyses thermiques par la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) de l'électrolyte composite BZY-LiKS20. D'après la figure II.48, deux pics endothermiques sont présents, le premier se situe autour de 435 °C et le deuxième est à 535 °C, ceux-ci sont en parfait accord avec le diagramme de phase; une transition ordre-désordre à 435 °C et la fusion de l'eutectique LiKS20 à 540 °C.

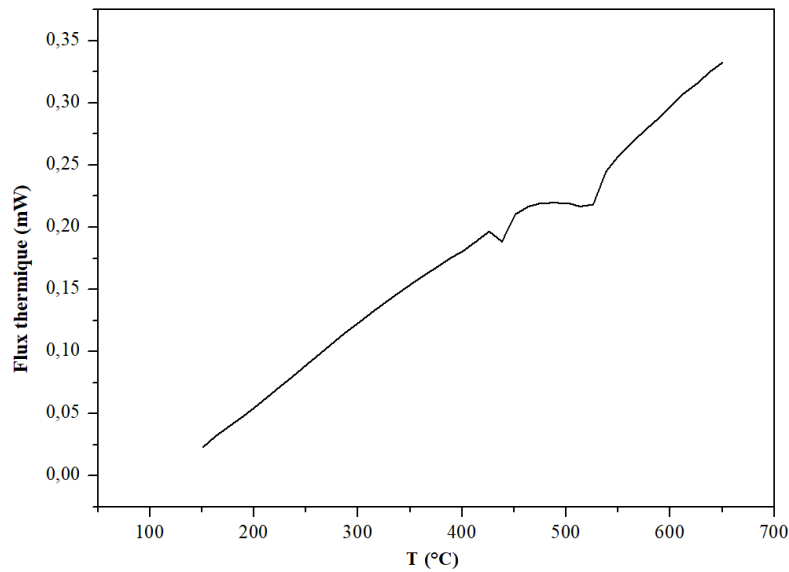


Figure II.48–Analyses par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) du composite BZY-30 LiKS20.

b/ Caractérisation électrique par spectroscopie d'impédance

La Figure II.49 présente la variation de la conductivité mesurée sous air en fonction de la température, sur le composite BZY-30 LiKS20.

L'allure de la courbe dans ce cas est similaire à ce qui a été observé pour les carbonates avec un saut net de conductivité à la fusion. La rupture de pente à 435 °C correspond à la transition de phase observée par analyse thermique.

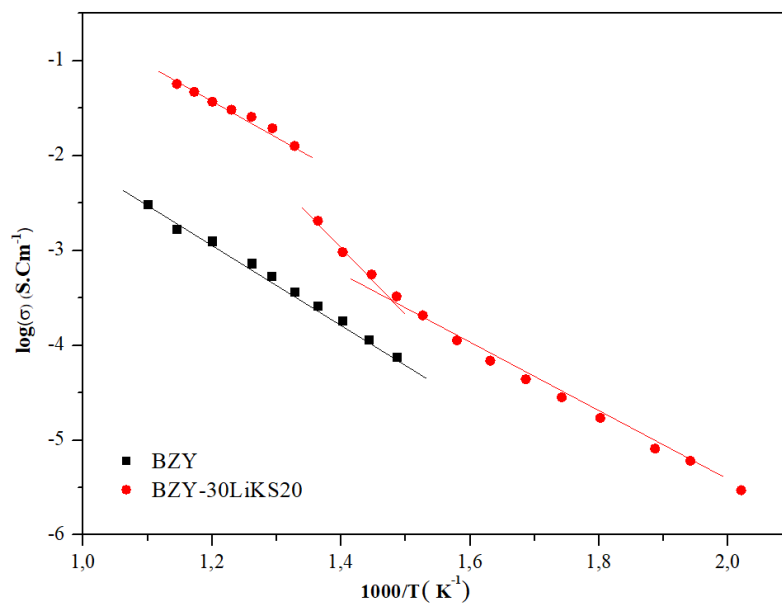


Figure II.49 –Diagrammes d'Arrhenius de BZY et du composite BZY-LiKS20 sous air sec.

II.2.4.5 Discussion des résultats obtenus sur les composites BZY-Sulfates

Dans les systèmes BZY-sulfates étudiés, les cassures sur les variations de la conductivité en fonction de la température sont attribuables à des transitions de phases de type ordre – désordre à l'état solide. Contrairement à ce qui a été observé dans le cas des carbonates, la fusion n'entraîne pas systématiquement une rupture dans la variation de la conductivité.

Ainsi et contrairement à ce qui a été observé pour les composites BZY-carbonates, l'existence d'un effet composite et de chemins de conduction privilégiés aux interfaces ou encore la participation d'hydrogénosulfates ne semble pas se produire dans ce système.

La conductivité des matériaux BZY-sulfates semble ainsi être régie par la phase oxyde aux basses températures. Aux hautes températures ce matériau serait un conducteur par ions Li^+ .

II.3 Conclusion

Ces dernières années, de nouveaux matériaux composites associant de la cérine substituée et un sel fondu ont été proposés comme électrolytes dans le domaine des IT-SOFC.

L'objectif général de ce chapitre est le développement de systèmes homologues dont la phase céramique est un conducteur protonique. Ainsi, des électrolytes composites $BZ_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ (BZY)-carbonates ou sulfates fondus ont été synthétisés et caractérisés.

La première partie de cette étude a donc porté sur l'élaboration, la caractérisation structurale et électrochimique, ainsi sur la compréhension des mécanismes de conduction dans des composites (BZY)-carbonates.

L'étude a permis de démontrer la compatibilité chimique de BZY vis à vis des carbonates. D'un point de vue mécanique, les composites présentent une excellente tenue malgré un traitement thermique lors de la mise en forme réalisée à basse température (650 °C).

Des mesures de conductivité ont été effectuées de façon systématique sur les composites BZY-LiKC, BZY-LiNC et BZY-LiNKC. Les niveaux de conductivité mesurés sont extrêmement élevés (typiquement compris entre 50 et 200 mS/cm à 600 °C) et particulièrement prometteur dans l'optique de mettre en œuvre des dispositifs.

Les diagrammes d'Arrhenius de ces composites peuvent être divisés en deux régions, aux basses températures la conductivité des électrolytes composites est inférieure à celle de BZY pur, par ailleurs les valeurs de l'énergie d'activation de ces composites déduites dans cette région se situent autour de 1eV. Elles sont supérieures à celle de BZY seul. Aux hautes températures (à partir le point de fusion de la phase carbonates) et quel que soit la nature des carbonates (LiKC, LiNC, LiNKC), la conductivité des trois composites est plus élevée que celle de BZY seul. Les valeurs de conductivité des trois composites BZY-LiKC, BZY-LiNC et BZY-LiNKC relevées à 500 °C sont respectivement: 0,08, 0,1 et 0,07 S/cm avec des valeurs de l'énergie d'activation sont de 0,12, 0,13, 0,26 eV, elles sont inférieures à celle de BZY pur. Enfin, la conductivité aux hautes températures augmente avec la proportion de phase carbonates. Ces résultats démontrent clairement que la conductivité est clairement régie par la phase oxyde à basse température et par la phase carbonates à haute température.

Afin de mettre en évidence l'importance du rôle de l'interface entre les deux phases qui constituent le composite, des mesures de conductivité ont été effectuées sur un composite

constitué de particules nanométriques de la phase oxyde (BZY) et un composite contenant des particules de BZY micrométriques. La diminution de la conductivité avec la surface de contact démontre le rôle primordial de l'interface dans les mécanismes de conduction de ces matériaux.

L'étude du cyclage sous atmosphère oxydante et réductrice et du vieillissement des composites BZY-carbonates montre une stabilité chimique des composites et notamment de la phase carbonates.

Les résultats obtenus sous différentes pressions partielles d'hydrogène nous ont amené à proposer un mécanisme de conduction avec l'intervention de l'espèce protonée HCO_3^- .

La seconde partie de ce chapitre présente des études plus exploratoires. La démarche initiée sur les carbonates a été transposée aux sulfates. Le but principal était de vérifier si le comportement électrique était similaire avec un saut de conductivité à la fusion des sulfates ou si l'existence de transition à l'état solide modifie la variation de la conductivité. Dans ce contexte, des investigations sur le comportement électrique, associées à des analyses thermiques par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et structurales ont été réalisées sur les électrolytes composites: BZY- Li_2SO_4 , BZY-LiKS20 et BZY-LiKS50.

La caractérisation structurale du composite BZY-LiKS montre que les pics les plus intenses correspondent à la phase oxyde (BZY), les pics de sulfates (LiKS) sont également observés mais ils sont de faible intensité. Ceci montre l'absence de la réactivité entre la phase oxyde et les sulfates pendant le traitement thermique.

Les résultats de conductivités obtenus sur les composites: BZY- Li_2SO_4 , BZY-LiKS20 et BZY-LiKS50 ont permis de mettre en évidence des sauts de conductivité liés à des transitions de type ordre-désordre à l'état solide. Cette différence par rapport aux carbonates pourrait être un avantage dans la mesure où l'absence d'une phase liquide devrait éviter la réactivité entre l'électrolyte et les électrodes.

Références

- [1] L. Fan, C. Wang, M. Chen and B. Zhu; « Recent development of ceria-based (nano)composite materials for low temperature ceramic fuel cells and electrolyte free fuel cells »; *Journal of Power Sources* 234, 154–174 (2013).
- [2] I. Khan, M- I. Asghar, P-D. Lund and S. Basu; « High conductive $(\text{LiNaK})_2\text{CO}_3\text{-Ce}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_2$ electrolyte compositions for IT-SOFC applications »; *International Journal of Hydrogen Energy* 42, 20 904-20 909 (2017).
- [3] B.Zhu, L.Fan, P.Lund; « Breackthrough fuel cell technology using ceria-based multi-fonctional nanocomposites »; *Applied Energy* 106, 163-75 (2013).
- [4] X. wang, Y. Ma and B. Zhu; « State of the art ceria-carbonate composites (3C) electrolyte for advanced low temperature ceramic fuel cells (LTCFCs)»; *International Journal of Hydrogen Energy* 37, 19 417–19 425 (2012).
- [5] B. Zhu; « Functional ceria–salt-composite materials for advanced ITSOFC applications »; *Journal of Power Sources* 114, 1-9 (2003).
- [6] L. Fan, C. He and B. Zhu; « Role of carbonate phase in ceria–carbonate composite for low temperature solid oxide fuel cells »; *International Journal of Energy Research* 41,465-481 (2017).
- [7] J. Huang, Z. Mao, Z. Liu and C. Wang; « Development of novel low-temperature SOFCs with co-ionic conducting SDC-carbonate composite electrolytes»; *Electrochemistry Communications* 9, 2601–2605 (2007).
- [8] J. Hunag, Z. Gao and Z. Mao; «Effects of salt composition on the electrical properties of samaria-doped ceria/carbonate composite electrolytes for low-temperature SOFCs»; *International Journal of Hydrogen Energy* 35, 4270-4275 (2010).
- [9] C. Xia, Y. Li, Y. Tian, Q. Liu, Y. Zhao, L. Jia and Y. Li; « A high performance composite ionic conducting electrolyte for intermediate temperature fuel cell and evidence for ternary ionic conduction »; *Journal of Power Sources* 188, 156-162 (2009).
- [10] Z. Tang, Q. Lin, B-E. Mellander and B. Zhu; « SDC-LiNa carbonate composite and nanocomposite electrolytes»; *International Journal of Hydrogen Energy* 35, 2970-2975 (2010).

- [11] C-M. Lapa, F-M-L. Figueiredo, D-P-F. de Souza, L. Song, B. Zhu and F-M-B. Marques; «Synthesis and characterization of composite electrolytes based on samaria-doped ceria and Na/Li carbonates; International Journal of Hydrogen Energy 35, 2953-2957 (2010).
- [12] J. Di, M. Chen, C. Wang, J. Zheng, L. Fan and B. Zhu; « Samarium doped ceria- $(\text{Li/Na})_2\text{CO}_3$ composite electrolyte and its electrochemical properties in low temperature solid oxide fuel cell »; Journal of Power Sources 195, 4695-4699 (2010).
- [13] Y. Ma, X. Wang, R. Raza, M. Muhammed, B. Zhu; « Thermal stability study of SDC/ Na_2CO_3 nanocomposite electrolyte for low temperature SOFCs »; International Journal of Hydrogen Energy 35, 2580-2585 (2010).
- [14] X. Li, G. Xiao, and K. Huang ; « Effective ionic Conductivity of a novel intermediate-temperature mixed oxide-ion and carbonate-ion conductor»; Journal of The Electrochemical Society 158, 225-232 (2011).
- [15] R.Chockalingam, S. Jain and S. Basu; « Studies on conductivity of composite GdCeO_2 -carbonate electrolytes for low temperature solid oxide fuel cells» ; Intergrated Ferroelectrics 116, (2010).
- [16] J-B. Huang, Z-Q. Mao, L-Z. Yang, R-R. Peng; « SDC-carbonate composite electrolytes for low-temperature SOFCs »; Electrochemical and Solid State Letters 8, 437–440 (2005).
- [17] A. Bodn, J. Di, C. Lagergren, G. Lindbergh, C-Y. Wang; « Conductivity of SDC and $(\text{Li/Na})_2\text{CO}_3$ composite electrolytes in reducing and oxidising atmospheres »; Journal of Power Sources 172, 520-529 (2007).
- [18] M. Ying, B. Zhu; « Thermal stability study of SDC/ Na_2CO_3 nanocomposite electrolyte for low-temperature SOFCs »; International Journal of Hydrogen Energy 35, 2580-2585 (2010).
- [19] C. Xia, Y. Li, Y. Tian, Q. Liu, Z. Wang, L. Jia, Y. Zhao, Y. Li ; « Intermediate temperature fuel cell with a doped ceria-carbonate composite electrolyte»; Journal of Power Sources 195, 3149-3154 (2010).
- [20] Z.Gao, R. Raza, B. Zhu and Z. MaO; « Electrochemical characterization on SDC/ Na_2CO_3 nanocomposite electrolyte for low temperature solid oxide Fuel Cells »; Journal of Nanoscience and Nanotechnology 11, 5413-5417 (2011).

- [21] X. wang, Y. Ma, R. Raza, M. Muhammed and B. Zhu; «Novel core-shell SDC/amorphous Na_2CO_3 nanocomposite electrolyte for low-temperature SOFCs »; *Electrochemistry Communications* 10, 1617–1620 (2008).
- [22] M-I. Asghar, S. Jouttijarvi, R. Jokiranta and P-D. Lund ; «Remarquable ionic conductivity and catalytic activity in ceramic nanocomposite fuel cells»; *International Journal of Hydrogen Energy* 43, 1-8 (2018).
- [23] I. Kahn, P-K. Tiwari and S. Basu; « Analysis of gadolinium-doped ceria-ternary carbonate composite electrolytes for solid oxide fuel cells»; *International Journal of Ionics the Science and Technology of Ionic Motion* 24, 211–219 (2018).
- [24] A-S. Ferreira, T. Saradha, F-L. Figueiredo, F-M. Marques; « Compositional and microstructural effects in composite elctrolytes for fuel cells »; *International Journal of Energy Research* 35, 1090–1099 (2011).
- [25] Y. Zhao, C. Xia. Y. Wang, Z. Xu and Y. Li; « Quantifying multi-ionic conduction through doped ceria-carbonate composite electrolyte by a current-interruption technique and product analysis »; *International Journal of Hydrogen Energy* 37, 8556-8561 (2012).
- [26] S. Li, X. Wang, B. Zhu; « Novel ceramic fuel cell using non-ceria-based composites as electrolyte »; *Electrochemistry Communications* 9, 2863-2866 (2007).
- [27] Z. Rui, M. Anderson, Y-S. Lin and Y. Li; « Modeling and analysis of carbon dioxide permeation through ceramic-carbonate dualphase membranes »; *Journal of Membrane Science* 345, 110-118 (2009).
- [28] S. Campanari; « Carbon dioxide separation from high temperature fuel cell power plants »; *Journal of Power Sources* 112, 273-289 (2002).
- [29] I-B. Randao, S-G. Patricio, M-L. Figueiredo and M-B. Marques; « Impact of ceramic matrix functionality on composite electrolytes performances »; *Electrochimica Acta* 109, 701-709 (2013).
- [30] C-M. Li, W. Zeng, Z-T. Wang, F. XU, Z-P. Ye and R. Shi; « An Investigation of protonic and oxide Ionic Conductivities at the Interface Layers in SDC-LNC Composite Electrolytes »; *Electrochimica Acta* 212, 583-593 (2016).

- [31] X. Xiong, X. Lei, C. Zhang, J. Wang and K. Huang; « Synergic proton conduction in $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ -carbonate composite electrolyte for intermediate-temperature solid oxide fuel cells »; *Solid state ionics* 279, 66-71 (2015).
- [32] X. Li, N. Xu, L. Zhang and K. Huang; « Combining proton conductor $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ with carbonate: promoted densification and enhanced proton conductivity »; *Electrochemistry communications* 13, 694-697 (2013).
- [33] Y. Hei, J. Huang, C. Wang and Z. Mao; « Novel doped barium cerate-carbonate composite electrolyte material for low temperature solid oxide fuel cells »; *International Journal of Hydrogen Energy* 39, 14328-14333 (2014).
- [34] K-Y. Park, T-H. Lee, J-T. Kim, N. Lee, Y. Seo, S-J. Song and J-Y. Park; « Highly conductive barium zirconate-based carbonate composite electrolytes for intermediate temperature-protonic ceramic fuel cells »; *Journal of Alloys and Compounds* 585 103–110 (2014).
- [35] B. Zhu, X. Liu, P. Zhou, X. Yang, Z. Zhu and W. Zhu; « Innovative solid carbonate-ceria composite electrolyte fuel cells »; *Electrochemistry Communications* 3, 566-571 (2001).
- [36] B. Zhu; « Using a fuel cell to study fluoride-based electrolytes »; *Electrochemistry Communications* 1, 242-246 (1999).
- [37] J. Huang, J. Yuan, Z. Mao, B. Sundén; « Analysis and modeling of novel low-temperature SOFC with a co-ionic conducting ceria-based composite electrolyte »; *Journal of Fuel Cell Science and Technology* 7, 121–127 (2010).
- [38] T. Kojima, M. Yanagida, S. Tanase, K. Tanimoto, Y. Tamiya, T. Asai and Y. Miyazaki; « The electrical conductivity of molten $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ and $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ containing alkaline earth (Ca, Sr and Ba) carbonates »; *Electrochemistry and Industrial Physical Chemistry* 64 (1996).
- [39] P. Pers; « Développement et optimisation de matériaux d'électrodes et d'électrolytes, pour cellules PCFC; Thèse de doctorat ; Université de Montpellier (2015).
- [40] V. Mao; « Nouveaux matériaux à conduction mixte protonique-électronique : développement de membranes sélectives destinées à la séparation de l'hydrogène » ; Thèse de doctorat ; Université de Montpellier (2016).

- [41] P.Batocchi; « Pile à combustible à céramique conductrice protonique: développement, optimisation des matériaux, réalisation de cellules élémentaires PCFC opérant dans le domaine de température 400-600 °C »; Thèse de doctorat ; Université de Montpellier (2012).
- [42] M. Sangster, A-D. Pelton; Special Report to the Phase Equilibria Program, American Ceramic Society Westerville Ohio, 4–231 (1987).
- [43] G-J. Janz and M-R. Lorenz; « Solid-liquid equilibria for mixtures of lithium, sodium, and potassium carbonates » ; Journal of chemical and Engineering data 6, 321–323, 1961.
- [44] L.Volkova; « Phase Diagram of K_2CO_3 – Na_2CO_3 – Li_2CO_3 »; Akademii Nauk 7, 33–35 (1958).
- [45] M. Benamira; « Conducteurs mixtes nanostructures pour les piles à combustible à oxyde solide (SOFC): élaboration et performances de nouvelles architectures »; Thèse de doctorat; Chimie ParisTech (2008).
- [46] B-Medina. Lott ; « Fabrication et étude du comportement électrochimique en atmosphère réductrice de couches minces à base de cérine en vue de leur interaction dans des dispositifs électrochimiques à oxyde solide »; Thèse de doctorat; Université Pierre et Marie Curie - Paris (2012).
- [47] C.Ricca; « Combined theoretical and experimental study of the ionic conduction in oxide-carbonate composite materials as electrolytes for solid oxide fuel cells »; Thèse de doctorat; Université de Paris (2016).
- [48] X. Xiong ; « promotional Effect of Molten carbonates on Proton Conductivity and oxygen Reduction reaction-An experimental and computational Study »; Thèse de doctorat, Université de south carolina (2017).
- [49] T.Schober ; « Composites of Ceramic High-Temperature Proton Conductors with Inorganic Compounds »; Electrochemical and Solid-State Letters 8, 199–200 (2005).
- [50] J. Maier; «Ionic conduction in space charge regions»; Progress in Solid State Chemistry 23, 171-263 (1995).
- [51] A.Grishin; « Réactivité interfaciale des composés à base de CeO_2 dans des dispositifs électrochimiques hybrides fonctionnant à haute température »; Thèse de doctorat; École Nationale Supérieure de Chimie de Paris (2019).

- [52] D. Gao and R. Guo ; « Structural and electrochemical properties of yttrium-doped barium zirconate by addition of CuO »; *Journal of Alloys and Compounds* 493, 288–293 (2010).
- [53] P. Babilo and S-M. Haile ; Enhanced sintering of yttrium-doped barium zirconate by addition of ZnO »; *Journal of the American Ceramic Society* 88, 2362-2368 (2005).
- [54] J-S. Park, J-H. Lee, H-W. Lee and B-K. Kim; « Low temperature sintering of BaZrO₃-based proton conductors for intermediate temperature solid oxide fuel cells »; *Solid State Ionics* 181, 163-167 (2010).
- [55] S. Tao, J-T-S. Irvine; « A stable, easily sintered proton-conducting oxide electrolyte for moderate-temperature fuel cells and electrolyzers »; *Advanced Materials* 18, 1581–1584 (2006).
- [56] V. Jain, S. Bobade, D. Gulwade, P. Gopalan ; « Role of the salt phase in GDC and alumina-based composites »; *Ionics* 16, 487–496 (2010).
- [57] A-S. Ferreira, C-M. Soares, F-M. Figueiredo, F-M. Marques; « Intrinsic and extrinsic compositional effects in ceria/carbonates composites electrolytes for fuel cells »; *International Journal of Hydrogen Energy* 36, 3704–3711 (2011).
- [58] B. Zhu and M-D. Mat; «Studies on dual phase ceria-based composites in electrochemistry»; *International Journal of Electrochemical Science* 1, 383–402 (2006).
- [59] A-I. Rondao, S-G. Patricio, F-M. Figueiredo and F-M. Marques; «Role of gas-phase composition on the performance of ceria-based composite »; *International Journal of Hydrogen Energy* 38, 5497-5506 (2013).
- [60] J-T. Kim, T-H. Lee, K-Y. PARK, Y. SEO, K-B. Kim, S-J. Song, B. Park and J-Y. Park ; «Electrochemical properties of dual phase neodymium-doped ceria alkali carbonate composite electrolytes in intermediate temperature»; *Journal of Power Sources* 275, 563–572 (2015).
- [61] X. Lei, C. Qin and K. Huang; « Energetics of proton transfer in alkali carbonates: a first principles calculation »; *Royal Society of Chemistry Advances* 5, 56 205–56 209 (2015).

- [62] A. Kvist and A. Lunden; Z. Naturforsch 20, 235 (1965).
- [63] M-A. Careem and B-E. Mellander; « Electrical conductivity of $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{I})$ »; Solid State Ionics 15, 327-330 (1985).
- [64] U. Guth, J. Rosenkranz, P. Schmidt and Z. Ernst-Moritz; Naturwiss. Reihe 36 42 (1987).
- [65] B. Zhu and B-E. Mellander; « Proton conduction and diffusion in Li_2SO_4 »; Solid State Ionics 97, 535–540 (1997).
- [66] S-Y. Oh, T. Yoshida, G. Kawamura, H. Muto, A. Matsuda; « Solid-state mechano chemical synthesis of CsHSO_4 and 1, 2, 4-triazole inorganic-organic composite electrolytes for dry fuel cells »; Electrochimica Acta 56, 2364–2371 (2011).
- [67] R.Shakhovoy; « Propriétés structurales et dynamiques des sulfates d’alcalins »; Thèse de doctorat; Université d’Orléans (2015).
- [68] A.Righi; « Etude des transitions de phases structurales de cristaux mixtes $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ »; Université fédérale de Minas Gerais et à l’université de Metz (1998).
- [69] B-KooChoi, Y.Hee Cho, H.Kypung Lee; « Electrical conductivity and phase transition studies on K_2SO_4 crystals »; The Journal of physics and chemistry of solids 54, 197-201 (1993).
- [70] V-K. Deshpande, K. Singh; « Electrical conductivity of lithium sulfate in its monoclinic phase »; solid state ionics 6, 151-154 (1982).
- [71] J-K. Liang, X-T. Xu, Z.Chai; « The phase diagram of the system $\text{LiNSO}_4\text{-LiKSO}_4$ and crystallographic parametrs and ionic conductivity of $\text{Li}_2\text{NaK}(\text{SO}_4)_2$ »; Journal of solid state chemistry 76, 270-275 (1988).
- [72] C-A. Sjoblom, J-E. Bowling, B. Heed, B-E. Mellander, L. Nilsson and A. Lunden; « Pre-Transfor phenomena in lithium sulphate rich sulfate systemes and in silver iodide »; J. Physique 37, 459 (1976).
- [73] L. Nilsson, J-O.Thomas and B-C. Tofield; « The structure of the high-temperature solid electrolyte lithium sulphate at 908K »; Journal of Physics C: Solid State Physics, 13 6441 (1980).

- [74] R.Kaber, L. Nilsson, N-H. Andersen, A. Lunden and J-O. Thomas; « single-crystal neutron diffraction study of the structure of the high-temperature rotor phase of lithium sulphate »; *Journal of Physics: Condensed Matter* 4, 1925 (1992).
- [75] T. Førland and J. Krogh-Moe; « The structure of the high tempertaure modification of lithium sulfate »; *Acta Chemica Scandinavica* 11; 565-567 (1957).
- [76] A. Lunden; « On the Paddle-Wheel Mechanism for cation conducyion in lithium sulfate »; *Z. Naturf* 50, 1067-1076 (1995).
- [77] A. Lunden and R. Tarneberg; « Ion diffusion in the high-temperature phases Li_2SO_4 , LiNaSO_4 , LiAgSO_4 and $\text{Li}_4\text{Zn}(\text{SO}_4)_3$ »; *Solid State Ionics* 90, 209-220 (1996).
- [78] L. Börjesson and L. Torell; « Raman Scattering evidence of rotating SO_4^{2-} in solid sulphate electrolytes »; *Solid State Ionics* 19, 582-586 (1986).
- [79] A. Lunden; « Ionic Conduction in sulfates Fast Ion Transport in sulfates »; *fast ion transport in solids*, 181-201 (1993).
- [80] A. Rigbi, P. Bourson, M-A. Pimenta and R-L. Moreira; « Smearing of the reconstructive phase transition in pure and mixed $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ crystals »; *Physical Review* 56, 10722 (1997).
- [81] A. J. Oliveira, F-A. Germano, J. Mendes-Filho, F-E-A. Melo and J-E. Moreira; «Phase transitions in LiKSO_4 below room temperature »; *Physical Review* 38, 12633 (1988).
- [82] M-L. Bansal and A-P. Roy; « Orientational phase transition in LiKSO_4 »; *Physical Review* 30, 7307 (1984).
- [83] K. Schroeder, A. Kvist; «The phase diagram of the system $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$ from differential analysis »; *Z.naturforsh* 24, 844-847 (1969).
- [84] M-M. Ahmad and M-A. Hefnia; « Effect of Li Content on the DSC and Electrical Conductivity of $(\text{Li}_{1-x}\text{K}_x)_2\text{SO}_4$ Mixed Crystals »; *Z. Naturforsch* 56, 677-680 (2001).

- [85] C. N. Wijayasekera and B-E. Mellander; « Crystal defects in the sodium sulfate rich part of the sodium sulfate - lithium sulfate system; an ionic conductivity study »; *Radiat. Eff. Defects in Solids* 981, 119-121 (1991).
- [86] B. Heed and A. Lundén; Classified report to the Swedish Board of Technical Development (1972).
- [87] A. Lundén; Solid Electrolytes for Advanced Batteries, IVA-Rapport 179 (1980).
- [88] A. Lunden, K. Schroeder and H. Ljungmark; *Solid State Ionics* 262, 28-30 (1988).
- [89] B. Heed, B. Zhu, B-E. Mellander and A. Lunden; « Proton conductivity in fuel cells with solid sulphate electrolytes »; *Solid State Ionics* 46, 121-125 (1991).
- [90] N-F. Uvarov, O-P. Shrivastava, E-F. Hairetdinov; « Composite solid electrolytes in the $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{CO}_3$ system »; *Solid State Ionic* 36, 39-42 (1989).
- [91] B. Zhu; « Fast ionic conducting film ceramic membranes with advanced application », *Solid State Ionic* 119, 305–310 (1999).
- [92] W-M. Lv, Z. Tong, Y-M. Yin, Z-F. Ma; « Novel nano-composites SDC–LiNaSO₄ as functional layer for ITSOFC »; *Nano-Micro Letters* 7 268–275 (2015).
- [93] Z. Gao, J-B. Huang, Z-Q. Mao, C. Wang, Z-X. Liu; « Preparation and characterization of nanocrystalline $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ for low temperature solid oxide fuel cells based on composite electrolyte »; *International Journal of Hydrogen Energy* 35, 731-737 (2010).
- [94] Y-F. Ling, J. Patakangas, P-D. Lund and B. Zhu; « An improved synthesis method of ceria-carbonate based composite electrolytes for low-temperature SOFC fuel cells »; *International Journal of Hydrogen Energy* 38, 16532-16538 (2013).
- [95] T. Takahashi; « High Conductivity Solid Ionic Conductors »; World Scientific, Singapore, 45-63 (1989).
- [96] Li. Rongjie, Li. Chuanming, C. Liangliang, Z. Yanwei, Z. Wang, Z. Ye and Y. Zhang; « Preparation and characterization of GDC- $\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{Li}_2\text{CO}_3$ nanocomposite electrolytes for applications in intermediate solid oxide fuel cells »; *Ceramics International* 43, 12191-12195 (2017).

- [97] G. Gregori, M. Shirpour, J. Maier; «Proton conduction in dense and porous nanocrystalline ceria thin films »; *Advanced Functional Materials* 23, 5861–5867 (2013).
- [98] M. Shirpour, G. Gregori, R. Merkle and J. Maier; « On the proton conductivity in pure and gadolinium doped nanocrystalline cerium oxide »; *Physical Chemistry Chemical Physics* 13 937-940 (2011).
- [99] L. Zhang, R. Lan, C-T-G. Petit and S-W. Tao; « Durability study of an intermediate temperature fuel cell based on an oxide–carbonate composite electrolyte »; *International Journal Hydrogen Energy* 35, 6934-6940 (2010).
- [100] S-L. Yin, Y-W. Zeng, C-M. Li, X-W. Chen and Z-P. Ye; « Investigation of $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ nanocomposite electrolytes: preparation, interfacial microstructures, and ionic conductivities »; *ACS Applied Materials and Interfaces*, 5 12876–12886 (2013).
- [101] R. Freeh and E. Cazzanelli; « Raman spectroscopic studies of Li_2SO_4 »; *Solid State Ionics* 9-10, 95-99 (1983).
- [102] M-A. Pimenta, P. Echegut, F. Gervais and P. Abelard; « Lithium Conductivity in LiKSO_4 assisted by sulfate orientational disorder »; *Solid State Ionics* 28-30, 224-227 (1988).
- [103] M. A. Pimenta; « Transitions de phase à haute température et conduction ionique dans LiKSO_4 et composés apparentés », Thèse de doctorat, Université de d'Orléans (1988).

Chapitre III:
Elaboration et optimisation des
conditions de frittage de BCZY

Vers une voie de frittage à basse température

Comme nous l'avons déjà mentionné dans la partie introductive de ce travail, les piles à combustible PCFCs fonctionnent dans le domaine de température intermédiaire 500-700 °C. L'électrolyte qui constitue la séparation entre les compartiments anodique et cathodique, doit être imperméable aux gaz et donc parfaitement dense (densité relative 95 %) afin d'isoler les deux atmosphères et d'éviter une diminution de la tension de cellule en circuit ouvert (OCV). D'une façon générale, l'obtention d'un électrolyte dense nécessite l'emploi de traitements thermiques de hautes températures (>1500 °C).

Dans le cas de dispositifs anode support, l'électrolyte est généralement co-fritté avec l'anode support. Ces traitements thermiques sont ainsi également contraignants pour cette dernière, ils influencent sa microstructure, diminuent sa porosité et affectent ces performances.

Ces dernières années, la technologie métal-support a attiré beaucoup d'attention, en effet, l'utilisation des supports métalliques présentent de très nombreux avantages comparés aux cellules anode support. Ils diminuent le coût, renforcent les propriétés mécaniques de l'ensemble et facilitent la gestion thermique. Malgré ces nombreux avantages, les supports métalliques sont sensibles à l'oxydation et ne sont pas compatibles avec des traitements thermiques supérieurs à 1100-1200 °C.

Pour ces raisons, il serait appréciable de réduire la température de frittage, car cela permettrait non seulement de réduire les coûts de fabrication mais également de permettre le frittage sur un substrat métallique.

Dans ce contexte, la stratégie utilisée dans ce travail consiste à associer l'utilisation de nano-poudres et d'aides au frittage afin de diminuer sensiblement la température de frittage des matériaux du système BCY-BZY.

Après une présentation rapide des spécificités liées à l'utilisation de nano-poudres, ce chapitre concernera les mécanismes de frittage susceptibles de se produire lors de la densification des céramiques à conduction protonique. Un état de l'art exhaustif sur l'utilisation d'aides au frittage des poudres du système BZY-BCY précédera la partie expérimentale de ce chapitre.

III.1 Défis posés par les propriétés des poudres nanométriques

Par comparaison aux poudres de taille submicronique, les poudres de taille nanométrique possèdent un rapport surface/volume plus important. Afin de minimiser l'énergie totale d'interface du système, les particules sont susceptibles de former des liaisons de Van der Waals entre elles. Ces attractions provoquent la formation des agglomérats. Ainsi, la plupart des poudres nanocristallines ne sont pas composées uniquement de particules nanométriques mais les cristallites sont reliées ensemble pour former des unités volumineuses. Une représentation schématique est donnée en figure III.1.

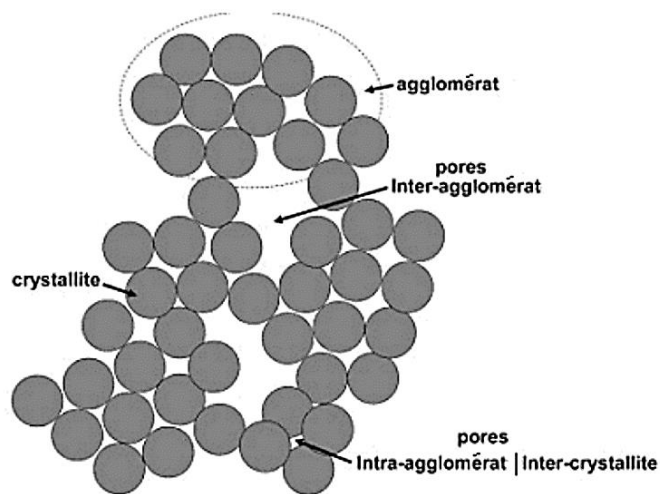


Figure III.1-Illustration d'une nanopoudre agglomérée [1].

a/ Densité du cru

D'une façon générale, la morphologie des nano-poudres rend le compactage difficile dans les conditions de pressage conventionnelle (~ 200 MPa). En effet, le nombre total des contacts entre les particules dans le moule à pastiller augmente largement avec la diminution de la taille des particules. Cette augmentation des contacts diminue la capacité des particules à s'arranger durant le compactage et augmente la résistance de friction à la pression appliquée [2]. À titre d'exemple, le pressage uniaxial d'une poudre nanométrique de BCZY à une pression de 30 MPa donne seulement une densité relative à cru de 48 %.

L'application d'une pression plus élevée peut forcer les particules à se réarranger et permettrait d'augmenter la densité de la pastille. Cependant, le risque de contraintes résiduelles importantes peut causer la fissuration durant la manipulation du compact ou durant le frittage.

La densité à cru du matériau conditionne la densification (Figure III.2). Lorsque la densité à cru est faible, l'empilement des particules est peu compact et inhomogène, ce qui peut affecter la densification et conduire à un matériau comportant de nombreux défauts tels de la porosité, des fissures ou des contraintes résiduelles. Les pores, souvent de grandes tailles, restent thermodynamiquement stables, même au cours du frittage.

À contrario, lorsque la densité à cru est élevée, il y a plus de contacts entre les particules et la taille des pores est moins importante. Cette configuration favorise la densification car elle permet de réduire les distances de diffusion d'espèces et facilite le retrait des pores compte tenu de l'instabilité thermodynamique liée à leurs tailles.

Ce comportement général est illustré sur la figure III.2 pour l'oxyde de zinc.

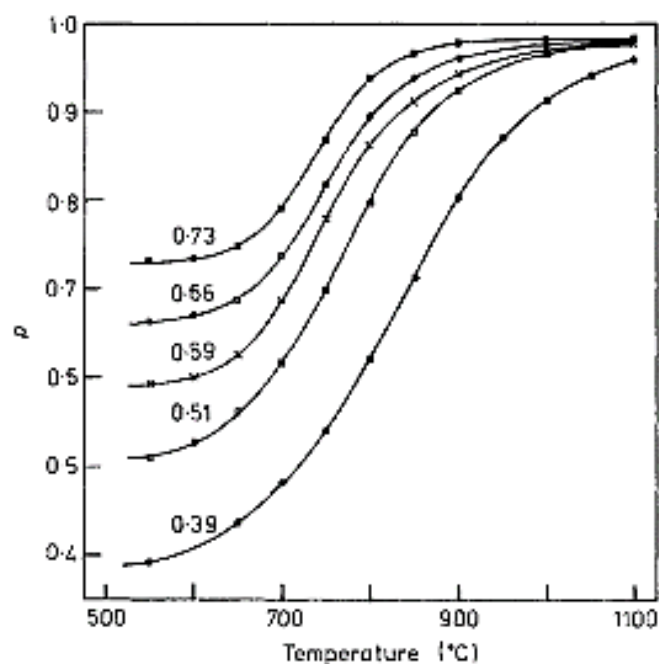


Figure III.2-Influence de la densité à cru du matériau sur le frittage de ZnO (rampe de montée en température de 5°C pour atteindre 1100°C [3]).

b/ Taille et distribution en taille

La taille moyenne et la distribution en taille des particules sont des paramètres qui influencent le frittage. Par exemple, Andrievski [4] a montré sur des particules de nickel nanométriques (50 nm) et micrométriques (5 et 50 μm) que pour un même cycle thermique, la diminution de taille des particules permet de réduire la température de démarrage du frittage (onset temperature),

d'améliorer les cinétiques de densification et d'avoir une densité relative plus élevée suivant la température (Figure III.3).

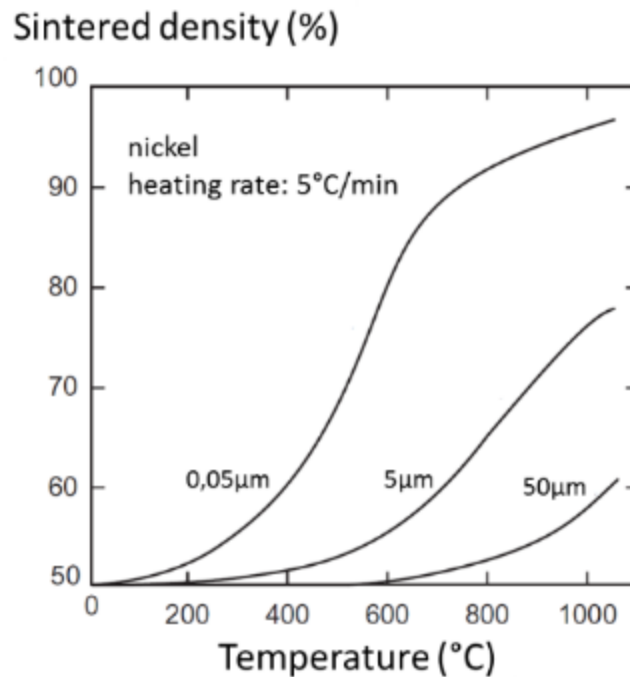


Figure III.3- Influence de la taille de particules sur le frittage de particules de nickel de trois tailles différentes [4].

III.2 Frittage des céramiques

Le frittage est une étape essentielle dans l'élaboration des matériaux céramiques, qui permet de passer d'un matériau pulvérulent à un solide massif, à l'aide de mécanismes de transport de matière qui se déroulent souvent à l'échelle atomique, sous l'action de la chaleur et/ou d'une contrainte. Cette densification du compact s'effectue par la formation de liaisons entre les grains (ou les particules) permettant de réduire l'énergie de surface du matériau. Le frittage s'accompagne d'un retrait linéaire par rapport à l'échantillon cru (élimination de la porosité) et donc d'une densification du matériau [5]. Classiquement, les céramistes distinguent le frittage en phase solide et le frittage en phase liquide.

III.2.1 Frittage en phase solide

Lors du frittage en phase solide, le principal phénomène physique mis en jeu est la diffusion à l'état solide. La diffusion se fait à travers les différentes interfaces du cristal que sont les joints de grains, la surface et le volume [6]. Il existe quatre modes de diffusion principaux:

La diffusion aux joints de grains (Figure III.4a) est un mécanisme important et souvent prédominant lors de la densification des matériaux cristallins. Le transfert de matière se fait depuis le centre du joint de grains vers la surface du cou. La diffusion aux joints de grains provoque le rapprochement des particules en contact, c'est ce que l'on appelle le retrait.

En raison du grand nombre de lacunes en surface des cristaux, le mode de diffusion en surface (Figure III.4b) est généralement plus rapide que la diffusion au joint de grains ou en volume. La diffusion en surface contribue au grossissement du cou en apportant de la matière depuis la surface libre des grains vers la surface du cou, si la diffusion au joint de grains est lente. Ce mécanisme permet de redistribuer, à la surface des grains, la matière déposée à la surface du cou par diffusion aux joints de grains dans le cas où la diffusion au joint de grains est rapide. Le mécanisme de diffusion en surface favorise la croissance cristalline.

Le transport de matière par diffusion en volume (Figure III.4c) est activé à des températures élevées. Il s'effectue par diffusion des lacunes, à savoir un échange de position entre un atome et une lacune. Ce mode de diffusion est beaucoup plus lent qu'en surface ou au joint de grains.

Le mécanisme par évaporation condensation (Figure III.4d) n'est pas très fréquent. Il est constitué de la combinaison de trois phénomènes: évaporation, diffusion par voie gazeuse et condensation.

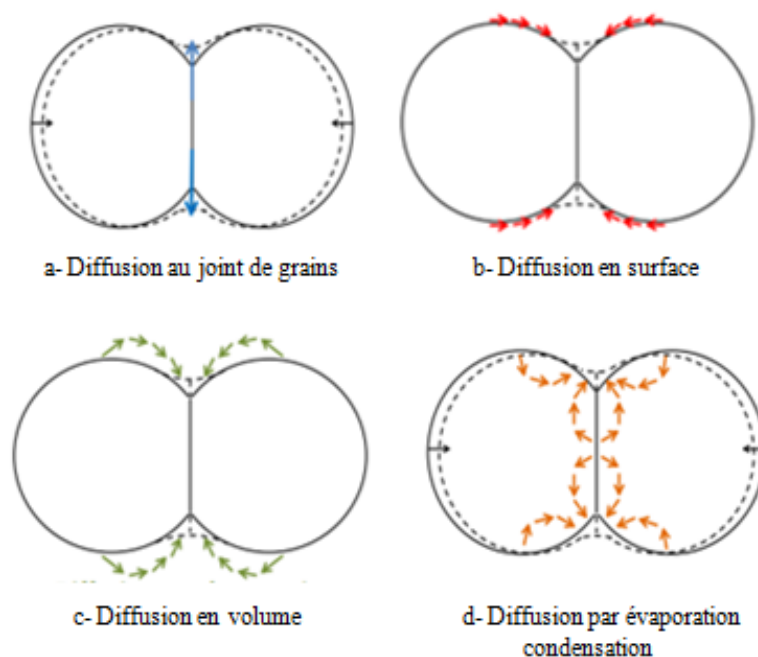


Figure III.4- Différents mécanismes de diffusion mis en jeu lors du frittage [7].

Bien souvent, le frittage d'un matériau fait intervenir plusieurs mécanismes de diffusion en parallèle. Il conviendra alors de favoriser les chemins de diffusion appropriés suivant la microstructure et les propriétés du matériau désirées. Ceci peut être effectuée par l'introduction d'ajouts de frittage venant favoriser certains chemins de diffusion ou encore grâce aux paramètres opératoires tels que: taille des particules, température et la durée de frittage.

D'une façon générale, le processus de densification en phase solide se décrit en trois étapes, en fonction des évolutions de la microstructure: étape initiale, intermédiaire et finale (Figure III.5).

L'étape initiale consiste en transformation du cru (assemblage des grains compactés de faible compacité) en un matériau qui présente une tenue mécanique. Lors de cette étape, la diffusion en surface entraîne la consolidation du compact avec la formation des cous solides au niveau des joints de grain. Ce phénomène se termine à environ 65-70% de densité relative et une réduction de la surface spécifique inférieure à 50 %.

L'étape intermédiaire correspond à l'élimination progressive de la porosité ouverte et la création des pores fermés dans le matériau. Elle s'accompagne d'une densification importante. À ce stade, la densité relative atteinte est d'environ 90 %.

L'étape finale conduit à l'élimination complète de la porosité fermée. La densification est ralentie alors que le grossissement des grains devient important, dans la mesure où la cinétique de frittage diminue lorsque la taille des grains augmente.

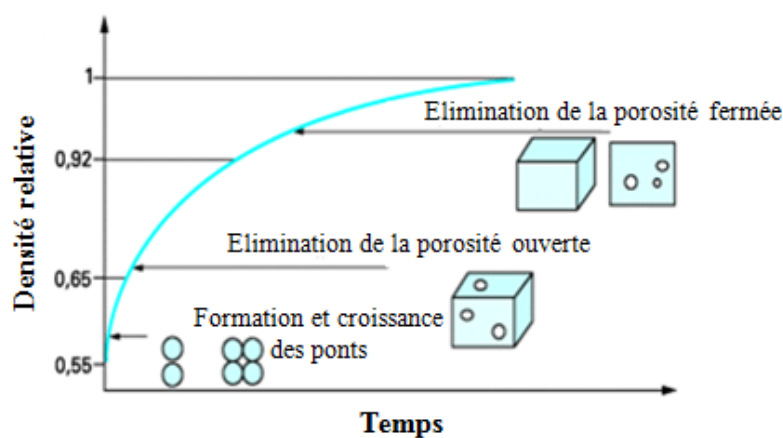


Figure III.5-Évolution de la densité relative d'un comprimé cru au cours du frittage. Illustration des trois étapes du frittage conventionnel [9].

La présence d'agglomérats dans le compact influence la densification. En effet, plus la taille des agglomérats est grande, plus la taille des pores inter-agglomérat est large, ce qui augmente la distance de diffusion et par conséquent diminue la vitesse de densification. De plus, la présence des agglomérats donne lieu à une distribution bimodale de porosité: inter-agglomérat et intra-agglomérat (voir figure III.1). Durant le frittage, les pores intra-agglomérats (plus petits en taille) s'éliminent plus rapidement que les pores inter-agglomérats. Ainsi, au cours de la dernière étape de frittage, les grosses porosités hétérogènes issues des pores inter-agglomérats peuvent conduire à une porosité fermée.

III.2.2 Frittage en phase liquide

Le frittage en phase liquide nécessite au moins deux constituants, la fusion de l'aide au frittage ou une réactivité entre le matériau et l'additif conduit à la formation d'une phase liquide à des températures inférieures à la température de fusion du matériau à fritter.

Dans la grande majorité des cas, l'apparition du liquide se fait par l'utilisation des aides au frittage, qui peuvent être un composé à bas point de fusion, qui sert alors de simple liant, ou un constituant susceptible de réagir chimiquement avec le matériau à fritter. La force motrice de ce type de frittage est la réduction de l'énergie d'interface.

En particulier, la présence d'une phase liquide augmente la cohésion entre les grains. Une partie de la porosité est éliminée du fait de la migration du liquide dans les pores et certaines transformations très lentes peuvent être accélérées du fait de la diffusion plus rapide dans la phase liquide [10].

Le frittage en phase liquide est décrit en trois étapes principales, correspondant successivement au réarrangement des particules, à leur dissolution-précipitation sous forme de nouveaux grains, suivis de leur coalescence (Figure III.6) [11,12, 13].

L'étape de réarrangement est caractérisée par une augmentation rapide à la fois de la densité apparente et du retrait, elle consiste en un rapprochement des grains et un réarrangement de l'empilement sous l'action des forces capillaires exercées par le liquide lors de son apparition.

Par ailleurs, un phénomène de dissolution - précipitation à l'interface solide-liquide tend à faire disparaître la courbure des interfaces solide-liquide. Ce phénomène qui consiste à une

dissolution des grains à l'interface solide-liquide, permet le transfert des espèces dissoutes dans le liquide par diffusion et leurs précipitations sur les surfaces libres. Cette étape favorise donc le processus de densification par transport rapide de matière avec rapprochement des grains.

La coalescence des grains comprend le grossissement des grains qui peut être engendré par la dissolution complète des petits grains. La vitesse de l'évolution microstructurale du système en fin de densification dépend fortement de la fraction volumique de liquide et du type d'interfaces présentes.

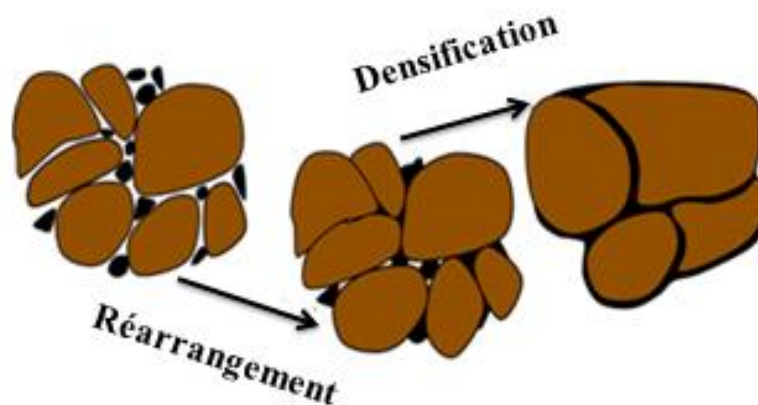


Figure III.6-Différentes étapes de frittage en phase liquide [14].

Kingery et al. [15] ont montré que l'application d'une contrainte dans un système de frittage en phase liquide permet d'augmenter l'importance de la densification du compact par réarrangement, le taux de dissolution aux zones de contact entre les particules [15].

III.3 État de l'art sur l'utilisation d'aides au frittage des céramiques à conduction protoniques

L'utilisation des additifs de frittage est un procédé classiquement utilisé dans le domaine des céramiques techniques. L'objectif est d'abaisser les températures de frittage de plusieurs centaines de degrés et d'améliorer la densification et la croissance des grains. Ces additifs peuvent créer une phase liquide, former une solution solide ou encore réagir avec la phase à fritter pour former une nouvelle phase.

Dans le domaine des céramiques à conduction protonique, on peut distinguer l'utilisation d'aides au frittage simples (un oxyde métallique) ou doubles (deux oxydes ou association d'un oxyde avec un second composé).

III.3.1 Utilisation d'un oxyde métallique comme aide au frittage des céramiques du système BZY-BCY

Comme l'ont montré plusieurs auteurs, l'ajout d'une faible quantité d'oxyde de ces métaux de transition (cuivre, nickel, fer, cobalt, zinc...) permet d'améliorer sensiblement la densification des pérovskites à conduction protonique.

De nombreuses études se sont penchées sur l'influence des ajouts de frittage sur la structure, la densification, la microstructure, la stabilité chimique et encore la conductivité des pérovskites.

S. Nikodemski et J. Tong [16] ont montré une corrélation entre le rayon ionique des métaux de transition et la densité relative obtenue après un traitement à 1450 °C pendant 12 heures pour $\text{BaZr}_{0.3}\text{Ce}_{0.6}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$. Les résultats sont présentés dans la figure III.7.

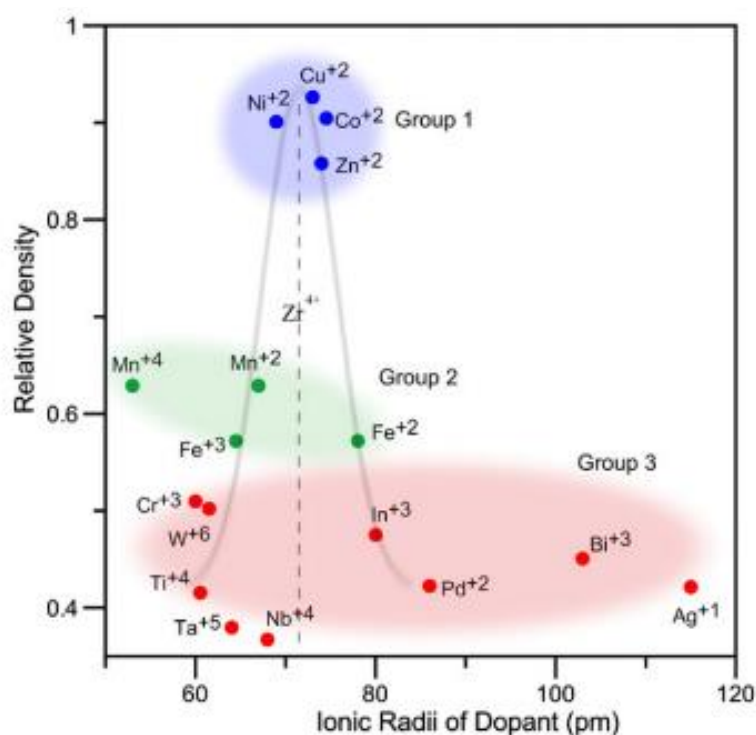


Figure III.7-Densités relatives obtenues après le frittage en fonction des additifs pour $\text{BaZr}_{0.3}\text{Ce}_{0.6}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$ [16].

Dans ce travail, les métaux de transition ayant des rayons similaires à celui de Zr^{4+} , présentent une densification satisfaisante. Ces éléments sont susceptibles d'occuper le site de Zr^{4+} , de créer des défauts dans la pérovskite et donc d'améliorer la densification. Selon cette étude, les oxydes de Nickel, de cuivre, de cobalt et de zinc sont les plus efficaces.

Babilo et Haile [17] ont confirmé ces résultats lors de leur étude sur la densification de $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_3$ (BZY) synthétisé par le procédé glycine-nitrate. Ils ont montré que l'ajout d'une faible quantité de ces additifs au BZY permet d'améliorer la densification. À 1300 °C, la densité relative obtenue est de l'ordre de 86-88 % alors que, sans additifs, le BZY présente une densité relative de l'ordre de 60 %. Parmi les additifs cités au-dessus, il semble que le NiO soit le plus efficace.

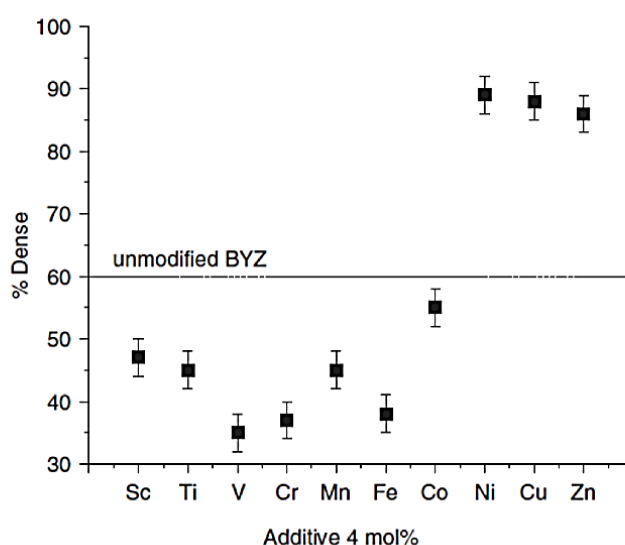


Figure III.8-Densités relatives de BZY avec différentes aides au frittage. La teneur en additif et la température de frittage sont respectivement fixés à 4% molaire et 1300 °C [17].

Toujours dans cette étude, l'ajout de ZnO conduit à un grossissement des grains de BZY. En effet, une taille des grains de l'ordre de 1 μm a été obtenue sur la pastille BZY-4% ZnO, tandis que le BZY pur possédait une taille des grains environ de 0.3 μm (Figure III.9). Ces auteurs ont interprété cette amélioration de la densification par le fait que le ZnO peut s'incorporer dans le site B de la pérovskite, créant des lacunes d'oxygène et de baryum. Ces défauts entraînent une augmentation de la mobilité des joints de grains, un grossissement des grains, et par conséquent une amélioration de la densification. Il s'agirait ainsi d'un frittage en phase liquide.

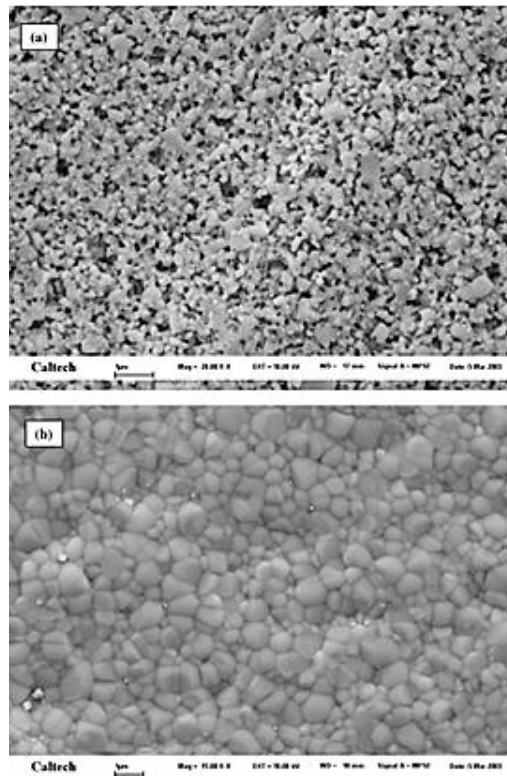


Figure III.9-Micrographies MEB de $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ (BYZ) à 1300 °C (a), BYZ-4% ZnO à 1300 °C (b), montrant l'augmentation sensible de la taille des grains [17].

Par ailleurs, Tao et Irvine [18] ont obtenu une densité de l'ordre de 97 % sur une pastille de $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.16}\text{O}_3$ synthétisé par la réaction à l'état solide avec 4 % de ZnO, suite au frittage, à 1325 °C. Wang et Peng [19] ont étudié l'ajout de 4% molaire de ZnO au $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2.9}$, élaboré par réaction à l'état solide. Ils rapportent une densité relative de 98,5% à 1300 °C et une conductivité de $1.35 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$ à 600 °C, sous hydrogène humide, mesurées sur une pastille frittée à 1300 °C. Ces auteurs interprètent ce résultat par la formation d'une phase liquide dans le système BaO-ZnO durant le frittage et suggèrent donc qu'il s'agit d'un frittage en phase liquide.

Amsif et al. [20] ont étudié l'effet de 2 % molaire de ZnO sur la structure, la densification, la conductivité ionique et électronique de $\text{BaCe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_3$ (BCG), synthétisé par la méthode lyophilisation à haute température. Ces auteurs ont montré l'absence de pic de diffraction de ZnO après le frittage. Ils ont noté une augmentation du volume de maille après l'ajout de ZnO qui est interprété par l'insertion de ZnO dans le réseau de pérovskite. Cette insertion crée des lacunes d'oxygène et induit une augmentation du volume de maille.

De plus, une augmentation de la densité relative des pastilles, ainsi un accroissement de la taille des grains avec le taux de ZnO à 1200 °C, ont été également rapportés, ces auteurs ont attribué ces résultats, à l'amélioration de la diffusion des joints de grains.

Ces auteurs ont obtenu une densité relative de 99 % à 1200 °C, ils notent une augmentation sensible de la taille de grains.

Tableau III.1-Conditions de frittage, paramètres de maille, densités relatives et taille des grains de BCG-ZnO [20].

Compositions	Conditions de frittage	V ($\text{\AA}^3$)	Densité relative %	Taille de grains (μm)
BCG	1400 °C/ 4 h	340.95	100	1.2
BCG-0.5% ZnO	1200 °C/ 10 h	341.11	93	0.5
BCG-2% ZnO	1200 °C/10 h	341.06	99	1.2

Dans ce travail, il a également été noté une légère diminution de la conductivité totale de BCG-2% ZnO (11.10^{-3} S /cm à 600 °C) par rapport à celle de BCG pur fritté à 1400 °C (18.10^{-3} S/cm à 600 °C) mais une augmentation de la conductivité électronique (de type p) après l'addition de ZnO.

Yoo et al. [21] ont utilisé 2% massique de NiO pour le frittage de $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ (BZY), synthétisé par la réaction à l'état solide. Une densité relative de 95% et une taille de grains de 5 μm ont été atteintes à 1450 °C (5 h). Les analyses DRX effectuées sur le BZY-NiO après le frittage montrent l'existence d'une phase secondaire BaY_2NiO_5 . L'apparition de cette phase a pour conséquence la création des lacunes de baryum et d'yttrium dans la pérovskite qui facilitent la diffusion des cations et la densification à basse température.

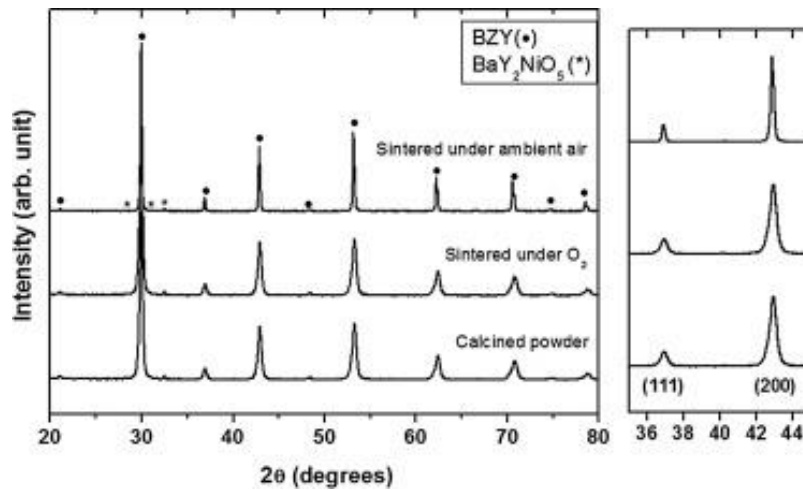


Figure III.10-Diffractogrammes rayons X de BZY calciné et fritté [21].

En utilisant 4% molaire de NiO à 1400 °C, An et al. [22] ont obtenu une densité relative > 95 % pour $\text{BaCe}_{0.35}\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.15}\text{O}_3$ (BCZY) synthétisé par la réaction à l'état solide et une taille des grains de 3-5 μm , qui est semblable à celle de BCZY fritté à 1700 °C. Ces auteurs ont attribué également cette amélioration de la densification à la formation d'une phase active BaY_2NiO_5 , ayant un point de fusion de 1450 °C.

La conductivité de BCZY-4 % NiO ($4,8 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$) est deux fois plus faible que celle de BCZY à 500 °C, sous argon humide. Ces auteurs ont proposé qu'une accumulation de NiO et d'autres phases telle que BY_2NiO_5 au niveau des joints de grains limitait la conduction des protons.

Seo et al. [23] ont comparé la densité relative de $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_3$ additionné de 1% de CuO, NiO et ZnO. La meilleure densification a été obtenue avec l'oxyde de cuivre (> 95%).

Ces auteurs ont proposé la formation d'une phase liquide contenant le CuO qui améliore la densification.

Les principaux résultats publiés, concernant la densité relative, la taille de grains et la conductivité des oxydes conducteurs protoniques, sont présentés dans le tableau III.2.

Tableau III.2-Etat de l'art sur les différentes aides au frittage utilisées.

Composition	Additif	Condition de frittage	Densité relative (%)	Taille de grains (μm)	σ (600 °C) (mS/cm)	Réf
Ba Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{3-δ}	CuO 1% mole	1450 °C 10h	> 95	0.05	5% H ₂ humide	[23]
BaCe_{0.6}Zr_{0.3}Y_{0.1}O_{3-δ}	CuO 5% mole	1450 °C 10h	90	6.2	Ar humide	[16]
BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}	NiO 2% masse	1450 °C 5 h	95	5	Ar humide	[20]
BaCe_{0.35}Zr_{0.5}Y_{0.15}O_{3-δ}	NiO 4% mole	1400 °C 6h	95	3-5	Ar humide	[21]
BaCe_{0.35} Zr_{0.5}Y_{0.15}O_{3-δ}	ZnO 2% masse	1325 °C 5 h	98	3-4	-	[24]
BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}	ZnO 1% masse	1325 °C 10 h	96	-	5% H ₂ humide	[18]
BaZr_{0.85}Y_{0.15}O_{3-δ}	ZnO 4% mole	1300 °C	89	1	-	[17]
BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.2}O_{3-δ}	ZnO 4% mole	1300 °C 10 h	98,5	-	H ₂ humide	[19]
BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ}	ZnO 2% mole	1300 °C 10 h	94	-	5% H ₂ (Ar) humide	[25]
BaCe_{0.9}Gd_{0.1}O_{3-δ}	ZnO 2% mole	1200 °C 10 h	93	0.5	Air humide	[20]

Il est important de noter que la conductivité des matériaux synthétisés avec du NiO est systématiquement inférieure à la conductivité mesurée dans le cas de l'utilisation de ZnO.

III.3.2 Utilisation d'un additif double comme aide au frittage des céramiques du système BZY-BCY

Dans la littérature, seules trois publications reportent l'usage d'une combinaison de plusieurs aides au frittage pour la mise en forme de céramiques à conduction protonique.

Yang et al. [26] ont étudié l'effet de l'association de Li_2O et ZnO sur la densification, la microstructure et les propriétés électrochimiques de $\text{BZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$. Dans ce travail $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ a été synthétisé à haute température par réaction à l'état solide. La proportion totale des aides au frittage a été fixée à 4% molaire.

Suite au frittage à 1400 °C pendant 8h, ces auteurs ont obtenu le meilleur taux de compacité (95,6 %) pour la proportion 2% de ZnO -2% de Li_2O . Le tableau III.3 présente les densités mesurées ainsi les densités relatives des pastilles contenant différents teneurs en additif.

Tableau III.3-Densités mesurées et relatives obtenues après un frittage à 1400 °C pendant 8h de BZY avec L: Li_2O , Z: ZnO , les nombres correspondent aux pourcentages molaires [26].

Composition	$V = (\text{\AA}^3)$	Densité mesurée (g/cm)	Densité relative (%)
BZY-Z4	75.0074	5.741	94.4
BZY-L1/Z3	74.9748	5.753	94.5
BZY-L2/Z2	75.3889	5.782	95.6
BZY-L3/Z1	75.2128	5.667	93.5
BZY-L4	74.9148	5.692	93.5

Dans cette étude, les auteurs attribuent l'amélioration de la densification à la formation d'une phase liquide durant le frittage, il s'agirait de la fusion d'un eutectique dans le binaire BaO - ZnO à 1099 °C. L'addition jusqu'à 2 % de Li_2O abaisserait la température de formation de la phase liquide et améliorerait ainsi la densification. De manière à mieux comprendre l'origine de la diminution de la densité relative au-delà de 2 % en Li_2O , les auteurs ont réalisé des analyses élémentaires (EDS) qui montrent que le lithium est indétectable après le frittage.

Les auteurs suggèrent que ceci est dû à l'évaporation de Li_2O à 1000 °C, cette évaporation crée une porosité d'autant plus élevée que la teneur en lithium augmente et pourrait expliquer l'abaissement de valeurs de densification pour les pastilles contenant plus de 2 % Li_2O .

Il a également été observé que la taille des grains de $\text{BZY-ZnO-Li}_2\text{O}$ diminuait lorsque la teneur en Li_2O augmente (Figure III.11).

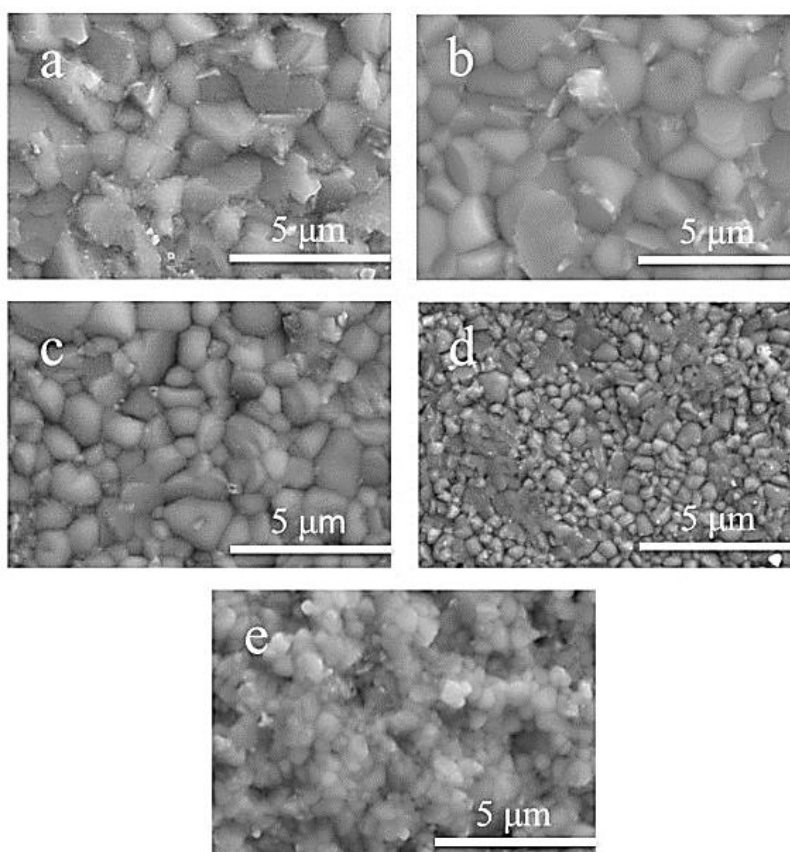


Figure III.11-Micrographies MEB de pastilles de BZY avec différentes aides et ratios de frittage à 1400 °C; BZY-Z4 (a), BZY-L1/Z3 (b), BZY-L2/Z2 (c), BZY-L3/Z1(d), BZY-L4(e) [26].

À la vue de ce résultat, les auteurs ont conclu que Li_2O n'entraîne pas le grossissement de grains mais contribue à l'amélioration de la densification par la formation d'une phase liquide à une température relativement basse. D'un point de vue électrique, la variation de la conductivité en fonction du pourcentage de Li_2O présente également un maximum pour la composition 2% $\text{ZnO-2 \% Li}_2\text{O}$ dont la conductivité est doublée par rapport à BZY-Z4.

Ainsi, l'utilisation d'un l'additif mixte ZnO/Li₂O améliore le comportement au frittage de BZY par le biais de la formation d'une phase liquide, l'optimisation du ratio entre les différents additifs semble essentielle.

L'effet de l'addition de deux additifs sur les propriétés de frittage et la conductivité électrique, a été également étudié par Li et al. [27] qui ont utilisé ZnO et Na₂CO₃ comme additif pour améliorer le frittage de BCZY.

Dans cette étude, la pérovskite BCZY a été synthétisée par la réaction à l'état solide suivi d'une calcination à 1300 °C pendant 10 h. Des pastilles avec 4% de ZnO (Z) et différents ratios de Na₂CO₃(C) (C1= 0,25 %, C2=0,5 %, C3=1 %) ont été frittées à 1320 °C pendant 2 h. Le tableau III.4 présente les retraits et densités relatives obtenus:

Tableau III.4- Retraits et densités relatives mesurés sur BCZY-Z et BCZY-Z-C après un frittage à 1320 °C pendant 2 heures [27].

Echantillon	BCZY	BCZY-Z	BCZY-Z-C1	BCZY-Z-C2	BCZY-Z-C3
Retrait linéaire (%)	4.0	14.9	16.9	17.5	17.0
Densité relative (%)	58.6	95.1	95.0	95.4	94.6

Ces résultats montrent sans ambiguïté l'effet de l'introduction de Na₂CO₃ et de ZnO avec une densité relative maximale de 95,4 % pour 0,5 % de Na₂CO₃. Comme dans le travail précédent ce comportement est attribué à la présence de phases liquides à bas points de fusion. Dans cette étude, Li et al. [27] montrent également une amélioration de la stabilité chimique sous CO₂ et H₂ (Figure III.12). Cette amélioration est attribuée à l'accumulation des deux aides au frittage aux joints de grains.

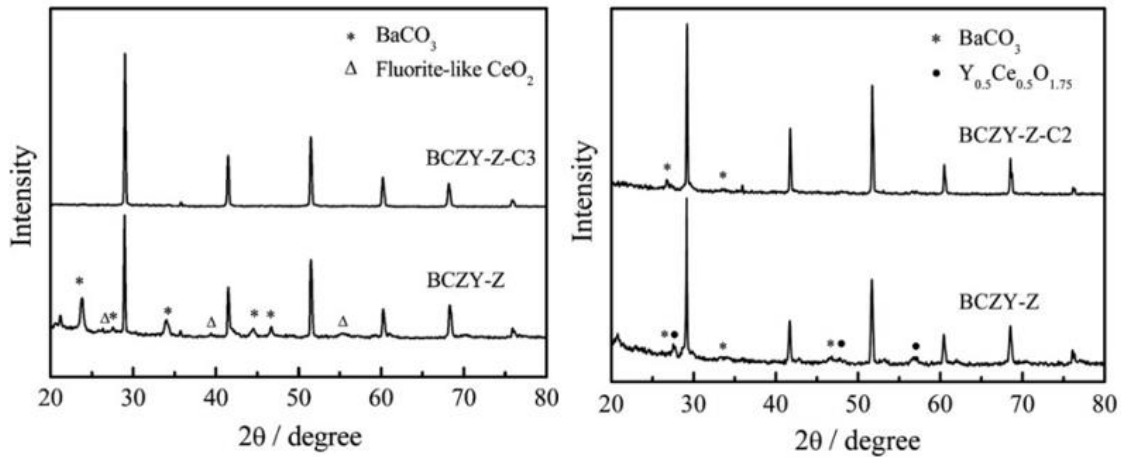


Figure III.12-Diffractogrammes rayons X des échantillons exposés à une atmosphère saturée en vapeur d'eau et CO_2 [27].

D'un point de vue électrique, ces auteurs n'observent pas d'évolution majeure entre les 4 échantillons, ils notent que la transition super ionique attendue dans le cas des composites (chapitre 2) n'est pas observable à cause de la faible teneur en Na_2CO_3 .

Wnag et al. [28] ont également étudié l'effet de la combinaison de deux additifs (1% B_2O_3 -1% Li_2O) pour le frittage de $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ élaboré par réaction à l'état solide (SSR) ou par la méthode sol gel (CEC), suivi de plusieurs traitements thermiques, dont le dernier est à 1500 °C pendant 10 h. Il est à noter que la proportion de B_2O_3 - Li_2O est fixée à 1% massique et le frittage est effectué à une température de 1500 °C.

La taille de grains et la densité relative des pastilles de BZY sont présentées dans le tableau III.5

Tableau III.5-Taille des grains et densité relative des pastilles de BZY frittées à 1500°C [28].

Paramètres	SSC	CEC	SSR/ B_2O_3 - Li_2O	CEC/ B_2O_3 - Li_2O
Taille de grains (μm)	0.82	0.30	1.03	0.45
Densité relative (%)	71.3	66.6	91.5	88.2

L'utilisation de B_2O_3 conduit à une diminution significative de la conductivité des joints de grains et ne semble pas appropriée dans le cas des céramiques à conduction protonique.

III.4 Conclusion de l'étude bibliographique sur le frittage de BCZY et objectif du travail

Cette étude bibliographique permet de montrer que l'introduction des additifs comme aide au frittage améliore sensiblement la densification des pérovskites et abaisse les températures de frittage. Les aides au frittage principalement utilisées sont ZnO et NiO.

Deux hypothèses sont avancées dans le cas de ZnO, Certains auteurs proposent que le Zn^{+2} substitue le Zr^{+4} dans la structure de la pérovskite, cette substitution génère des défauts.

Il a également été proposé que l'abaissement de la température de frittage soit lié à la formation d'une phase BaO-ZnO à bas point de fusion.

Dans le cas de l'utilisation de NiO, il semblerait que le mécanisme de densification soit lié à l'existence de la phase BaY_2NiO_5 à bas point de fusion. La formation de cette phase peut s'accompagner de la création de lacunes de baryum et d'yttrium qui facilitent la diffusion des cations et améliorent la densification à basse température.

La meilleure densification de BCZY (98 %) a été obtenue à 1300 °C pendant 10 h en utilisant 4% de ZnO [19].

Enfin, les additifs doubles associant deux métaux de transition (ZnO-LiO_2) ou un métal de transition et un carbonate ($\text{ZnO-Na}_2\text{CO}_3$ par exemple) améliorent sans ambiguïté les propriétés de frittage et méritent une attention particulière.

L'objectif de ce travail est de faire une étude systématique de l'effet des aides au frittage simples et doubles sur le BCZY. La première partie portera sur les conditions de frittage de l'électrolyte seul puis sur l'utilisation de ZnO et de Li_2O . La seconde partie concernera l'utilisation de $\text{ZnO-Li}_2\text{O}$ puis de ZnO associé à un carbonate. L'influence de ces additifs sur les propriétés de conduction sera évaluée.

III.5 Synthèse, morphologie et caractérisation structurale des nanopoudres de BCZY

Classiquement les céramiques sont élaborées par réactions en phase solide. Cette méthode conduit à des tailles de grain de l'ordre du micron et nécessite plusieurs étapes de broyage-calcination afin d'obtenir des matériaux homogènes. Depuis plusieurs décennies, des alternatives permettent de synthétiser des poudres nanométriques par le procédé sol-gel [29], la méthode Pechini modifiée [30], la co-précipitation [31] ou encore le procédé nitrate-glycine [32]. Parmi ces procédés, notre choix s'est porté sur la combustion de complexes organométalliques (procédés glycine-nitrate ou GNP). Cette voie de synthèse permet de produire des particules nanométriques homogènes en composition, permettant une bonne aptitude au frittage.

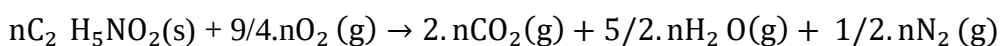
III.5.1 Principe du Procédé Glycine – Nitrate (GNP)

Le Procédé Glycine Nitrate est l'une des voies de synthèse par combustion (ou flash combustion) qui utilise la glycine comme combustible.

La voie dite synthèse par combustion présente une alternative intéressante en comparaison avec les méthodes de synthèse classique pour l'obtention d'une large gamme de matériaux, dotés de diverses propriétés physico-chimiques, notamment la poudre d'alumine [33], les ferrites [34-36], l'oxyde de cérium [37], l'oxyde de zinc [38] et plus récemment, le zirconate [17]. Son intérêt se manifeste dans la facilité de mise en œuvre, la rapidité de la réaction (du fait de l'exothermicité), ainsi que son faible coût énergétique.

Par ailleurs, Ce procédé se repose sur une réaction d'oxydoréduction entre un combustible (glycine, acide citrique) et un comburant (nitrates). Plusieurs paramètres influençant la réaction de combustion. Parmi les plus importants, on cite le type de combustible, le rapport combustible/oxydant et la température d'ignition. En effet, l'utilisation d'un combustible approprié assure la stabilité chimique de la composition, la qualité de la poudre ainsi que les gaz produits de la réaction ne sont pas toxiques. À ce titre, Hwang et al. [36] ont montré que la glycine est le meilleur combustible en raison de son faible coût, et son caractère Zwitterion-amine d'un côté et acide carboxylique de l'autre côté, ce qui assure une bonne homogénéité de la composition aussi bien dans la solution de précurseurs que dans le produit final.

Les produits de la réaction de combustion de la glycine (exothermique) est la suivante:



L'étude thermodynamique de cette réaction a été développée en considérant les concepts de la chimie des propulseurs [39]. Les produits de la réaction considérés les plus stables sont en général le CO_2 , H_2O et le N_2 . Jain et al. [40] ont introduit une méthode simple pour déterminer quantitativement le caractère oxydo-réducteur du mélange réactionnel. Afin de déterminer le rapport oxydant /réducteur pour que l'énergie libérée par la réaction soit la plus élevée possible, les valences des éléments chimiques intervenant dans la réaction, sont utilisées. Ainsi, les éléments C, H sont des éléments réducteurs de valence +4 et +1.

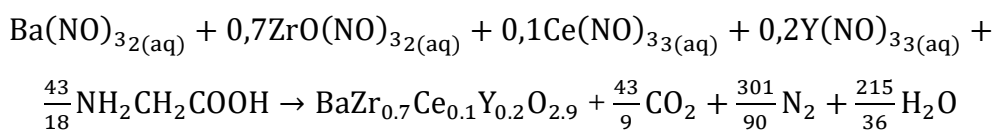
Selon Chick [41], la valence de l'oxygène, le carbone, l'azote, l'hydrogène, le baryum, le cerium et l'yttrium sont respectivement: (-2), (+4), (0), (+1), (+2), (+3), (+3). Dans le cas de la synthèse de BCZY, les nitrates de baryum, de cérium, de zirconium et d'yttrium sont utilisés comme des sels métalliques, dont la valence totale est de (-23.7). La valence de la glycine en tant que combustible est considérée à +9.

L'équation mise en œuvre pour déterminer la quantité molaire de la glycine nécessaire pour équilibrer la stœchiométrie redox est la suivante:

$$(-23.7) + n(+9) = 0, \text{ soit } n = 2,63 \text{ mole de glycine.}$$

D'autres travaux ont constaté que des conditions non stœchiométriques et une température d'ignition à 600 °C sont nécessaires pour une synthèse de combustion satisfaisante. En effet, un rapport molaire glycine/nitrate supérieur à 2 permet d'obtenir une poudre cristallisée, tandis qu'au-delà de 3, des traces de carbonates peuvent avoir lieu. Dans le présent travail, la synthèse a été réalisée dans des conditions avec un rapport molaire glycine/nitrates est fixé à 2,5, ou $n = 6,95$ mol de glycine.

Dans le cas de BCZY, l'équation bilan de la réaction (sans le facteur 2,5) est :



III.5.2 Synthèse de BCZY par le procédé glycine-nitrate

Les précurseurs métalliques sous forme de nitrates: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, on été solubilisés dans l'eau distillée, puis une quantité appropriée de la glycine a été ajoutée sous agitation à la solution de précurseur de sorte que le rapport molaire glycine/nitrate est: 2,5. La solution a été ensuite portée à l'ébullition sur une plaque chauffante jusqu'à l'obtention d'un gel. Celui-ci est placé dans un four à 600 °C pour initier la réaction de combustion, celle-ci est entretenue par une réaction d'oxydo-réduction entre le combustible et les ions nitrates. La poudre résultante est souvent mal cristallisée et un traitement thermique à haute température de l'ordre de 900 °C est nécessaire pour former un oxyde monophasique. Les étapes de la préparation de l'oxyde BCZY sont résumées dans la figure III.13.

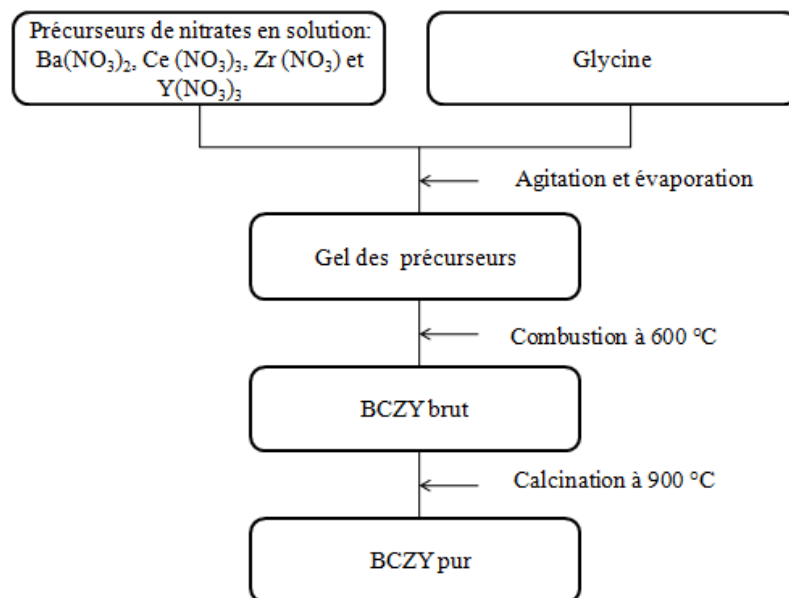


Figure III.13- Procédé de synthèse de BCZY (GNP).

III.5.3 Morphologie des nanopoudres de $\text{BaCe}_{0.8}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

La figure III.14 montre des micrographies de microscopie électronique à transmission (MET) de la poudre de BCZY obtenue après une combustion à 600 °C (BCZY brut) et une calcination à 900 °C (BCZY calciné).

Les micrographies de la poudre brute de BCZY révèlent une structure spongieuse, des morphologies similaires ont été reportées dans plusieurs travaux [33, 36, 38, 42]. Les auteurs ont constaté que les gaz qui s'échappent brutalement au moment de la combustion: CO_2 et N_2 peuvent être l'origine de la formation de cette structure poreuse.

Par ailleurs, des nanoparticules non agrégées de formes hexagonales ont été observées sur la poudre de BCZY calcinée. De plus, dans les deux cas la distribution de particules est homogène.

Enfin, la taille moyenne de cristallites issues d'un traitement thermique à 600 °C et 900 °C sont respectivement 15 nm et 35 nm.

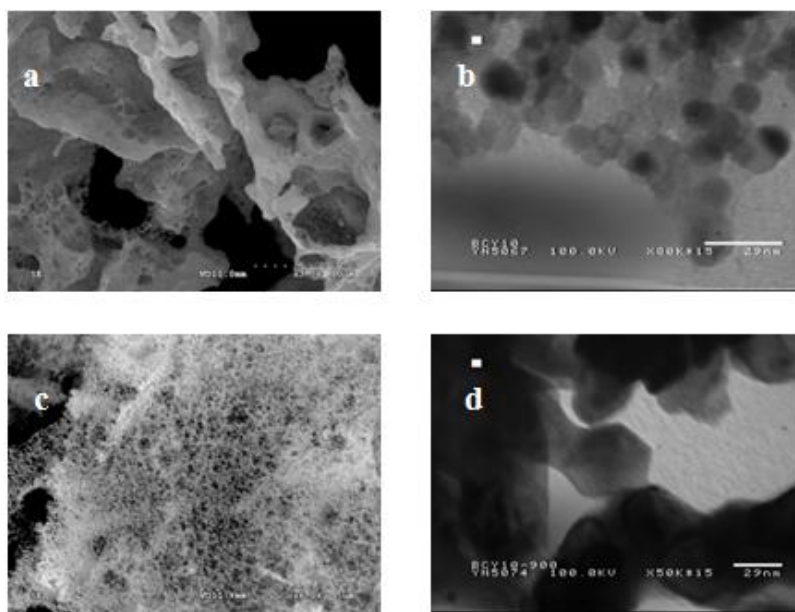


Figure III.14-Micrographies obtenues par microscopie électronique en transmission (MET) des poudres brutes (a, b) et après calcination à 900 °C (c, d).

III.5.4 Caractérisation structurale de $\text{BaCe}_{0.8}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

Afin de déterminer la structure cristalline de la poudre brute et calcinée de BCZY, une caractérisation par diffraction de rayons X a été réalisée dans la gamme angulaire de 20-80 °C (Figure III.15). La poudre obtenue après une combustion à 600 °C est formée de carbonate de baryum et d'oxydes de cérium, yttrium et de zirconium. Après un recuit à 900 °C, la poudre obtenue présente une seule phase cristalline.

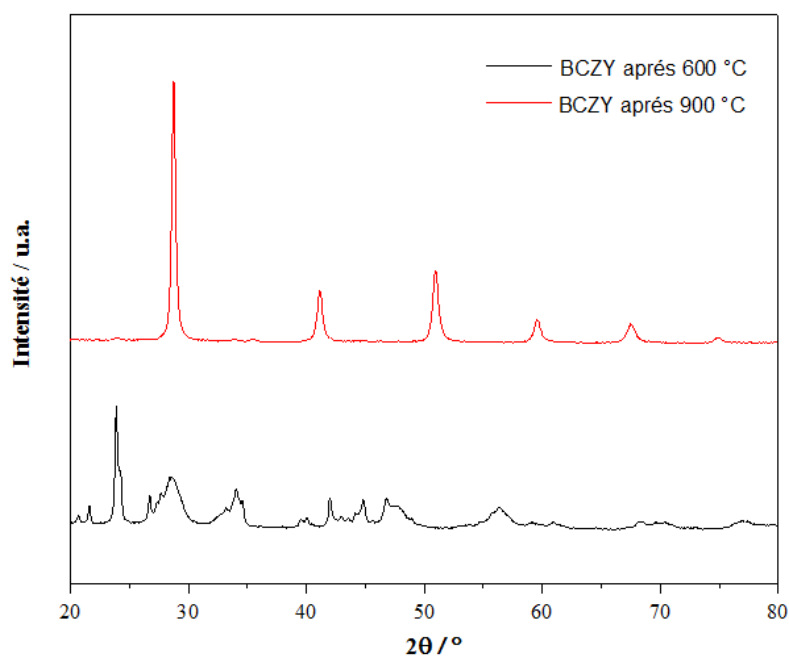


Figure III.15-Diffractogrammes des rayons X du matériau $\text{BaCe}_{0.8}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ obtenus après la combustion, et un recuit à 900 °C pendant 10 h.

Le tableau III.6 récapitule les paramètres de maille de $\text{BaCe}_{0.8}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ élaboré dans ce travail, et ceux des autres oxydes rapportés dans la littérature. Cette phase est systématiquement de structure orthorhombique de groupe d'espace Imma. Les paramètres structuraux obtenus pour BCZY sont proches de ceux rapportés dans la littérature et démontrent que la synthèse par GNP permet l'élaboration de matériaux complexes monophasés.

Tableau III.6-Paramètres de maille du système $\text{BaCe}_{0.8}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$.

Composition	$\text{BaCe}_{0.8}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{BaCe}_{0.8}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{BaCe}_{0.65}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$
Synthèse	GNP	SSR	SSR
Symétrie	Orthorhombique	Orthorhombique	Orthorhombique
Groupe d'espace	Imma	Imma	Imma
a [$\text{\AA}^3$]	8,772 (3)	8,734 (3)	8,766363
b [$\text{\AA}^3$]	6,221(3)	6,170 (26)	6,24224
c [$\text{\AA}^3$]	6,221(3)	6,216 (3)	6,21469
V [$\text{\AA}^3$]	341,012	335,0 (17)	339,973
Réf	Ce travail	[43]	[44]

III.5.5 Mise en forme de $\text{BaCe}_{0.8}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

a/ Dilatométrie

La figure III.16 montre les résultats obtenus par dilatométrie, dans l'intervalle de température de 50-1500 °C, dans l'air. Une pastille crue ayant un diamètre de 13 mm et une épaisseur de ~2 mm (avec une densité relative de 50 %) a été utilisée pour étudier le comportement de retrait (la vitesse de chauffage est 10 °C/min). Il apparaît que le retrait débute à 1000 °C et atteint 20 % à 1500 °C.

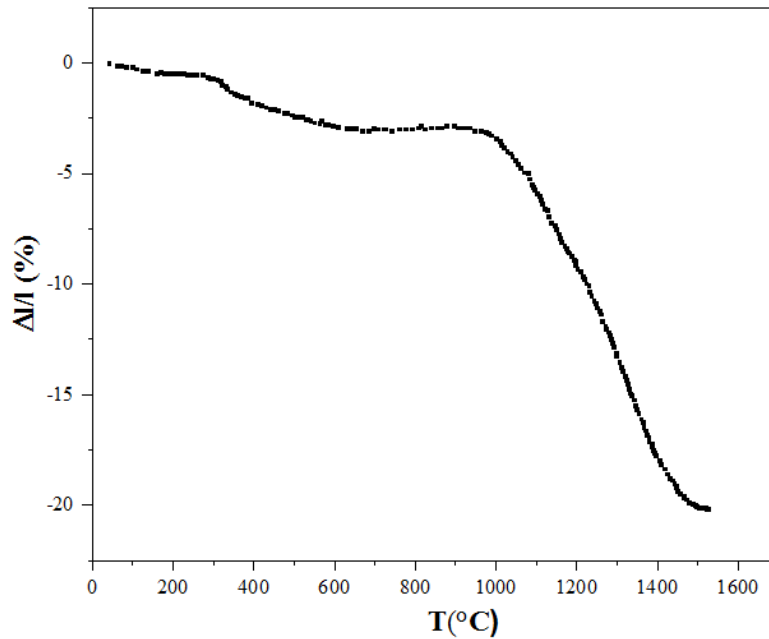


Figure III.16-Dilatométrie réalisée sur une pastille de BCZY.

Peu de données de dilatométrie sont disponibles dans la littérature. On peut citer les travaux de Chien et al. [45] qui ont mesuré le retrait linéaire lors du chauffage des pastilles préparées à partir de poudres, brute et calcinée de BZCY, élaboré par le GNP. Ils montrent en particulier, que la densification de la pastille élaborée à partir de la poudre brute, avec une taille de particule de ~ 15 nm commence à partir de 1000°C , tandis qu'elle est environ de 1200°C pour la pastille préparée à partir de la poudre calcinée, dont la taille de particules est de l'ordre de 45 nm. Cela indique que l'utilisation de poudres nanométriques avec une taille des particules très fines permet d'abaisser considérablement la température de frittage de céramique.

b/ Mesure de la densité relative de $\text{BaCe}_{0.8}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

Les pastilles destinées aux mesures de densité ont été préparées à partir de $0,7$ g de poudre broyée manuellement, puis placée dans une matrice cylindrique de 13 mm de diamètre. Elles sont ensuite pressées à 4 tonnes à l'aide d'une presse hydraulique uni-axiale. Le frittage est réalisé sous charge pour éviter toute déformation des pastilles. Le profil du traitement thermique est présenté sur la figure III.17.

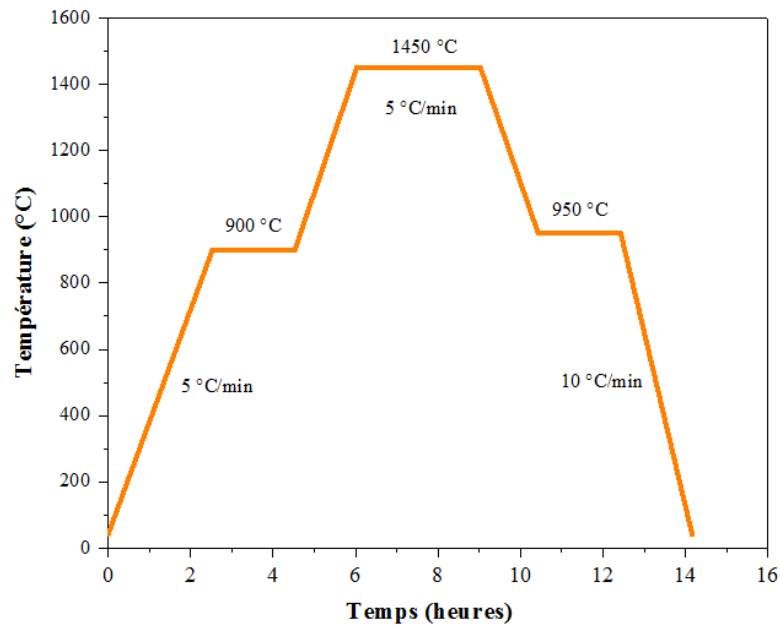


Figure III.17- Cycle thermique du frittage de BCZY.

À l'issue du frittage, le taux de compacité des pastilles, défini comme le rapport entre les masses volumiques expérimentales déterminées à partir des dimensions et la masse des pastilles, et théorique ($6,24 \text{ g/cm}^3$), est calculé. En accord avec les données de dilatométrie, une densité relative de 94 % est obtenue à 1450°C .

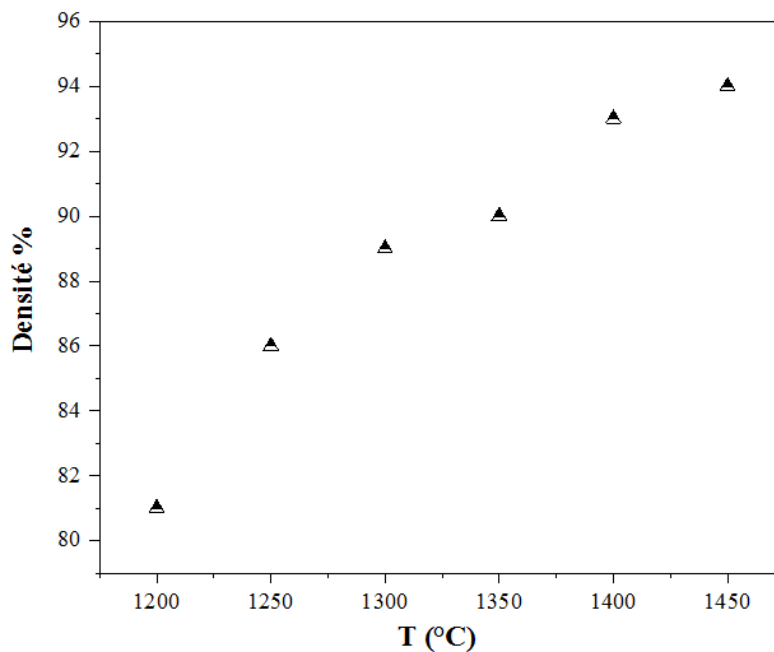


Figure III.18- Densités relatives des pastilles de BCZY traitées selon le cycle thermique présenté sur la figure III.17.

c/ Observation au Microscopie électronique à Balayage (MEB)

Les échantillons frittés à 1200 et 1450 °C ont été observés par MEB. En effet, le BCZY fritté à 1450 °C (Figure III.19b) est parfaitement densifié et présente des grains d'une taille comprise entre 5 et 10 microns. Par contre BZCY fritté à 1200 °C présente des grains de petites tailles et une porosité importante et interconnectée (Figure III.19a), en accord avec le taux de densification mesuré (81%).

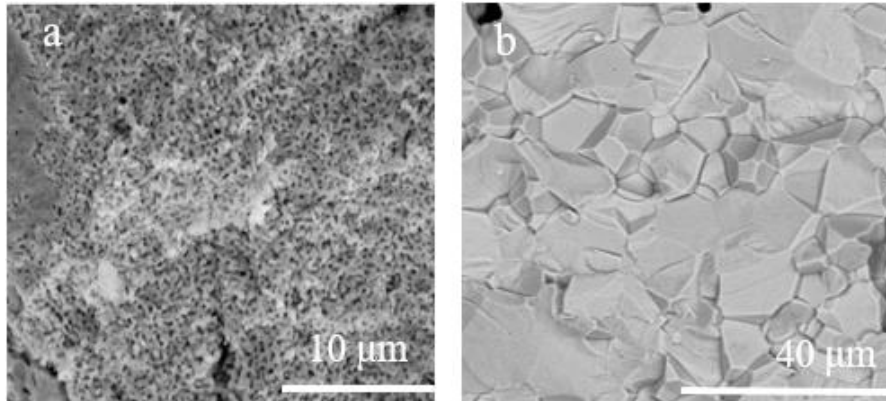


Figure III.19-Micrographies MEB de fractures des pastilles frittées à 1200 (a) et 1450 °C (b).

d/ Conductivité de $\text{BaCe}_{0.8}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

La caractérisation électrique a été réalisée par spectroscopie d'impédance complexe avec deux électrodes métalliques symétriques. La conductivité ionique des matériaux a donc été étudiée dans la gamme de température 350 °C à 600 °C sous 5% hydrogène humidifié, avec la voie d'impédance d'un potentiostat /galvanostat BioLogic SP-150 sur des pastilles denses avec des électrodes d'or. Les mesures ont été effectuées à courant nul ($I = 0$), avec une tension alternative d'amplitude 50 mV et pour des fréquences comprises entre 1 MHz et 100 mHz. La pression partielle d'eau $p(\text{H}_2\text{O}) = 3\%$ est contrôlée en faisant barboter le gaz dans l'eau à température ambiante.

Le logarithme de la conductivité de BCZY fritté à 1450 °C est tracé en fonction de $1000/T$ (K^{-1}) sur la figure III.20. Ce diagramme permet de calculer les énergies d'activation grâce à l'équation d'Arrhenius suivante:

$$\sigma = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Où A est le facteur pré-exponentiel et E_a l'énergie d'activation associée au mécanisme de transport.

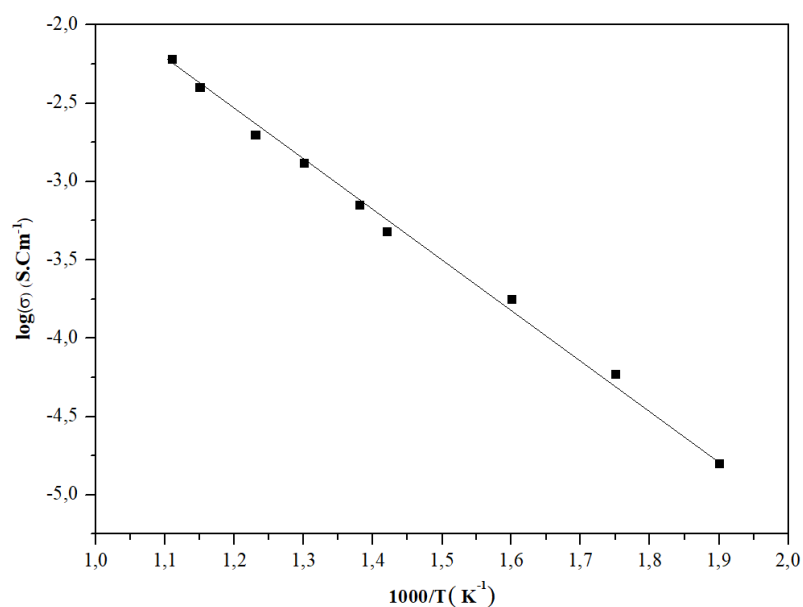


Figure III.20-Variation de la conductivité de BCZY en fonction de la température sous 5% H_2 .

La conductivité du BCZY sans additif est de $6,6 \cdot 10^{-3} S/cm$ à $600^\circ C$ et son énergie d'activation de 0,55 eV. Ce résultat est parfaitement en accord avec la littérature comme le montre le tableau III.7.

Tableau III.7-Conductivités et énergies d'activation de BCZY élaboré dans ce travail et dans d'autres travaux.

Composition	$\sigma(600^\circ C)$ mS/cm	Atmosphère	E_a (eV)	Réf
BaCe_{0.8} Zr_{0.1} Y_{0.1} O_{3-δ}	6.6	5% H ₂ (Ar) humide	0.55	Ce travail
BaCe_{0.8} Zr_{0.1} Y_{0.1} O_{3-δ}	5.6	5% H ₂ (Ar) humide	0.55	[25]
BaCe_{0.5} Zr_{0.1} Y_{0.1} O_{3-δ}	5,13	H ₂ humide	0.58	[46]
BaCe_{0.8} Zr_{0.3} Y_{0.2} O_{3-δ}	10	H ₂ humide	0,61	[47]

III.6 Utilisation d'aides au frittage de $\text{BaCe}_{0.8}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

Dans la mesure où la propension au frittage dépend non seulement de la nature de l'aide utilisé mais également de la morphologie des poudres utilisées, la première partie de travail concerne l'utilisation des oxydes de zinc et de nickel. Dans un second temps l'étude a porté sur l'utilisation simultanée des oxydes de lithium et de zinc. L'utilisation de carbonates sera ensuite évaluée.

Pour plus de clarté, les essais réalisés seront codifiés selon la nomenclature suivante XMY, M désignant la nature de l'aide utilisé (M=Z, Ni, LiZ, N, K et Li) pour respectivement le ZnO, NiO, $\text{Li}_2\text{O-ZnO}$, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Li_2CO_3), Y correspondant à la température de frittage.

Dans le cas de l'utilisation des oxydes simples et des carbonates, les échantillons ont été simplement préparés par mélange des poudres et broyage manuel. Dans le cas de l'oxyde mixte de Lithium et de Zinc, des synthèses préalables par imprégnation et combustion ont été effectuées.

III.6.1 Comparaison de ZnO et NiO

Comme indiqué dans l'état de l'art, les oxydes de zinc et de nickel ont été les plus utilisés et permettraient de fritter les matériaux du système BZY-BCY dans la gamme de température 1300-1400 °C [44, 47].

La préparation des pastilles de BCZY avec additif (2% molaire) suit le même protocole décrit au-dessus (broyage, pressage). Le traitement thermique appliqué aux pastilles est présenté sur la figure III.21:

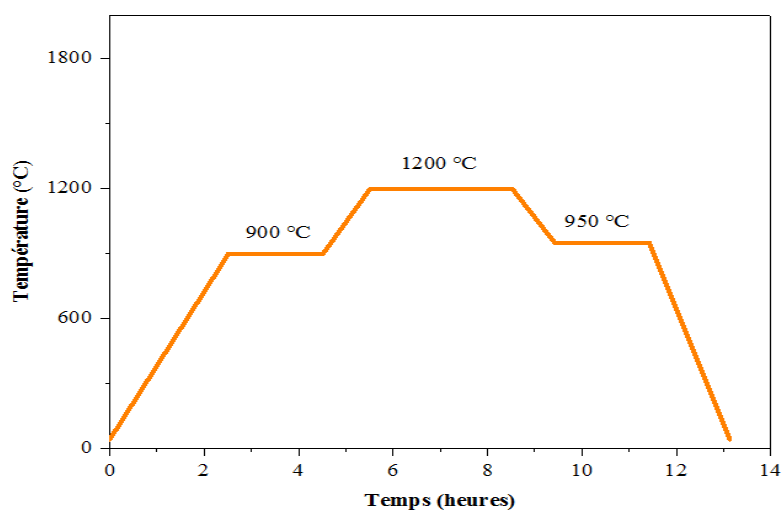


Figure III.21- Cycle thermique du frittage de BCZY-aides au frittage.

a/ Densité relative et microstructure

Les résultats présentés sur la figure III.22 montrent que l'oxyde de Zinc, permet d'atteindre des taux de densification supérieurs à 92% pour une température de frittage de 1200 °C, donc une diminution de la température de frittage de plus de 200 °C.

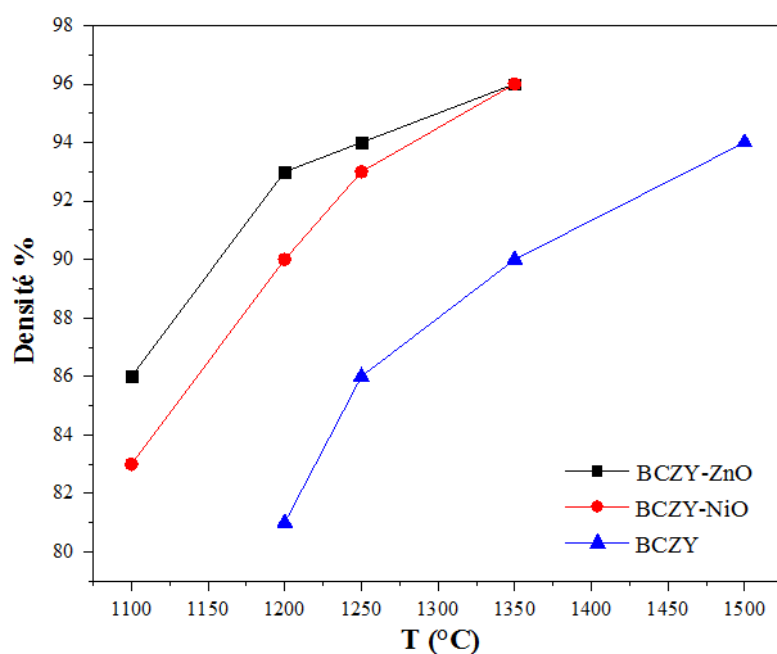


Figure III.22-Densités relatives des pastilles de BCZY, BCZY-NiO et BCZY-ZnO.

Les micrographies obtenues par MEB des échantillons BCZY-Z (Figure III.23a) et BCZY-Ni (Figure III.23b) frittés à 1200 °C confirment l'absence de porosité.

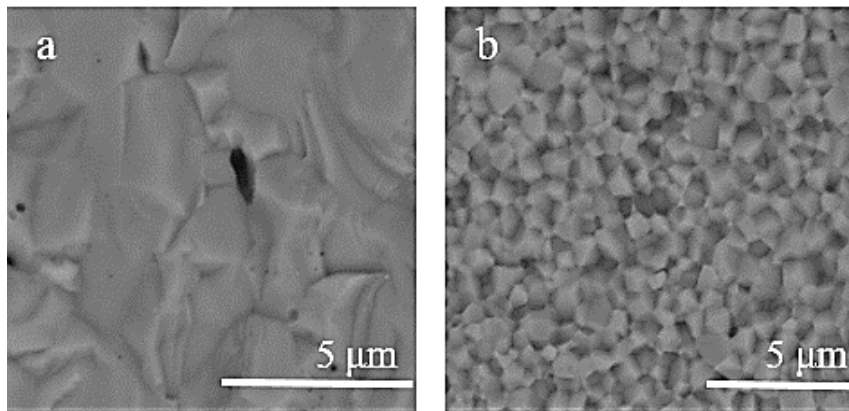


Figure III.23-Micrographies MEB de fractures des pastilles de BCZY-ZnO (a), BCZY-NiO (b), frittées à 1250 °C.

Par ailleurs, l'utilisation d'oxyde de zinc conduit à des grains de tailles de l'ordre de (2-3) microns (Figure III.23a), alors que les matériaux frittés avec l'oxyde de nickel sont caractérisés par une taille de grains de l'ordre de 0,5 micron (Figure III.23b). Dans le cas de l'utilisation de NiO, les grains d'une phase riche en nickel sont visibles grains plus sombres sur la micrographie (Figure III.23b), tandis que dans le cas de ZnO, le mécanisme d'un frittage assisté par une phase liquide du système BaO-ZnO proposé par Wang et al. [19] qui conduit à une forte croissance des grains semble cohérent avec les résultats obtenus.

D'après la littérature, le diagramme de phase binaire BaO-ZnO présente un eutectique à 1098,7 °C donc inférieure à la température de frittage pour une composition proche de l'équimolarité (46/56 % molaire) (Figure III.24).

Par conséquent, l'eutectique BaO-ZnO qui se forme aux joins de grains et se transforme en phase liquide lors du frittage est susceptible de faciliter la densification de BCZY à une température relativement basse.

Il est ainsi probable que le zinc ne s'incorpore pas dans la structure et que la composition eutectique soit vaporisée.

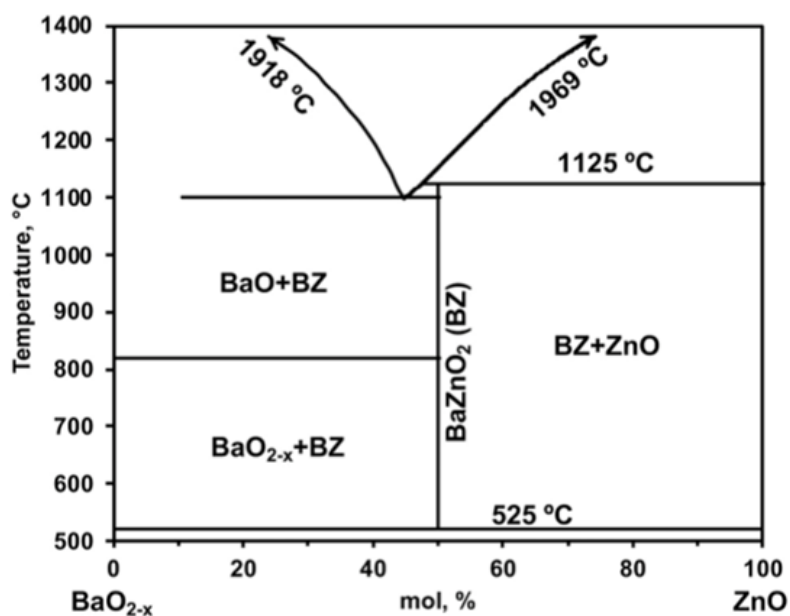


Figure III.24-Diagramme de phase du système BaO-ZnO [48].

Dans le cas de l'utilisation de NiO, la présence d'une phase riche en nickel corrobore l'existence de la phase BaY₂NiO₅. Selon Han et al. [49] cette phase se forme à 900 °C et se décompose à haute température (1500 °C).

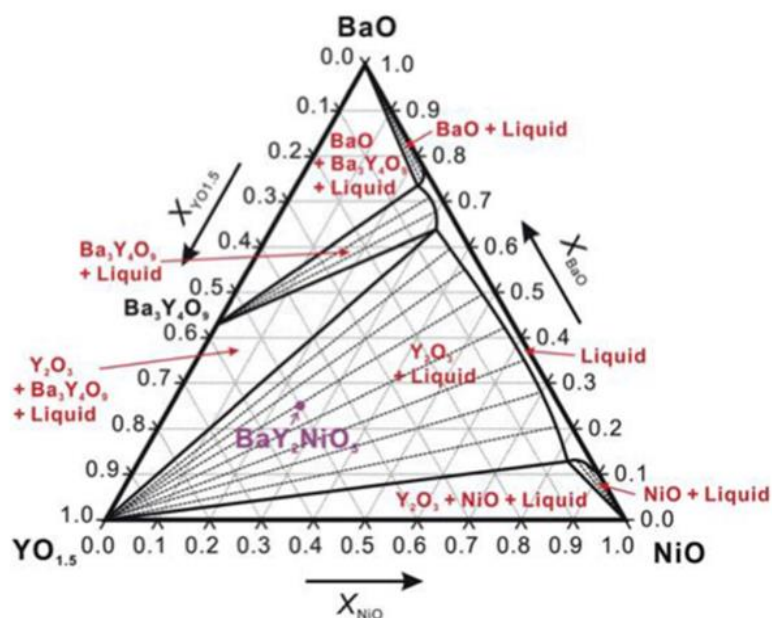


Figure III.25-Diagramme de phase du système BaO-YO_{1.5}-NiO à 1600 °C [50].

Le diagramme de phase binaire BaO-NiO a été étudié par Lander dans les années 1950 [51]. Cet auteur indique l'existence de deux composés NiO-BaO et NiO-3BaO avec des températures de fusion de 1240 et 1160 °C respectivement. Ces deux phases pourraient favoriser le frittage de BCZY.

b/ Effet de l'utilisation de ZnO et NiO sur la conductivité

La conductivité des électrolytes dopés par ZnO et NiO sous argon hydrogéné est tracée en fonction de l'inverse de la température sur la Figure III.26. À titre de comparaison cette figure présente également la conductivité de BCZY sans additif fritté à 1450 °C. Ces trois matériaux présentent une densité relative très proche.

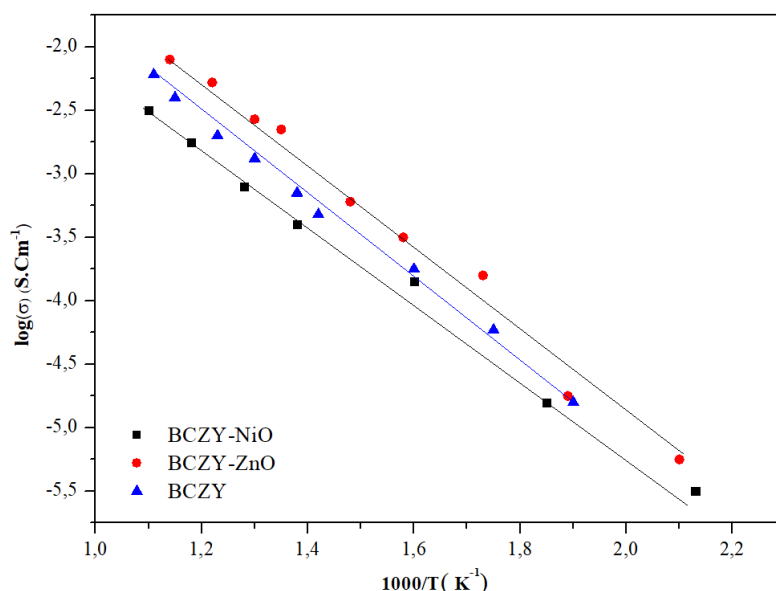


Figure III.26-Comparaison des conductivités sous 5 % H₂ de BCZY sans additif et dopé par ZnO et NiO.

La conductivité du BCZY sans additif est de $6,6 \cdot 10^{-3}$ S/cm à 600 °C et son énergie d'activation de 0,55 eV. Concernant les matériaux avec aide au frittage, BCZY-NiO et BCZY-ZnO, les conductivités sont respectivement de $3 \cdot 10^{-3}$ et $8 \cdot 10^{-3}$ S/cm. Leurs énergies d'activation sont de 0,56 et 0,51 eV respectivement. La faible variation de ces énergies d'activation indique que le mécanisme de conduction reste le même.

Ainsi, la conductivité totale est améliorée avec le ZnO, contrairement au cas de l'oxyde de nickel qui entraîne une diminution de la conductivité. M. Amsif et al. [52] ont obtenu une conductivité d'environ $8 \cdot 10^{-3}$ S/cm, très similaire à celle obtenue dans ce travail pour BCZY-ZnO fritté à 1200 °C.

Ces résultats sont difficiles à interpréter compte tenu de la différence de microstructure de ces trois échantillons. En particulier BCZY-Ni présente des grains de taille très inférieure à BCZY et BCZY- ZnO.

Dans le cas de ZnO, les résultats publiés dans la littérature sont plutôt contradictoires. En effet, Babilo et al. [17] ont signalé l'existence de ZnO aux joints de grains. De plus, d'autres auteurs ont rapporté une diminution de la conductivité au niveau des grains, tandis qu'aucune différence significative de la conductivité aux joints de grains n'a été observée après l'ajout de ZnO.

En parallèle, Park et al. [53] ont constaté une augmentation de la concentration des défauts protoniques après l'addition de ZnO, dont les valeurs pour BZYb et BZYb-ZnO sont respectivement, 15 et 23 % molaire. En revanche la mobilité des porteurs de charge a été réduite, conduisant à des conductivités plus faibles dans le cas de BZYb-ZnO.

Dans ce contexte, Han et al. [54] ont étudié l'effet de NiO sur la structure, les propriétés de frittage et encore la conductivité de BCZY fritté à 1400 et 1600 °C. Ces auteurs ont observé une amélioration du frittage et une diminution de la conductivité après l'ajout de NiO.

De même, Nasani et al. [55] ont évalué l'effet de différentes aides au frittage telles que, NiO, BaNiO et BaY₂NiO₅ sur les propriétés électrochimiques de BZY. En effet, ils ont conclu que l'utilisation des aides au frittage à base de Ni permettent d'obtenir un électrolyte dense à 1450 °C. De plus, ces auteurs ont montré que la conductivité de BZY avec un additif à base de Ni est faible par rapport à celle de BZY pur.

Par ailleurs, Yoo et al. [21] ont attribué la faible conductivité de BZY avec 2% massique de NiO, à la présence d'une seconde phase de BaY₂NiO₅ au niveau de joints de grains, limitant la conduction des protons.

Cette comparaison entre ZnO et NiO a permis de montrer sans ambiguïté que l'oxyde de Zn était un additif très performant pour le frittage de BCZY. Il permet d'atteindre d'excellent taux de densification et conduit à une amélioration sensible de la conductivité totale.

Afin d'encore abaisser la température de frittage, la suite du travail a porté sur l'utilisation de l'additif Li_xZnO .

III.6.2 Utilisation de l'aide au frittage bimétallique Li_xZnO

Les seuls travaux qui mentionnent l'utilisation de cet additif double sont décrits dans l'état de l'art [26]. Contrairement aux travaux de Li et Yanga, notre approche a consisté à synthétiser préalablement l'additif double Li_xZnO . Deux voies, imprégnation et combustion ont été mise en œuvre.

a/ Synthèse de Li_xZnO

LiZnO a fait l'objet de nombreuses études de par ses propriétés électriques. Par ailleurs, le ZnO est un semi-conducteur de type n dont la largeur de sa bande interdite est de 3,37 eV [56], il est de structure de type wurtzite ($\text{P6}_3\text{mc}$). De plus le ZnO, peut se présenter une conductivité relativement élevée soit de par l'existence de défauts intrinsèques (lacune d'oxygène ou atomes de zinc interstitiel), soit de par l'introduction d'ions dopants (dopage extrinsèque) [57]. Alors que le dopage de ZnO avec des métaux alcalins peut conduire à une conduction de type p.

Selon la littérature, le ZnO dopé au lithium, peut être élaboré par différentes méthodes. Du et al. [58] ont préparé le $\text{Li}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ par la méthode réaction à l'état solide de ZnO et Li_2CO_3 .

D'autre part, Shet et al. [59] ont synthétisé des nanoparticules de ZnO dopé au lithium en utilisant une méthode en solution, ils ont également étudié l'effet de dopage sur la structure et l'activité photocatalytique.

D'autres auteurs ont montré que le ZnO dopé au lithium pouvait être aisément élaboré en milieu alcoolique à partir de l'acétate de zinc $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et du nitrate de lithium $\text{LiNO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Ces auteurs ont utilisé un agent complexant: $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_3\text{N}$, puis traité

thermiquement la solution [60]. Youssfi et al. [61] ont rapporté la synthèse des poudres de ZnO dopé par LiNO_3 , NaNO_3 et KNO_3 , par la méthode sol-gel.

La littérature témoigne également de la diversité des microstructures obtenues, LiZnO a été synthétisé sous de nanoparticules, de nanofils ou de films minces. En effet, des films minces de ZnO de type p dopé au lithium ont été développés par une pulvérisation magnétron radiofréquence [62-65].

Enfin, Shawuti et al. [66] ont utilisé la voie citrate, en utilisant l'acétate de Zn et le carbonate de lithium comme précurseurs.

Les deux voies utilisées dans ce travail s'avèrent ainsi originales. La première méthode est l'imprégnation d'une poudre de ZnO commerciale par une solution alcoolique de nitrate de lithium (Figure III.27). Cette imprégnation est suivie d'un traitement thermique à 700 °C. La formulation choisie est un rapport Li/Zn de 20/80.

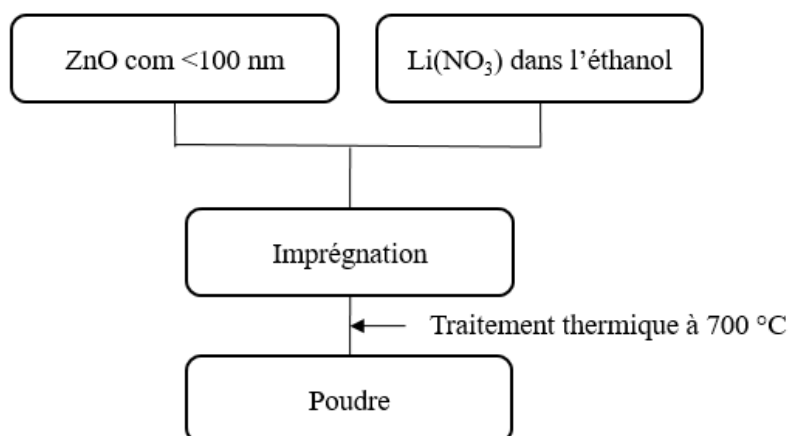


Figure III.27-Préparation de l'aide au frittage mixte par imprégnation.

La même formulation $\text{Li}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ a également été synthétisée par le procédé GNP selon le procédé décrit sur la figure III.28.

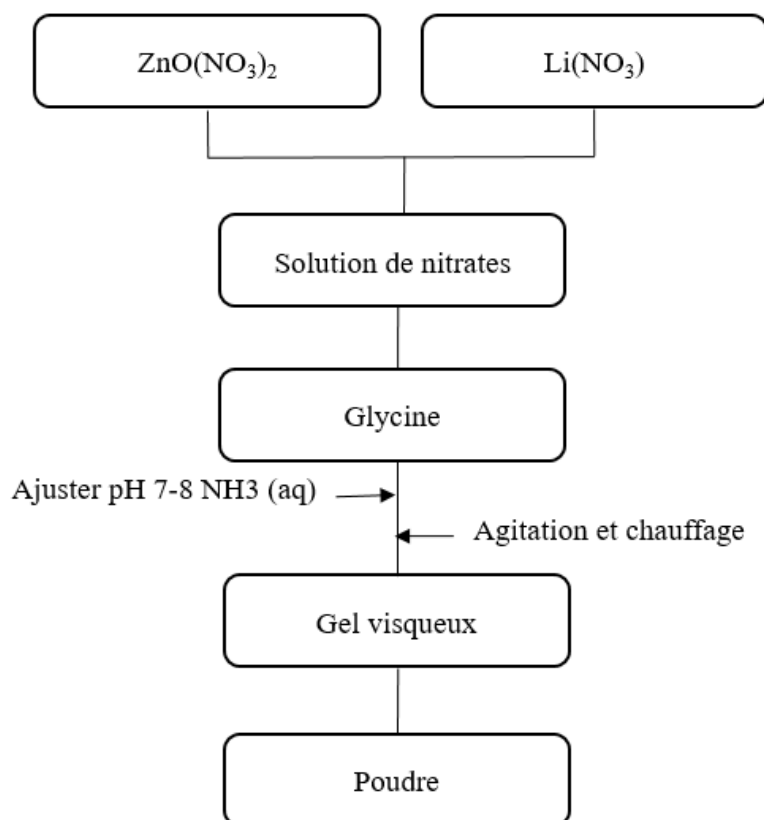


Figure III.28-Préparation de l'aide au frittage mixte par combustion.

b/ Observation au Microscopie électronique à Balayage (MEB) de Li_xZnO

La morphologie des poudres obtenues par ces deux voies sont très différentes (Figure III.29), alors que le matériau synthétisé par imprégnation présente des agglomérats de tailles comprises entre 1 et 10 μm , la synthèse par combustion donne des particules de taille plus homogènes comprises entre 50 et 200 nm. D'un point de vue morphologique la poudre synthétisée par combustion semble plus adaptée à une utilisation comme aide au frittage.

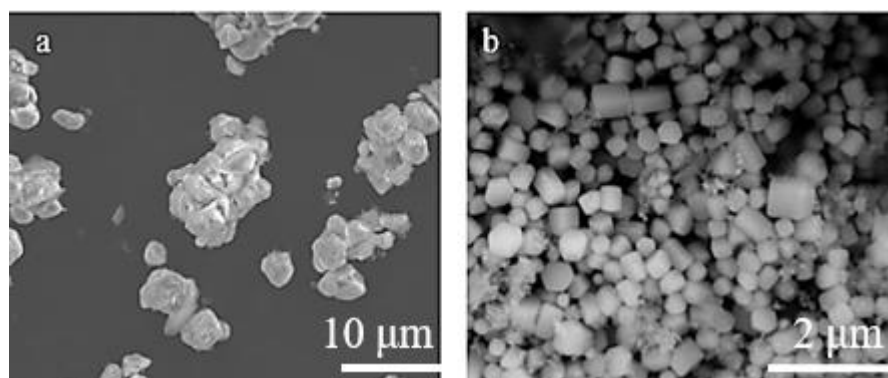


Figure III.29-Micrographies MEB des poudres synthétisées par imprégnation (a) et par combustion (b).

c/ Caractérisation structurale de Li_xZnO

L'oxyde de Zinc cristallise dans une structure de type wurtzite, de groupe d'espace $P6_3mc$. Cette structure peut être décrite comme un empilement hexagonal dans lequel la moitié des sites tétraédriques est occupée par un cation Zn^{+2} , les tétraèdres relient entre eux par les sommets. Le Zinc, se trouve dans la position de Wyckoff 2b ($1/3, 2/3, 0$).

Les échantillons obtenus ont tout d'abord été caractérisés par le DRX. L'analyse par diffraction de rayons X de ZnO dopé au lithium montre qu'une phase isostructurale de ZnO est obtenue (PDF#00-0361451), aucun pic secondaire n'est visible sur les diffractogrammes. Le ZnO dopé au lithium est produit avec aucune impureté.

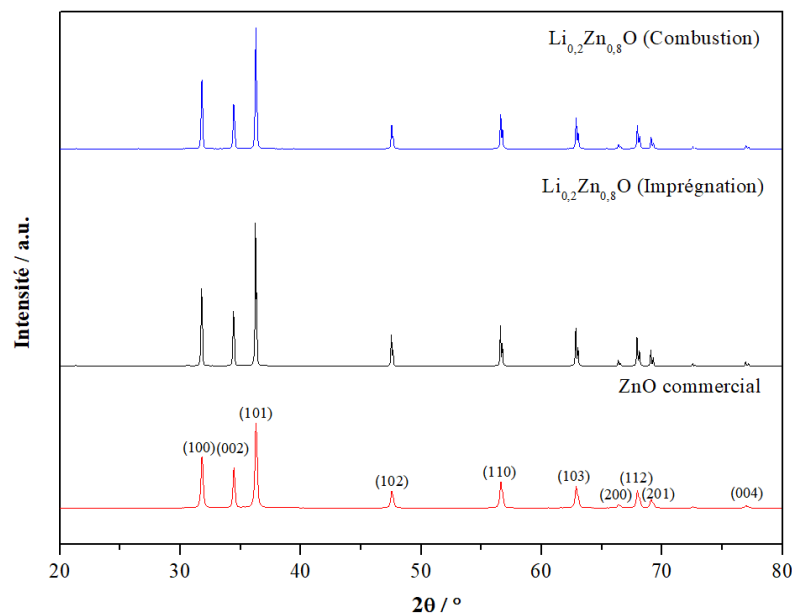


Figure III.30-Diffractogrammes des rayons X de $\text{Li}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$ élaboré par imprégnation et par combustion.

Ainsi la structure de type Wurtzite de ZnO n'a pas été modifiée après l'ajout de lithium. Il a été rapporté dans la littérature que les paramètres de maille de ZnO diminuent, lorsque les atomes de lithium se positionnent sur un site de Zn, en raison de son rayon ionique qui est plus faible que celui des ions de Zn^{+2} , les rayons ioniques valent respectivement: 0,060 nm, et 0.074 nm.

Comme le montre la figure III.32 le pic indexé (101) est déplacé vers les petits angles ce qui traduit une augmentation des paramètres de maille lors de l'ajout de lithium. Il semble qu'une fraction des ions Li^+ se trouve donc en site interstitiel. Cependant, cette analyse ne permet pas de conclure quant à la substitution d'une partie des Zn^{2+} par le Li^+ ou la présence d'une phase amorphe d'oxydes de lithium.

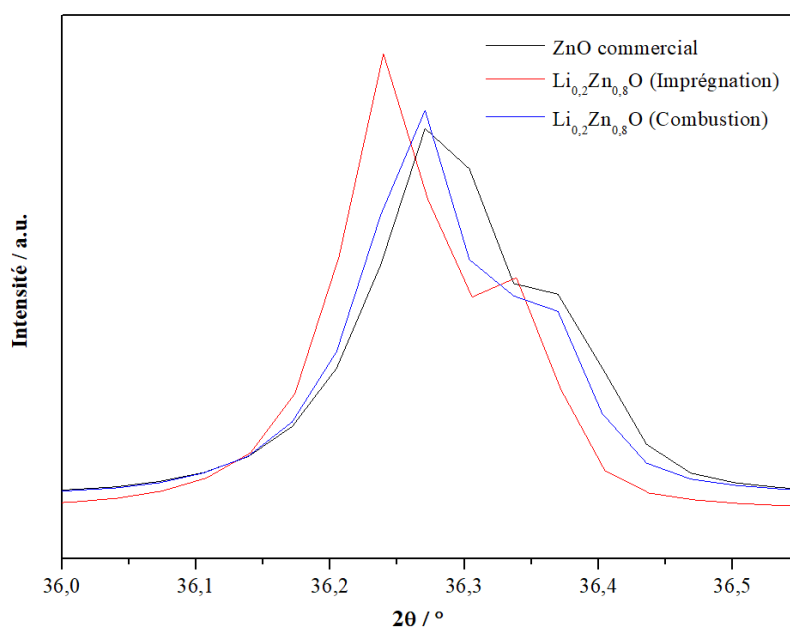


Figure III.31-Illustration du déplacement du pic indexé (101).

d/ Analyses thermogravimétriques (ATG)

La figure III.32 présente les courbes obtenues par analyses thermogravimétriques de l'oxyde de zinc commercial et des deux oxydes mixtes préparés par imprégnation et combustion.

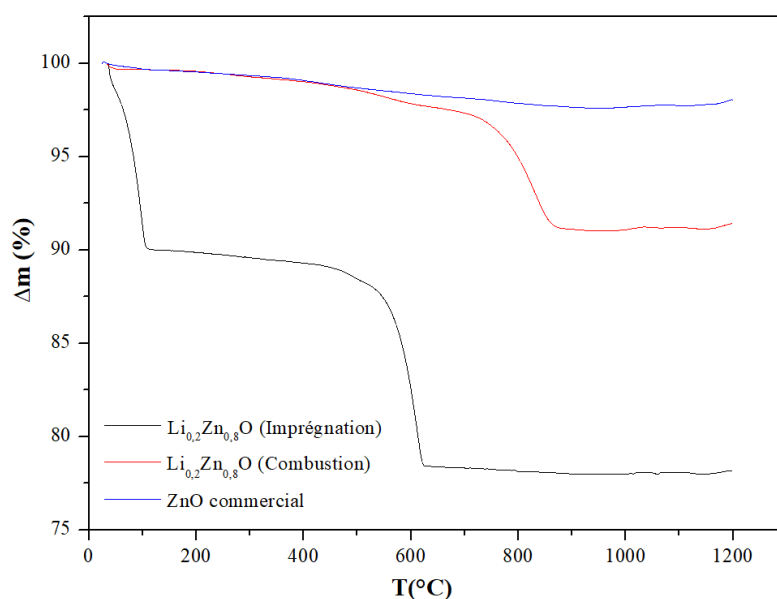


Figure III.32-Analyses thermogravimétriques de l'oxyde de zinc commercial et des oxydes mixtes synthétisés par imprégnation et combustion.

Dans la gamme de température explorée, l'analyse thermique de l'oxyde de zinc commercial ne présente ni perte de masse ni accident thermique.

L'analyse thermogravimétrique de l'échantillon préparé par combustion présente une perte de masse d'environ 10 % entre 600 et 800 °C. Cette perte de masse est attribuée à la combustion des résidus carbonés de la synthèse par le procédé glycine-nitrate.

Dans le cas du matériau synthétisé par imprégnation de LiNO_3 sur l'oxyde de zinc commercial, la première perte de masse entre 80 et 100 °C est associée à l'évaporation de l'éthanol et de l'eau. Cette décomposition se traduit par une seconde perte de masse entre 500 et 600 °C. En effet, la décomposition de nitrate de lithium peut donner l'oxyde ou le peroxyde de lithium et les oxydes d'azote correspondants.

La perte de masse expérimentale (12 %) est en parfait accord avec la perte de masse théorique calculée en prenant en compte la composition du matériau (20 % molaire en Li) et la formation de Li_2O .

De plus, Selon Ruiz et al. [67], le faible signal endothermique à 937 °C serait attribuable à la réaction de Li_2O avec l'oxyde de zinc.

e/ Analyses par Spectroscopie des Photoélectrons X (XPS)

Les analyses XPS ont été réalisées avec l'appareil ESCALAB 250 de Thermo Electron en utilisant comme source d'excitation monochromatique la raie Al K α (1486,6 eV).

La surface analysée a un diamètre de 500 μm . Les spectres de photoélectrons sont calibrés en énergie de liaison par rapport à l'énergie de la composante C-C du carbone C1s à 284,8 eV.

La figure III.33 présente les spectres de survol des deux échantillons obtenus par imprégnation et combustion préalablement traités thermiquement respectivement à 700 °C et à 400 °C. Ces spectres sont la base de la détermination de la composition élémentaire de la surface des échantillons (Tableau III.8).

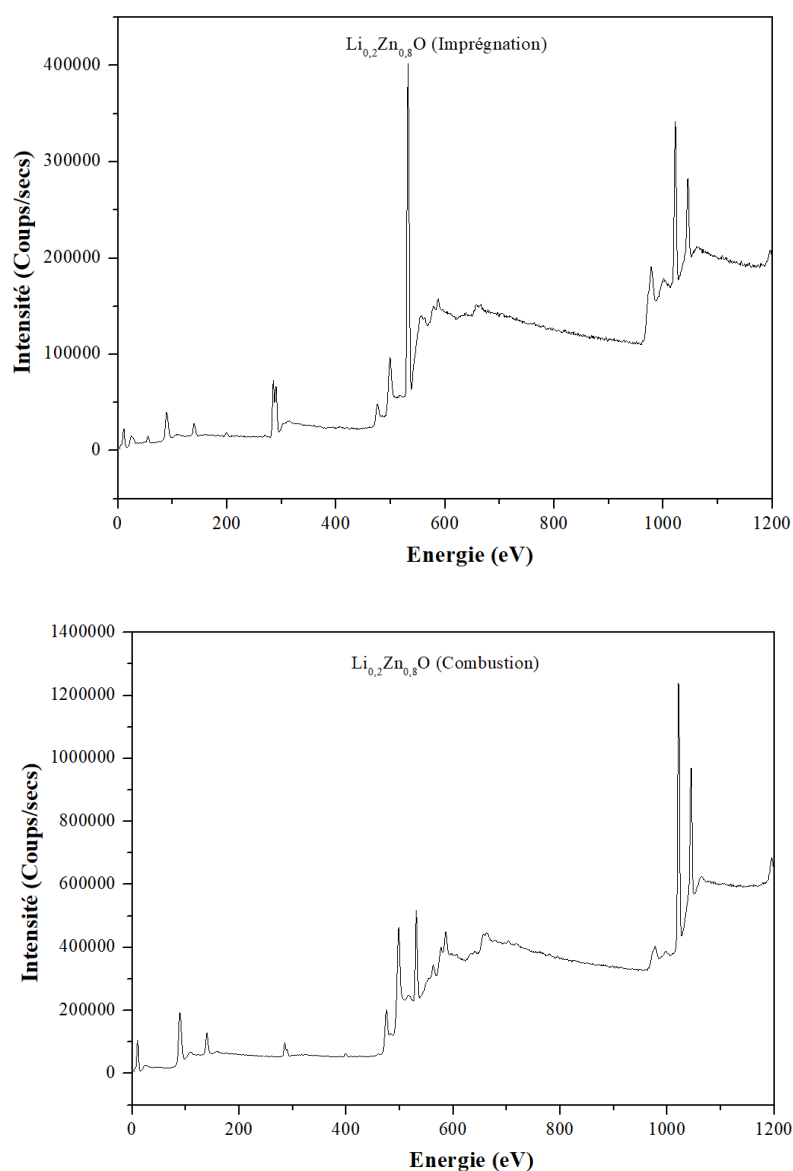


Figure III.33-Spectres de survol des d'oxyde doubles synthétisés par imprégnation et par combustion.

En première analyse, la différence majeure entre les deux spectres concerne la présence d'un pic relatif à l'azote, ce pic confirme l'hypothèse de la présence de résidus de la combustion de la glycine dans cet échantillon. L'absence de cette composante dans le cas de l'échantillon imprégné indique la décomposition totale des nitrates environ de 600 °C conformément au résultat de l'analyse thermique.

La position des deux pics observés sur le spectre du C1s (Figure III.35) peut être attribuée aux énergies de liaison C-N (285,6 eV) et COOH ou COO⁻ (290,1 eV) [68].

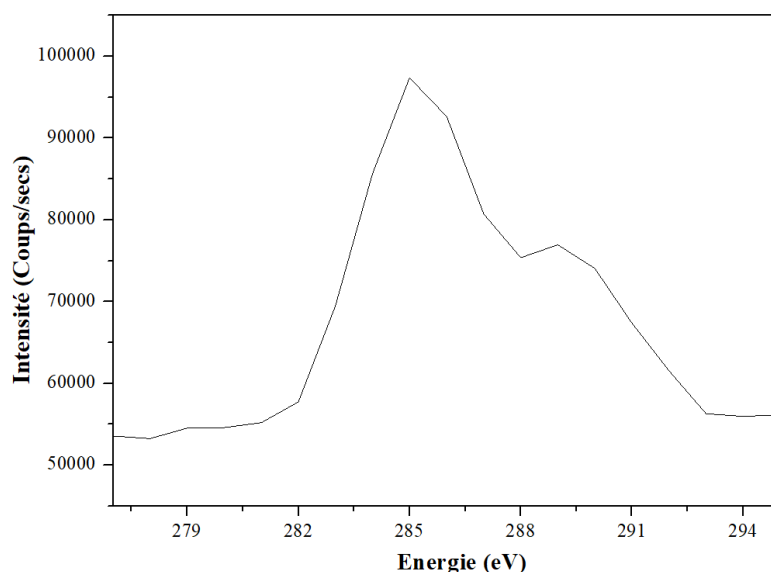


Figure III.34- Spectre du C1s de l'oxyde double.

Le tableau III.8-présente l'analyse élémentaire de l'oxyde de zinc et des deux oxydes doubles.

Tableau III.8- l'analyse élémentaire de l'oxyde de zinc et des deux oxydes doubles.

% atomique	ZnO	Li _x ZnO imprégnation	Li _x ZnO combustion
O	51	50	54
Zn	49	7	33
Li	-	43	13

Il apparait très clairement que la surface des deux échantillons est très riche en lithium par rapport à la stœchiométrie. Comme le laissait présager le protocole de synthèse, l'échantillon imprégné semble constitué d'une coquille dont la composition est proche de Li₂O, le cœur serait alors composé d'un oxyde de Zn faiblement lithié.

Dans le cas de l'échantillon obtenu par combustion, les particules pourraient présenter une fine coquille de Li₂O ou un gradient de concentration en lithium qui diminue de la surface vers le cœur de la particule.

Les spectres du Li1s (Figure III.35) ne présentent qu'un seul pic à 55 eV, cette énergie est caractéristique d'ions lithium liés avec des ions oxygène. D'après la littérature, il pourrait s'agir soit d'un oxyde de lithium [69] soit de Li^+ substituant le zinc ou inséré en site interstitiel dans la structure de ZnO [66]. À noter que le pic associé au carbonate de lithium peut également apparaître dans cette gamme d'énergie.

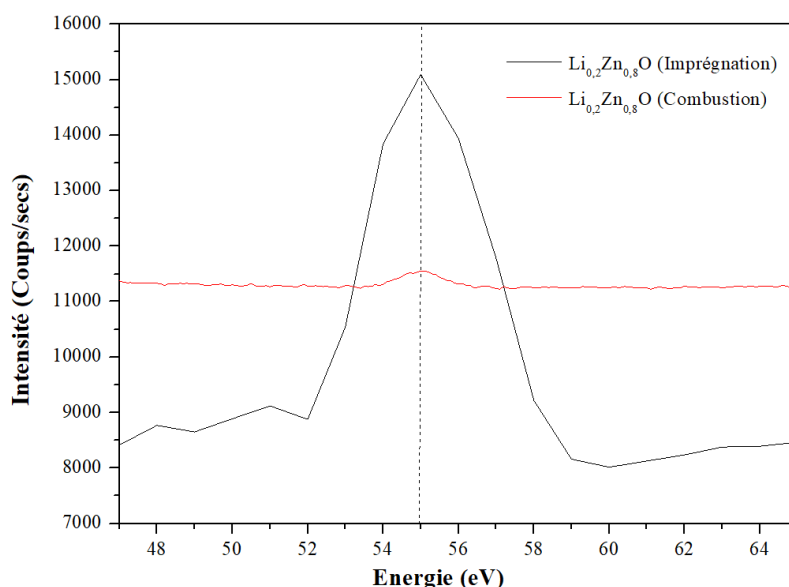


Figure III.35- Pics Li1s de l'oxyde double obtenu par imprégnation et combustion.

Les spectres O1s du ZnO commercial et de Li_xZnO combustion présente une allure similaire (Figure III.37). La présence d'un doublet est systématique pour les oxydes de métaux de transition [70].

Dans tous les cas, un pic intense est observé environ de 530 eV, il est attribué aux ions oxyde O^{2-} du réseau cristallin. Une deuxième composante peut être observé dans la plage 531,1-531,9 eV. Cela suggère l'existence d'ions oxygène sous la surface, ayant une densité électronique inférieure à celle des ions O^{2-} . Ils peuvent être associés à des sites où le nombre de coordination des ions oxygène est plus petit que dans un site régulier.

L'augmentation de cette seconde composante dans le cas de Li_xZnO combustion est cohérente avec la substitution de Zn^{2+} par le Li^+ .

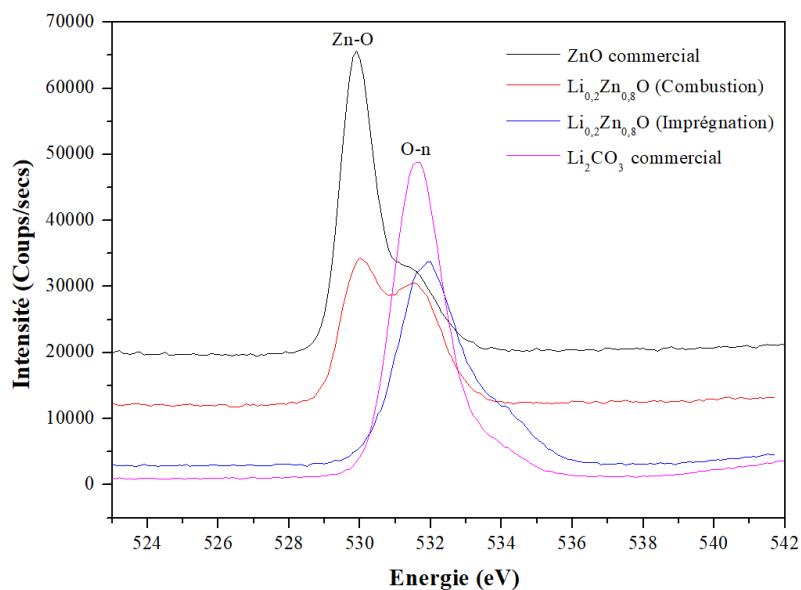


Figure III.36-Spectres O1s du ZnO commercial et des deux oxydes mixtes.

L'énergie du pic O1s principal de l'échantillon imprégné (532 eV) (Tableau III.9) peut être attribuée à Li_2O_2 [69]. Il semblerait que le traitement thermique à 700 °C pendant 10 h conduise à l'obtention du peroxyde de lithium plutôt que de l'oxyde de lithium. Ruiz et al. [71] ont rapporté que la décomposition du LiNO_3 pouvait se transformer en oxyde de lithium (Li_2O) ou en peroxyde de lithium (Li_2O_2) au-dessus de 650 °C.

Tableau III.9-Energie de liaison extraite des spectres O1s.

Oxyde	Position 1 (eV)	Position 2 (eV)
ZnO	529,8	531,6
Li_xZnO combustion	529,9	531.6
Li_xZnO imprégnation	532	534

Pour terminer cette analyse des données XPS, les pics Zn2p (Figure III.37) à 1021 et 1044 eV sont conformes aux données de la littérature pour l'oxyde de zinc [70].

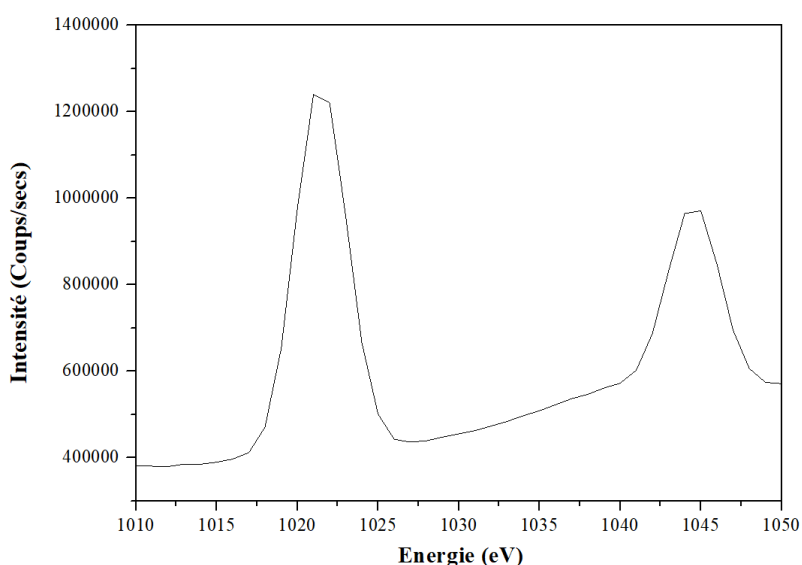


Figure III.37-Spectre Zn2p de LiZnO synthétisé par combustion.

Hormis des différences morphologiques et de tailles exposées dans la première partie de ce chapitre, les deux synthèses conduisent à des matériaux qui présentent des caractéristiques chimiques différentes.

L'échantillon produit par imprégnation du nitrate de lithium sur l'oxyde de zinc commercial semble de type « core shell ». Le cœur serait constitué d'oxyde de zinc faiblement lithié, la coquille d'oxyde de lithium. La composition de cette couche externe serait Li_2O pour des traitements en température inférieure à 600 °C et Li_2O_2 pour des traitements à plus haute température.

L'échantillon synthétisé par combustion présenterait un gradient de composition en lithium avec une diminution de cette teneur de la surface vers le cœur. Une illustration est proposée sur la figure III.38.

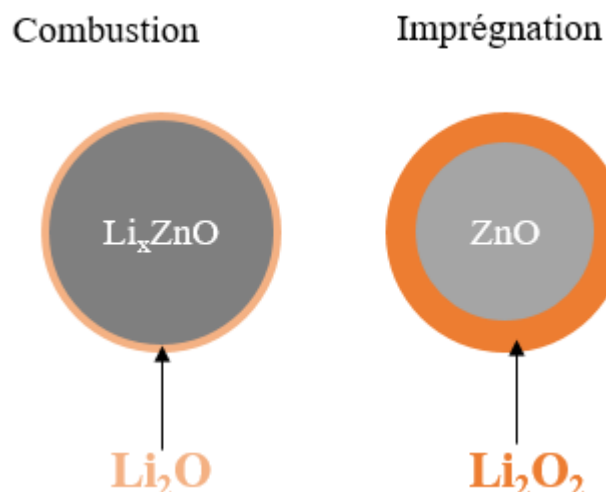


Figure III.38- Morphologies proposées pour les oxydes mixtes synthétisés par combustion et imprégnation.

f/ Densité relative, microstructure et conductivité de BCZY fritté en présence de Li_xZnO

L'effet de l'aide au frittage Li_xZnO a été étudié dans la gamme de température 950-1300 °C, cette étude comporte des observations microstructurales par microscopie électronique à balayage et des mesures de conductivité. Ces essais ont été effectués avec 2% molaire de Li_xZnO .

Les densités relatives obtenues sont extrêmement élevées dès 950 °C et se stabilisent autour de 93 % à partir de 1000 °C (Tableau III.10).

Tableau III.10-Densités relatives des pastilles de BCZY frittées avec Li_xZnO .

T (°C)	950	1000	1100	1200	1300
Densités relatives (%)	90	93	92	92	93

Ces résultats sont confirmés par les observations microscopiques (Figure III.40).

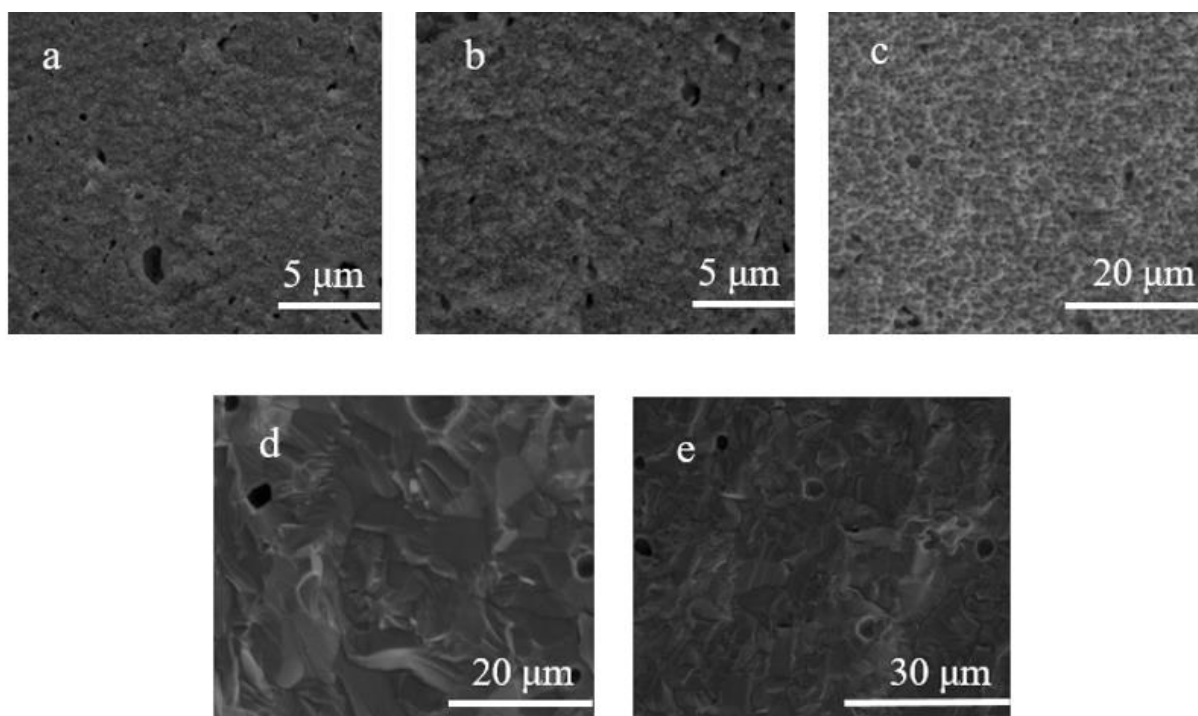


Figure III.39-Micrographies des pastilles de BCZY-Li_xZnO frittées à : 950 °C (a), 1000 °C (b), 1100 °C (c), 1200 °C (d) et 1300 °C (e).

On peut noter une augmentation de la taille des grains entre 950 et 1200 °C dont la taille moyenne passe de 500 nm à 5 μm. De façon inexplicée, la taille des grains semble diminuer lors du frittage à 1300 °C.

Ces échantillons ont ensuite été caractérisés par spectroscopie d'impédance complexe, les conductivités totales sont présentées sur la figure III.40 et III.41.

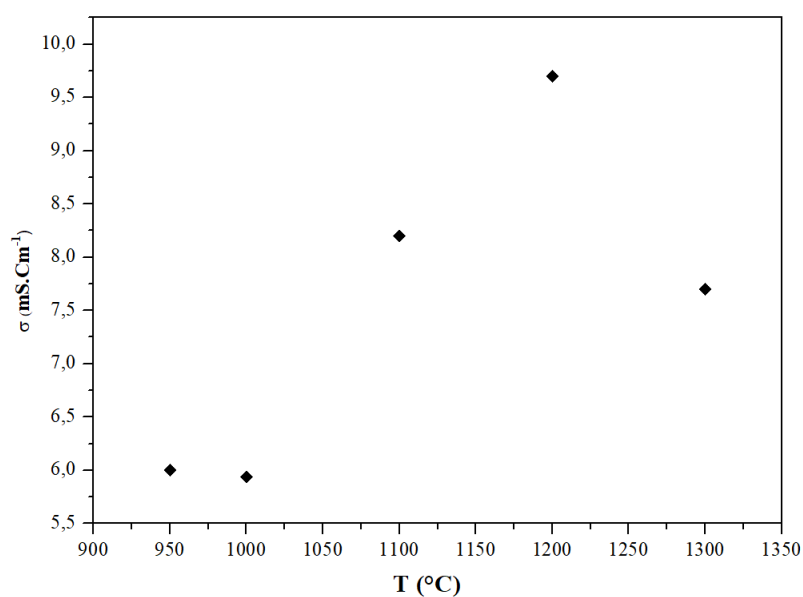


Figure III.40-Conductivités à 600 °C des pastilles de BCZY-Li_xZnO frittées entre 950 et 1300 °C.

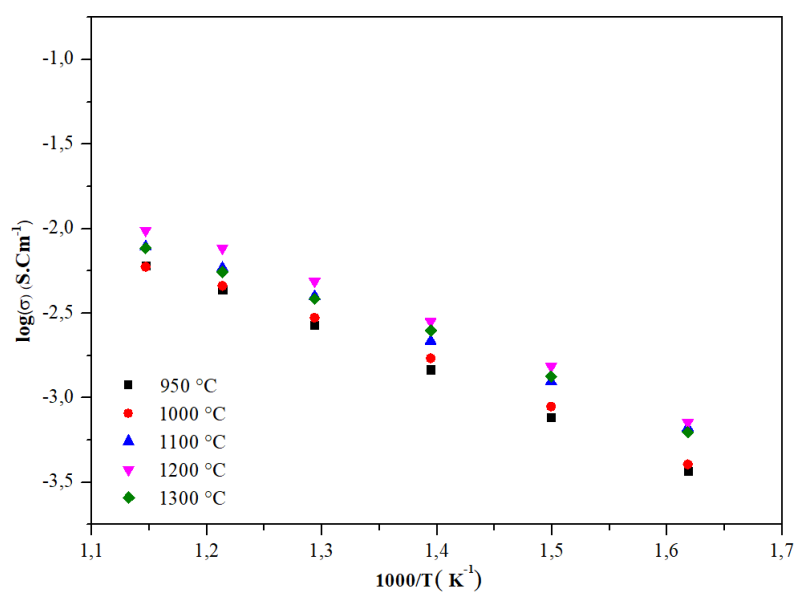


Figure III.41- Diagrammes d'Arrhenius de BCZY-Li_xZnO fritté à différentes températures.

Il est intéressant de noter que la conductivité varie de la même façon que la taille des grains avec un maximum observé pour le frittage à 1200 °C puis une diminution pour l'échantillon fritté à 1300 °C. Cette évolution est ainsi directement liée à la diminution de la contribution relative aux joints de grains.

Les valeurs de conductivité seront discutées en fin de chapitre.

III.6.3 Modèle phénoménologique du frittage de BCZY en présence de ZnO et Li_xZnO

Les résultats présentés dans les parties précédentes montrent sans ambiguïté que l'utilisation des aides au frittage ZnO et Li_xZnO favorise le frittage de BCZY. Ce frittage est de type « liquide » avec la formation de composé du système BaO-ZnO à bas point de fusion. L'addition de lithium semble abaisser la température de fusion de ce composé et permet un frittage à très basse température.

La figure III.42 présente de façon schématique l'évolution microstructurale en fonction de la température.

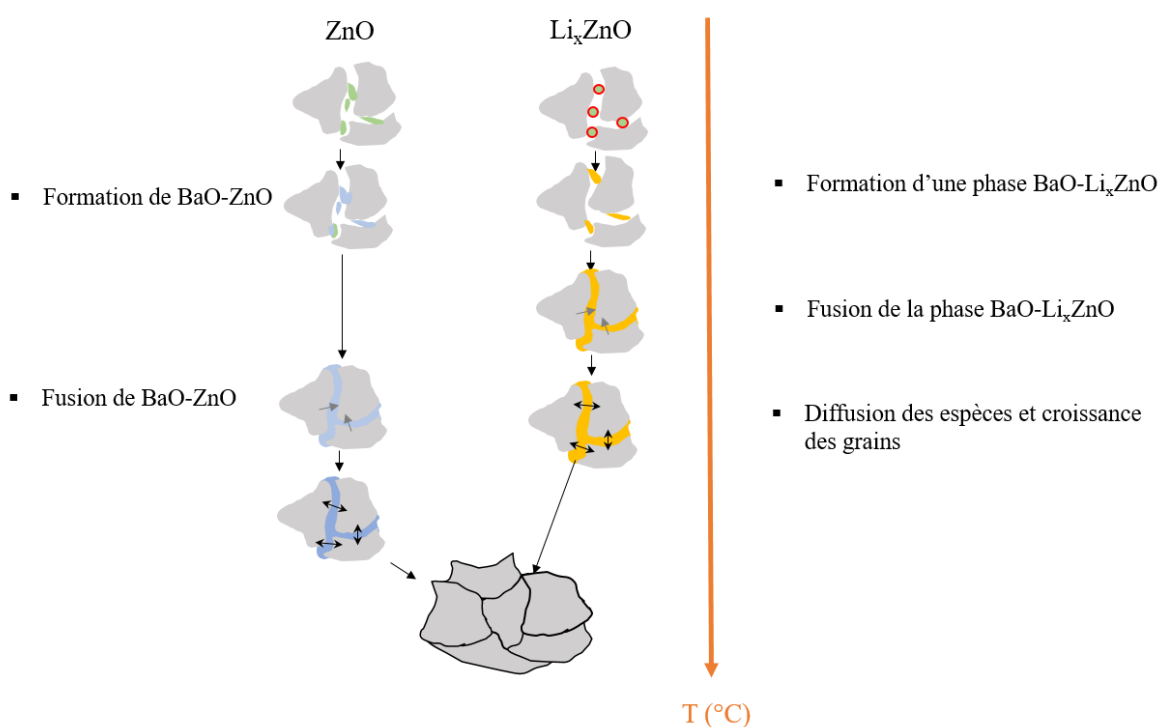


Figure III.42-Illustration des étapes du frittage de BCZY en présence d'aides au frittage.

III.6.4 Utilisation des carbonates alcalins comme aide au frittage

Dans la continuité du travail sur les composites céramique à conduction protonique-carbonates présenté dans la première partie de ce travail de thèse et compte tenu des résultats obtenus avec les oxydes de lithium, l'utilisation des carbonates et l'association des carbonates avec l'oxyde de zinc ont été étudiés.

Comme indiqués dans la partie bibliographique, une seule publication rapporte l'utilisation de Na_2CO_3 . Guo et al. [27] ont obtenu une densité relative de 95,4 % à 1300 °C avec ZnO et Na_2CO_3 comme additif pour améliorer le frittage de BCZY. Dans cette étude, la pérovskite BCZY a été synthétisée par la réaction à l'état solide suivi d'une calcination à 1300 °C pendant 10 h. Ces auteurs n'ont pas expérimenté le frittage à de plus basses températures.

Le travail réalisé concerne l'utilisation systématique des carbonates de lithium, sodium, potassium et des mélanges eutectiques dont les températures de fusion sont rappelées dans le tableau suivant (Tableau III.11).

Tableau III.11-Température de fusion des carbonates utilisés dans cette étude.

Carbonates	Li_2CO_3	K_2CO_3	Na_2CO_3	LiKC	LiNC
T de fusion (°C)	723	891	851	488	500

Les matériaux contenant 1 à 4 % molaire d'aide au frittage ont été préparés par broyage manuel de BZCY synthétisé par combustion et de l'aide au frittage. Comme l'indique le diagramme suivant (Figure III.43), ce mélange a été effectué soit sur le BZCY brut (après combustion), soit sur la poudre de BCZY calcinée à 900 °C à 10 heures.

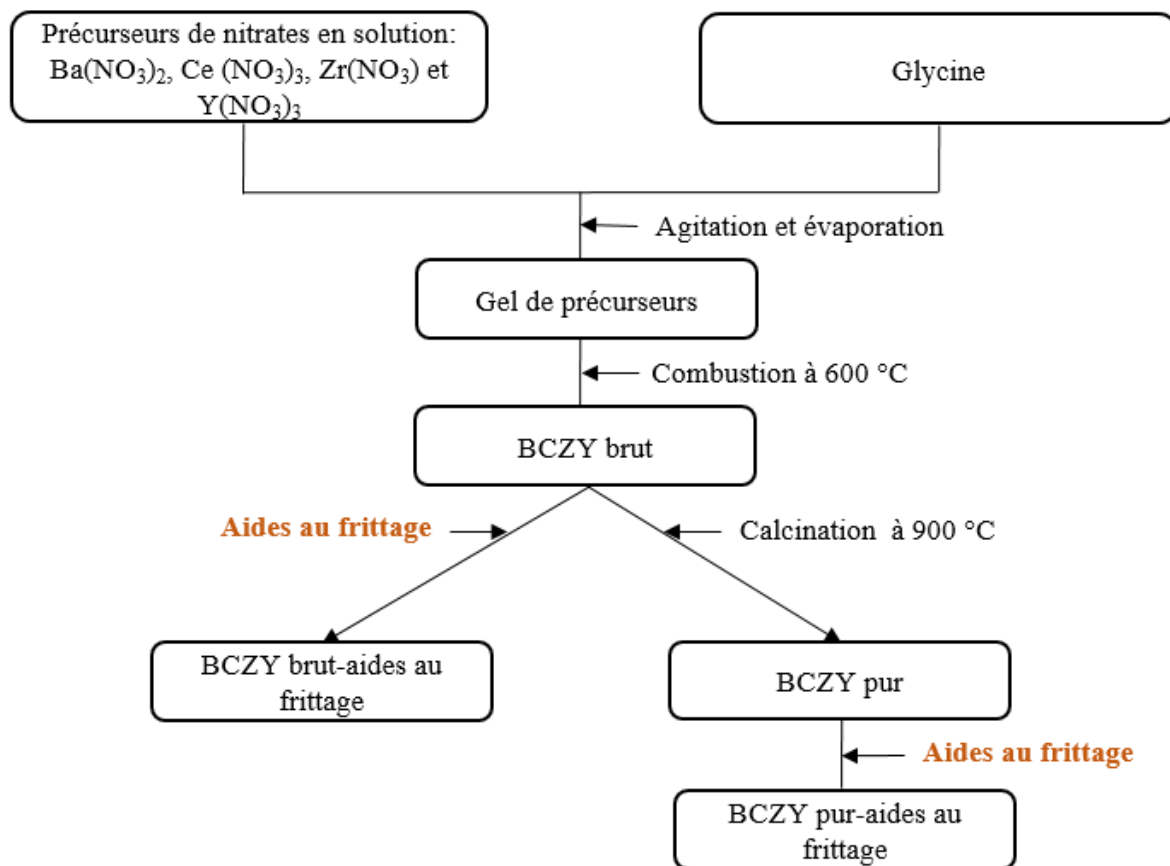


Figure III.43-Préparation de BCZY-aides au frittage sur BCZY brut ou calciné.

Comme le montre la figure III.44, la phase BCZY n'est pas formée avant la calcination. Le produit de la réaction est un mélange de précurseurs contenant notamment de la cérine, du carbonate de baryum et de l'oxyde d'yttrium. L'utilisation de ce précurseur pourrait permettre de combiner un frittage réactif et un frittage en voie liquide.

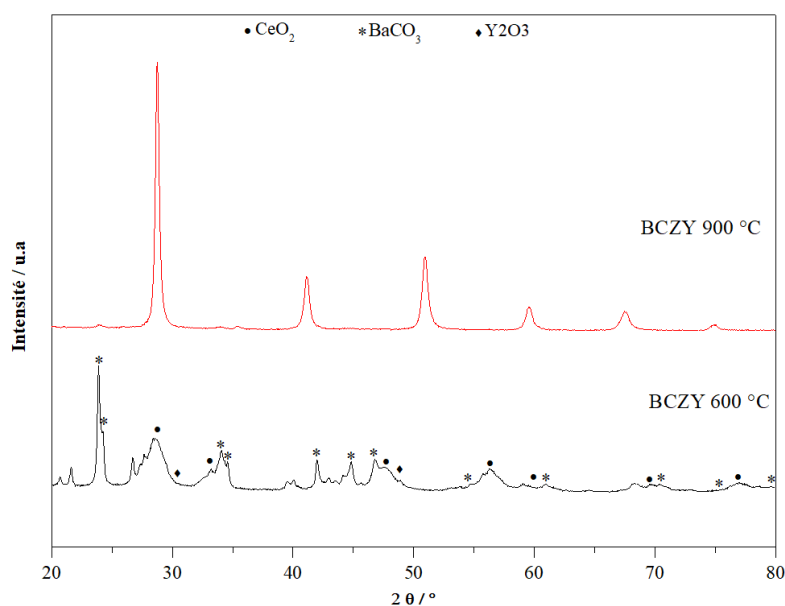


Figure III.44-Diffractogrammes des rayons X de BCZY avant et après calcination.

Le tableau III.12 présente les densités relatives obtenues en utilisant 2 % molaire de carbonates et BCZY calciné.

Tableau III.12-Densités relatives obtenues en utilisant les carbonates d'alcalin comme aides au frittage.

Composition	T de frittage (°C)	Durée de frittage (heure)	Densité relative (%)
BCZY-2% Li	1200	3	84
BCZY-2% N	1200	3	60
BCZY-2% K	1200	3	Aucune stabilité mécanique
BCZY	1200	10	81

Ces premiers essais démontrent que l'utilisation des carbonates seuls comme aide au frittage ne permet pas d'améliorer le frittage de BCZY. Ce résultat implique que la présence d'un composé à bas point de fusion n'est pas la condition suffisante à un frittage efficace de BCZY. Dans ces conditions, la seconde série de test consiste en l'association des carbonates et de l'oxyde de zinc (Tableau III.13).

Tableau III.13-densités relatives obtenues en associant carbonates et oxyde de zinc.

Composition	T de frittage (°C)	Durée de frittage (h)	Densité relative (%)
BCZY-2% Z	1200	10	93
BCZY-1% Z-1% Li	1200	3	93-94
BCZY -1% Z -1% N	1200	3	60
BCZY-1% Z-1% K	1200	3	67
BCZY- 2% Z	1100	10	86
BCZY-1% Z-1% Li	1100	3	91
BCZY-1% Z-1% Li	1100	10	95

Pour une température de frittage de 1200 °C, l'utilisation de l'aide au frittage mixte 1% ZnO- 1% Li₂CO₃ conduit à la même densité relative que lors de l'utilisation de 2% d'oxyde de zinc (93%). Par contre et en accord avec les résultats précédents, l'association des carbonates de sodium et de potassium avec ZnO ne permet pas la densification de BCZY.

À 1100 °C, l'additif 1% ZnO- 1% Li₂CO₃ s'avère plus efficace que le ZnO et permet d'atteindre une densification de 91 % pour un temps de frittage de 3 h. L'augmentation de ce temps de frittage à 10h permet d'atteindre 95% et conduit à un fort grossissement des grains (Figure III.45).

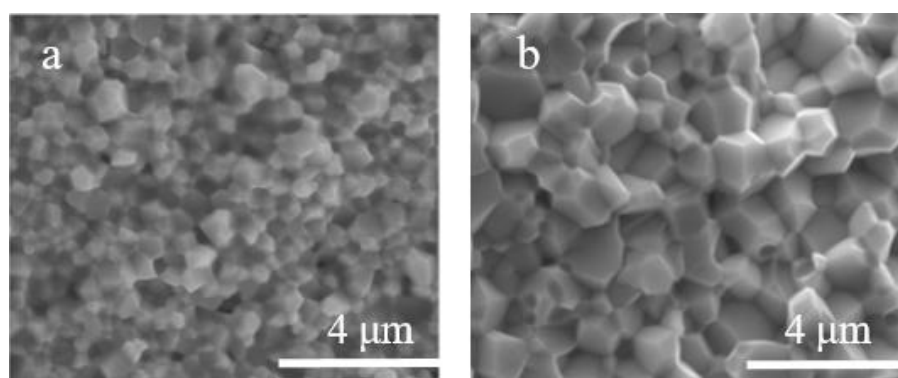


Figure III.45-Micrographies MEB de BCZY- 1% Z-1% L fritté à 1100 °C pendant 3 h (a) et 10 h (b).

À noter que l'utilisation des précurseurs de BCZY obtenus par combustion sans aucun traitement thermique ne permet pas d'améliorer le frittage.

D'un point de vue électrique, la figure III.46 présente les variations de la conductivité de l'échantillon BCZY-1% Z-1% L fritté à 1100 °C pendant 3 heures lors d'un cyclage en température sous argon hydrogéné sec et humide.

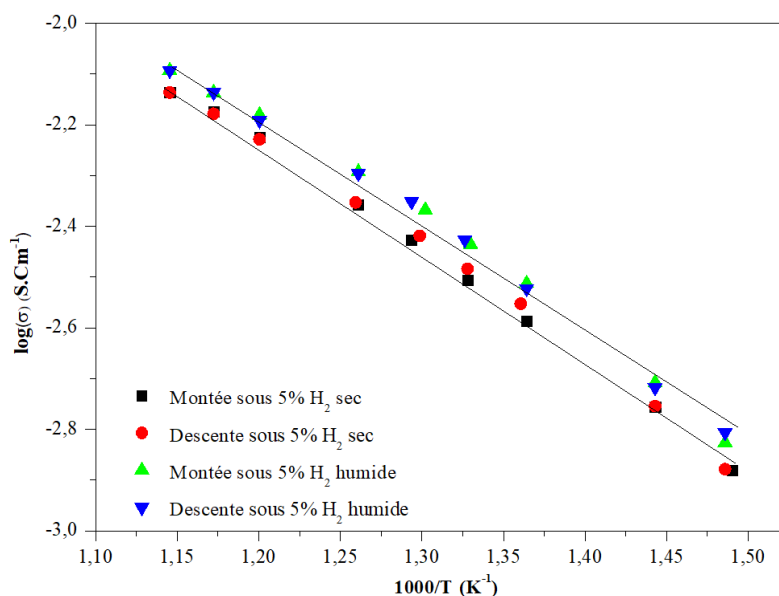


Figure III.46-Diagrammes d'Arrhenius de BCZY-1% Z-1% L fritté à 1100 °C pendant 3 heures au cours d'un cyclage thermique sous 5% H₂ sec et humide.

Sous argon hydrogéné sec, la conductivité atteint $7,6 \cdot 10^{-3}$ S/cm à 600 °C. L'humidification conduit à une augmentation de conductivité ce qui confirme la nature protonique de la conduction. Les valeurs de l'énergie d'activation calculées sous les deux atmosphères 5% H₂ sec et humide sont respectivement: 0,44 eV et 0,42 eV.

Ainsi, l'utilisation de l'aide au frittage 1% Z-1% L permet d'obtenir des matériaux denses présentant une conductivité protonique élevée.

De plus, l'évolution de la conductivité au cours de la descente en température se caractérise par la même allure que celle de la montée, pour les deux atmosphères. On peut donc constater, qu'au-delà des résultats satisfaisants en termes de densification et de conductivité obtenus sur le BCZY élaboré par l'additif mixte: Z/L, le système présente également une bonne stabilité chimique lors le cyclage thermique.

III.6.5 Comparaison des différents aides au frittage

La figure III.47 présente la globalité des résultats obtenus dans ce travail.

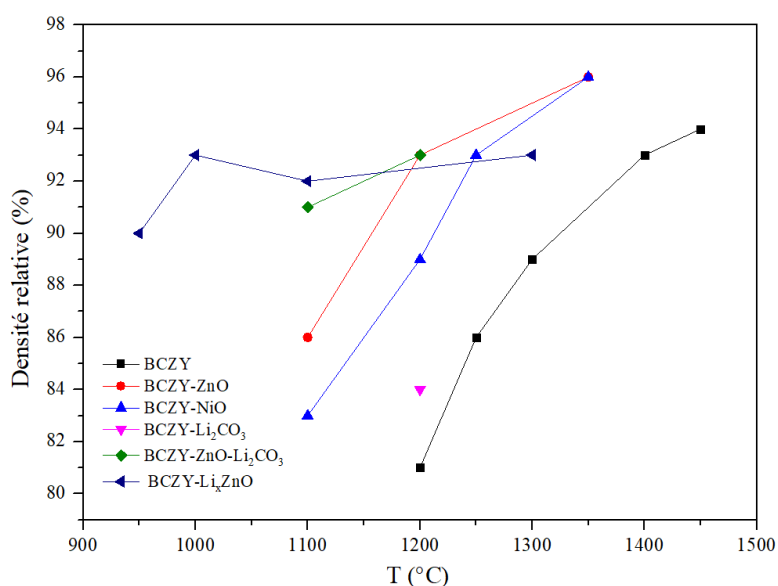


Figure III.47-Densités relatives obtenues dans ce travail.

Ce graphe démontre clairement l'intérêt d'utiliser des aides au frittage qui dans le cas le plus défavorable (NiO) permet de diminuer la température de frittage de plus de 200 °C. Il apparaît également que l'utilisation de l'aide double est très efficace. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec Li_xZnO qui permet d'obtenir un matériau parfaitement dense dès 1000 °C. Ce résultat permet d'envisager des mises en forme plus aisée, il semble possible à cette température de fritter une cellule complète (anode/électrolyte/cathode) en une seule étape contrairement à la procédure classique qui consiste à fritter à haute température la demi cellule anode/électrolyte puis de calciner la cathode à plus basse température. Enfin cette température rend possible la mise en forme des cellules métal support.

Les conditions de frittage (nature de l'aide, température, temps) ont un effet important sur la microstructure des échantillons et donc sur leurs propriétés électriques. En particulier la densité des joints de grains et leur nature chimique impacte la contribution liée aux joints de grains. La figure III.48 permet d'avoir une vision globale des résultats obtenus. Cette représentation permet de comparer les résultats obtenus avec des aides au frittage à la conductivité de BCZY fritté à 1350 °C et à la valeur moyenne des résultats publiés sur cette composition.

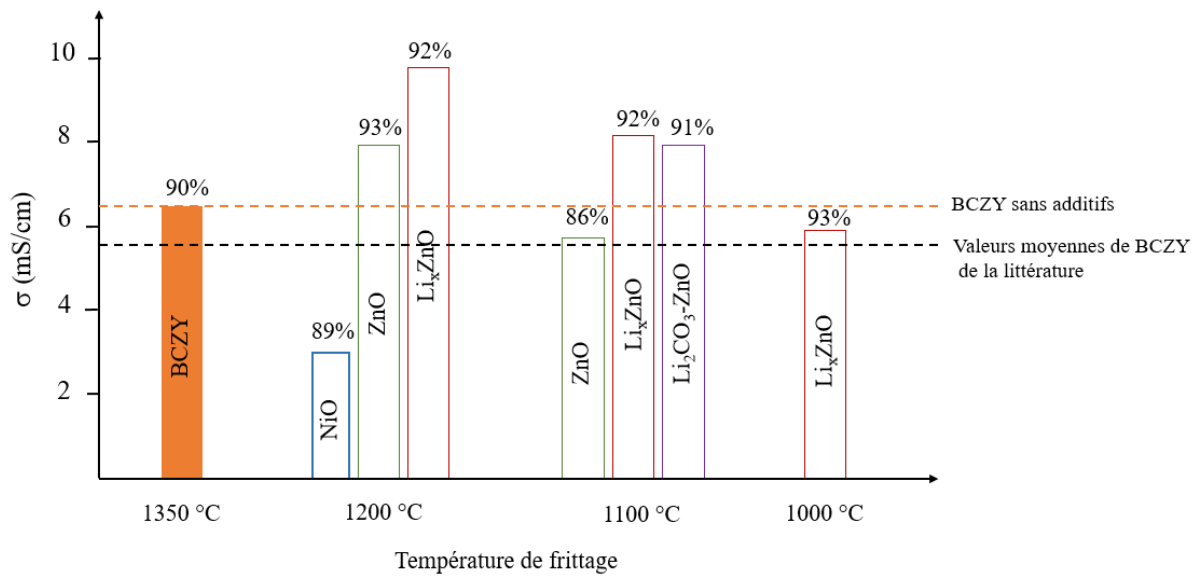


Figure III.48-Comparaison des conductivités obtenues à 600 °C.

Ce graphe montre que les additifs doubles (Li_xZnO ou ZnO-Li₂CO₃) sont particulièrement intéressant tant d'un point de vue du frittage que d'un point de vue électrique.

Ces deux additifs permettent d'augmenter sensiblement la conductivité qui atteint $8 \cdot 10^{-3}$ S/cm, cette valeur est deux fois supérieure à la valeur moyenne de la littérature.

III.7 Conclusion

L'objectif de ce chapitre était de réduire sensiblement la température de frittage des matériaux du système BCY-BZY, car cela permettrait non seulement de réduire les coûts de fabrication mais également de permettre le frittage sur un substrat métallique. Dans ce contexte, la stratégie utilisée dans ce travail a consisté à associer l'utilisation de nano-poudres et d'aides au frittage simples et doubles.

La première partie de ce chapitre a porté sur l'élaboration, la caractérisation structurale et les conditions de frittage de l'électrolyte BCZY. Cet électrolyte a été synthétisé avec succès par le procédé glycine nitrate (GNP). Cette voie de synthèse a permis d'élaborer des matériaux nanométriques (35 nm) et parfaitement cristallisés. Une densité relative de 94 % est obtenue à 1450 °C. Sa conductivité et son énergie d'activation sont respectivement: $6,6 \cdot 10^{-3}$ S/cm à 600 °C et 0,55 eV.

La deuxième partie a été dédiée à l'utilisation des aides au frittage simples: ZnO et NiO. L'étude de l'influence de ces additifs de frittage sur la densification, la microstructure et la conductivité ionique de pérovskite BCZY a permis de montrer que l'oxyde de Zinc est un additif très performant pour le frittage de BCZY. Contrairement au cas de l'oxyde de nickel qui entraîne une diminution de la conductivité. Une faible quantité de l'oxyde de Zinc permet d'atteindre d'excellent taux de densification (supérieurs à 92% pour une température de frittage de 1200 °C), conduit à une amélioration sensible de la conductivité totale et abaisse la température de frittage de plus de 200 °C. Cet abaissement de la température de frittage est lié à la formation d'une phase BaO-ZnO à bas point de fusion.

La troisième partie a eu pour objectif de faire une étude de l'effet des aides au frittage doubles ZnO-Li₂O puis de ZnO associé à un carbonate, sur la densification et la conductivité ionique de BCZY. Dans le cas de l'oxyde mixte de Li et de Zn, notre approche a consisté à synthétiser préalablement cet additif double. Deux voies, imprégnation et combustion ont été mise en œuvre. L'analyse par diffraction de rayons X de ZnO dopé au lithium montre que le ZnO dopé au lithium est produit avec aucune impureté. D'un point de vue morphologique la poudre synthétisée par combustion semble plus adaptée à une utilisation comme aide au frittage.

Les analyses élémentaires et celles de XPS montrent clairement que la surface des deux échantillons est très riche en lithium par rapport à la stœchiométrie. L'échantillon imprégné semble constitué d'une coquille dont la composition est proche de Li₂O, le cœur serait alors composé d'un oxyde de Zn faiblement lithié. Dans le cas de l'échantillon obtenu par combustion, les particules pourraient présenter une fine coquille de Li₂O ou un gradient de concentration en lithium qui diminue de la surface vers le cœur de la particule.

Il apparaît également que l'utilisation des oxydes mixtes: Li_xZnO est très efficace. Une densité relative satisfaisante de 93% dès 1000 °C et une conductivité d'environ de $5,94 \cdot 10^{-3}$ S/cm à 600 °C ont été obtenues pour 2% molaire de Li_xZnO.

Compte tenu des résultats obtenus avec les oxydes de lithium, l'utilisation de carbonates de lithium, sodium, potassium et l'association des carbonates avec l'oxyde de zinc ont été étudiés. Les échantillons ont été simplement préparés par mélange des poudres et broyage manuel.

L'association des carbonates de sodium et de potassium avec ZnO ne permet pas la densification de BCZY. À 1100 °C, l'additif 1% ZnO- 1% Li₂CO₃ s'avère plus efficace que le ZnO et permet d'atteindre une densification de 91 % pour un temps de frittage de 3 heures. L'augmentation de ce temps de frittage à 10h permet d'atteindre 95% et conduit à un fort grossissement des grains.

Ainsi, l'utilisation de l'aide au frittage 1% Z-1% L permet d'obtenir des matériaux denses présentant une conductivité élevée atteint $7,6 \cdot 10^{-3}$ S/cm à 600 °C et une énergie d'activation de 0,44 eV. L'humidification conduit à une augmentation de conductivité ce qui confirme la nature protonique de la conduction. Ainsi, le système présente également une bonne stabilité chimique lors le cyclage thermique.

Enfin, l'ensemble de ces résultats montre que les additifs doubles (Li_xZnO ou ZnO-Li₂CO₃) sont particulièrement intéressants tant d'un point de vue du frittage que d'un point de vue électrique. Ils permettent d'ores et déjà d'envisager de mettre en forme des cellules PCFC anode support en une seule étape ou d'envisager la technologie métal support.

Références

- [1] M.Azar; « Mise en forme et frittage des poudres de céramique nanostructurées: cas d'une alumine de transition »; Thèse de doctorat; université de Lyon (2009).
- [2] A-O. Boschi, E. Gilbart; «Wet-forming processes as a potential solution to agglomeration problems »; Advanced Ceramic Processing and Technology 1, 73-93 (1990).
- [3] M-N. Rahaman, L-C. DeJonghe, and M-Y. Chu; « Effect of Green Density on Densification and creep during Sintering »; Journal of the American Ceramic Society 74, 514-519 (1991).
- [4] R-A. Andrievski, « Compaction and Sintering of Nano Powders »; International Journal of powder Metallurgy 30, 59-66 (1994).
- [5] A. Maling; « Etude du frittage de poudre de carbure de silicium de taille nanométrique. Application à l'élaboration de fibres »; Thèse de doctorat; université Bordeaux 1 (2011).
- [6] R-M. German., P. Suri and S-J. Park; « liquide phase sintering »; Journal of Materials Science 44, 1-39 (2009).
- [8] A. Ndayishimiye; « sur un nouveau procédé de frittage de céramique à basse température »; le frittage hydrothermal: développement et approche mécanique»; Thèse de doctorat; Université de Bordeaux (2017).
- [9] H. El khal Jaaidi; « Relation frittage-microstructure-propriétés électriques des céramiques de type Lamox »; Thèse de doctorat ; Université Grenoble Alpes (2016).
- [11] F-V. Kenel; « Sintering in the presence of a liquid phase »; 15, 1-19 (1948).
- [12] W-D. Kingery; « Densification during sintering, the presence of a liquid phase.I.Thoery», Journal of Applied Physics 30, 301-306 (1959).
- [13] R-M. German, P. Suri, and S-J.Park; « Liquid phase sintering »; Journal of Materials Science 44, 39 (2009).
- [14] J-A. Francisco, N. Nasani, G-s. Reddy, N-R. Munirathnam and D-P. Fagg; « Sintering technology of proton conducting $\text{BaCeO}_3\text{-BaZrO}_3$ perovskite oxide materials for protonic Ceramic Fuel Cells »; Journal of power source 438, 226991 (2019).

- [15] W-D. Kingery, J-M. Woulbroun, and F-R. Charvat; « Effects of Applied Pressure on Densification During Sintering in the Presence of a Liquid Phase »; Journal of the American ceramic society 46, 391–395 (1963).
- [16] S. Nikodelski, J.Tong and R. O'hayre; « Solid-state reactive sintering mechanism for proton conducting ceramics »; solid state ionics 253, 201-210 (2013).
- [17] P.Babilo and S-L.M. Haile; « Enhanced sintering of yttrium-doped barium zirconate by addition of ZnO »; journal American Ceramic Society 88, 2362-2368 (2005).
- [18] S.TaO and J .Irvine; « Conductivity studies of dense yttrium doped BaZrO₃ sintered at 1325 °C»; Journal of solid state chemistry 180, 3493-2503 (2007).
- [19] H.Wang, R. peng, X.Wu, J. Hu and C. Xia; « Sintering Behavior and conductivity study of yttrium-doped BaCeO₃-BaZrO₃ Solid Solutions Using ZnO Additives »; Journal American Ceramic Society 92, 11 (2009).
- [20] M. Amsif, D-M. Lopez, Jc.R-Morales, S-N. Savvin and P. Nunez; « effect of sintering aids on the conductivity of BaCeO_{0.9}Ln_{0.1}O₃ »; Journal of Power Sources 196, 9154-9163 (2011).
- [21] Y.Yoo, D.Yun, J.Joo and J.Yu; « The effect of NiO addition of the structure and transport properties of proton conducting BaZr_{0.8}Y_{0.2}O₃», Journal of alloys and compounds 621, 263-267 (2015).
- [22] H. An, D. Shin, and H. Ji; « Effect of Nickel Addition on sintering Behavior and electrical Conductivity of BaCe_{0.35}Zr_{0.5}Y_{0.15}O₃»; Journal of the Korean Ceramic Society 56, 91-97 (2019).
- [23] K. Seo, Y. Seo, K. Kim, S. Song, B. Park and J. Park; « Enhanced proton conductivity of yttrium-doped barium zirconate with sinterability in protonic ceramic fuel cells »; Journal of Alloys and compounds 639 435-444 (2015).
- [24] A. Baral and Y.Tsur; « Sintering aid (ZnO) on proton transport in BaCe_{0.35}Zr_{0.5}O₃ and electrode phenomena studied by distribution function of relaxation times »; journal American Ceramic society 102, 239-250 (2019).
- [25] P. Pers; « Développement et optimisation de matériaux d'électrodes et d'électrolytes, pour cellules PCFC »; These de doctorat; université de Montpellier (2015).

- [26] L. Yuehua, W. Yanga, L. Wanga, J. Zhu, W. Meng, Z. He and L. Dai; « Improvement of sinterability of $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ for H_2 separation using $\text{Li}_2\text{O}/\text{ZnO}$ dual-sintering aid »; *ceramics international* 44, 15935-15943 (2018).
- [27] Y. Li, R. Guo, C. Wang, Y. Liu, Z. shao, J. An and C. Liu; « Stable and easily sintered $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ electrolytes using ZnO and Na_2CO_3 additives for protonic oxide fuel cells » ; *Electrochimica Acta* 95, 95-101 (2013).
- [28] S. Wang, Y. Chen, L. Zhang, C. Ren, F. Chen and K-S. Brinkman; « Two-Step Reactive Aid Sintering of $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ Proton conducting ceramics »; *Journal of Electronic Materials* 44 (, 4898-4906 (2015).
- [29] R. Cervera, Y. Oyama and S. Yamaguchi; « Low temperature synthesis of nanocrystalline proton conducting $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ by sol–gel method »; *Solid State Ionics* 178, 569-574 (2007)
- [30] V. Agarwal and M. Liu; « Preparation of barium cerate-based thin films using a modified Pechini process »; *Journal of Materials Science* 32, 619–625 (1997).
- [31] J.B-Miecznik, K. Haberkowicz, M-M. Bucko; « Barium zirconate ceramic powder synthesis by the coprecipitation–calcination technique »; *Materials Letters* 56, 273–278 (2002).
- [32] M. Jacquin, Y. Jing, A. Essoumhi, G. Taillades, D-J. Jones, J. Rozière; « Flash Combustion Synthesis and Characterisation of Nanosized Proton Conducting Ytria-doped Barium Cerate »; 248 243–248 (2007).
- [33] J-C. Toniolo, M-D. Lima, A-S. Takimi, C-P. Bergmann; « Synthesis of alumina powders by the glycine–nitrate combustion process »; *Materials Research Bulletin* 40, 561 (2005).
- [34] R-V. Mangalaraja, S. Ananthakumar, P. Manohar, F-D. Gnanam, M. Awano, *Mat. Letter* 58(2004) 1593.
- [35] R. V. Mangalaraja, S. Ananthakumar, P. Manohar, F. D. Gnanam, M. Awano; *Materials Science and Engineering* 367, 301 (2004).
- [36] C-C. Hwang, T-Y. Wu, J. Wan, J-S. Tsai; « Development of a novel combustion synthesis method for synthesizing of ceramic oxide powders »; *Materials Science and Engineering* 111, 49-65 (2004).

- [37] N. Balagopal, K-G-K. Warriar and A-D. Damodharan; « Alumina-ceria composite powders through a flash combustion technique »; Journal of Materials Science Letters 10, 1116-1118 (1991).
- [38] C. C. Hwang, T-Y. Wu ; « Synthesis and characterization of nanocrystalline ZnO powders by a novel combustion synthesis method »; Journal Materials Science and Engineering 111, 197-206 (2004).
- [39] D-A. Fumo, M-R. Morelli, A-M. Segadães; Materials Research Bulletin 3110, 1243 (1996).
- [40] S-R. Jain, K-C. Adiga, V-R-P. Verneker; « A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures »; Combustion and Flame 40, 71-79 (1981).
- [41] L-A. Chick; Materials Letters 10, 6 (1990).
- [42] A. Civera, M. Pavese, G. Saracco and V. Specchia, Catalysis Today 83, 199 (2003).
- [43] K. Katahira, Y. Kohchi, T. Shimura and H. Iwahara; « Protonic conduction in Zr substituted BaCeO₃ » Solid State Ionics 138 91-98 (2000).
- [44] D-K. Lim, C-J. Park, M-B. Choi, C-N. Park, S-J. Song; « Partial conductivities of mixed conducting BaCe_{0.65}Zr_{0.2}Y_{0.15}O_{3-δ} »; International Journal of Hydrogen Energy 35 10624-10629 (2010).
- [45] R-R. Chien, S-S. Tu, V-H. Schmidt, S-C. Lee, and C-C. Huang, « Synthesis and characterization of proton-conducting Ba(Zr_{0.8-x}Ce_xY_{0.2})O_{2.9} »; Ceramics Solid State Ionics 181, 1251-1257 (2010).
- [46] Y. Li, R. Guo, C. Wang, Y. Liu, Z. Shao, J. An and C. Liu; « Stable and easily sintered BaCeZrY electrolytes using ZnO and Na₂CO₃ additives for protonic oxide fuel cells »; Electrochimica Acta 95, 95-101 (2013).
- [47] E. Fabbri, A. Depifanio, E. Dibartolomeo, S. Licoccia, E. Traversa; « Tailoring the chemical stability of BaCe_{0.8-x}Zr_xY_{0.2}O_{3-δ} protonic conductors for intermediate temperature Solid Oxide Fuel Cells (IT-SOFCs) »; Solid State Ionics 179, 558–564 (2008).
- [48] F-J-A. Loureiro et al; Journal of power source 438, 226991 (2019).

- [49] D. Han, Y. Otani, Y. Noda, T. Onishi, M. Majima; « Strategy to improve phase compatibility between proton conductive $\text{BaZrYO}_{3-\delta}$ and nickel oxide »; RSC Adv 6, 19288-19297 (2016).
- [50] C. Hiraiwa, D. Han, A. Kuramitsu, A. Kuwabara, H-T.Majima and T. Uda; « Chemical Expansion and Change in Lattice Constant of Y-Doped BaZrO_3 by Hydration/Dehydration Reaction and Final Heat-Treating Temperature »; Journal of the American Ceramic Society 96, 879 (2013).
- [51] J-J. Lander; «The Phase System BaO-NiO »; JACS 73, 2450 (1950).
- [52] M. Amsif, D-Marrero. López, J-C-Ruiz. Morales, S-N. Savvin, P. Núñez; « The effect of Zn addition on the structure and transport properties of $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ » ; Journal of the European Ceramic Society; 34, 1553-1562 (2014).
- [53] J-S. Park, J-H. Lee, H-W. Lee, B-K. Kim; « Estimation of the protonic concentration and mobility in $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.81}\text{Yb}_{0.15}\text{Zn}_{0.04})\text{O}_{3-\delta}$ ceramic »; Solid State ionics 192 88-92 (2011).
- [54] D. Han, K. Shinoda, S. Tsukimoto, H. Takeuchi, C. Hiraiwa, M. Majima, T. Uda; « Origins of structural and electrochemical influence on Y-doped BaZrO_3 heat-treated with NiO additive »; Journal of Materials Chemistry 2, 12552-12560 (2014).
- [55] N. Nasani, D. Pukazhselvan, A-V. Kovalevsky, A-L. Shaula, D-P. Fagg; « Conductivity recovery by redox cycling of yttrium doped barium zirconate proton conductors and exsolution of Ni-based sintering additives »; Journal of Power Sources 339, 93–102 (2017).
- [56] C. Davesnne; «Elaboration et caractérisation de films de ZnO dopé pour des applications optoélectroniques »; Thèse de doctorat; université de Caen Basse-Normandie (2014).
- [57] I.Trenque; « Synthèse et caractérisation d'oxydes métalliques ZnO au bénéfice de nouvelles stratégies d'élaboration d'absorbeurs IR »; Thèse de doctorat ; Université Sciences et Technologies-Bordeaux (2013).
- [58] Y. Du, Y. Deng, M. Zhang ; « Investigation of Li-induced structural disorder and phase transition in ZnO by Raman spectroscopy »; Solid State Communications 137, 78-81 (2006).

- [59] S. Shet, K. Ahn, Y. Yan, T. Deutsch, K. Chrustowski; « Carrier concentration tuning of bandgap-reduced p-type ZnO films by codoping of Cu and Ga for improving photoelectrochemical response »; *Journal of Applied Physics* 103, 073504 (2008).
- [60] S. Mihaie, I-M. Szilagyi, I. Atkinson, O-C and al. « Thermal study on the synthesis of the doped ZnO to be used in TCO films »; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 124, 71-80 (2016).
- [61] R. Yousefi, A. Zak, F. Jamali-Sheini; « The effect of group-I elements on the structural and optical properties of ZnO nanoparticles »; *Ceramic International* 39, 1371-1377 (2013).
- [62] L-J. Mandalapu, X. FX, Z. Yang, D-T. Zhao and J-L. Liu; « p-type behavior from Sb-doped ZnO heterojunction photodiodes »; *Applied Physics Letters* 88, 112108 (2006).
- [63] Z. Fu, L-N. Zhang, Q-Z. Qin, Y-H. Zhang, X-K. Zeng, H. Cheng, R-B. Huang, L-S. Zheng; « Experimental and ab initio study of hypervalent LiOZn »; *Journal of Physical Chemistry* 104, 2980-2984 (2000).
- [64] I. Ganesh, P-S-C. Sekhar, G. Padmanabham; « Influence of Li-doping on structural characteristics and photocatalytic activity of ZnO nano-powder formed in a novel solution pyro-hydrolysis route »; *Applied Surface Science Advances* 259, 524-537 (2012).
- [65] L. Tang, B. Wang, Y. Zhang, Y. Gu; « Structural and Electrical properties of Li-doped p-type ZnO thin films fabricated by RF magnetron sputtering »; *Materials science and engineering* 176, 548-551 (200).
- [66] S. Shawuti, A-R. Sherwani, M-M. Can and M-A. Gulgun; « Complex Impedance Analyses of Li doped ZnO Electrolyte Materials »; *Scientific Reports* 10, 8228 (2020).
- [67] M-L. Ruiz, L-D- Lick, Marta Isabel Ponzi, E-R. Castellón, A-J. López, E-N. Ponzi; « Thermal decomposition of supported lithium nitrate catalysts »; *Thermochimica Acta* 21–26 499 (2010).
- [68] S-G. Martinez, E-Escamilla. Roa , M-P. Zorzano and E-M; « Defects on a pyrite (100) surface produce chemical evolution of glycine under inert conditions: experimental and theoretical approaches »; *Physical Chemistry Chemical Physics* 21, 24535-24542 (2019).

- [69] K-N. Wood and G. Teeter; « XPS on Li-Battery-Related Compounds: Analysis of Inorganic SEI Phases and a Methodology for Charge Correction »; ACS Applied Energy Materials 1, 4493-4504 (2018).
- [70] J-C. Dupin, D. Gonbeau, P. Vinatier and A. Levasseur; « Systematic XPS studies of metal oxides, hydroxides and peroxides »; Physical Chemistry Chemical Physics 2, 1319-1324 (2000).
- [71] L. Ruiz, I-D. Lick, M-I. Ponzi, E-R. Castellón, A-J. López and E-N. Ponzi; «Thermal decomposition of supported lithium nitrate catalysts Maria »; Thermochemica Acta 499, 21-26 (2010).

Conclusion générale

Ce travail de thèse a porté sur une technologie de pile à combustible émergente basée sur des électrolytes céramiques à conduction protonique. Malgré d'importantes avancées, ces cellules céramiques protoniques (PCC) sont encore au stade de la recherche et des premiers développements. Un certain nombre de verrous liés aux performances des matériaux et aux procédés de mise en forme restent à lever pour que cette technologie émerge. En particulier, l'augmentation des performances électrochimiques de ces dispositifs nécessite le développement d'électrolytes alternatifs présentant une haute conductivité protonique. Cet objectif a fait l'objet de la première partie de ce travail. Le second défi pour le développement de cette technologie concerne la mise en forme et la mise à l'échelle des dispositifs. Dans ce cadre, une meilleure connaissance et une optimisation des conditions de frittage des électrolytes de référence sont essentiels. La seconde partie de ce travail a porté sur cet aspect.

Ainsi la première partie a concerné des composites constitués d'une céramique à conduction et de carbonates. Ce choix fait suite aux travaux menés sur des composites homologues constitués de cérine et de carbonates qui ont montré de très hauts niveaux de conductivité et amené plusieurs auteurs à proposer la participation de porteurs de charge protonées. De par leur complexité ces composites sont potentiellement des conducteurs multi-ioniques, conducteurs possibles par les ions alcalins, les carbonates ou hydrogénocarbonates par la phase carbonates et conducteur par les protons, les ions oxydes voire conducteur électronique par la phase céramique. Le rôle des interfaces entre les deux phases dans le mécanisme de conduction a été envisagé.

Notre stratégie a consisté à faire une étude systématique afin d'évaluer l'effet de la nature des carbonates, de la teneur en carbonates, le rôle des interfaces et l'influence des conditions de mesure sur la conductivité de ces systèmes.

Trois systèmes composites constitués de la céramique à conduction protonique $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$ et des mélanges eutectiques 42,7 Li_2CO_3 -57,3 K_2CO_3 , 52 Li_2CO_3 -48 Na_2CO_3 et 43,5 Li_2CO_3 -31,5 Na_2CO_3 -25 K_2CO_3 qui présentent des températures de fusion comprise entre 400 et 500 °C ont été synthétisés et étudiés. Préalablement à l'étude des propriétés de conduction, la stabilité chimique de BZY vis-à-vis des carbonates a été vérifiée.

L'étude systématique des propriétés électriques a permis de mettre en évidence que la conductivité était régie par la phase BZY aux basses températures puis dominée par la phase

carbonates aux hautes températures. Le rôle de l'interface entre les deux phases qui constituent le composite a été mis en évidence par des mesures de conductivité sur un composite constitué de particules nanométriques de la phase oxyde (BZY) et un composite contenant des particules de BZY micrométriques. La diminution de la conductivité avec la surface de contact démontre sans ambiguïté le rôle primordial de l'interface dans les mécanismes de conduction de ces matériaux.

Enfin, l'augmentation de la conductivité en fonction de la pression partielle en hydrogène dans toute la gamme de température conduit à proposer que la conductivité est majoritairement protonique sous atmosphère réductrice.

Ces résultats permettent de proposer un modèle de conduction basé sur une conduction protonique dans la phase oxyde et un transfert protonique entre la phase oxyde (BZY) et la phase carbonates. La mobilité des protons est alors favorisée par la présence des ions carbonates et des transferts inter-carbonates et intra-carbonates. L'interface oxyde-carbonate, qui se caractérise par une forte concentration de défauts joue ainsi un rôle majeur et constitue des chemins de conduction privilégiés.

Les valeurs de conductivité atteintes (typiquement compris entre 50 et 200 mS/cm à 600 °C) sont particulièrement prometteuses dans l'optique de mettre en œuvre ces électrolytes dans des dispositifs.

Ces résultats nous ont conduit à explorer le système BZY-sulfates. Les premières données ont permis de mettre en évidence des sauts de conductivité liés à des transitions de type ordre-désordre à l'état solide. Cette différence par rapport aux carbonates pourrait être un avantage dans la mesure où l'absence d'une phase liquide devrait limiter la réactivité entre l'électrolyte et les électrodes et faciliter la mise en forme.

La seconde partie de ce travail a été consacré à l'optimisation des conditions de frittage de la céramique à conduction protonique de référence BCZY qui présente un très bon compromis entre conductivité et stabilité chimique. L'objectif a été de diminuer sensiblement la température de frittage de ce matériau afin de faciliter la mise en forme des cellules, de conserver la microstructure de l'anode support et de permettre la réalisation de cellule de type métal support.

La stratégie utilisée dans ce travail consiste à associer l'utilisation de nano-poudres et d'aides au frittage afin de diminuer sensiblement la température de frittage des matériaux du système BCY-BZY.

La comparaison entre ZnO et NiO comme aides au frittage a permis de confirmer que l'oxyde de zinc était un additif très performant pour le frittage de BCZY avec l'atteinte d'une densité relative de 93% à 1200 °C. ZnO conduit également à une amélioration sensible de la conductivité totale qui est liée à une diminution de la résistance des joints de grain. Le frittage avec cet additif est de type « liquide » avec la création d'une phase du système BaO-ZnO à bas point de fusion. La partie originale de ce chapitre concerne l'utilisation d'un additif double Li_2O -ZnO qui a été synthétisé soit par imprégnation du ZnO par du nitrate de lithium soit par combustion directe des précurseurs. Des analyses thermiques et une étude par XPS ont permis de proposer que l'échantillon produit par imprégnation est de type « core shell ». Le cœur serait constitué d'oxyde de zinc faiblement lithié, la coquille d'oxyde de lithium. La composition de cette couche externe serait Li_2O pour des traitements en température inférieure à 600 °C et Li_2O_2 pour des traitements à plus haute température.

L'échantillon synthétisé par combustion présenterait un gradient de composition en lithium avec une diminution de cette teneur de la surface vers le cœur. D'un point de vue morphologique la poudre obtenue par combustion est plus adaptée à une utilisation comme aide au frittage.

L'utilisation de cet additif s'est avérée très efficace avec des densités relatives supérieures à 90 % dès 950 °C. Enfin, dans la continuité de la première partie de cette thèse l'utilisation de comme aide au frittage a été envisagée. Il apparaît que l'utilisation d'un carbonate n'est pas suffisante, par contre son association avec l'oxyde de zinc permet d'atteindre une densité relative de 94% à 1200 °C. Ainsi, les additifs doubles (Li_xZnO ou $\text{ZnO-Li}_2\text{CO}_3$) sont particulièrement intéressants tant d'un point de vue du frittage que d'un point de vue électrique.

Ces deux additifs permettent d'augmenter sensiblement la conductivité qui atteint 8 mS.cm⁻¹, cette valeur est deux fois supérieure à la valeur moyenne de la littérature.

Ce travail ouvre de nombreuses perspectives. D'une part les connaissances acquises sur les composites BZY-carbonates permettent d'envisager la mise en œuvre de dispositifs électrochimiques prometteurs. Il semble en effet tout à fait raisonnable d'envisager la

réalisation de dispositifs hybrides présentant des performances équivalentes à celles des Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) à des températures plus basses ($> 1 \text{ W/cm}^2$ entre 500-600 °C au lieu de (700-800 °C) et supérieures à celles des Molten Carbonate Fuel Cells (MCFC) qui sont de l'ordre de 120 mW/cm^2 à 600 °C. Le principal défi sera de sélectionner l'électrode à oxygène la plus adaptée en termes de stabilité chimique et d'électro-activité. Ces dispositifs pourraient s'avérer réversibles et utilisables pour la co-électrolyse de l'eau et du CO_2 .

L'optimisation des conditions de frittage de BCZY permet d'envisager des mises en forme de cellules de façon plus aisée. Il semble en effet possible de fritter à 1000 °C une cellule complète (anode/electrolyte/cathode) en une seule étape contrairement à la procédure classique qui consiste à fritter à haute température la demi-cellule anode/électrolyte puis à calciner la cathode à plus basse température. Enfin cette température rend possible la mise en forme de cellules métal support.

Résumé

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre du développement et optimisation d'électrolytes céramique conducteur protonique (PCFC), opérant à 600 °C. La première partie de ces travaux a porté sur l'élaboration, la caractérisation et la compréhension des mécanismes de conduction de composites conducteurs protoniques (BZY)-carbonates ou sulfates fondus qui présentent l'avantage de fonctionner à plus basses températures ($400 < T < 500^{\circ}\text{C}$), ce qui in fine contribue à l'amélioration de la durée de vie de ces systèmes. L'étude systématique menée a permis de sélectionner le système le plus prometteur qui est susceptible d'être intégré dans un nouveau type de pile à combustible. La deuxième partie a consisté à optimiser le frittage de la céramique à conduction protonique de référence (BCZY) par l'utilisation de nano-poudres et d'aides au frittage simples et doubles associant deux métaux de transition ($\text{ZnO-Li}_2\text{O}$) ou un métal de transition et un carbonate. Ce travail a conduit à une diminution sensible de la température de frittage (1100 °C) et ouvre de nouvelles perspectives pour la mise en forme de cellules de type métal support.

Mots clés: PCFC, électrolyte composite, carbonates fondus, sulfates, aides au frittage, oxyde mixte.

Abstract

This work is based on the development and optimization of electrolytes for proton conducting ceramic fuel cells (PCFC), operating at 600 °C temperature range. The first part of this thesis consists in developing systems based on a composite electrolyte (proton conductors (BZY)-alkali carbonates or sulphates) which have the advantage of operating at lower temperatures (400-500 °C). The study was dedicated to the development, characterization and understanding of the conduction mechanisms in this type of composite. Promising results have been obtained compared to monophasic classical electrolytes. The second part is focused on the improvement of the sintering properties of the well known BCZY electrolyte by using nano-powders and single or double sintering aids associating two transition metals ($\text{ZnO-Li}_2\text{O}$) or one transition metal and one alkali carbonates. The significant decrease of the sintering temperature allows to consider the development of innovative metal supported devices.

Keywords: PCFC, electrolyte composite, molten carbonates, sulfates, sintering aids, double oxide.